

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**



ISO 9001 : 2008

KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP

NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Người hướng dẫn: ThS. Đặng Chinh Hải
Sinh viên : Vũ Nguyễn Ngọc Linh

HẢI PHÒNG - 2012

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG**

**KHẢO SÁT HIỆN TRẠNG MÔI TRƯỜNG VÀ ĐỀ
XUẤT GIẢI PHÁP TÁCH LOẠI DẦU CÓ TRONG
NƯỚC THẢI CÔNG TY CỔ PHẦN NHỰA THIẾU NIÊN
TIỀN PHONG – HẢI PHÒNG**

**KHÓA LUẬN TỐT NGHIỆP ĐẠI HỌC HỆ CHÍNH QUY
NGÀNH: KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG**

Người hướng dẫn: Th.S Đặng Chinh Hải

Sinh viên : Vũ Nguyễn Ngọc Linh

HẢI PHÒNG - 2012

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC DÂN LẬP HẢI PHÒNG

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Sinh viên: Vũ Nguyễn Ngọc Linh Mã số: 121156

Lớp: MT1201 Ngành: Kỹ thuật môi trường

Tên đề tài: Khảo sát hiện trạng môi trường và đề xuất giải pháp tách loại dầu có trong nước thải Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng

NHIỆM VỤ ĐỀ TÀI

1. Nội dung và các yêu cầu cần giải quyết trong nhiệm vụ đề tài tốt nghiệp (về lý luận, thực tiễn, các số liệu cần tính toán và các bản vẽ).

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Các số liệu cần thiết để thiết kế, tính toán.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Địa điểm thực tập tốt nghiệp.

.....

.....

.....

CÁN BỘ HƯỚNG DẪN ĐỀ TÀI TỐT NGHIỆP

Người hướng dẫn thứ nhất:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

.....

.....

.....

Người hướng dẫn thứ hai:

Họ và tên:.....

Học hàm, học vị:.....

Cơ quan công tác:.....

Nội dung hướng dẫn:.....

.....

.....

Đề tài tốt nghiệp được giao ngày tháng năm 2012

Yêu cầu phải hoàn thành xong trước ngày tháng năm 2012

Đã nhận nhiệm vụ ĐTTN

Sinh viên

Đã giao nhiệm vụ ĐTTN

Người hướng dẫn

Hải Phòng, ngàytháng.....năm 2012

HIỆU TRƯỞNG

GS.TS.NGŨT Trần Hữu Nghị

PHẦN NHẬN XÉT TÓM TẮT CỦA CÁN BỘ HƯỚNG DẪN

1. Tinh thần thái độ của sinh viên trong quá trình làm đề tài tốt nghiệp:

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

2. Đánh giá chất lượng của khóa luận (so với nội dung yêu cầu đã đề ra trong nhiệm vụ Đ.T. T.N trên các mặt lý luận, thực tiễn, tính toán số liệu...):

.....

.....

.....

.....

.....

.....

3. Cho điểm của cán bộ hướng dẫn (ghi cả số và chữ):

.....

.....

.....

Hải Phòng, ngày ... tháng ... năm 2012

Cán bộ hướng dẫn
(họ tên và chữ ký)

LỜI CẢM ƠN

Với lòng biết ơn sâu sắc, em xin chân thành cảm ơn thầy giáo ThS. Đặng Chinh Hải đã tận tình giúp đỡ em hoàn thành luận văn này.

Em cũng xin chân thành cảm ơn tới các Thầy Cô trong ban lãnh đạo nhà trường, phòng Quản lý khoa học và đối ngoại, các thầy cô trong Bộ môn kỹ thuật Môi trường đã tạo điều kiện giúp đỡ cho em trong suốt quá trình thực hiện đề tài.

Vì khả năng và sự hiểu biết còn có hạn nên đề tài của em không tránh khỏi sự sai sót. Vậy em kính mong các Thầy Cô góp ý để đề tài của em được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Sinh viên: Vũ Nguyễn Ngọc Linh

MỤC LỤC

MỞ ĐẦU	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	3
1.1 Một vài nét về công nghiệp sản xuất nhựa	3
1.2 Đối tượng nghiên cứu	4
1.3 Quy trình công nghệ sản xuất nhựa	5
1.3.1 Công nghệ máy ép đùn.....	5
1.3.2 Công nghệ máy ép thủy lực	6
1.4. Đánh giá ảnh hưởng nước thải của Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng tới môi trường khu vực	8
1.4.1 Nguồn phát sinh nước thải	8
1.4.2 Các tác động đối với môi trường nước khi xả nước thải nhiễm dầu vào môi trường	8
1.5 Dầu mỡ bôi trơn máy móc, thiết bị	9
1.6 Nhũ tương dầu nước, phương pháp chế tạo và sự phá vỡ nhũ tương	9
1.6.1 Nhũ tương	9
1.6.2 Các phương pháp chế tạo nhũ tương.....	17
1.6.3 Sự phá vỡ nhũ tương	18
1.7 Các phương pháp xử lý nước thải nhiễm dầu	19
1.7.1 Phương pháp hóa lý.....	19
1.7.2 Phương pháp sinh học	20
1.7.3 Phương pháp cơ học.....	21
1.7.4 Phương pháp hấp phụ.....	21
CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM	25
2.1 Thu thập mẫu.....	25
2.1.2 Thời gian lấy mẫu.....	25
2.1.3 Vị trí lấy mẫu.....	25
2.1.4 Dụng cụ lấy mẫu	25
2.1.5 Cách lấy mẫu	26
2.1.6 Cách vận chuyển và bảo quản mẫu.....	26

2.2 Phương pháp nghiên cứu.....	26
2.2.1 Phương pháp đánh giá nhanh môi trường	26
2.2.2 Phương pháp so sánh.....	27
2.2.3 Phương pháp phân tích tổng hợp	28
2.3 Xử lý sơ bộ mẫu	28
2.4 Các phương pháp phân tích dầu trong nước	28
2.4.1 Phương pháp khối lượng	28
2.4.2 Các phương pháp khác	30
2.5. Nghiên cứu thực nghiệm tách loại dầu trong nước sử dụng vỏ trấu để hấp phụ.....	32
2.5.1 Dụng cụ, hóa chất và chuẩn bị vật liệu hấp phụ	33
2.5.2 Trình tự thực nghiệm.....	33
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	36
3.1 Kết quả hàm lượng dầu tại các vị trí lấy mẫu	36
3.2 Kết quả hàm lượng dầu xác định được khi dùng phương pháp tích Method: SMEWW 5520B 1999	36
3.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ, thời gian hấp phụ, tốc độ khuấy đến hiệu quả tách loại dầu trong nước.....	37
3.3.1 Khảo sát hàm lượng dầu trong mẫu trắng	37
3.3.2 Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu quả tách loại dầu	37
3.3.3 Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của thời gian phụ đến hiệu quả tách loại dầu	40
3.3.4 Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu quả tách loại dầu	42
3.4 Đề xuất quy trình xử lý nước nhiễm dầu	46
KẾT LUẬN	48
TÀI LIỆU THAM KHẢO	50

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 3.1: Hàm lượng dầu tại các vị trí và thời gian.....	36
Bảng 3.2: Hiệu quả hấp phụ dầu trong nước phụ thuộc vào lượng vỏ trấu.....	38
Bảng 3.3: Hiệu quả hấp phụ dầu trong nước phụ thuộc vào thời gian hấp phụ..	41
Bảng 3.4: Hiệu quả hấp phụ dầu trong nước phụ thuộc vào tốc độ khuấy.....	44

DANH MỤC HÌNH VẼ

Hình 1.1: Sơ đồ công nghệ sản xuất PVC và HDPE bằng máy ép đùn.....	6
Hình 1.2: Sơ đồ công nghệ sử dụng máy ép thủy lực	7
Hình 1.3: Nhũ tương dầu/nước và nước/dầu.....	10
Hình 1.4: Công thức cấu tạo của cellulose.....	23
Hình 2.1: Quy trình thực nghiệm	32
Hình 3.1 : Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào lượng chất hấp phụ	39
Hình 3.2 Biểu đồ hình đường thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý vào lượng chất hấp phụ	39
Hình 3.3: Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào thời gian hấp phụ	41
Hình 3.4: Biểu đồ hình đường thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào thời gian hấp phụ.....	42
Hình 3.5 : Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào....	44
Hình 3.6: Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào tốc độ khuấy.	45
Hình 3.7: Mô hình hệ thống xử lý dầu trong nước.	46

DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

M_t :	Khối lượng trước khi hấp phụ	(mg)
M_s :	Khối lượng sau khi hấp phụ	(mg)
M_{DCL} :	Khối lượng dầu còn lại	(mg)
M_{DXL} :	Khối lượng dầu đã được xử lý	(mg)
C_{DCL} :	Nồng độ dầu còn lại	(mg/l)
C_{DXL} :	Nồng độ dầu đã được xử lý	(mg/l)
H:	Hiệu suất của quá trình hấp phụ	(%)

MỞ ĐẦU

Việc kết hợp hài hòa giữa tăng trưởng kinh tế với mục tiêu công bằng và tiến bộ xã hội, phát triển con người và bảo vệ môi trường là nền tảng cơ bản cho sự phát triển bền vững toàn cầu. Song quá trình phát triển, một điều tất yếu là các quá trình khai thác đã và đang gây ra những áp lực lên môi trường, đe dọa sức khỏe cộng đồng và làm xuất hiện nguy cơ suy thoái và ô nhiễm môi trường, tài nguyên thiên nhiên cạn kiệt, cân bằng sinh thái bị đảo lộn, chất lượng môi trường sống suy thoái là tình trạng phổ biến tại nhiều nước trên thế giới hiện nay.

Trong quá trình công nghiệp hóa, hiện đại hóa đất nước Việt Nam cũng không nằm ngoài khung cảnh chung này. Sau một thời gian đổi mới đất nước ta đã đạt được nhiều thành tựu cả về kinh tế, xã hội tuy nhiên cùng những thành công đó sức ép từ các hoạt động công nghiệp lên môi trường cũng tăng lên một cách đáng kể. Phương thức tác động của hoạt động sản xuất công nghiệp lên môi trường cũng có nhiều loại, mỗi loại đặc trưng cho một ngành công nghiệp, vì vậy mức độ độc hại của nó cũng khác nhau và chủ yếu là các tác động vào môi trường nước, môi trường đất, môi trường không khí.... Với các loại chất thải rắn, khí thải, các chất hóa học....

Ô nhiễm môi trường nước gây ra bởi các hoạt động sản xuất công nghiệp ngày càng gay gắt, trong đó nước thải nhiễm dầu là một trong những loại nước thải có tính độc cao. Vì dầu không dễ phân hủy trong nước và đây cũng là loại nước thải đặc trưng của quá trình sản xuất công nghiệp do nhiều quy trình sản xuất công nghiệp sẽ phải sử dụng dầu mỡ để bôi trơn thiết bị, làm nhiên liệu.... Việc nghiên cứu tìm ra phương pháp xử lý hầu như cho hiệu quả chưa cao về mặt kinh tế cũng như về mặt công nghệ, đặc biệt việc xử lý cặn dầu sau khi tách rất khó khăn. Một trong các biện pháp được sử dụng rộng rãi là phương pháp hấp phụ với các vật liệu khác nhau như mùn cưa, vỏ trấu.... Để góp phần vào lĩnh vực này và tìm ra một loại vật liệu mới để xử lý dầu nhiệm vụ chúng tôi đặt ra trong khóa luận này là đánh giá hiện trạng môi trường của cơ sở sản xuất

nhựa cụ thể là Công ty Cổ phần Nhựa Thiếu Niên Tiên Phong – Hải Phòng và tiến hành nghiên cứu xử lý nước thải có chứa dầu của cơ sở đó là sử dụng vỏ trấu như một loại vật liệu hấp phụ mới với tên đề tài : **“Khảo sát hiện trạng môi trường và đề xuất giải pháp tách loại dầu có trong nước thải Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên Tiên Phong – Hải Phòng”**.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1 Một vài nét về công nghiệp sản xuất nhựa [1]

Ngành sản xuất nhựa là một trong những ngành chiến lược của Việt Nam với tốc độ phát triển cao trong những năm trở lại đây. Cùng với sự phát triển của nền kinh tế đất nước, nền công nghiệp nước ta đã có những bước phát triển mạnh mẽ nhu cầu về sản phẩm nhựa cho hoạt động công nghiệp, nông nghiệp và sinh hoạt ngày càng lớn. Nhựa công nghiệp là sản phẩm từ dầu mỏ, được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực của đời sống kinh tế, xã hội như:

- Công nghiệp xây dựng (cấp thoát nước)
- Phục vụ trong các ngành công nghiệp hóa chất (ống dẫn hóa chất)
- Ngành địa chất (giếng khoan thăm dò nước và muối khoáng)
- Khai thác dầu mỏ, dầu khí
- Công nghiệp thực phẩm
- Làm ống dẫn cách điện , tưới tiêu nước trong nông nghiệp và gia dụng...

Để đáp ứng nhu cầu đó cũng như để tự hoàn thiện và phát triển, trong những năm gần đây nền công nghiệp nhựa Việt Nam đã có những bước phát triển vượt bậc bước đầu đã đáp ứng được nhu cầu trong nước và từng bước xuất khẩu ra nước ngoài với những công ty lớn như :

- Công ty Cổ phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng
- Công ty nhựa Bình Minh
- Công ty nhựa Duy Tân

Các sản phẩm nhựa nổi tiếng như:

- Ống nhựa uPVC và các loại phụ tùng
- Ống nhựa HPVE và phụ tùng
- Ống nhựa ABS và phụ tùng
- Hộp luồn dây điện các loại
- Keo dán ống uPVC, ống ABS
- Sản phẩm nhựa kỹ thuật khác – phục vụ cho công nghiệp, dân dụng và đồ chơi

Ngoài những mặt tích cực trên công nghiệp sản xuất nhựa còn có những mặt tác động tiêu cực đến môi trường : không khí , nước, đất... Trong những mặt tác động của công nghiệp nhựa gây ra đối với môi trường nước do các hoạt động sản xuất như : làm nguội sản phẩm, thiết bị và rửa khuôn cần được xem xét và đánh giá đúng mức.

1.2 Đối tượng nghiên cứu [2]

Trong khóa luận này em lựa chọn Công ty Cổ Phần Nhựa Thiều Niên Tiên Phong – Hải Phòng làm địa điểm nghiên cứu và nước thải sản xuất của công ty được chọn làm đối tượng nghiên cứu : xác định hàm lượng dầu có trong nước thải và đề ra biện pháp xử lý dầu bằng phương pháp hấp phụ bằng vỏ trấu.

Công ty Cổ phần Nhựa Thiều Niên Tiên Phong – Hải Phòng được thành lập từ năm 1960 là một công ty chuyên sản xuất các loại ống nhựa uPVC, HDPE lớn nhất miền bắc và là một trong những công ty lớn nhất của tổng công ty nhựa Việt Nam.

