

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SỬ DỤNG NƯỚC THẢI AXIT MỎ THAN LÀM CHẤT KEO TỰ XỬ LÝ NƯỚC Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

TRẦN THỊ THIÊN HƯƠNG - Viện KHCN Mỏ-TKV
 ĐỖ QUANG TRUNG - Trường Đại học Quốc Gia, Hà Nội
 CÔNG TIẾN DŨNG - Trường Đại học Mỏ-Địa chất
 Email: huongtran49@gmail.com

T trong những năm gần đây quá trình khai thác than khoáng sản và công tác quan trắc cũng như quản lý, giám sát môi trường theo quy định tại TKV được thực hiện rất nghiêm túc. Việc triển khai nghiên cứu ứng dụng các giải pháp công nghệ mới thích hợp hiệu quả, góp phần mạnh công tác khắc phục bảo vệ môi trường vững là rất cần thiết. Báo cáo trình bày phương pháp áp dụng công nghệ điều chế dung dịch keo tụ Poly-Nhôm-Sắt-sunphat từ nước thải axit sau khai thác mỏ than Na Dương. Qua các kết quả cho thấy ứng dụng keo tụ này xử lý nước thải ô nhiễm các chất hữu cơ, phốt pho, chất rắn lơ lửng, độ đục,... trong công nghệ xử lý nước thải là giải pháp tiện ích và hiệu quả.

1. Tình hình khai thác than và môi trường mỏ

Tại Việt Nam, quá trình khai thác than đã diễn ra nhiều năm. Bên cạnh việc mang lại lợi ích kinh tế to lớn, quá trình khai thác than cũng để lại những ảnh hưởng, ô nhiễm và tác động mạnh đến môi trường tại các vùng khai thác. Một trong những tác nhân ô nhiễm chính là nước thải axit mỏ (Acid Mine Drainage - AMD). Việc xử lý và nghiên cứu tái sử dụng nước thải axit mỏ này nhằm góp phần bảo vệ môi trường là rất cần thiết.

Nước thải từ moong khai thác của mỏ than Na Dương là loại nước thải có tính axit cao, độ pH đo được trung bình khoảng 2,1 đến 2,9. Hàm lượng sắt (Fe) vượt quy chuẩn Việt Nam QCVN 40:2011/ BTNMT(B) hàng trăm lần. Hàm lượng Mangan (Mn) hàng chục lần. Bên cạnh đó, hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) cũng tương đối cao và nước thường có màu nâu đỏ do chứa nhiều sắt (Fe) và lưu huỳnh (S).

Việc xả thải vào môi trường làm ảnh hưởng không những chất lượng nước mà còn cả độ màu

của nước sông suối trong khu vực. Công nghệ xử lý nước thải chủ yếu bằng phương pháp cơ học kết hợp với một số xử lý hóa chất. Tùy vào mục đích khác nhau mà phần nước sau khi xử lý có thể được dùng cho nông nghiệp, cấp nhiệt, làm mát, dập bụi,... Việc tái sử dụng nguồn nước axit mỏ vào mục đích xử lý môi trường chưa được quan tâm nghiên cứu nhiều.

Để làm giảm độ đục, chất rắn lơ lửng, lượng chất hữu cơ và các chất dinh dưỡng trong nước và nước thải người ta thường sử dụng các phèn nhôm, sắt đóng vai trò là những chất keo tụ kết hợp với một số loại hóa chất khác. Việc sử dụng nước thải mỏ than làm chất keo tụ cho nước đã được nghiên cứu với nước thải tại mỏ Catarina (Brazil) từ nguồn nước thải axit mỏ với đặc trưng pH thấp, hàm lượng các kim loại Al, Mn, Zn cao. Các thí nghiệm khảo sát đánh giá khả năng xử lý nước của keo tụ này cho thấy keo tụ có hiệu quả xử lý cao tương đương với các loại keo tụ thông thường đã được sử dụng trong các nhà máy xử lý nước. Với mục tiêu nghiên cứu tận dụng nguồn nước thải axit mỏ và góp phần làm giảm thiểu ô nhiễm môi trường, trong bài này chúng tôi nghiên cứu sử dụng nước thải axit mỏ than Na Dương điều chế dung dịch chất keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat và khả năng ứng dụng dung dịch chất này cho xử lý nước thải sinh hoạt với hàm lượng cao chất hữu cơ, phốt pho, chất rắn lơ lửng và độ đục lớn.

