

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG XỬ LÝ Mn VÀ Fe TRONG NƯỚC THẢI CỦA QUÁ TRÌNH KHAI THÁC THAN HÀM LÒ BẰNG SỮA VÔI HOẠT TÍNH

NGÔ TRÀ MY⁽¹⁾, VŨ THỊ PHƯỚC⁽²⁾, HOÀNG VĂN ĐỨC⁽²⁾

(1) Trường Đại học Thủy lợi, 175 Tây Sơn, Đống Đa, Hà Nội

Email: mynt67@wru.vn

(2) Viện Công nghệ xạ hiếm, 48 Láng Hạ, Đống Đa, Hà Nội

Email: yuphuoc.th@gmail.com, hoangvandung11@gmail.com

Tóm tắt: Báo cáo này trình bày các kết quả nghiên cứu khả năng xử lý Mn và Fe trong nước thải của quá trình khai thác than hầm lò bằng phương pháp kết tủa với sữa vôi hoạt tính kết hợp với sục khí oxy hóa. Ảnh hưởng của các thông số kỹ thuật như pH phản ứng, thời gian và tốc độ sục khí... cũng được đánh giá. Quá trình thực hiện cũng được so sánh với phương pháp xử lý Mn và Fe bằng vôi bột hoặc NaOH đang được sử dụng hiện nay. Kết quả thu được cho thấy tiềm năng sử dụng sữa vôi hoạt tính trong việc xử lý Mn và Fe trong nước thải của quá trình khai thác than hầm lò.

Từ khóa: Sữa vôi hoạt tính, Mn, Fe,

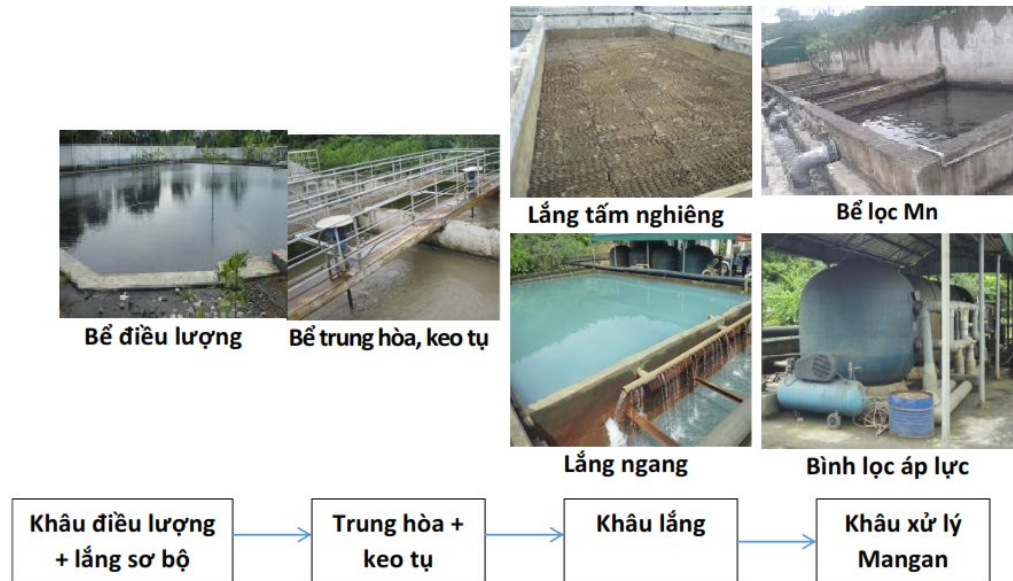
I. MỞ ĐẦU

Nước thải trong hoạt động khai thác than hầm lò chứa một hàm lượng lớn các ion kim loại nặng, mà một trong số đó là sự có mặt của ion mangan với nồng độ cao. Khi vượt quá giới hạn, các ion kim loại nặng như (Fe, Mn, Cu, Zn...vv) sẽ gây độc cho môi trường và con người. Do vậy nước thải của các hoạt động khai thác cần phải xử lý để đạt nồng độ quy định trước khi xả thải ra môi trường.