Hiện nay công ty đang sản xuất:

- Các loại ống nhựa uPVC và các loại phụ tùng
- Các loại ống nhựa HDPE và phụ tùng
- Các loại ống PP-R và phụ tùng
- Các sản phẩm khác như : hàng rào chắn, máng luồn dây điện...

Đây tuy là công ty chuyên sản xuất nhựa với nguyên liệu chính chủ yếu là các loại nhựa sơ cấp như PVC, PP ...nhưng lượng dầu thải có trong nước thải cũng tương đối lớn do các hoạt động bảo dưỡng khuôn, đầu định hình, máy móc thiết bị... Công ty này có thể đại diện cho các công ty sản xuất khác chưa có đủ hệ thống xử lý nước thải chứa dầu mà nước thải thường được đổ thải trực tiếp ra nguồn tiếp nhận.

Trong tương lai, cùng với quá trình công nghiệp hóa hiện đại hóa nhu cầu về sử dụng nhiên liệu dầu, các sản phẩm của dầu ngày càng cao, cùng hàng loạt các hoạt động khác như khai thác dầu, vận chuyển dầu và đây cũng sẽ là các nguyên nhân rủi ro dẫn đến ô nhiễm dầu do các tai nạn va chạm, đâm tàu chở dầu dẫn

tới sự cố tràn dầu, rò rỉ dầu từ đường ống dẫn dầu....

Xử lý dầu cần được nghiên cứu và đưa ra biện pháp có hiệu quả xử lý cao. Nghiên cứu công nghệ xử lý dầu phải phù hợp với điều kiện thực tế, với từng loại hình ô nhiễm dầu.

Ngoài ra Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng trong quá trình sản xuất và vận chuyển cũng gây ra những tác động khác đến môi trường xung quanh.

➤ Môi trường không khí: do đặc trưng về quy trình sản xuất cũng như loại sản phẩm nên tác nhân có thể gây ô nhiễm đến môi trường không khí như: khí HCl, hơi xyclohexanol, bụi và tiếng ồn.

➤ Chất thải rắn : Chất thải rắn từ sinh hoạt của công ty là các loại giấy, rác sinh hoạt... Các loại chất thải rắn từ hoạt động sản xuất chủ yếu là sản phẩm nhựa hỏng hoặc loại nhựa không tái sinh được (nhựa nhiệt rắn) là các phế liệu từ PP, PVC, PE cháy hoặc không thể qua tái sinh.

1.3 Quy trình công nghệ sản xuất nhựa [3]

Đối tượng nghiên cứu là Công ty Cổ phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng. Nhà máy có năm phân xưởng sản xuất có tên là phân xưởng 1,2,3,4,5 và một phân xưởng 6 để sửa chữa bảo dưỡng máy móc thiết bị. [2]

➤ Phân xưởng 1 và phân xưởng 2 chuyên sản xuất PVC các cỡ sử dụng công nghệ máy ép đùn.

➤ Phân xưởng 3 và phân xưởng 4 chuyên sản xuất PVC,HDPE, PPR sử dụng công nghệ máy ép phun thủy lực.

➤ Phân xưởng 5 sản xuất PPR và PE sử dụng công nghệ máy ép đùn.

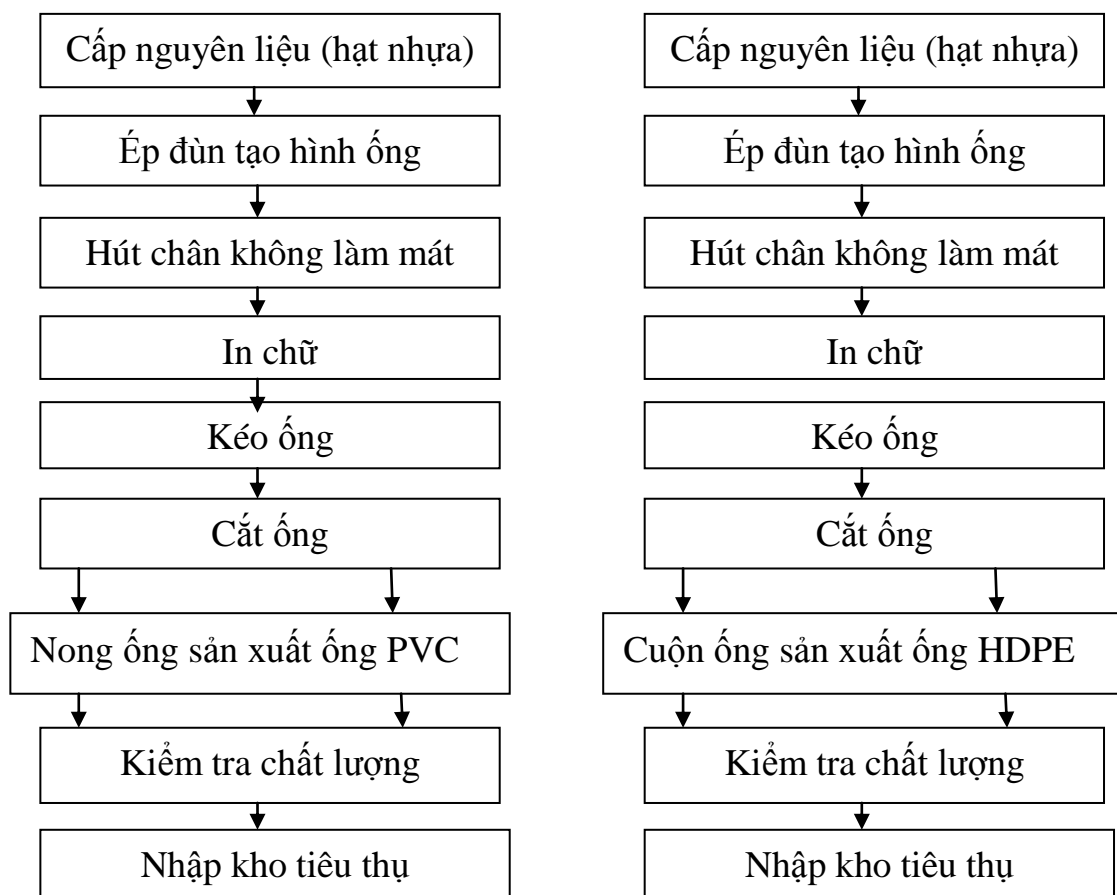
➤ Phân xưởng 6 phân xưởng cơ điện chuyên sửa chữa bảo dưỡng máy móc thiết bị và khuôn mẫu.

1.3.1 Công nghệ máy ép đùn

➤ Công dụng : Máy ép đùn trục vít là thiết bị chính trong gia công chất dẻo, cụm xi lanh vít xoắn là bộ phận căn bản đáp ứng được nhu cầu công nghệ gia công chất dẻo. Nó là phương thức có tính liên tục để chuyển chất dẻo thành

dạng hoàn tất hay bán hoàn tất dài liên tục. Phương thức này dùng cho nhựa nhiệt dẻo nhưng đôi khi cũng dùng cho nhựa nhiệt rắn. [3]

➤ Sơ đồ công nghệ:

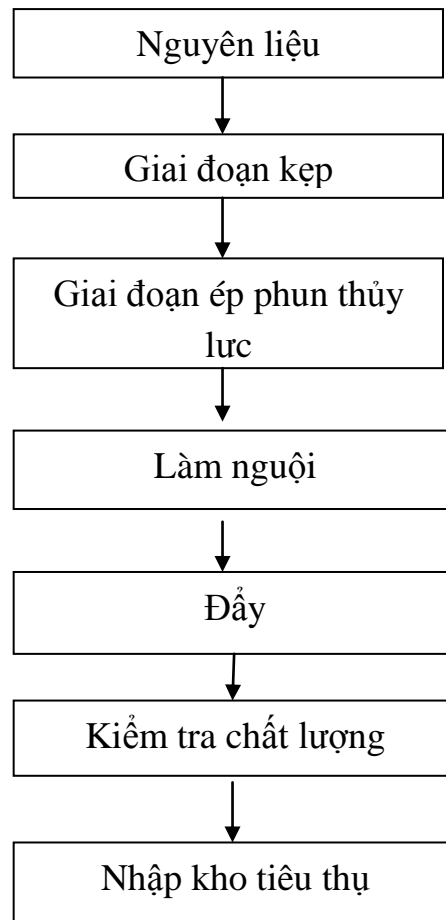


Hình 1.1: Sơ đồ công nghệ sản xuất PVC và HDPE bằng máy ép đùn

1.3.2 Công nghệ máy ép thủy lực [10]

➤ Công dụng: Máy ép thủy lực là một công cụ sử dụng nguồn lực là hệ thống thủy lực, dựa trên nguyên lý định luật Pascal. Theo định luật Pascal sẽ tạo ra một lực được truyền cho toàn bộ khối chất lỏng nằm trong hai xilanh và luôn có hướng vuông góc với mọi thành ống. Chính lực này sẽ tạo ra công năng để biến dạng vật liệu.

➤ Sơ đồ công nghệ:



Hình 1.2: Sơ đồ công nghệ sử dụng máy ép thủy lực

1.4. Đánh giá ảnh hưởng nước thải của Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng tới môi trường khu vực

1.4.1 Nguồn phát sinh nước thải

Nước thải của nhà máy có thể chia làm hai loại: nước sản xuất và nước thải sinh hoạt.

- Nước thải sản xuất của Công ty Cổ phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng ra hai loại gồm:

Nước thải sản xuất thông thường: Nước sản xuất ở đây chủ yếu là nước làm mát thiết bị và làm nguội sản phẩm nhựa PPR, PVC, HDPE. Nước sản xuất này được tuần hoàn qua các bể trung gian để làm nguội và quay vòng sử dụng lại cho sản xuất. Nơi phát sinh phân xưởng 1,2,3,4,5.

Nước thải chứa nhiều dầu : đây là loại nước thải được thải ra sau quá trình bảo dưỡng khuôn, đầu định hình sản phẩm của dây chuyền công nghệ sản xuất cũng như sự dò rỉ dầu mỡ của các loại máy móc thiết bị. Nơi phát sinh phân xưởng cơ điện (phân xưởng 6).

Tuy nước thải sản xuất của công ty có được đưa qua bể làm nguội nhưng hầu như không được xử lý mà sẽ đổ trực tiếp ra ngoài môi trường tiếp nhận, do vậy nước sẽ còn tồn dư của một số loại chất hữu cơ đặc trưng cho quá trình sản xuất nhựa như PVC, Fe_2O_3 , TiO_2

- Nước thải sinh hoạt được xử lý cục bộ trước khi thải ra hồ An Biên (Khoảng $18m^3$ /ngày đêm).

1.4.2 Các tác động đối với môi trường nước khi xả nước thải nhiễm dầu vào môi trường

Khi xả nước thải nhiễm dầu vào môi trường thì một phần các sản phẩm dầu lắng xuống và phân hủy ở tầng đáy nguồn nước làm ô nhiễm bởi các sản phẩm phân giải hòa tan; một phần khác lại nổi lên trên mặt nước cùng với các bọt khí tách ra từ đáy nguồn nước. Cặn chứa dầu tích lũy ở đáy sông, hồ là nguồn gây ô nhiễm cố định đối với sông đó, gây độc hại cho hệ sinh vật đáy- thức ăn của cá.

Khi nguồn nước bị ô nhiễm dầu, các sản phẩm dầu hòa tan và phân giải làm

giảm khả năng tự làm sạch của nguồn nước, bởi các sinh vật phù du, sinh vật đáy tham gia vào các quá trình đó bị chết đi hoặc giảm về số lượng hoặc tham gia yếu ớt.

Khi nước thải nhiễm dầu xả vào nguồn nước, lượng dự trữ oxy hòa tan trong nước nguồn sẽ giảm đi do oxy được tiêu thụ cho quá trình oxy hóa các sản phẩm dầu, làm cản trở quá trình làm thoáng mặt nước.

Ngoài ra, dầu trong nước còn có khả năng chuyển hóa thành các hóa chất độc hại khác đối với con người và thủy sinh. Gây tổn thất lớn cho ngành cấp nước, thủy sản, nông nghiệp, du lịch và các ngành kinh tế quốc dân khác.

Ngoài các tác động tiêu cực đến môi trường nước mặt như đã nêu, nước thải nhiễm dầu sẽ có khả năng ngấm vào đất hoặc bị cuốn theo nước mưa vào các tầng nước ngầm và từ đó khả năng gây ảnh hưởng đến chất lượng nước ngầm có sự hiện diện của dầu, nước sẽ có mùi hôi không thể dùng cho mục đích ăn uống sinh hoạt.

1.5 Dầu mỡ bôi trơn máy móc, thiết bị [6]

Có hai loại dầu mỡ bôi trơn cơ bản, đó là dầu mỡ bôi trơn gốc dầu mỏ và dầu mỡ tổng hợp. Mỗi loại dầu mỡ bôi trơn được sản xuất sẽ thích nghi với điều kiện làm việc cụ thể. Và mỗi loại cũng phản ánh khả năng chống oxy hóa cũng như với các loại máy móc, nhu cầu và môi trường khác nhau.

1.6 Nhũ tương dầu nước, phương pháp chế tạo và sự phá vỡ nhũ tương

Nhìn chung khi dầu vào nước đều có xu hướng biến đổi làm giảm mức độ nguy hiểm, giảm ô nhiễm, trong nhiều quá trình thì quá trình nhũ tương hóa có nguy cơ làm tăng mức độ ô nhiễm, đồng thời sẽ dẫn đến những hậu quả nghiêm trọng.

1.6.1 Nhũ tương [4];[7]

1.6.1.1 Khái niệm nhũ tương

Khái niệm nhũ tương được phát triển một cách khá ngẫu nhiên, nó là một phần quan trọng của lý thuyết hóa keo và là một phần phát triển từ công nghệ lâu đời liên quan đến việc chế biến sữa. Các điều kiện để tạo nên nhũ tương

cũng như các điều kiện để chế tạo ra hệ keo có pha phân tán vào môi trường phân tán lỏng.

Nhũ tương: là một hệ phân tán cao của hai chất lỏng mà thông thường không hòa tan được với nhau. Thể trong (thể được phân tán) là giọt nhỏ được phân tán trong thể ngoài (chất phân tán). Tùy theo môi trường chất phân tán mà người ta gọi là nhũ tương nước trong dầu hay nhũ tương dầu trong nước.

Ví dụ: nhũ tương là các mỹ phẩm hay sữa.