2. Phương pháp điều chế chất keo tụ từ nguồn nước thải axit mỏ

Nước thải axit mỏ sau khi được kiểm tra pH và được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 4M ở pH khoảng 2,5-3,0 trong 24 giờ để chuyển toàn bộ Fe^{2+} thành Fe^{3+} . Sau đó tiếp tục điều chỉnh pH của dung dịch được tăng lên bằng thêm dần dung dịch

kèm với lượng tương đương NaOH nồng độ 4mol/l duy trì ở các mức pH=4,0; 5,0; 6,0. (Dùng máy đo pH tự động kiểm soát). Tiếp theo phân tách các hydroxit từ nước thải bởi ly tâm bằng vắt ly tâm khoảng 3000 vòng/phút. Cuối cùng hòa tan kết tủa thu được trong axit để tạo thành dung dịch Poly-nhôm-sắt-sunphat. Kết quả trong Bảng 1 cho thấy thành phần keo tụ quan tâm PAFS thu được tại giá trị pH=5,0 là cao nhất đồng thời với hàm lượng một số kim loại ảnh hưởng như Cu, Zn, Cd, Mn,... là thấp nhất.

3. Đánh giá khả năng xử lý nước thải của chất keo tụ điều chế được từ nước thải axit mỏ

Nguồn nước thải cho xử lý thực nghiệm là nước thải sinh hoạt được lấy từ cống xả nhà hàng vào lúc hoạt động cao điểm. Nước thải có thành phần hàm lượng chất hữu cơ, chất rắn lơ lửng, photpho cao, phù hợp với mục đích xử lý. Các thử nghiệm Jartest được tiến hành theo hướng dẫn của ASTM D 2035-80. Các chỉ tiêu về chất lượng nước sau

khi xử lý bằng keo tụ được theo dõi trong các thí nghiệm bao gồm pH, độ đục, TSS, BOD, COD, PO₄³⁻ và tổng photpho (TP) được phân tích bằng những phương pháp và thiết bị hướng dẫn bởi bộ tiêu chuẩn Standard methods 2012.

3.1. Khả năng xử lý chất rắn lơ lửng TSS, độ đục

Thử nghiệm được tiến hành với nước thải sinh hoạt có sử dụng keo tụ PAFS với liều lượng 0,4 mM (Fe, Al); 0,5 mM (Fe, Al); 0,6 mM (Fe, Al) kết quả trung bình được đưa ra ở Bảng 2.

Nguồn nước khi bắt đầu thí nghiệm có độ đục trung bình 122,0 mg/l. Sau khi xử lý bằng PAFS, hàm lượng chất rắn lơ lửng, độ đục giảm rất nhanh ở các nghiệm thức có xử lý hóa chất phù hợp với lý thuyết keo tụ. Các kết quả khác biệt có ý nghĩa với mẫu thí nghiệm đối chứng khi không sử dụng chất keo tụ. Kết quả này cho thấy khả năng loại bỏ hàm lượng chất rắn lơ lửng và độ đục khi sử dụng keo tụ PAFS đạt được ở liều lượng 0,6 mM (Fe, Al) là cao nhất với hiệu suất 70-72 %.

Bảng 1. Thành phần nước thải mỏ than Na Dương và thành phần dung dịch keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat điều chế được

Thông số phân tích	Thành phần nước thải mỏ		Thành phần PAFS (Poly-nhôm-sắt-sunphat)		
	pH		4,0	5,0	6,0
Fe (mg/l)	502,80		52000	76000	76030
Al (mg/l)	15,60		2150	4570	3940
Mn (mg/l)	13,07		41,30	46,00	48,50
Ca (mg/l)	294,00		219,0	228,0	230,0
Mg (mg/l)	116,00		69,0	72,50	73,00
Cu (mg/l)	0,15		0,43	0,50	1,22
Zn (mg/l)	0,37		0,58	0,69	0,84
Cd (mg/l)	0,011		<0,003	<0,004	<0,01
As (mg/l)	0,012		<0,003	<0,003	<0,003
Pb (mg/l)	0,032		<0,003	<0,005	<0,005
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	5569		74200	73000	72500