Để loại bỏ mangan và các kim loại nặng khác trong nước thải, một số công nghệ xử lý đã được áp dụng như: kết tủa hóa học, siêu lọc, hấp phụ, trao đổi ion, thẩm thấu ngược và điện phân [1]. Kết tủa hóa học là phương pháp thường được sử dụng rộng rãi trong các quá trình công nghiệp, do giá thành xử lý rẻ và quá trình vận hành không quá phức tạp [2]. Kỹ thuật kết tủa hydroxit là kỹ thuật kết tủa hóa học được sử dụng rộng rãi nhất do tính đơn giản, chi phí thấp và dễ kiểm soát pH. Mặc dù hầu hết các kim loại được kết tủa dưới dạng hydroxit, nhưng các phương pháp khác như sunfua và kết tủa cacbonat cũng vẫn được sử dụng [3]. Vôi và đá vôi là những chất được sử dụng phổ biến nhất để xử lý nước thải có chứa các kim loại nặng và có tính axit do có sẵn ở hầu hết các quốc gia và giá thành thấp [4-6]. Chi phí chính khi xử lý bằng phương pháp kết tủa hydroxit là chi phí tiêu tốn hóa chất và chi phí của việc xử lý bùn kết tủa tạo ra [3].

Tại Việt Nam, do các hoạt động khai thác mỏ, hiện nay, hàng năm các hoạt động khai thác than của Tổng công ty Vinacomin thải ra khoảng hơn 100 triệu m³ nước thải có chứa sắt và mangan. Hàm lượng sắt và mangan có thể dao động theo mùa, hàm lượng sắt có thể lên đến 500 ppm và hàm lượng mangan từ 5 đến 20 ppm.

Dây chuyền công nghệ chung cho các trạm xử lý nước thải mô tả như hình 1 [7].



Hình 1: Dây chuyền công nghệ chung cho các trạm xử lý nước thải mô.

Nguyên lý chung của quá trình xử lý là sử dụng các chất hóa học có tính kiềm (vôi, xút,...) để trung hòa axit, nâng cao độ pH, đồng thời tạo môi trường oxy hoá các kim loại nặng Fe, Mn. Dùng các chất trợ lắng (PAC, PAM) để tăng khả năng kết tủa các chất rắn lơ lửng có sẵn trong nước thải hoặc được sinh ra trong quá trình trung hòa để loại bỏ các chất này khỏi nước thải. Dùng các biện pháp cơ học để làm khô bùn cặn (hỗn hợp chất rắn có trong nước thải và nước) tạo thành trong quá trình xử lý nước thải nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho việc vận chuyển, đổ thải.

Trong nước, có nhiều công trình nghiên cứu về xử lý nước thải có chứa Fe, Mn, đặc biệt là Mn [8-10]. Tuy nhiên, tất cả các quy trình các tác giả đề xuất với khâu trung hòa đều là vừa sục khí vừa trung hòa, hóa chất sử dụng là vôi bột hoặc NaOH nên đây là một điểm yếu của quy trình dẫn đến một số tồn tại như: tiêu tốn hóa chất lớn, lượng bùn thải tạo ra nhiều và tính khả lọc kém, quy trình phức tạp và chi phí xử lý cao do hệ thống cát lọc mangan hiệu quả thấp. Do đó việc nghiên cứu một quy trình để xử lý hiệu quả nước thải khai mỏ như: nâng cao hiệu quả sử dụng vôi, loại bỏ mangan trong nước thải mà không cần dùng đến hệ thống cát lọc mangan là cần thiết.