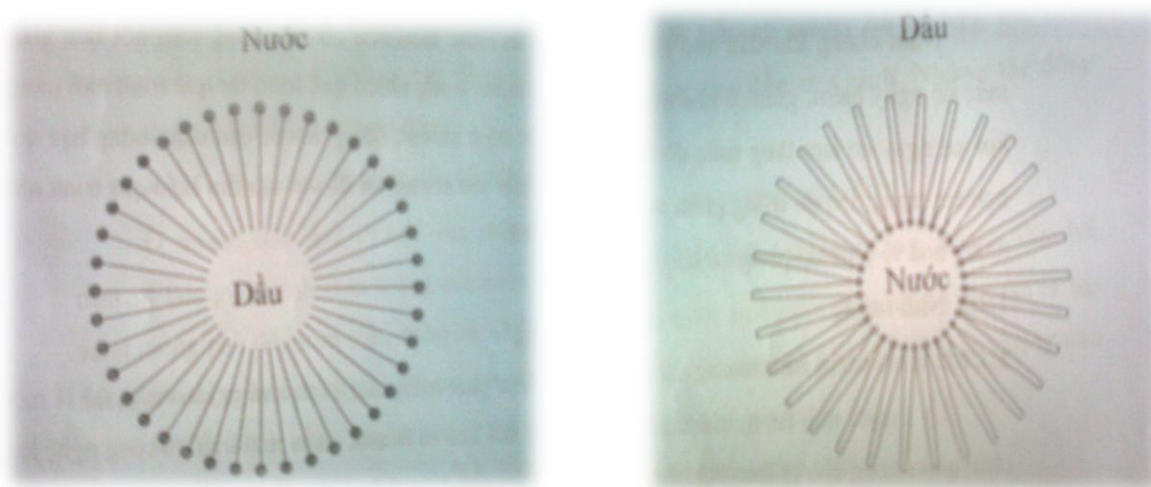
1.6.1.2 Phân loại nhũ tương

Nhũ tương được phân loại theo tính chất của pha phân tán và môi trường phân tán hoặc theo nồng độ pha phân tán trong hệ.

Theo cách phân loại dầu: Người ta chia thành nhũ tương chất lỏng không phân cực trong chất lỏng phân cực (vd: nhũ tương dầu trong nước) là các loại nhũ tương thuận hoặc nhũ tương loại một. Nhũ tương chất lỏng phân cực trong chất lỏng không phân cực (vd: nhũ tương nước trong dầu) là nhũ tương nghịch hoặc nhũ tương loại hai.

➤ Nhũ tương loại một thường được ký hiệu D/N: pha phân tán là dầu còn pha liên tục là nước.

➤ Nhũ tương loại hai thường được ký hiệu N/D: pha phân tán là nước còn pha liên tục là dầu.



Hình 1.3: Nhũ tương dầu/nước và nước/dầu

Theo cách phân chia thứ hai: Nhũ tương được chia thành dạng nhũ tương loãng, đậm đặc, rất đậm đặc.

➤ Nhũ tương loãng: là nhũ tương chứa độ 0,1% pha phân tán. Ví dụ điển hình cho loại nhũ tương này là nhũ tương dầu máy trong nước tạo nên khi máy hơi nước làm việc.

Các hạt nhũ tương loãng có kích thước rất khác với kích thước của các nhũ tương đặc và rất đậm đặc. Các nhũ tương loãng là hệ phân tán cao có đường kính hạt dao động xung quanh 10^{-5} cm, nghĩa là gần với kích thước hạt chất nhũ hóa đặc biệt. Thí nghiệm cho biết, hạt của các nhũ tương này có độ linh động điện di và mang diện tích. Điện tích xuất hiện trên các pha phân tán của các hạt nhũ này là do sự hấp phụ các ion của các lớp điện ly vô cơ có mặt trong môi trường, đôi khi với một lượng cực kỳ nhỏ. Khi không có những chất điện ly lạ thì bề mặt các hạt nhũ tương này là do hấp phụ các ion Hydroxyl hoặc hydro có mặt trong nước do sự hấp phụ ion hóa các phân tử nước. Nhũ tương loãng có tính chất giống như sol ghét lưu hơn tất cả các nhũ tương khác. Povich đã nghiên cứu các nhũ tương loãng và cho thấy chúng có điện động tới hạn. Ngoài ra bên cạnh điện tích, tính bền vững tập hợp nhũ tương loãng còn do nồng độ hạt vô cùng loãng của hệ, vì nồng độ vô cùng loãng sự va chạm giữa các giọt rất ít khi xảy ra.

➤ Nhũ tương đậm đặc: Là những hệ phân tán lỏng- lỏng chứa một lượng tương đối lớn pha phân tán, đạt tới 74% thể tích. Nồng độ này được xem là cực đại cho nhũ tương đậm đặc, vì trong trường hợp là nhũ tương đơn phân tán thì nó ứng với thể tích cao nhất của các giọt hình cầu không bị biến dạng cho dù kích thước của hạt nhỏ như thế nào. Đối với nhũ tương pha phân tán giới hạn này có tính chất quy ước vì trong nhũ tương đó, các giọt nhỏ có thể vận chuyển giữa các giọt lớn.

Vì vậy nhũ tương đậm đặc thường được chế tạo bằng phương pháp phân tán nên kích thước của hạt tương đối lớn, vào khoảng từ 0,1 – 1 μ m và lớn hơn. Như vậy, các hạt trong các hệ đó có thể thấy được dưới kính hiển vi thường, chúng

được xếp vào loại các hệ vi dị thể. Các giọt trong nhũ tương đậm đặc cũng có chuyển động Brown và chuyển động có độ càng mạnh khi kích thước giọt càng nhỏ.

Các nhũ tương đặc đặc dễ sa lắng và sự sa lắng càng dễ dàng nếu sự khác biệt về khối lượng riêng giữa pha phân tán và môi trường phân tán càng cao. Nếu pha phân tán có khối lượng riêng bé hơn môi trường phân tán thì sẽ có sự sa lắng ngược, nghĩa là các giọt nổi lên trên hệ.

Độ bền vững của tập hợp nhũ tương đậm đặc có thể được quy định bởi các nguyên nhân khác nhau, phụ thuộc vào bản chất của chất nhũ hóa. Vì thế cần phải biết bản chất chất nhũ hóa dùng để chế tạo nhũ tương thuộc loại nào thì mới khảo sát nguyên nhân của tính bền vững tập hợp của nhũ tương đậm đặc.

➤ Nhũ tương rất đậm đặc : thường là các hệ lỏng – lỏng trong đó độ chứa của pha phân tán vượt quá 74% thể tích. Đặc điểm của nhũ tương này là sự biến dạng tương hỗ của các giọt của pha phân tán do đó các giọt có hình đa diện và được ngăn cách với nhau bởi màng mỏng môi trường phân tán. Do sự sắp xếp chặt chẽ của các giọt trong nhũ tương rất đậm đặc nên chúng không có khả năng sa lắng và có tính chất giống như của gel.

Các nhũ tương rất đậm đặc trong những điều kiện xác định có thể được chế tạo với độ chứa rất lớn về thể tích của pha phân tán và với một độ chứa rất nhỏ của môi trường phân tán. Dung dịch chất nhũ hóa nằm giữa các hạt của pha phân tán dưới dạng những màng mỏng. Độ dày của màng các nhũ tương này có thể đạt tới 100Å hoặc bé hơn, tùy thuộc vào bản chất của chất nhũ hóa. Để chế tạo ra nhũ tương có nồng độ cao hơn nữa thì độ bền vững của hệ sẽ bị phá vỡ. Tính chất cơ học của các nhũ tương rất đậm đặc càng cao khi nồng độ của nhũ tương càng lớn.

1.6.1.3 Cách nhận biết nhũ tương D/N và nhũ tương N/D

Nhũ tương được xác định bằng cách xác định tính chất của pha ngoài như sau:

➤ Xác định khả năng của nhũ thấm ướt bề mặt ghét nước.

- Thử khả năng hòa tan vào nước của nhũ tương.
- Thêm vào nhũ tương một chất màu có thể hòa tan vào môi trường phân tán và nhuộm màu môi trường ấy.
- Xác định độ dẫn điện của nhũ tương.

Nếu nhũ không thấm ướt bề mặt ghét nước, có thể hòa tan vào nước: Nhũ bị nhuộm màu khi thêm chất màu hòa tan trong nước (vd : metyl xanh), có độ dẫn điện cao thì nhũ tương đó thuộc loại dầu/nước.

Ngược lại nếu nhũ có thể thấm ướt bề mặt ghét nước và không bị nhuộm màu khi thêm vào nhũ tương chất màu có thể hòa tan vào dầu (vd: Xudan III) và độ dẫn điện không thấy rõ thì nhũ tương đó thuộc loại nước/dầu.

1.6.1.4 Ảnh hưởng của điện tích đến độ ổn định của nhũ tương

Ảnh hưởng của điện tích đến độ ổn định của nhũ tương được biết đến khá sớm, nhưng phải cho đến thời gian gần đây người ta mới nghiên cứu lý thuyết này một cách tỉ mỉ hơn. Đặc biệt cần phải quan tâm ảnh hưởng của việc tích điện của giọt nhũ tương.

Trước khi chế độ ổn định hóa được nghiên cứu một cách hệ thống thì cần phải bàn tới nguồn gốc của việc tích điện và một số đặc tính rõ rệt của các hạt tích điện này.

Nguồn gốc và dấu hiệu của sự tích điện lên giọt nhũ.

Việc tích điện lên giọt nhũ trong các hạt keo có thể sinh ra theo ba cách:

- Sự ion hóa
- Sự hấp phụ
- Sự tích điện do va chạm

Như đã thấy, sự ổn định của nhũ tương được coi như là sự xuất hiện của các phân tử tạo nhũ trên bề mặt giọt. Khi các phân tử này hấp phụ trên bề mặt phân chia pha và đặc biệt khi xét tới hệ nhũ tương dầu/nước thì nguồn gốc của sự tích điện lên bề mặt xuất phát từ quá trình ion hóa của nhóm hòa tan trong nước.

Ví dụ: Một hệ nhũ tương dầu/nước được ổn định bằng xà phòng thì không có lý do để hy vọng rằng phần đầu của nhóm cacboxyl (-COOH) thâm nhập qua bề

mặt vào pha nước sẽ được ion hóa. Nhóm cacboxyl chính là nhóm hình thành lên bề mặt giọt. Các giọt này sẽ được bao quanh bằng lớp điện tích âm.

Theo cách khác, sự ổn định nhũ tương bằng tác nhân bề mặt không sinh ion hoặc các chất không ion hóa không minh họa cho việc tích điện lên bề mặt theo cơ chế này. Tuy nhiên, giả thuyết về sự hấp phụ lên bề mặt có tính chất thuyết phục hơn.

Xét theo cách khác là có thể xảy ra sự tích điện do va chạm giữa các giọt, nó tương tự như việc xuất hiện khi chà xát một miếng hổ phách vào một tấm lụa tơ tằm. Chắc chắn là những minh chứng này vừa mang tính thực nghiệm vừa mang tính thẩm định. Theo kết quả của nhiều nhà nghiên cứu khác thì cơ chế của việc tích điện do va chạm được coi là chấp nhận được.

Trong trường hợp nhũ tương được ổn định bằng xà phòng sẽ tích điện âm như đã thấy ở trên. Trường hợp nhũ tương được tạo bằng tác nhân tạo nhũ cation, có thể giải thích là do sự tích điện dương của giọt. Nói một cách khác, người ta cũng dự đoán trước dấu hiệu của việc tích điện ổn định bằng cơ chế kết hợp: hấp thụ và ion hóa. Việc này được đơn giản hóa hơn khi xét đến tầm quan trọng của thế điện tích Zeta trong nhũ tương.

Theo quy tắc của Cohem, một chất có hằng số điện di cao được tích điện dương khi tiếp xúc với một hóa chất khác có hằng số điện di thấp hơn. Bởi vì, nước có hằng số điện di cao hơn hầu hết các chất là pha khác của giọt nhũ tương. Các giọt nhũ tương dầu/nước sẽ tích điện âm. Mặt khác các giọt nước của nhũ tương nước/dầu tích điện dương. Lưu ý là quy luật của Coherm chỉ được chứng minh về tích điện di và không được coi như tính chuẩn xác và khả năng tạo nhũ.

Như vậy việc tích điện của các giọt, như các hạt keo kị nước đóng góp vào việc ổn định của hệ bởi vì lực đẩy chung của các hạt tích sẽ ngăn cản việc tiếp xúc và kết tụ của chúng.

1.6.1.5 Độ bền vững của tập hợp và bản chất của chất nhũ hóa

Cũng như mọi hệ keo và hệ vi dị thể, nhũ tương không bền vững tập hợp vì

có thừa năng lượng bề mặt tự do trên bề mặt phân cách. Tính không bền tập hợp của nhũ tương không bền được thể hiện ở chỗ nó tự ý tạo nên những tập hợp các giọt khí khi dính kết các hạt riêng biệt lại với nhau. Cuối cùng là hệ có thể bị phá vỡ hoàn toàn và tách ra làm hai lớp : một lớp là chất lỏng pha phân tán, lớp kia là chất lỏng môi trường phân tán.

Tính bền vững tập hợp của nhũ tương được đặc trưng bằng tốc độ phân tán của nhũ tương hoặc bằng thời gian tồn tại của các hạt khi tiếp xúc với bề mặt phân tán pha.

Tính bền vững tập hợp của nhũ tương phụ thuộc nhiều vào bản chất và chất nhũ hóa trong hệ. Theo quan điểm nhiệt động học, chất nhũ hóa bị hấp phụ lên bề mặt phân cách pha làm giảm sức căng bề mặt phân cách pha và trong nhiều trường hợp có thể dẫn đến việc tạo thành các hệ keo cân bằng. Theo thuyết nhiệt động vật lý, sự có mặt các chất nhũ hóa trên ranh giới phân cách pha làm xuất hiện lực đẩy trên các giọt. Trong những giới hạn nhất định sự tăng tốc độ của chất nhũ hóa trong hệ làm tăng độ bền vững của nhũ tương.

Bản chất của chất nhũ hóa không chỉ xác định độ bền vững mà còn xác định loại nhũ tương. Thực nghiệm cho thấy rằng, các chất nhũ hóa tan vào nước tốt hơn hydrocacbon tạo nên nhũ tương dầu/nước, còn các chất nhũ hóa ghét nước (ưa dầu) hòa tan và hydrocacbon tốt hơn vào nước sẽ tạo nhũ tương loại nước/dầu. Điều đó dễ hiểu vì chất nhũ hóa chỉ ngăn cản sự kết dính các hạt khi nó có mặt xung quanh giọt, nghĩa là hòa tan tốt vào môi trường phân tán.

Chất nhũ hóa là chất làm giảm bề mặt phân cách pha, tăng diện tích tiếp xúc giữa hai chất lỏng ít tan vào nhau. Trong quá trình tạo nhũ tương, chất nhũ hóa không những giúp ổn định hệ nhũ mà còn xác định loại nhũ tương

Các chất nhũ hóa có tác dụng ngăn cản sự kết dính giữa các giọt dầu tránh hiện tượng phân lớp như ban đầu. Khi chất nhũ hóa bám trên bề mặt các giọt dầu nghĩa là nó tan tốt trong môi trường phân tán nhưng lại không tan tốt trong pha phân tán. Điều này được thực hiện nhờ sự cân bằng giữa phần phân cực và phần không phân cực của phân tử nhũ hóa. Các chất nhũ hóa mà trong phân tử

của chúng phân phân cực có tác dụng trội hơn phân không phân cực sẽ có tác dụng tạo nên loại nhũ tương dầu/nước.