Bảng 2. Giá trị pH, TSS và độ đục nước thải nhà hàng Quảng Đông khi xử lý bằng dung dịch keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat điều chế được

Liều lượng mM (Fe, Al/l)	pH		TSS (mg/l)			Độ đục(NTU)		
	Đầu vào	Đầu ra	Đầu vào	Đầu ra	Hiệu suất (%)	Đầu vào	Đầu ra	Hiệu suất (%)
0,0	7,20	7,20	153	107,1	30,0	122	86,6	29,0
0,4	7,10	7,05	146	53,0	63,70	120	42,0	65,0
0,5	7,15	6,95	153	50,0	67,30	122	39,7	67,5
0,6	7,20	6,50	160	48,0	70,0	124	34,7	72,0

3.2. Khả năng xử lý chất hữu cơ

Ngoài khả năng xử lý các chất rắn lơ lửng cũng như loại bỏ đục làm trong nước của Keo tụ Poly-sắt-nhôm-sunphat, chúng tôi đã tiến hành thí nghiệm khả năng xử lý các chất hữu cơ hòa tan và

lơ lửng trong nước thải sinh hoạt bằng keo tụ PAFS. Các kết quả được thể hiện trong Bảng 3. Kết quả từ Bảng 3 cho thấy hiệu quả xử lý của keo tụ Poly-sắt-nhôm-sunphat thu được là khá cao. Các chỉ số BOD, COD giảm đến 64 % và 76 %.

Hàm lượng chất hữu cơ trong nước thải đầu vào cao biến động với tỷ lệ BOD/COD trung bình khoảng 0,48. Do hiệu suất loại bỏ COD cao hơn

BOD₅ trong thí nghiệm xử lý với keo tụ sẽ cho tỷ lệ BOD/COD sau lắng tăng lên 0,57 giúp nâng cao hiệu quả xử lý sinh học.

Bảng 3. Kết quả BOD₅, COD trong nước thải nhà hàng Quảng Đông khi xử lý bằng dung dịch keo tụ PAFS

Liều lượng mM (Fe, Al/l)	BOD (mg O ₂ /l)			COD (mg O ₂ /l)		
	Đầu vào	Đầu ra	Hiệu suất (%)	Đầu vào	Đầu ra	Hiệu suất (%)
0,0 mM	136,5	124,5	8,8	285,0	268,0	6,0
0,4 mM	132,0	52,0	60,6	281,0	89,90	68,0
0,5 mM	136,5	49,0	64,1	285,0	68,40	76,0
0,6 mM	141,0	51,5	63,5	289,0	73,70	74,5

3.4. Khả năng xử lý lân hòa tan (P-PO₄³⁻) và tổng P

Keo tụ Poly-sắt-nhôm-sunphat có khả năng xử lý thông số phốtpho hòa tan (lân hòa tan) và phốtpho tổng số rất tốt trong nước thải. Khả năng này được thực hiện chủ yếu do các cation hóa trị của sắt và nhôm (Al³⁺, Fe³⁺, Fe²⁺) trong PAFS phản ứng với phốtphat hòa tan tạo nên các muối phốtphat kim loại kết tủa làm giảm hàm lượng phốtphat hòa tan, trong nước.