II. NỘI DUNG

II.1. Đối tượng và phương pháp

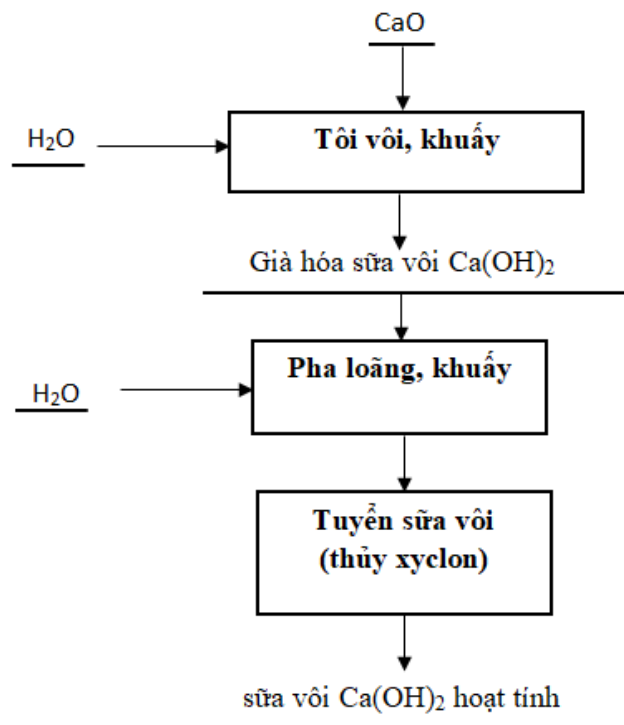
II.1.1. Đối tượng

Dung dịch chứa Fe và Mn có nồng độ và pH tương ứng với nước thải thực tế tại các khu xử lý nước thải hầm mỏ. Các muối FeSO_4 và MnSO_4 được sử dụng để điều chỉnh nồng độ Fe và Mn trong dung dịch, pH dung dịch được điều chỉnh bằng H_2SO_4 .

II.1.2. Phương pháp

Dung dịch nước thải chứa Fe và Mn được xử lý theo phương pháp trung hòa kết hợp sục khí oxi hóa, tác nhân trung hòa là sữa vôi hoạt tính.

Quá trình điều chế sữa vôi hoạt tính như hình 2.



Hình 2: Sơ đồ điều chế sữa vôi hoạt tính.

Ưu điểm của sữa vôi hoạt tính trong xử lý nước thải: do có kích thước hạt nhỏ, độ phân tán cao nên sữa vôi hoạt tính có thể phân tán đều và nhanh trong dung dịch điều này làm cho khả năng tăng pH của dung dịch lên cao nhanh. Hơn nữa, do kích thước hạt cỡ μm vì vậy khả năng phân ly của sữa vôi cao nên không bị các hạt sắt hydroxit kết tủa bao lại do đó sữa vôi được sử dụng hiệu quả. Sữa vôi hoạt tính là sữa vôi có kích thước hạt nhỏ, độ phân tán cao và khả năng làm tăng độ pH của dung dịch nước nhanh, các thông số kỹ thuật của sữa vôi hoạt tính như sau [11]:

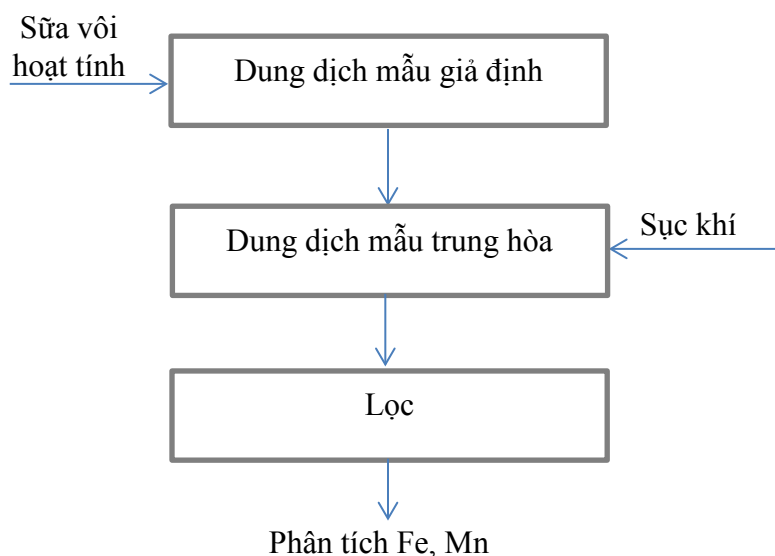
- ✓ Kích thước hạt: $\leq 10 \mu\text{m}$;
- ✓ Thời gian sa lắng (độ phân tán): ≥ 10 phút;
- ✓ Độ sạch, Ca(OH)_2 : $\geq 95\%$;

✓ Độ phân bố kích thước hạt: dải hẹp (0-60 μm).

Dung dịch trước và sau xử lý được phân tích nồng độ Fe và Mn (ICP-OES) để đánh giá hiệu quả xử lý bằng sữa vôi hoạt tính.