Để làm chất nhũ hóa, có thể dùng các chất có bản chất khác nhau: chất hoạt động bề mặt mà phân tử của chúng chứa các nhóm phân cực ion hóa (xà phòng), chất hoạt động bề mặt không ion hóa, chất cao phân tử và ngay cả các loại bột. Sự làm bền các nhũ tương đậm đặc ít nhiều bằng các chất điện ly vô cơ thường không xảy ra vì các ion không hấp phụ đầy đủ lên bề mặt phân cách pha hydrocacbon –nước.

Tác dụng làm bền của xà phòng và các chất giống xà phòng đến nhũ tương loại dầu nước được giải thích bằng ba yếu tố khác nhau của sự bền vững:

➤ Yếu tố thứ nhất : là điện tích xuất hiện trên bề mặt nhũ tương đã làm bền xà phòng và tạo nên lớp điện kép. Lớp điện kép này quyết định tính bền vững của nhũ tương. Vì vậy, các nhũ tương thuận được làm bền bởi các xà phòng điện ly được đặc trưng bằng tất cả các tính chất của hydrosol điện hình.

Để cho sự ion hóa xảy ra được ion phải khá hoạt động bề mặt và có mạch hydrocacbon dài. Điều này giải thích tại sao nhũ tương loại dầu/nước được làm bền bằng xà phòng có phân tử tương đối lớn. Ngoài ra, khả năng không thể hiện ở muối kiềm của các axit béo là những đồng đẳng thấp cũng là do ở các nồng độ cao cần để cho sự hấp phụ đến mức làm bền được thì tác dụng keo tụ của các ion kim loại kiềm đã thể hiện trước rồi.

➤ Yếu tố thứ hai của sự bền vững nhũ tương đậm đặc loại dầu/nước là sự tạo thành trên bề mặt các giọt nhũ tương các lớp chất nhũ hóa có dạng gel, có độ bền vững cao và có mức độ solvat hóa cao của mặt ngoài lớp vỏ đó bởi môi trường phân tán.

➤ Yếu tố thứ ba có thể tạo nên sự bền vững của nhũ loại hai được làm bền bởi các xà phòng có cation hóa trị cao là sự hấp phụ lên bề mặt các hạt nước, các đầu phân cực của mạch hydrocacbon khá dài và mềm dẻo của xà phòng. Các mạch dài này tan vào pha không phân cực của mạch nhũ tương và có khả năng chuyển động Brown nhỏ. Trong trường hợp này, tính bền vững được xác định

bởi chuyển động nhiệt và sự đẩy tương hỗ của các gốc hydrocacbon chỉ có một đầu liên kết với các giọt của nhũ tương nghĩa là yếu tố làm bền mang tính chất Entropi.

Trong thời gian gần đây, để làm bền các nhũ tương thuận người ta sử dụng rộng rãi chất nhũ hóa. Phân tử của các chất này gồm hydrocacbon và một chuỗi các nhóm phân cực nhưng không có khả năng ion hóa, thường là các nhóm hydroxyl nằm dọc theo mạch.

Độ bền vững của nhũ tương loại dầu/nước được làm bền bởi chất nhũ hóa không ion hóa được giải thích như là sự định hướng của các phân tử ái lực kép của các chất nhũ hóa trên bề mặt phân cách pha với phần hydrocacbon trong pha tạo nên một lớp hydrat khá dày, gây nên áp suất trễ hoặc các chuyển động Brown nhỏ.

Tác dụng nhũ hóa của các chất hoạt động bề mặt ion hóa cũng như không ion hóa càng tốt nếu các phần phân cực của phân tử chất nhũ hóa tương tác khá đồng đều với hai pha của nhũ tương. Nghĩa là phân tử ái lực kép của chất nhũ hóa tốt phải có ái lực với môi trường phân cực và môi trường không phân cực là xấp xỉ nhau.

Tác dụng nhũ hóa của các chất cao phân tử như gelatin, casein, axit polymetacrilic, mety xenlulo, rượu polyvinyllic cũng như tác dụng bảo vệ các hệ keo của chúng có thể giải thích bằng yếu tố Entanpi. Phân tử có mạch mềm dẻo thường bị hấp phụ lên bề mặt một phần hoặc một số phần của phân tử, phần khác của mạch vẫn nằm trong môi trường phân tán và có khả năng thực hiện chuyển động Brown. Tính bền của nhũ tương được làm bền bởi gelatin không phải được xác định bằng độ bền cơ học của lớp hấp phụ mà còn do hiệu ứng thẩm thấu tác động lên lớp hấp phụ chất nhũ hóa và ngăn cản các hạt pha phân tán tiến lại gần nhau.

1.6.2 Các phương pháp chế tạo nhũ tương

Trong thực tế, các nhũ tương được chế tạo bằng sự phân tán cơ học pha phân tán và môi trường phân tán với sự có mặt của chất nhũ hóa tương ứng.

Thiết bị được sử dụng để tạo nhũ là máy tạo nhũ, máy khuấy đặc biệt và các máy quay keo bằng cách khuấy, lắc, rung để phân tán chất lỏng.

Gần đây, để chế tạo nhũ tương máy siêu âm cũng đã được sử dụng.

Khi được làm tăng tốc độ phân tán trong các máy đó, ví dụ như khi chế hóa sữa được tăng lên, sữa đó phân tán chậm hơn trước rất nhiều. Chính bản thân quá trình tạo nhũ là một quá trình phân tán đặc biệt. Quá trình đó tạo nên các giọt của pha phân tán trong môi trường phân tán và sự bền do sự hấp phụ nên các giọt chất nhũ hóa có sẵn trong hệ. Trong đó quá trình tạo nhũ luôn luôn là sự tạo nên các hạt hình trụ tròn rất nhỏ từ pha phân tán. Các hình trụ tròn này rất không bền vững và dễ dàng bị phá vỡ thành nhiều giọt. Trong sự tạo nhũ, bên cạnh sự phân tán ở mức độ này hay khác còn luôn xảy ra sự liên kết các hạt mới hình thành vì chất nhũ hóa hấp phụ hoàn toàn lên bề mặt các giọt và các giọt đó hãy còn chưa có độ bền vững ứng với độ bền vững các giọt trong nhũ tương đã chế tạo xong.

Với mỗi điều kiện khác nhau như nhiệt độ, hệ giữa các pha,...., nhũ tương ứng với sự phân tán chất lỏng có thể tích bé hơn thì sẽ bền vững hơn vì nồng độ của pha phân tán trong đó thấp hơn và xác suất va chạm của hai hạt bé hơn.

Như vậy, sự tạo nhũ là một quá trình phức tạp và trong sự chế tạo các nhũ tương bền vững và pha phân tán cao đòi hỏi phải có kiến thức và kinh nghiệm. Bên cạnh sự phân tán cơ học, người ta còn có thể tự ý nhũ hóa trong nước có chứa xà phòng Na 10% - 40%.

Nhũ tương thuộc loại dầu/nước được chế tạo khi sử dụng chất nhũ hóa ion. Xà phòng được tạo thành với ion hóa trị cao sẽ xúc tiến sự tạo thành nhũ hóa loại dầu/nước.

1.6.3 Sự phá vỡ nhũ tương

Để phá vỡ nhũ tương có thể áp dụng nhiều phương pháp. Các nhũ tương loại dầu/nước hình thành bởi chất nhũ hóa tạo ion có thể bị phá hủy bởi các chất điện ly với các ion đa hóa trị. Các chất điện ly phá vỡ nhũ tương với nồng độ cao, lớp điện tích kép quanh giọt nhũ tương tạo nên một hàng rào năng lượng ngăn cản

không cho các giọt tiếp cận và liên kết với nhau dưới tác dụng của lực hút phân tử. Ở nồng độ vừa đủ các ion có thể nén lớp điện tích kép. Như vậy đối với nhũ anion thì cation là ion keo tụ. Hóa trị của ion keo tụ càng lớn, lực keo tụ càng lớn, nên ta chọn phèn kép có ion Al^{3+} làm chất phá nhũ.

Tất cả nhũ tương đều có thể bị phá vỡ khi cho chất hoạt động bề mặt vào hệ, chất này đẩy nhũ hóa ra khỏi chất hấp phụ nhưng chính nó lại không có khả năng làm bền cho nhũ tương. Có thể phá vỡ nhũ tương bằng cách cho thêm rượu amylic vào hệ, các nhũ tương cũng có thể bị phá vỡ bằng các phương pháp khác như li tâm, lọc, điện di và đun nóng. Sự li tâm và sự lọc là những biện pháp thích hợp làm đậm đặc nhũ tương. Tuy nhiên trong các nhũ tương có nồng độ pha phân tán rất cao và không đủ chất nhũ hóa thì về nguyên tắc sẽ xảy ra sự kết dính các giọt và như thế hệ sẽ bị phá vỡ.

Chọn chất phá màng dầu và hòa tan dầu. Độ bền vững của nhũ phụ thuộc vào thể diện tích của bề mặt giọt, độ bền dai của màng giọt, sự tham gia của chất nhũ hóa, nhiệt độ... Trong đó độ bền dai của màng giọt là yếu tố quan trọng. Chọn axeton là chất phá nhũ vì axeton tan tốt trong nước và trong dầu. Các phân tử axeton khi tiếp cận với màng dầu/nước sẽ phá vỡ màng với khuấy trộn mạnh ở nồng độ vừa đủ các phân tử dầu sẽ kết hợp với nhau theo lực hút phân tử.

1.7 Các phương pháp xử lý nước thải nhiễm dầu [9]

1.7.1 Phương pháp hóa lý

Phương pháp hóa lý này dùng để xử lý nước nhiễm các sản phẩm dầu phân loại nhẹ (cả hàm lượng thấp và dầu nhẹ).

Bao gồm các phương pháp sau:

➤ Phương pháp hấp phụ bằng các chế phẩm hóa học cho phép tách dầu ở dạng hạt nhỏ.

➤ Phương pháp tuyển nổi: được dùng để tách các tạp chất rắn phân tán, không tan và không thể lắng được ra khỏi nước thải. Quá trình tuyển nổi áp dụng rộng rãi trong các ngành chế biến dầu mỡ, sản xuất nhựa, sản xuất giấy... Người ta cho vào nước chất tuyển nổi hay tác nhân tuyển nổi để thu hút và kéo các chất

bắn nổi lên mặt nước, sau đó loại hỗn hợp chất rắn và chất tuyển nổi ra khỏi nước.

➤ Phương pháp đông tụ, các chất đông tụ có thể dùng như là : phèn sắt (FeCl_3), phèn nhôm ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), vôi hoặc polyacrylamid.... Để tăng cường hiệu quả của quá trình đông tụ, người ta còn dùng chất trợ đông tụ có nguồn gốc thiên nhiên như tinh bột, dextrin, các este, xululozo.....

➤ Phương pháp keo tụ: tác nhân có thể là bazo của các muối sắt, nhôm. Khi đó xảy ra quá trình lắng các tạp chất trong nước.

Ngoài ra, còn có phương pháp tuyển nổi điện tử để xử lý nước thải chứa dầu, để tách triệt để dầu trong nước thải bằng phương pháp hóa lý. Sau khi được làm sạch bằng đông tụ và tuyển nổi nước thải có thể xử lý tiếp bằng phương pháp ozon hóa, hấp thụ hay thẩm thấu ngược...

1.7.2 Phương pháp sinh học

Phương pháp sinh học là phương pháp xử lý tối ưu đối với hầu hết các loại nước thải. Bản chất của phương pháp là dựa vào khả năng hoạt động của các vi sinh vật để phân hủy, bẻ gãy các phân tử hợp chất hữu cơ gây ô nhiễm nước thải thành các hợp chất đơn giản.

Do đó xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học cũng có thể được áp dụng dựa vào khả năng phân hủy dầu của một số vi sinh vật. Vi sinh vật trong nước có thể phân hủy dầu mỡ với khối lượng từ $0.03 \div 0,5$ g/ngày đêm.m². Khả năng phân hủy sinh học phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: thành phần dầu, diện tích dầu trải trên mặt nước, nhiệt độ môi trường.

Mỗi một loại vi sinh vật chỉ có khả năng phân hủy một nhóm hợp chất hữu cơ nào đó. Tuy vậy trong nước, đặc biệt là ở vùng cửa sông có rất nhiều vi khuẩn, do đó có rất ít loại hydrocacbon có thể cản trở phân hủy đó.

Điều kiện để các loài vi sinh “ăn dầu” và phát triển được là phải có oxy. Ở trên mặt nước, dầu dễ bị phân hủy vi sinh còn khi đã chìm xuống nước thì khó bị phân hủy theo kiểu này.

Có ba phương pháp xử lý sinh học:

- Phương pháp hoạt tính
- Phương pháp bể lọc sinh học
- Phương pháp hồ sinh học

1.7.3 Phương pháp cơ học

Phương pháp cơ học xử lý nước thải nhiễm dầu được áp dụng ở giai đoạn sơ bộ xử lý nước thải chứa hàm lượng dầu cao. Dựa trên nguyên tắc tách theo trọng lực bằng thiết bị gạt dầu, khoang ngăn dầu và bể lắng.

Phao dầu : là một loại phao được dùng để làm chệch hướng, không cho dầu tràn vào bờ và những khu vực nhạy cảm sinh thái; phao sẽ gom dầu vào một khu vực để máng vớt dầu làm việc có hiệu quả, đồng thời dùng phao để ngăn ngừa sẽ lan tỏa của dầu.

Máng hút dầu: được dùng để thu gom dầu trên mặt nước, hiệu quả làm việc phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Chiều dày lớp dầu
- Độ nhớt của dầu và mức độ nhũ tương hóa
- Tình trạng biển

Dầu được hút lên thường là hỗn hợp dầu lẫn nước, do đó sau khi dầu được hút lên cần được đưa vào máy phân ly dầu nước . Máng hút dầu thường được dùng ở vùng nước che khuất. Tuy nhiên, sóng biển cao hơn 2m thì hiệu quả của phương pháp này rất kém.

1.7.4 Phương pháp hấp phụ

Phương pháp hấp phụ để xử lý nước nhiễm dầu là một phương pháp có hiệu quả cao. Có thể sử dụng nhiều kiểu hấp phụ cũng như nhiều vật liệu hấp phụ để xử lý dầu trong nước. Tại Hội nghị môi trường toàn quốc năm 1998, tác giả Hoàng Đức Đạt đã có quy trình công nghệ xử lý ô nhiễm dầu trong các ao hồ đầm, khôi phục môi trường để nuôi trồng thủy sản ở các khu vực xảy ra sự cố tràn dầu tại thành phố Hồ Chí Minh trong 3 năm 1994 – 1996. Quy trình đã được thực hiện xử lý ô nhiễm dầu cho hơn 1100 ao đầm với diện tích 70ha, thả nuôi gần 3 triệu con tôm...Quy trình công nghệ này có khả năng ứng dụng rộng

rãi cho các vùng bị ô nhiễm dầu khác.