Qua theo dõi các số liệu phân tích cho thấy hàm lượng lân hòa tan (P-PO₄³⁻) giảm đáng kể ở liều lượng keo tụ 0,5 mM (Fe,Al) từ hàm lượng ban đầu là 4,82mg/l giảm xuống còn 1,687 mg/l hiệu suất xử lý đạt 65 % và tăng thêm ở liều lượng 0,6mM (Fe,Al) với hiệu suất 65,3 %. Hàm lượng này được

sо sánh với hàm lượng PO₄³⁻ ở mẫu tráng đối chứng là mẫu không sử dụng keo tụ cho thấy hầu như không giảm. Như vậy, keo tụ này có hiệu quả tốt, làm giảm lượng phốtphat hòa tan trong nước. Keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat cũng có hiệu quả rất tốt để làm giảm hàm lượng phốtpho tổng số. Hàm lượng Tổng Phốtpho trung bình đầu thí nghiệm dao động khoảng 8,25 mg/l, giảm xuống còn từ 2,2-3,8 mg/l ở tất cả các thí nghiệm xử lý nước thải có sử dụng PAFS. Còn tại các mẫu đối chứng nồng độ này hầu như không giảm. Tỷ lệ giảm hàm lượng phốtpho tổng vào khoảng từ 53 % đến 73 %, nồng độ xử lý càng cao thì tỷ lệ giảm lân tổng số càng lớn, hiệu suất xử lý cao nhất đạt được ở nồng độ 0,6mM (Fe, Al) là 73 %.

Bảng 4. Hàm lượng phốtpho hòa tan và phốtpho tổng số khi xử lý bằng dung dịch keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat

Liều lượng mM (Fe, Al/l)	(P-PO ₄ ³⁻)			(Tổng P)		
	Đầu vào	Đầu ra	Hiệu suất (%)	Đầu vào	Đầu ra	Hiệu suất (%)
0,0 mM (Fe, Al)	4,82	4,72	2,07	8,25	8,043	2,5
0,4 mM (Fe, Al)	4,71	2,355	50,0	8,10	3,807	53,0
0,5 mM (Fe, Al)	4,82	1,687	65,0	8,25	2,55	69,0
0,6 mM (Fe, Al)	4,93	1,71	65,3	8,40	2,27	73,0

3.5. So sánh khả năng xử lý nước thải khi sử dụng keo tụ PAFS điều chế được với phèn nhôm và phèn sắt

Thông thường khi keo tụ chúng ta hay dùng muối clorua hoặc sunphat của Al(III) hoặc Fe(III) do tác dụng keo tụ tốt từ các nhân phốtpho hòa tan, phốtpho tổng số và chất hữu cơ trong nước thải. Trong đó hiệu suất loại bỏ chất rắn lơ lửng, độ đục chất hữu cơ hòa tan của Poly-nhôm-sắt-sunphat tái thu hồi từ nguồn nước thải mỏ đạt hiệu quả cao hơn phèn sắt Fe(SO₄).7H₂O ở tất cả các thí nghiệm khảo sát. Cụ thể tỷ lệ giảm độ đục khi xử lý phèn sắt thay đổi không đáng kể ở các nồng độ, mức độ giảm cao nhất chỉ đạt 37 %, thấp hơn nhiều so với khi xử lý với phèn Nhôm là 75 % ở liều lượng 0,5 mM và poly-nhôm-sắt-sunphat 72 % ở liều

lượng 0,6 mM. Tỷ lệ giảm phốtphat hòa tan trong nước thải thí nghiệm giữa phèn Nhôm Al₂(SO₄)₃.18H₂O và keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat điều chế được là tương đương ở tất cả các nồng độ khảo sát và đạt được hiệu suất loại bỏ cao nhất xấp xỉ 65,5 %.

Hiệu suất loại bỏ tổng phốtpho khi sử dụng Poly-nhôm-sắt-sunphat cao hơn khi sử dụng phèn Nhôm Al₂(SO₄)₃.18H₂O ở hầu hết các nồng độ khảo sát. Hiệu suất cao nhất của PAFS ở nồng độ 0,6mM (Fe,Al) đạt được là 73 %. Khảo sát tương tự liên quan đến keo tụ hoá học điều chế từ nước thải axit mỏ và khả năng ứng dụng trong xử lý nước đã được tiến hành trong nghiên cứu của J.C.S.S Menezes cũng cho thấy keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat đạt được hiệu quả xử lý cao,

cho hiệu suất loại bỏ một số chỉ tiêu như chất rắn lơ lửng, độ đục, Fe, Pb,... trong nước nguồn.