Quá trình xử lý Fe và Mn bằng sữa vôi hoạt tính như sau:

Sơ đồ quy trình xử lý Fe và Mn bằng sữa vôi hoạt tính như hình 3:



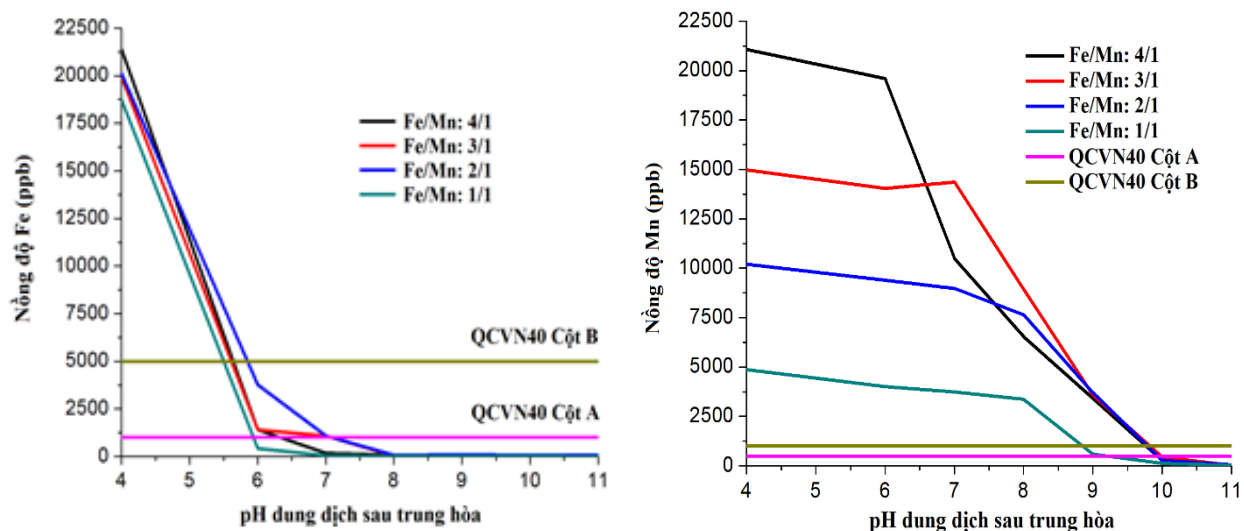
Hình 3: Sơ đồ xử lý Fe, Mn bằng sữa vôi hoạt tính.

Mô tả quy trình:

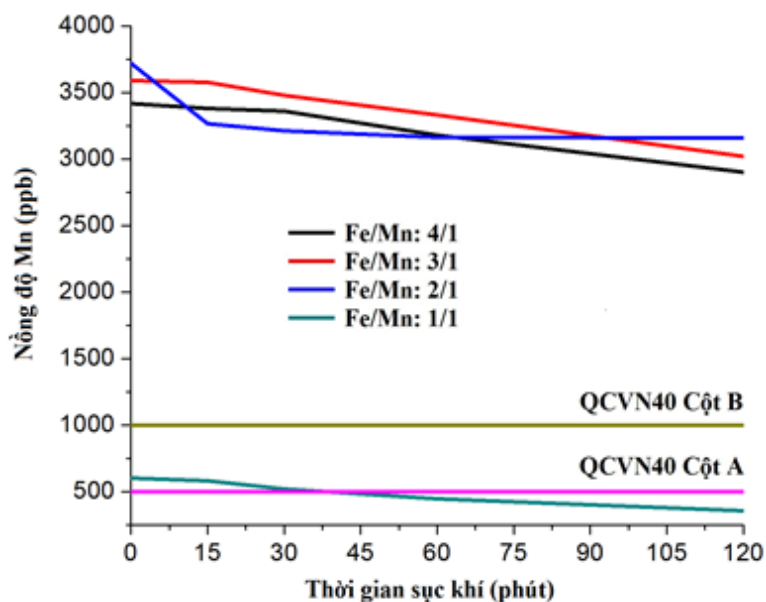
- ✓ Dung dịch mẫu giả định chứa Fe và Mn ở các điều kiện nồng độ khác nhau với tỷ lệ như sau: Fe/Mn lần lượt là 20/5; 20/10; 20/15; 20/20 (ppm/ppm)
- ✓ Trung hòa dung dịch bằng sữa vôi hoạt tính ở các pH: 6,7,8,9,10 và 11
- ✓ Sau khi dung dịch đạt pH trung hòa, tiến hành sục khí ở các thời gian khác nhau từ 15, 30, 60 đến 120 phút với cùng lưu lượng khí là 3 L/phút.
- ✓ Sau quá trình sục khí, dung dịch được lọc và phân tích hàm lượng Fe và Mn còn lại để xác định hiệu quả xử lý.