➤ Cơ chế hấp phụ:

Hấp phụ là quá trình thu hút các phân tử khí hơi hoặc các phân tử, ion của chất tan trên bề mặt pha rắn hoặc lỏng làm cho năng lượng tự do trên bề mặt giảm xuống.

Hầu hết chất hấp phụ có bề mặt riêng lớn hoặc có ái lực mạnh với các phân tử, ion chất tan.

Ngoài ra, phương pháp hấp phụ thường được sử dụng để khử mùi, màu, các khí độc, chất hữu cơ khó phân hủy trong nước, khí thải.

Quá trình: hấp phụ được chia ra làm hai loại:

Hấp phụ lý học (hấp phụ VanderWals) : lực hấp phụ là lực phân tử. Sự hấp phụ lý học bao giờ cũng thuận nghịch.

Hấp phụ hóa học: Lực hấp phụ có bản chất hóa học. Sự hấp phụ hóa học luôn bất thuận nghịch.

Sự hấp phụ lý học luôn luôn có một quá trình ngược lại: sự phản hấp phụ. Sự phản hấp phụ giống như sự khuếch tán luôn luôn có xu hướng phân bố đều đặn chất bị hấp phụ vào môi trường do chuyển động nhiệt gây ra. Sau một thời gian xác định, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ phản ứng hấp phụ, ta có một cân bằng hấp phụ (cân bằng động). Với mỗi nồng độ chất bị hấp phụ trong môi trường ta có một trạng thái cân bằng khác nhau. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ tuân theo nguyên lý Losatirie vì sự hấp phụ là một quá trình phát nhiệt.

Quy trình hấp phụ bị chi phối bởi các yếu tố: Diện tích bề mặt riêng của chất hấp phụ, bản chất của sự hấp phụ, độ pH, nồng độ dung dịch, thời gian tiếp xúc và bản chất của hệ tiếp xúc.

➤ Vật liệu hấp phụ:

Các chất hấp phụ dùng để hấp phụ dầu thường có tỷ trọng rất thấp ngay cả khi đã no dầu để chúng luôn nổi lên trên mặt nước nhằm giúp cho việc thu gom bằng phương pháp cơ học được dễ dàng.

Tùy theo yêu cầu và tính chất của từng loại nước thải nhiễm dầu mà người ta sử dụng nhiều chất hấp phụ khác nhau. Ví dụ như đá diatomit, bentonit, than hoạt tính và các vật liệu khác. Chất hấp phụ được sử dụng dưới nhiều dạng khác nhau. Nếu là dạng bột thì được phun lên màng dầu, khi đã no dầu sẽ được thu gom bằng lưới và bằng màn chắn.....có thể ở dạng tờ, dạng cuộn, dạng băng... Vỏ trấu có thể dùng như là một loại vật liệu mới có khả năng hấp phụ dầu nhằm đáp ứng ứng dụng trong xử lý nước thải.

Vỏ trấu : là phế phẩm của nông nghiệp, từ lâu được bà con nông dân thải bỏ hoặc làm chất đốt trong cuộc sống hàng ngày.

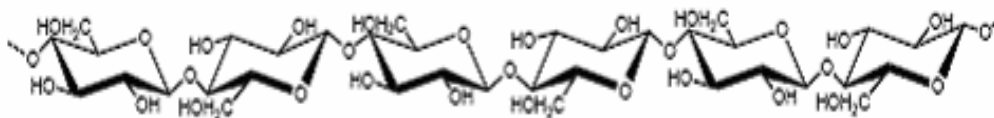
Thành phần chính của vỏ trấu chủ yếu là cellulose, lignin, Hemi-cellulose (90%), ngoài ra có thêm thành phần khác như hợp chất nito và vô cơ.

❖ Cấu tạo của cellulose

Công thức tổng quát của cellulose :



Công thức cấu tạo của cellulose:



Hình 1.4: Công thức cấu tạo của cellulose

❖ Cấu tạo của Hemi-cellulose:

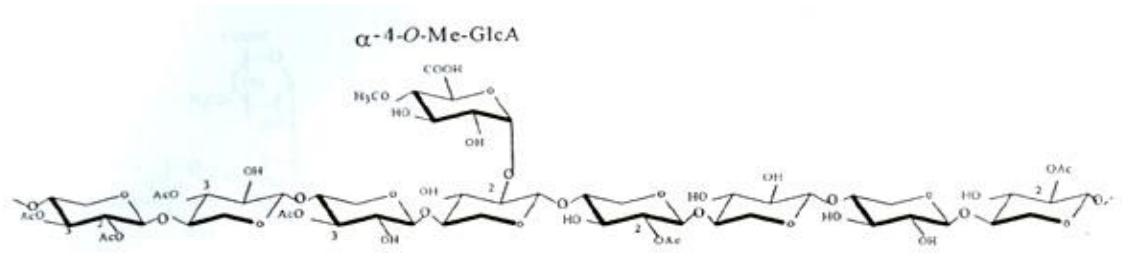
Hemi-cellulose là các Hexozan đó là chuỗi những khung 6 cạnh ($C_6H_{10}O_5$)_n và pentozan ($C_5H_8O_4$)₅ (khung 5 cạnh)

Hexozan: giống như cellulose nhưng mạch ngắn hơn, có cấu tạo mạch nhánh. Trong Hexozan có mannan, glucan, galactan; những chất này khi thủy phân cho những đường tương ứng là mannoza, glucozagalactoza.

Pentozan : Mạch gồm 100÷150 khung. Trong pentozan có xilan và araban.

Với tính sẵn có của vỏ trấu vì Việt Nam là một nước nông nghiệp và rơm là phụ phẩm còn lại sau thu hoạch, việc nghiên cứu khả năng hấp phụ dầu của rơm

có ý nghĩa rất lớn cả về mặt khoa học và thực tiễn.



Hình 1.5: Công thức cấu tạo của Hemi – cellulose

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1 Thu thập mẫu

2.1.1 Địa điểm lấy mẫu

Mẫu được lấy tại cống thải chung của Công ty Cổ phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng.

2.1.2 Thời gian lấy mẫu

Để đảm bảo sự chính xác với mục đích nghiên cứu của khóa luận, tôi chọn thời gian lấy mẫu vào thời điểm nhà máy thực hiện công việc bảo dưỡng máy móc thiết bị và khuôn mẫu.

Thời gian lấy mẫu thích hợp nhất là vào khoảng từ 9h30-10h30 sáng và từ 3h-4h chiều.

2.1.3 Vị trí lấy mẫu

Đối với mỗi lần lấy mẫu sẽ lấy ba mẫu ở ba độ sâu khác nhau. Tầng nước mặt, tầng nước giữa và tầng nước đáy.

Thời gian từ 9h30 -10h30:

- Mẫu 1: Lấy ở tầng nước mặt của cống thải chung.
- Mẫu 2: Lấy ở tầng nước giữa của cống thải chung chiều sâu khoảng: 90cm
- Mẫu 3: Lấy ở tầng nước đáy của cống thải chung chiều sâu khoảng : 1,5m.

Thời gian từ 3h-4h chiều:

- Mẫu 4: Lấy ở tầng nước mặt của cống thải chung.
- Mẫu 5 : Lấy ở tầng nước giữa của cống thải chung chiều sâu khoảng 90cm.
- Mẫu 6: Lấy ở tầng nước đáy của cống thải chung chiều sâu khoảng 1,5m.

2.1.4 Dụng cụ lấy mẫu [8]

Dây có đánh dấu chiều sâu cần lấy mẫu. Những bình thủy tinh có nút nhám, với dung tích là 1000ml.

2.1.5 Cách lấy mẫu [8]

➤ Đối với tầng nước mặt: Nhúng bình thủy tinh lấy mẫu xuống nước, mở nút cho nước vào đáy bình đến khi đầy thì đậy lại. Tiến hành tráng bình nhiều lần bằng chính nước thải trước khi lấy chính thức để tránh nhiễm bẩn mẫu.

➤ Đối với tầng nước giữa: Sử dụng 1 bình thủy tinh được buộc vào vật nặng, nút kín và thả chìm vào nước đến độ sâu đã định nút được mở ra và nước tràn vào đầy. Nhấc lên được mẫu nước ở tầng giữa.

➤ Đối với tầng đáy: cách làm như lấy mẫu nước tầng giữa.

2.1.6 Cách vận chuyển và bảo quản mẫu

Mẫu chứa dầu có hàm lượng hữu cơ cao thường bị biến đổi ở những mức độ khác nhau do các tác động lý hóa và sinh học xảy ra trong thời gian lấy mẫu cho đến khi phân tích. Bản chất và tốc độ của những tác động này thường có thể làm cho nồng độ các chất cần xác định sai khác với lúc lấy mẫu, các nguyên nhân có thể do : vi khuẩn, vi sinh vật, hoặc do các chất độc khác...

Chính vì vậy, các bình sau khi lấy mẫu được cho vào hộp kín, vận chuyển nhẹ nhàng để không làm vỡ bình và hư hỏng mẫu. Các mẫu được giữ ở nơi khô ráo, thoáng mát, bảo quản ở nhiệt độ 18-23⁰C, tránh ánh sáng trực tiếp từ mặt trời vì có thể kích thích sự hoạt động của vi khuẩn. Để đảm bảo các mẫu ít bị ảnh hưởng do các hoạt động nêu trên tiến hành phân tích trong thời gian từ 6h-8h sau khi lấy.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

2.2.1 Phương pháp đánh giá nhanh môi trường

Đánh giá nhanh môi trường là phương pháp thu thập thông tin về môi trường dựa trên cơ sở quan sát, phỏng vấn, tính toán lượng trung bình trong trường hợp cần thiết.

Phương pháp đánh giá nhanh môi trường là phương pháp thu thập, cập nhật nhanh, số liệu phản ánh được hiện trạng môi trường trong những năm tới.

Đánh giá nhanh môi trường cho phép thu thập cùng một lúc nhiều số liệu về môi trường trong một khu vực, mà các phương pháp khác khó thực hiện.

Tuy nhiên, đánh giá nhanh môi trường là phương pháp thu thập thông tin một cách định tính, ít định lượng, đặc biệt đối với các vấn đề môi trường tự nhiên. Vì vậy, trong nhiều trường hợp cần phải bổ sung bằng phương pháp định lượng.

Để thực hiện đề tài này đã sử dụng một số phương pháp đánh giá nhanh sau đây:

➤ Tổng kết số liệu thứ cấp:

Số liệu thứ cấp là những số liệu được tổng kết và công bố dưới dạng văn bản (niên giám thống kê, tài liệu văn bản, tài liệu dự án, bản đồ, bản vẽ thiết kế.....)

Những số liệu này có thể thu thập được ở các cơ quan, ban ngành địa phương, tạp chí khoa học, báo trung ương, địa phương.... Tài liệu thu thập được xử lý, đưa lên thành biểu bảng, đồ thị phân tích, phân loại từ đó vạch ra những vấn đề cần đánh giá.

➤ Quan sát thực địa

Để kiểm tra tài liệu thứ cấp và thông tin thu thập được cần tiến hành quan sát thực địa. Ngoài ra, công việc kiểm tra, quan sát thực địa sẽ phát hiện những vấn đề mới.

➤ Phỏng vấn bán chính thức

Là phương pháp phổ biến và mạnh nhất trong đánh giá môi trường. Phỏng vấn bán chính thức có những yêu cầu sau:

Người phỏng vấn được chọn lọc ngẫu nhiên và không được báo cáo trước nội dung phỏng vấn.

Câu hỏi đặt ra tùy theo mức độ tiếp cận đối với đối tượng phỏng vấn và nội dung trao đổi thông tin.

Không cần thiết phải có mặt các quan chức địa phương.

Phỏng vấn ngay tại địa bàn nghiên cứu.

2.2.2 Phương pháp so sánh

Là phương pháp phân tích số liệu thu thập được và so sánh với các chỉ tiêu môi trường do nhà nước quy định. Tiêu chuẩn để đánh giá dựa vào tiêu chuẩn

Việt Nam (TCVN 5945/95 –loại B- Quy định đối với nước mặt và TCVN 5945/95 –loại B – Tiêu chuẩn quy định đối với nước thải đổ vào thủy vực sử dụng với các mục đích khác nhau, trừ mục đích sinh hoạt).

2.2.3 Phương pháp phân tích tổng hợp

Đó là sự kết hợp tất cả các số liệu thu thập được và phân tích mối quan hệ giữa chúng, thấy được vấn đề muốn đề cập tới mối quan tâm lo ngại của người dân hiện nay.

2.3 Xử lý sơ bộ mẫu

Dùng bông hóa học để lọc sơ bộ các mẫu nước đã lấy về, để loại bỏ các tạp chất có trong mẫu nước.

2.4 Các phương pháp phân tích dầu trong nước

Để phân tích dầu trong nước ta có một số phương pháp sau đây :

2.4.1 Phương pháp khối lượng

Đây là phương pháp căn cứ vào kết quả cân được để so sánh. Cân xác định khối lượng dầu và khối lượng sau khi xử lý để xác định hàm lượng dầu trong nước.

2.4.1.1 Nguyên tắc của phương pháp

Dùng Laurinsunfat và TA để phân tán dầu và sản phẩm của dầu vào nước, dùng Toluene chiết để xác định lượng dầu nhiễm trong nước, cân để định lượng.

2.4.1.2 Áp dụng phương pháp khối lượng vào đề tài

➤ Dụng cụ và thuốc thử:

Dụng cụ:

- | | |
|-----------------------------|--------|
| - Bình cầu dung tích | 1000ml |
| - Phễu tách chiết dung tích | 500ml |
| - Bình tam giác | 500ml |
| - Cốc đong | 500ml |
| - Cốc phân tích | 25ml |
| - Bình cầu nhỏ phân tích | 20ml |
| - Máy khuấy | |

- Cân phân tích có độ chính xác 0.0001g

Hóa chất:

- Laurinsunfat
- TA pha loãng với H₂O theo tỉ lệ 1:5
- Toluene

➤ Chuẩn bị:

- Lấy mỗi mẫu 100ml nước nhiễm dầu cho vào cốc và ký hiệu cốc 1 đến 6 tương ứng với từ mẫu 1 đến mẫu 6.
- Chuẩn bị sẵn máy khuấy từ, cân định lượng, phễu chiết, Laurinsunfat, TA (pha loãng với H₂O theo tỉ lệ 1:5) và Toluene.

➤ Tiến hành phân tích

Bước 1: Phân tích tán dầu và các sản phẩm của dầu vào nước

Cho mẫu cần phân tích vào máy khuấy, khuấy đều trong vòng 5 phút rồi từ từ cho 3ml Laurinsunfat vào dung dịch. Tiếp tục khuấy đều trong khoảng 5 phút rồi cho 1ml TA (đã được pha loãng với H₂O theo tỉ lệ 1:5) vào dung dịch, tiếp tục khuấy đều trong khoảng 5 phút nữa.