4. Kết luận

Áp dụng phương pháp xử lý, tái sử dụng nước thải axit mỏ làm nguồn điều chế dung dịch chất keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat (PAFS) để xử lý nước thải sinh hoạt cho thấy phương pháp rất tiện ích và hiệu quả trong việc xử lý, tận thu tài nguyên và ứng dụng công nghệ mới trong xử lý ô nhiễm bảo vệ môi trường phát triển bền vững. □

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ASTM - American Society for testing and materials (1995) "Standard practice for coagulation-flocculation jar test of water", Annual book of ASTM D 19.03, 11(02).
- 2.. Auvray F, Van Hullebusch ED, Deluchat V, (2006) "Laboratory investigation of the phosphorus removal (SRP and TP) from eutrophic lake water treated with aluminium" Water Research, 40 (14), pp, 2713-2719.
3. Bratby J, (2006), Coagulation and Flocculation in water and wastewater treatment, IWA publisher, London.
4. Metcalf & Eddy Inc., Revised by Tchobanoglou, G. & Burton, F.L, (1991), Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse, McGraw-Hill series in water resources and environmental engineering, New York, New York.
5. D.B.Johnson, K.B.Hallberg (2005), "Acid mine drainage remediation options: a review", Sci. Total Environ, 38, pp.3-14.
6. Eaton, A.D (2012), Standard methods for the Examination of Water and Waste Water, 22nd, published by American Public Health Association, Washington.
7. Liu Haibin, Liu Zhenhing (2010), "Recycling utilization patterns of coal mining waste in China resources, conservation & recycling 54, pp.1331-1340.
8. J.C.S.S Menezes etal (2010), "Production of a poly-alumino-iron sulphate coagulant by chemical precipitation of a coal mining acid drainage", Minerals Engineering 23, pp. 249-251.

Ngày nhận bài: 15/05/2018

Ngày gửi phản biện: 16/08/2018

Ngày nhận phản biện: 25/10/2018

Ngày chấp nhận đăng bài: 10/11/2018

• **Từ khóa:** phương pháp xử lý, tái sử dụng; nước thải axit mỏ; dung dịch chất keo tụ Poly-nhôm-sắt-sunphat (PAFS); xử lý nước thải; tận thu tài nguyên; xử lý ô nhiễm; bảo vệ môi trường

SUMMARY

In recent years the exploitation of resources at Vinacomin sites in accordance with the environment monitoring works as well as the management and inspection of environment parameters have been doing well according to regulations. To carry out new & effective solutions for meeting the targets of speed-up the environment remediation task and sustainable development is in actual need. The paper briefly represents the method of processing Poly-Alumino-iron-sulphate coagulant from Na Dương coal mining acid drainage. The results indicate that it can be used to treat the house hold wastewater with high concentration of organic compounds, phosphates and total phosphorus, residual suspended solid, turbidity,... Thus the application of new method has adequate utilities and is effective.



1. Tài sản đầu tiên là sức khỏe. *Emerson*.
2. Ngôn ngữ là y phục của tư duy. *Samuel Johnson*.
3. Sẽ không có sự nghiệp lớn nếu không có thử thách lớn. *Voltaire*.
4. Sự thật không bao giờ mắc nợ lời dối trá. *Edward Young*.
5. Khi nào bạn thật sự buông xuồng thì lúc ấy bạn sẽ hết phiền não. *Đức Phật*.
6. Tạo người trước khi tạo vật. *Matsushita Konosuke*.
7. Một quốc gia quên đi quá khứ thì sẽ không có tương lai. *Winston Churchill*.
8. Nếu anh không thể giải thích đơn giản thì anh hiểu chưa rõ vấn đề. *Albert Einstein*.
9. Cuộc đời cũng giống như một bàn cờ. Kẻ nào biết tiên liệu sẽ là người chiến thắng. *Ngạn ngữ Trung Quốc*.
10. Những hành vi ngu xuẩn đều xuất phát từ những người chúng ta không thể giống. *Samuel Johnson*.
11. Niềm hoan lạc lớn nhất cuộc đời là làm những gì người ta bảo bạn không thể làm được. *Walter Gagehot*.

VTH sưu tầm