II.2. Kết quả

Các kết quả đánh giá ảnh hưởng của pH, khả năng oxi hóa bằng không khí được thể hiện trong các hình dưới đây.



Hình 4: Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý Fe và Mn.



Hình 5: Ảnh hưởng của thời gian sục khí đến hiệu quả xử lý Mn ở pH = 8,5.

Bảng 1: So sánh một số kết quả xử lý Fe và Mn ở pH = 9 bằng các tác nhân khác nhau

Tiêu chí	Sữa vôi	Vôi bột	NaOH
Tốc độ đạt pH	Nhanh	Chậm	Nhanh
Khả năng xử lý Fe và Mn	Tốt	Trung bình	Tốt
Lượng bùn sinh ra	Ít	Nhiều	Ít
Khả năng lọc	Tốt	Khó	Khó
Lượng dùng	Ít	Nhiều	Ít

II.3. Bàn luận

Kết quả thu được cho thấy, pH có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình xử lý Mn và Fe trong dung dịch.

Đối với Fe, pH dung dịch chỉ khoảng 6 đã đủ để xử lý Fe đạt QCVN40 Cột B, để đạt được Cột A của QCVN40 thì pH dung dịch phải lớn hơn 7. Tuy nhiên với Mn, để đạt được QCVN40 thì pH dung dịch phải lớn hơn 9 (đối với cột B) và lớn hơn 10 (đối với cột A).

Tỷ lệ Fe/Mn ảnh hưởng đến khả năng xử lý chúng bằng sữa vôi. Khi tỷ lệ Fe/Mn lớn, hiệu quả xử lý Fe và Mn cao hơn trong cùng điều kiện. Đặc biệt là đối với Mn, khi hàm lượng sắt càng lớn thì khả năng xử lý Mn càng cao. Khi sữa vôi phản ứng với dung dịch chứa Fe và Mn, cả Mn và Fe đều bị kết tủa dưới dạng hydroxit. Kết tủa $Fe(OH)_2$ sẽ hấp phụ một phần Mn trong quá trình lắng giúp cho hiệu quả xử lý Mn cao hơn.

Tuy nhiên, để đạt được tiêu chuẩn xả thải theo QCVN40 thì pH của dung dịch nên thấp hơn 9, để tránh việc phải thêm quá trình xử lý bằng axit sau khi trung hòa xử lý Fe và Mn. Do đó, quá trình oxi hóa bằng không khí được thực hiện khi pH của dung dịch đạt gần ngưỡng, với pH khoảng 8,5. Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình sục khí đến việc xử lý Mn cho thấy, sau khi trung hòa bằng sữa vôi đến pH khoảng 8,5, quá trình sục khí làm oxi hóa Mn(II) lên Mn(III) và Mn được xử lý triệt để hơn, đảm bảo QCVN40 về xả thải.

Quá trình oxi hóa Mn bằng sục khí chịu ảnh hưởng của tỷ lệ Fe/Mn trong dung dịch ban đầu. Với tỷ lệ thấp, quá trình oxi hóa Mn bằng không khí có hiệu quả thấp, khi tỷ lệ Fe/Mn tăng lên thì hiệu quả xử lý Mn cũng tăng lên do hàm lượng của $Fe(OH)_2$ trong dung dịch lớn, làm tăng khả năng oxi hóa cạnh tranh của Mn so với Fe.

So sánh một số kết quả xử lý Fe và Mn bằng các tác nhân khác nhau cho thấy, sữa vôi có nhiều ưu thế như: Tiết kiệm được hóa chất trung hòa; Lượng bùn sinh ra ít; Bùn dễ lọc do đồng đều về pH; Không cần hệ thống cát lọc mangan để loại bỏ mangan.