Sau khi khuấy xong ta thu được dung dịch nước nhiễm dầu đã tách lớp dầu ở trên bề mặt. Để yên dung dịch nước nhiễm dầu trong khoảng 2 tiếng ta sẽ thu được dung dịch nước nhiễm dầu đã tách lớp. Quan sát dung dịch này ta thấy chia làm 3 lớp, lớp dầu và cặn ở bề mặt đáy, nước nhiễm dầu ở giữa. Lần lượt làm như vậy đối với cả 6 mẫu.

Dùng ống hút hút hết phần nước nhiễm dầu vào bình tam giác và đánh dấu theo thứ tự các mẫu từ 1 đến 6, ta thu được dung dịch nước nhiễm dầu bền vững.

Bước 2: Xác định dầu và sản phẩm dầu

Cho lần lượt 5ml Toluene vào 6 bình tam giác đựng dung dịch nước nhiễm dầu đã đánh dấu từ 1 đến 6 ở trạng thái bền vững, đậy kín rồi lắc đều.

Sau đó cho dung dịch nói trên vào vào phễu chiết, để lắng. Ta thấy dung dịch trong phễu chiết được tách làm 2 lớp. Chiết loại bỏ lớp dung dịch ở bên dưới.

- Lượng dầu và các sản phẩm dầu được tính bằng công thức:

$$C_1 = M - M_C \text{ (mg)}$$

Trong đó: **M** : Khối lượng cốc khi có chất cần phân tích

M_C : Khối lượng cốc.

- Lượng sản phẩm dầu có trong mẫu (C_2) được tính bằng công thức :

$$C_2 = M_{CM} - M_C \text{ (mg)}$$

Trong đó: **M_{CM}** : Khối lượng bình cầu trong mẫu

M_C : Khối lượng bình cầu

Bước 3: Tính toán kết quả:

- Nồng độ dầu và sản phẩm dầu C_x có trong mẫu nước, đơn vị mg/l.

$$C_x = (C_1 * 1000)/V \text{ (mg/l)}$$

Trong đó: **C₁** : Lượng dầu và sản phẩm có trong đơn vị (mg)

V: Thể tích mẫu nước (ml)

- Nồng độ sản phẩm dầu C_y có trong mẫu nước , đơn vị là mg/l được tính bằng công thức:

$$C_y = (C_2 * 1000)/V \text{ (mg/l)}$$

Trong đó : **C₂** : Lượng sản phẩm dầu trong mẫu nước, đơn vị mg

V : Thể tích mẫu nước, đơn vị mg/l.

2.4.2 Các phương pháp khác

Ngoài phương pháp khối lượng để xác định hàm lượng dầu trong nước, còn có một số phương pháp cũng được sử dụng.

2.4.2.1 Phương pháp xác định bằng giác quan

Nguyên tắc của phương pháp này hoàn toàn dựa trên cảm nhận của người tiến hành. Cũng trên cơ sở đó người ta chia ra 5 mức độ ô nhiễm căn cứ vào sắc, thù hình, mức độ...của vết dầu loang. Chính vì vậy phương pháp này không có độ chính xác cao như các phương pháp sẽ nêu sau đây.

2.4.2.2 Phương pháp chưng cất

Nguyên tắc này tiến hành là cho bay hơi mẫu phân tích để thu dầu và sản phẩm dầu mở sau đó dùng các phương pháp xác định để xác định hàm lượng

dầu và các sản phẩm dầu mỏ.

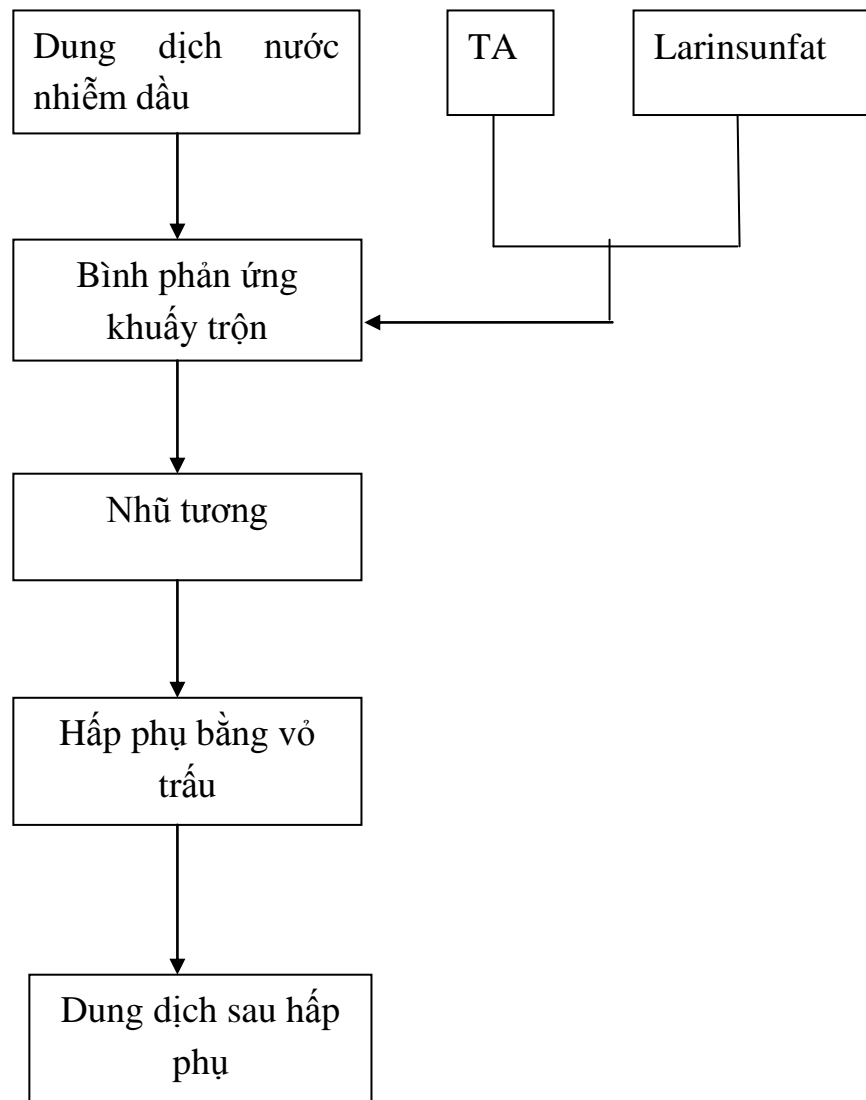
2.4.2.3 Phương pháp xác định hàm lượng các sản phẩm dầu mỏ trong các váng dầu trôi nổi trên mặt nước

Người ta dùng các chất hấp phụ: nhựa xốp, silicon phủ bằng Stearat kẽm giấy lọc để gộp các sản phẩm dầu mỏ trên diện tích mặt nước. Sau đó dùng các phương pháp định lượng xác định chính xác cao trọng lượng để xác định hàm lượng các sản phẩm dầu mỏ trên một đơn vị diện tích mặt nước.

2.4.2.4 Phương pháp huỳnh quang

Dựa vào kết quả có được khi đo cường độ phát huỳnh quang của các sản phẩm dầu mỏ ở bước sóng 423nm và đường cong chuẩn xác định trước, với những hàm lượng chuẩn ta có được các sản phẩm dầu mỏ trong nước. Từ đó suy ra nồng độ các sản phẩm dầu mỏ trong nước.

2.5. Nghiên cứu thực nghiệm tách loại dầu trong nước sử dụng vỏ trấu để hấp phụ



Hình 2.1: Quy trình thực nghiệm

2.5.1 Dụng cụ, hóa chất và chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Dụng cụ:

- Bình tam giác
- Cốc định mức
- Bình định mức
- Ống đong
- Phễu chiết
- Cân điện tử
- Máy khuấy từ
- Máy hút chân không
- Giấy lọc

Hoá chất:

- Laurinsunfat
- TA (pha loãng với H₂O tỉ lệ 1:5)
- Toluene.

Chuẩn bị vật liệu hấp phụ

Vật liệu hấp phụ được chế tạo từ vỏ trấu. Vỏ trấu được nhặt sạch, ngâm nước rửa sạch bụi bẩn và tạp chất lẫn vào rồi đem đi phơi khô. Tiếp theo đem sấy ở nhiệt độ 150⁰ C và tiếp tục sấy khô để tránh phá vỡ cấu trúc xốp trong vật liệu. Sau khi sấy xong đem cân khối lượng khô để xác định khối lượng vật liệu.

2.5.2 Trình tự thực nghiệm

Dựa vào đối tượng mà đã trình bày ở trên, phương pháp nghiên cứu được lựa chọn ở đây là phương pháp hấp phụ. Đó là phương pháp nghiên cứu khả năng hấp phụ dầu của vỏ trấu. Để thực hiện được phương pháp này chúng tôi tiến hành thực nghiệm theo các bước sau:

2.5.2.1 Tiến hành xác định hàm lượng dầu trong mẫu trắng

Cho vào cốc 250ml, 50ml dung dịch nước nhiễm dầu. Đánh dấu cốc với ký hiệu là L1. Mang cốc chứa mẫu đi cân ghi lại kết quả. Tiến hành cho 5ml Toluene vào mẫu lắc đều sau đó cho vào phễu chiết. Để chờ khoảng 5 phút đến khi dung

dịch trong phễu chiết tách thành 2 lớp. Chiết lấy phần dung dịch phía dưới, làm lặp đi lặp lại 3 lần. Sau đó mang đi cân xác định hàm lượng dầu có trong mẫu trắng.

2.5.2.2 Tiến hành thử khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu quả xử lý

Cho vào 3 cốc 250ml, mỗi cốc cho 100ml dung dịch nước nhiễm dầu với nồng độ là 20mg/l. Cho lần lượt 2g, 3g, 4g vỏ trấu vào từng cốc và đánh dấu các cốc theo thứ tự :

- Cốc chứa 2g vỏ trấu là L2
- Cốc chứa 3g vỏ trấu là L3
- Cốc chứa 4g vỏ trấu là L4

Thời gian hấp phụ là 1 giờ, tốc độ khuấy là 360v/p và nồng độ muối trong nước là 5g/l. Sau khi hấp phụ 1 giờ, cho mẫu vào máy hút chân không loại bỏ vỏ trấu giữ lại dung dịch nước sau hấp phụ. Lấy mỗi mẫu 50ml cho vào từng cốc có ký hiệu tương ứng. Mang đi cân ghi lại kết quả trước khi chiết.

Tiến hành cho 5ml Toluene vào lắc đều sau đó cho vào trong phễu chiết, đợi khoảng 5 phút chờ dung dịch trong phễu chiết tách làm 2 lớp. Chiết lấy lớp phía dưới. Lặp đi lặp lại quá trình này ba lần. Sau đó mang đi cân và ghi lại kết quả sau khi chiết.

2.5.2.3 Tiến hành thử khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của thời gian hấp phụ đến hiệu quả xử lý

Cho vào 3 cốc 250ml, mỗi cốc cho 100ml dung dịch nước nhiễm dầu với nồng độ là 20mg/l và cho vào mỗi cốc 4g trấu. Tốc độ khuấy là 360v/p. Thời gian hấp phụ lần lượt là 2 giờ, 3 giờ, 4 giờ. Và đánh dấu vào từng cốc như sau:

- Cốc hấp phụ trong 2 giờ L5
- Cốc hấp phụ trong 3 giờ L6
- Cốc hấp phụ trong 4 giờ L7

Sau khi hấp phụ sử dụng máy hút chân không để loại bỏ vỏ trấu giữ lại dung dịch sau khi hấp phụ, lấy ở mỗi mẫu 50ml dung dịch cho vào cốc đã đánh dấu

tương ứng. Mang cân ghi lại kết quả trước khi chiết.

Tiến hành cho 5ml Toluen vào lắc đều sau đó cho vào trong phễu chiết, đợi khoảng 5 phút chờ dung dịch trong phễu tách làm 2 lớp. Chiết lấy lớp phía dưới. Lặp đi lặp lại quá trình này ba lần. Sau đó mang đi cân và ghi lại kết quả sau khi chiết.

2.5.2.4 Tiến hành thử khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu quả xử lý

Cho vào 4 cốc 250ml, mỗi cốc 100ml dung dịch nước nhiễm dầu với nồng độ là 20g/ml và 4 g trấu. Thời gian hấp phụ là 4 giờ. Tốc độ khuấy là khác nhau lần lượt là yên tĩnh, 200 v/p, 240 v/p, 280 v/p. Đánh dấu vào từng cốc với ký hiệu như sau

- Cốc có tốc độ khuấy là 280 v/p L8
- Cốc có tốc độ khuấy là 240 v/p L9
- Cốc có tốc độ khuấy là 200 v/p L10
- Cốc để yên tĩnh L11.

Sau khi hấp phụ sử dụng máy hút chân không để loại bỏ vỏ trấu giữ lại dung dịch sau khi hấp phụ, lấy ở mỗi mẫu 50ml dung dịch cho vào cốc đã đánh dấu tương ứng. Mang cân ghi lại kết quả trước khi chiết.

Tiến hành cho 5ml Toluen vào lắc đều sau đó cho vào trong phễu chiết, đợi khoảng 5 phút chờ dung dịch trong phễu tách làm 2 lớp. Chiết lấy lớp phía dưới. Lặp đi lặp lại quá trình này ba lần. Sau đó mang đi cân và ghi lại kết quả sau khi chiết.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1 Kết quả hàm lượng dầu tại các vị trí lấy mẫu

Địa điểm lấy mẫu là tại cống thải chung của Công ty Cổ phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng, vào thời điểm nhà máy bảo dưỡng máy móc thiết bị và khuôn mẫu định kỳ.

STT	Mẫu	Thời gian	Hàm lượng dầu (mg/l)
1	Mẫu 1	9h30-10h30 sáng	20
2	Mẫu 2	9h30-10h30 sáng	15
3	Mẫu 3	9h30-10h30 sáng	9
4	Mẫu 4	3h-4h chiều	19.5
5	Mẫu 5	3h-4h chiều	14
6	Mẫu 6	3h-4h chiều	8

Bảng 3.1: Hàm lượng dầu tại các vị trí và thời gian.

Kết quả phân tích hàm lượng dầu tại cống thải chung của nhà máy nhựa Tiền Phong – Hải Phòng cho biết hàm lượng dầu thải của nhà máy trong nước thải khá cao. Hàm lượng dầu đối với từng vị trí khác nhau chênh lệch nhiều. Hàm lượng dầu ở tầng nước mặt Mẫu 1= 19.5 (mg/l) ; Mẫu 2= 20 (mg/l) so với QCVN 40:2011/BTNMT lần lượt là 1.95 và 2 lần. Hàm lượng dầu giảm dần theo chiều sâu tầng nước giữa Mẫu 2 = 14 (mg/l) ;Mẫu 5 = 15 (mg/l) so với QCVN 40:2011/BTNMT lần lượt là 1.4 và 1.5 lần. Đến tầng nước đáy hàm lượng dầu đã giảm đi rõ rệt. Với hàm lượng dầu khá cao trong nước thải của nhà máy khi thải ra môi trường sẽ gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến nguồn nước và ảnh hưởng đến đời sống của nhân dân, nếu không được xử lý.

3.2 Kết quả hàm lượng dầu xác định được khi dùng phương pháp tích

Method: SMEWW 5520B 1999

Sau khi tiến hành xác định hàm lượng dầu bằng phương pháp khối lượng, sử dụng máy cân điện tử tại phòng thí nghiệm. Đã gửi mẫu đã xử lý đến Trung Tâm Quan Trắc – Phân Tích Môi Trường Biển, địa chỉ ở Phú Hải – Anh Dũng – Dương Kinh – Hải Phòng để xác định lại hàm lượng dầu có trong nước của các

mẫu đó.

Kết quả đính kèm ở Phụ lục 1: Phiếu kết quả thử nghiệm.

Theo kết quả đó, có thể xác định được hàm lượng dầu trong nước sau khi sử dụng vỏ trấu hấp phụ đều dưới mức quy định của QCVN40: 2011/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp – cột B.

3.3 Nghiên cứu ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ, thời gian hấp phụ, tốc độ khuấy đến hiệu quả tách loại dầu trong nước

Vỏ trấu là sản phẩm phụ được sinh ra từ hoạt động nông nghiệp từ quá trình sản xuất thóc gạo của bà con nông dân. Với đặc điểm là một phế phẩm phổ biến, dễ tìm và có giá trị kinh tế thấp có khả năng hấp phụ các tạp chất trong nước. Trên thực tế, vỏ trấu cũng được sử dụng để lọc nước ở một số địa phương.

3.3.1 Khảo sát hàm lượng dầu trong mẫu trắng

$$M_t = 161065 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 161064 \text{ (mg)}$$

$$M_{\text{dầu trong nước}} = 1 \text{ (mg)}$$

$$C_{\text{dầu}} = \frac{1}{50 \times 10^{-3}} = 20 \text{ (mg/l) (L1)}$$

Hàm lượng dầu trong nước thải ở tầng nước mặt của nhà máy nhựa Tiền Phong – Hải Phòng trước khi xử lý là 20 (mg/l).

3.3.2 Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ đến hiệu quả tách loại dầu

Thời gian hấp phụ là 1 giờ, tốc độ khuấy là 320 v/p.

➤ 2g vỏ trấu:

$$M_t = 160550 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 160549.28 \text{ (mg)}$$

$$M_{\text{DXL}} = 160550 - 160549.28 = 0.72 \text{ (mg)}$$

$$C_{\text{DXL}} = \frac{0.72}{50 \times 10^{-3}} = 14.4 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{\text{DCL}} = L1 - C_{\text{DXL}} = 20 - 14.4 = 5.6 \text{ (mg/l) (L2)}$$

$$H = \frac{14.4}{20} \times 100 = 72.1 \%$$

➤ 3g vỏ trấu

$$M_t = 158389 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 157388.251 \text{ (mg)}$$

$$M_{DXL} = 158389 - 157388.251 = 0.749 \text{ (mg)}$$

$$C_{DXL} = \frac{0.749}{50 \times 10^{-3}} = 14.98 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 14.98 = 5.02 \text{ (mg/l) (L3)}$$

$$H = \frac{14.98}{20} \times 100 = 74.9 \%$$

➤ 4g vỏ trấu:

$$M_t = 160550 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 16549.199 \text{ (mg)}$$

$$M_{DXL} = 160550 - 16549.199 = 0.801 \text{ (mg)}$$

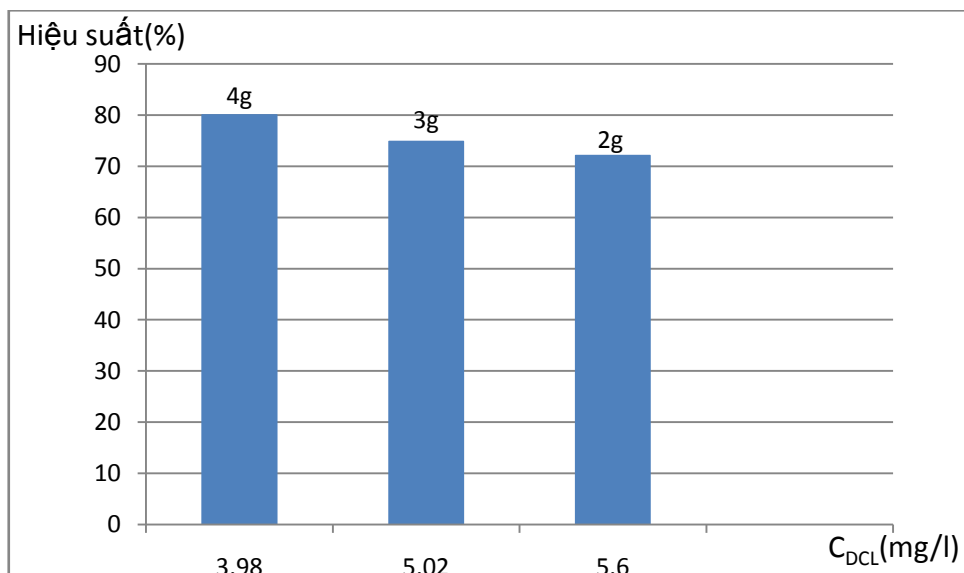
$$C_{DXL} = \frac{0.801}{50 \times 10^{-3}} = 16.02 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 16.02 = 3.98 \text{ (mg/l) (L4)}$$

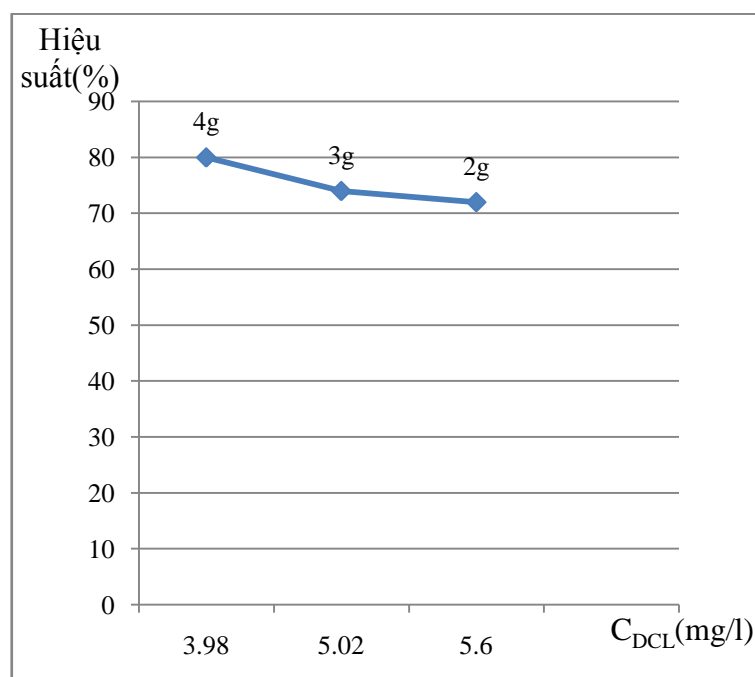
$$H = \frac{16.02}{20} \times 100 = 80.1 \%$$

STT	Ký hiệu	Lượng vỏ trấu (g)	C _{DCL} (mg/l)	Hiệu suất quá trình (%)
1	L2	2	5.6	72.1
2	L3	3	5.02	74.9
3	L4	4	3.98	80.1

Bảng 3.2: Hiệu quả hấp phụ dầu trong nước phụ thuộc vào lượng vỏ trấu



Hình 3.1 : Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào lượng chất hấp phụ



Hình 3.2 Biểu đồ hình đường thể hiện sự phụ thuộc của hiệu suất xử lý vào lượng chất hấp phụ

Từ bảng 3.2, hình 3.1, hình 3.2 cho ta thấy khả năng hấp phụ của vỏ trấu tăng theo khối lượng vỏ trấu sử dụng. Khả năng hấp phụ của vỏ trấu dần tuyến tính với sự tăng khối lượng vỏ trấu nhưng sự tăng này chỉ tới một lúc nào đó khi

đạt sự hấp phụ bão hòa. Phù hợp với quy luật đẳng nhiệt khi dầu có $C_{\text{dầu}}$ nhỏ; còn khi $C_{\text{dầu}}$ lớn có thể xảy ra sự bám dính và hình thành những lớp màng đa phân tử. Lúc này quá trình bám kết của dầu lên rơm không còn quy luật hấp phụ đơn thuần nữa mà nó chuyển sang một cơ chế khác như keo tụ, tái hợp các hạt huyền phù lại trên bề mặt chất hấp phụ đã no dầu.

3.3.3 Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của thời gian phụ đến hiệu quả tách loại dầu

Khối lượng vỏ trấu sử dụng là 4g, tốc độ khuấy là 320v/p.

➤ 2 giờ

$$M_t = 162522 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 162521.164 \text{ (mg)}$$

$$M_{\text{DXL}} = 162522 - 162521.164 = 0.836 \text{ (mg)}$$

$$C_{\text{DXL}} = \frac{0.836}{50 \times 10^{-3}} = 16.72 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{\text{DCL}} = L1 - C_{\text{DXL}} = 20 - 16.72 = 3.28 \text{ (mg/l) (L5)}$$

$$H = \frac{16.72}{20} \times 100 = 83.6 \%$$

➤ 3 giờ

$$M_t = 111318 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 111317.149 \text{ (mg)}$$

$$M_{\text{DXL}} = 111318 - 111317.149 = 0.851 \text{ (mg)}$$

$$C_{\text{DXL}} = \frac{0.851}{50 \times 10^{-3}} = 17.02 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{\text{DCL}} = L1 - C_{\text{DXL}} = 20 - 17.02 = 2.98 \text{ (mg/l) (L6)}$$

$$H = \frac{17.02}{20} \times 100 = 85.1 \%$$

➤ 4 giờ

$$M_t = 160927 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 160926.107 \text{ (mg)}$$

$$M_{\text{DXL}} = 160927 - 160926.107 = 0.893 \text{ (mg)}$$

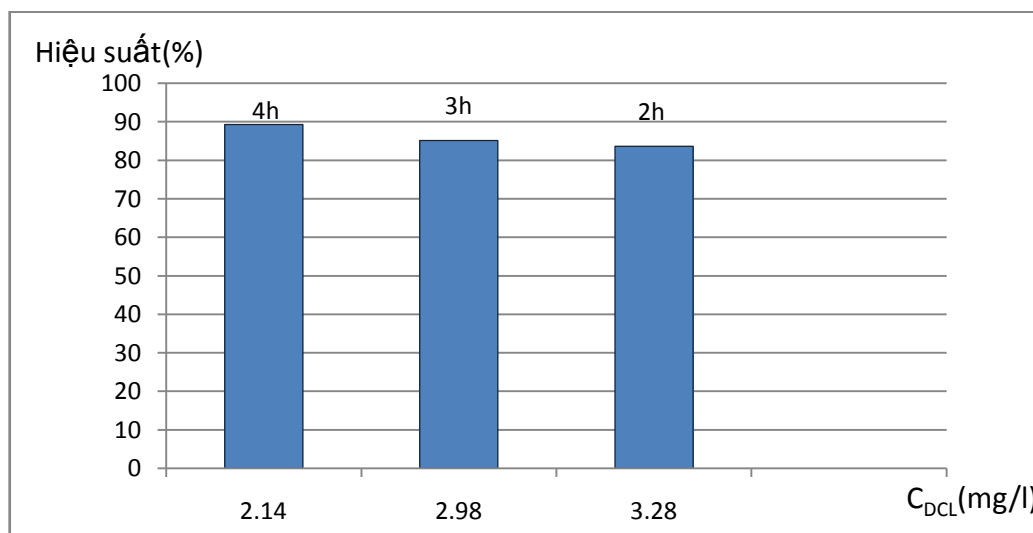
$$C_{DXL} = \frac{0.893}{50 \times 10^{-3}} = 17.86 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 17.86 = 2.14 \text{ (mg/l) (L7)}$$

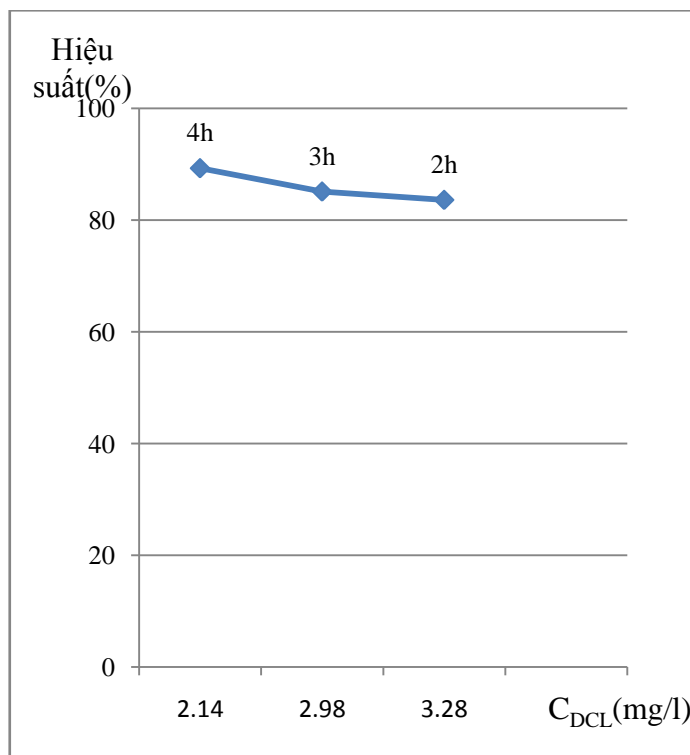
$$H = \frac{17.86}{20} \times 100 = 89.3 \%$$

STT	Ký hiệu	Thời gian (giờ)	C_{DCL} (mg/l)	Hiệu suất quá trình (%)
1	L5	2	3.28	83.6
2	L6	3	2.98	85.1
3	L7	4	2.14	89.3

Bảng 3.3: Hiệu quả hấp phụ dầu trong nước phụ thuộc vào thời gian hấp phụ



Hình 3.3: Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào thời gian hấp phụ



Hình 3.4: Biểu đồ hình đường thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào thời gian hấp phụ

Từ bảng 3.3, hình 3.3, hình 3.4 cho ta thấy hiệu quả hấp phụ của vỏ trấu, hay hiệu quả tách dầu trong nước phụ thuộc vào thời gian hấp phụ. Khả năng hấp phụ tăng dần theo thời gian hấp phụ.

3.3.4 Nghiên cứu khả năng hấp phụ của vỏ trấu: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu quả tách loại dầu

Thời gian hấp phụ là 1 giờ, lượng vỏ trấu sử dụng là 4g.