III. KẾT LUẬN

Quá trình xử lý dung dịch chứa Fe và Mn bằng sữa vôi cho thấy ảnh hưởng của pH và tỷ lệ Fe/Mn trong dung dịch đến hiệu quả xử lý là rất lớn. Quá trình xử lý Fe có thể thực hiện dễ dàng ở pH khoảng 6-7. Đối với Mn, pH quá trình xử lý yêu cầu cao hơn, khoảng 9-10. Quá trình sục khí oxi hóa Mn chịu ảnh hưởng của tỷ lệ Fe/Mn trong dung dịch đầu, với dung dịch có tỷ lệ Fe/Mn thấp thì hiệu quả sục khí là không cao do sự cạnh tranh oxi hóa giữa Fe và Mn. Quá trình kết hợp trung hòa và sục khí oxi hóa có thể xử lý triệt để Fe và Mn trong dung dịch với pH < 9 với tỷ lệ Fe/Mn lớn hơn 4. Với tỷ lệ thấp hơn thì cần pH cao hơn, khoảng 9 – 10.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] M.K. Doula, Simultaneous removal of Cu, Mn and Zn from drinking water with the use of clinoptilolite and its Fe-modified form, *Water Research*, 43 (2009) 3659-3672.
- [2] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management*, 92 (2011) 407-418.
- [3] L. Wang, D. Vaccari, Y. Li, N. Shammam, Chemical Precipitation, in: L. Wang, Y.-T. Hung, N. Shammam (Eds.) *Physicochemical Treatment Processes*, Humana Press, 2005, pp. 141-197.
- [4] H.A. Aziz, P.G. Smith, The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water, *Water Research*, 26 (1992) 853-855.
- [5] H.A. Aziz, P.G. Smith, Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique, *Water Research*, 30 (1996) 489-492.
- [6] M.A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, *Arabian Journal of Chemistry*, 4 (2011) 361-377.
- [7] Đỗ Mạnh Dũng, Đỗ Mạnh Linh...nnk. Báo cáo tổng kết đề tài: Nghiên cứu thử nghiệm ứng dụng vật liệu nano vào dự án xử lý nước thải có chứa nhiều kim loại nặng (2017).
- [8] Lê Bình Dương Nghiên cứu ứng dụng chế phẩm nano sắt để xử lý nước thải có hàm lượng kim loại nặng cao (2015).
- [9] Trần Văn Tuấn, Đại học Nông lâm, Luận Văn Thạc Sĩ Khoa Học, (2014).
- [10] Đặng Xuân Thường, Đánh giá chất lượng nước thải của một số mỏ than thuộc tổng công ty Đông Bắc, *Tạp chí KHKT Mỏ - Địa chất*, số 51, 7/2015, tr.60-66.
- [11] Lê Bá Thuận, Hoàng Văn Đức và NNK: Báo cáo tổng kết đề tài cấp nhà nước (2013); - Nghiên cứu công nghệ điều chế vật liệu nano TiO₂ và nano CaCO₃ từ nguồn nguyên liệu khoáng sản Việt Nam để sử dụng trong sản xuất sơn, chất dẻo và xử lý môi trường.

STUDY ON TREATMENT ABILITY OF MN AND FE IN WASTWATER OF COAL UNDERGROUND MINING BY ACTIVED LIME MILK

NGO TRA MY, VU THI PHUOC, HOANG VAN DUC

Institute for Technology of Radioactive and Rare Elements, 48 – Lang Ha, Dong Da, Hanoi

Email: mynt67@wru.vn, vuphuoc.th@gmail.com, hoangvanduc11@gmail.com

Abstract: This report presents the results of the study on treatment ability of Mn and Fe in wastewater of coal underground mining by precipitation method with activated lime milk combined with aeration oxidation method. The influence of specifications such as pH reaction, aeration time and rate, etc... were also evaluated. The implementation process is also compared to the treatment of Mn and Fe with lime powder or NaOH being used today. The results show the potential use of activated lime in the treatment of Mn and Fe in the wastewater of coal underground mining .

Keywords: *Activated lime milk, Mn, Fe*