➤ Yên tĩnh

$$M_t = 147299 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 147298.49 \text{ (mg)}$$

$$M_{DXL} = 147299 - 147298.49 = 0.51 \text{ (mg)}$$

$$C_{DXL} = \frac{0.51}{50 \times 10^{-3}} = 10.29 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 10.29 = 9.71 \text{ (mg/l) (L11)}$$

$$H = \frac{10.29}{20} \times 100 = 51.45 \%$$

➤ 200 v/p

$$M_t = 150831 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 150830.33 \text{ (mg)}$$

$$M_{DXL} = 150831 - 150830.33 = 0.67 \text{ (mg)}$$

$$C_{DXL} = \frac{0.67}{50 \times 10^{-3}} = 13.4 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 13.4 = 6.6 \text{ (mg/l) (L10)}$$

$$H = \frac{13.4}{20} \times 100 = 67 \%$$

➤ 240 v/p

$$M_t = 120311 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 120310.25 \text{ (mg)}$$

$$M_{DXL} = 120311 - 120310.25 = 0.75 \text{ (mg)}$$

$$C_{DXL} = \frac{0.75}{50 \times 10^{-3}} = 15.11 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 15.11 = 4.89 \text{ (mg/l) (L9)}$$

$$H = \frac{15.11}{20} \times 100 = 75.55 \%$$

➤ 280 v/p

$$M_t = 160843 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 160842.211 \text{ (mg)}$$

$$M_{DXL} = 160843 - 160842.211 = 0.789 \text{ (mg)}$$

$$C_{DXL} = \frac{0.789}{50 \times 10^{-3}} = 15.78 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 15.78 = 4.22 \text{ (mg/l) (L8)}$$

$$H = \frac{15.78}{20} \times 100 = 78.9 \%$$

➤ 320 v/p

$$M_t = 160550 \text{ (mg)}$$

$$M_s = 16549.199 \text{ (mg)}$$

$$M_{DXL} = 160550 - 16549.199 = 0.801 \text{ (mg)}$$

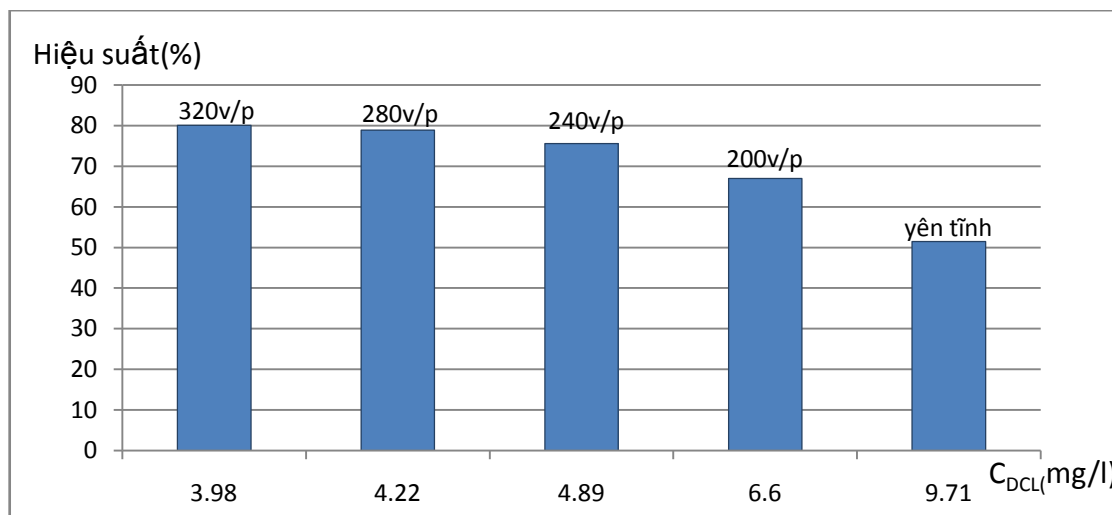
$$C_{DXL} = \frac{0.801}{50 \times 10^{-3}} = 16.02 \text{ (mg/l)}$$

$$C_{DCL} = L1 - C_{DXL} = 20 - 16.02 = 3.98 \text{ (mg/l) (L4)}$$

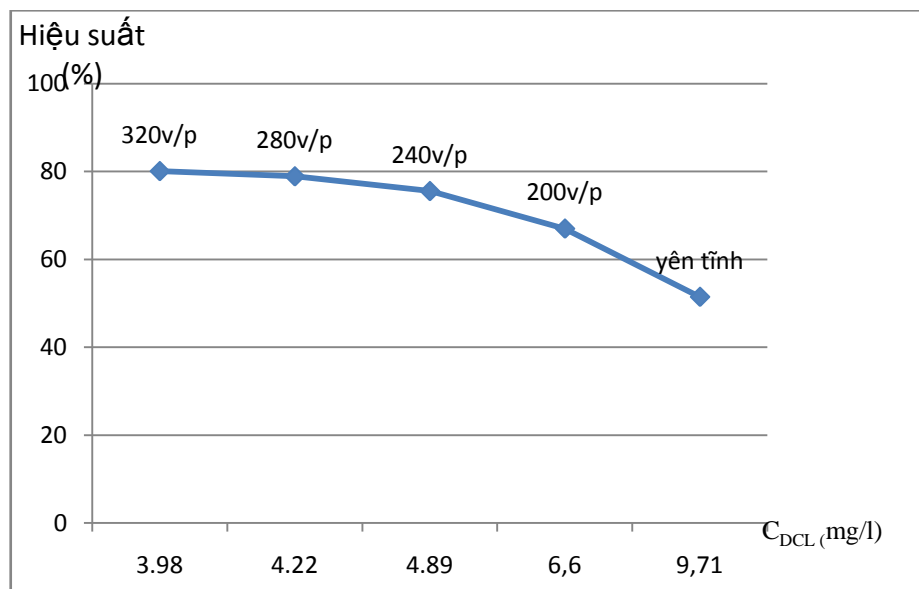
$$H = \frac{16.02}{20} \times 100 = 80.1 \%$$

STT	Ký hiệu	Tốc độ khuấy (v/p)	C_{DCL} (mg/l)	Hiệu suất quá trình (%)
1	L4	320	3.98	80.1
2	L8	280	4.22	78.9
3	L9	240	4.89	75.55
4	L10	200	6.6	67
5	L11	Yên tĩnh	9.71	51.45

Bảng 3.4: Hiệu quả hấp phụ dầu trong nước phụ thuộc vào tốc độ khuấy.



Hình 3.5 : Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào tốc độ khuấy.



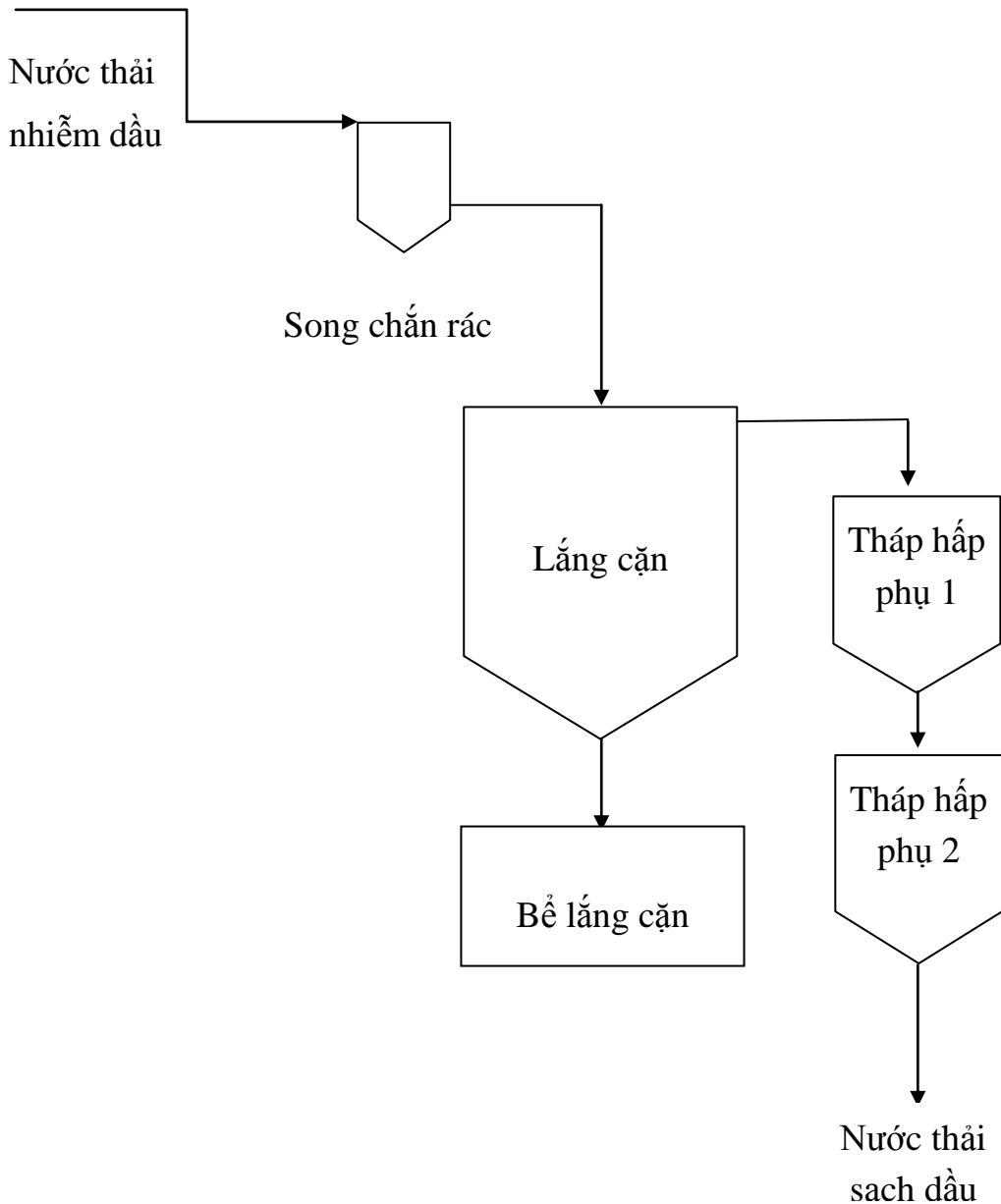
Hình 3.6: Biểu đồ hình cột thể hiện sự phụ thuộc của hiệu quả hấp phụ vào tốc độ khuấy.

Từ bảng 3.4, hình 3.5, hình 3.6 cho ta thấy khả năng hấp phụ của vỏ trấu tăng dần theo tốc độ khuấy. Khi để yên tĩnh hiệu quả hấp phụ là thấp nhất, đến tốc độ 320 v/p hiệu quả tốc độ khuấy tăng rõ rệt.

So sánh kết quả hàm lượng dầu còn lại trong nước theo phương pháp khối lượng được đã ghi trong các bảng 2,3,4 và bảng phụ lục 1 (kết quả thử nghiệm bằng phương pháp SMEWW 5520B 1999). Cho thấy sự chênh lệch không đáng kể giữa 2 phương pháp này. Do vậy có thể kết luận được rằng kết quả chính xác và tương đương nhau.

3.4 Đề xuất quy trình xử lý nước nhiễm dầu

Dựa vào các kết quả thực nghiệm thu được chúng tôi đưa ra mô hình xử lý nước nhiễm dầu như ở hình 3.7:



Hình 3.7: Mô hình hệ thống xử lý dầu trong nước.

Hai tháp hấp phụ được nhồi đầu vỏ trấu và có thể tích tùy theo lượng nước thải sẽ được hấp phụ.

Nước thải nhiễm dầu sẽ qua song chắn rác để giữ lại rác và các chất thải rắn, sau đó đi vào bể lắng cặn sau một thời gian các chất sẽ lắng cặn xuống một phần; phần nước thải phía trên sẽ lần lượt qua tháp hấp phụ thứ nhất. Sau khi vỏ

trầu trong tháp hấp phụ thứ nhất đã no dầu , nước thải từ bể lắng lại được chảy qua tháp hấp phụ thứ hai cứ như vậy hai tháp hấp phụ sẽ thay nhau chạy liên tục. Nước thải sạch dầu được thải ra ở phía ngoài tháp hấp phụ.

KẾT LUẬN

Sau một thời gian nghiên cứu đề tài :**“Khảo sát hiện trạng môi trường và đề xuất giải pháp tách loại dầu có trong nước thải Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng”** chúng tôi đưa ra một số kết luận sau:

1. Đánh giá được ảnh hưởng của nước thải Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên Tiền Phong – Hải Phòng đối với môi trường khu vực.
2. Đề tài đã nghiên cứu cơ sở lý thuyết quá trình tạo nhũ tương dầu/nước, nước/dầu, các tách nhân ảnh hưởng đến độ bền của nhũ và sự phá vỡ nhũ tương.
3. Đã tìm hiểu về các phương pháp xử lý dầu trong nước thải.
4. Đề tài nghiên cứu cho thấy rằng vỏ trấu có khả năng hấp phụ dầu trong nước. Các kết quả cho thấy khả năng hấp phụ dầu của vỏ trấu là cao, hiệu quả xử lý >80%. Đạt tiêu chuẩn nước thải quy định trong QCVN 40:2011/BTNMT – cột B.
5. Đề xuất công nghệ xử lý nước nhiễm dầu bằng vỏ trấu : công nghệ xử lý nước thải nhiễm dầu có thể được áp dụng rộng rãi ở các ngành công nghiệp có nước thải chưa một lượng dầu tương đối thấp như công nghiệp sản xuất nhựa, máy móc.

PHỤ LỤC

Phụ lục 1: Phiếu kết quả thử nghiệm

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] : *Báo cáo triển vọng ngành nhựa năm 2011*, Bộ Công Thương.
- [2] : *Báo cáo thường niên của Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên – Tiền Phong*.
- [3] : *Báo cáo quan trắc và phân tích môi trường Công ty Cổ Phần Nhựa Thiếu Niên – Tiền Phong*, Trung tâm quan trắc môi trường Hải Phòng – Hacem.
- [4] : *Công Nghệ Chế Biến dầu mỡ và các sản phẩm hữu cơ*, Tổng Công ty Xăng Dầu, Hà Nội, 1997 (Lưu hành nội bộ).
- [5] : *Các phương pháp và thiết bị quan trắc môi trường nước*, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam, 2006.
- [6] : GS. CKAJAS, *Dầu mỡ bôi trơn*, NXB Khoa học và Kỹ Thuật, 1991.
- [7] : *Phân chia hệ nhũ tương*, Khoa học Công nghệ hữu cơ hóa dầu, ĐH Bách Khoa Hà Nội, 2002.
- [8] : *TCVN 5992 : 1945 : Hướng dẫn lấy mẫu*.
- [9] : Trần Vũ Nhân – Ngô Thị Nga, *Giáo trình công nghệ xử lý nước thải*, NXB Khoa học tự nhiên Hà Nội, 2002.
- [10]: Th.S Hoàng Tiến Dũng , *Giáo trình thiết kế khuôn mẫu máy ép phun máy ép đùn*, ĐH Công Nghệ Hà Nội, 2008.