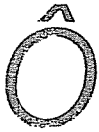


NGHIÊN CỨU PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI SAU TUYỂN QUẶNG Ở CƠ SỞ TUYỂN QUẶNG THIẾC PHỤC LINH – THÁI NGUYÊN

Nguyễn Thị Liên, Đặng Kim Chi

Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

 nhiễm môi trường từ hoạt động tuyển quặng thiếc ở cơ sở tuyển quặng thiếc Phục Linh Thái Nguyên đang là một vấn đề hết sức nghiêm trọng hiện nay. Nước thải từ những cơ sở này chứa một lượng lớn các kim loại nặng như sắt, đồng, mangan... đặc biệt là asen với hàm lượng rất cao. Nghiên cứu sau đây thăm dò khả năng xử lý nước thải sau tuyển quặng thiếc bằng phương pháp kết tủa hoá học sử dụng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ đồng thời bổ sung FeCl_3 lợi dụng quá trình cộng kết hấp phụ asen lên hydroxyt sắt là một phương pháp vừa rẻ tiền lại đạt được hiệu suất xử lý cao.

Các kết quả thực nghiệm đã đưa ra các thông số tối ưu cho quá trình xử lý như pH cân bằng, vận tốc khuấy, thời gian lắng, nhiệt độ, lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và lượng FeCl_3 bổ sung để chất lượng nước thải ra đạt tiêu chuẩn nước thải công nghiệp Việt Nam TCVN 5945-2005, với hiệu suất xử lý đạt 97 -99%.

1. Mở đầu

Thái Nguyên là một trong nhiều nơi đang diễn ra các hoạt động khai thác tự do mạnh mẽ như khai thác vàng, thiếc ở khu vực Đại Từ, khai thác sắt ở Trại Cau... Sự có mặt của các cơ sở khai thác tự do này một mặt đem lại giá trị kinh tế, công ăn việc làm cho người dân ở khu vực đó, nhưng mặt khác lại gây ô nhiễm nghiêm trọng tới môi trường và sức khỏe người dân trong khu vực khai thác. Từ những lần khảo sát thực tế nhận thức được vấn đề môi trường ở cơ sở tuyển quặng thiếc Phục Linh đang hết sức báo động, yêu cầu tìm ra một giải pháp cho môi trường cho khu vực này là rất cần thiết, vì vậy những kết quả nghiên cứu này mang giá trị thực tiễn rất lớn.

2. Mục đích đối tượng và phương pháp nghiên cứu

a. Mục đích nghiên cứu

Đánh giá khả năng xử lý nước thải sau tuyển quặng thiếc với thành phần cho trong bảng bằng phương pháp kết tủa hoá học sử dụng $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố: pH ban đầu, các ion trong dòng vào, các yếu tố vật lý (như: nhiệt độ, tốc độ khuấy, thời gian lắng,...)

b. Đối tượng nghiên cứu

- Đối tượng cần xử lý là Asen, Sắt, Đồng, Mangan. Hàm lượng của các đối tượng này được tác giả giới thiệu trong bảng sau:

Chỉ tiêu	pH	As	Cu	Fe	Mn
Hàm lượng (mg/l)	3,5	9,4	9,2	25,5	8,3

Nghiên cứu & Trao đổi

- Hoá chất: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3

c. Phương pháp nghiên cứu

- pH: Đo bằng máy đo theo TCVN 4559-1998; TCVN 6492-1999

- Xác định tổng Fe bằng thuốc thử thioxianat theo phương pháp đo quang

- Xác định Mn bằng phương pháp đo quang sử dụng persunphat

- Xác định Cu theo phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS lò nhiệt điện

- Xác định As theo phương pháp quang phổ hấp phụ nguyên tử AAS lò nhiệt điện và phương pháp ICP-MS.

3. Thực nghiệm

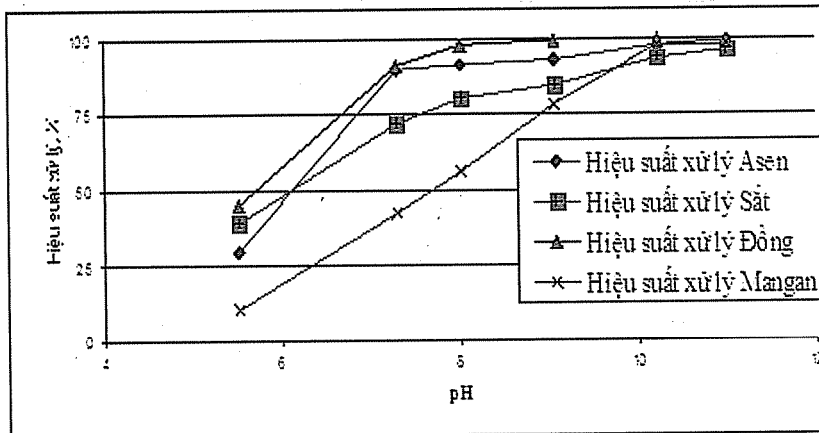
* **Khảo sát một vài yếu tố ảnh hưởng đến quá trình xử lý nước thải sau tuyển quặng bằng phương pháp hoá học**

- **Xác định ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý các kim loại.**

Quá trình thực nghiệm được tiến hành với dung dịch nước thải thật với pH cân bằng của dung dịch thay đổi từ 3,98 -11,5

- **Xác định ảnh hưởng của các ion trong dòng vào**

Anh hưởng của anion



$T_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$
pH = 3,98-11,5
 $v = 200\text{-}300\text{ v/p}$
t_{lắng}: 2 phút

Hình 1. Đồ thị ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý Asen, Sắt, Đồng, Mangan trong nước thải

- Như vậy pH càng cao thì hiệu suất xử lý các kim loại trên càng lớn, và pH xử lý tối ưu cho cả 4 kim loại là 11.

- Thứ tự tạo kết tủa là: $\text{Fe}(\text{OH})_3$; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{Fe}(\text{OH})_2$; $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (do tích số tan càng nhỏ thì ion

Thực nghiệm xác định ảnh hưởng của florua tới hiệu suất khử kim loại được thực hiện: dung dịch nước thải thật được bổ sung hàm lượng florua tương ứng từ 0-50 mg/l.

Anh hưởng của Fe^{3+}

Thực nghiệm xác định ảnh hưởng của Fe^{3+} tới hiệu suất khử Asen được tiến hành: dung dịch nước thải thật được đưa lên pH_{hcb} = 9,5 sau đó bổ sung hàm lượng Fe^{3+} tương ứng từ 5-15 mg/l.

* Xác định ảnh hưởng của các yếu tố vật lý

Anh hưởng của nhiệt độ

Thí nghiệm xác định ảnh hưởng của nhiệt độ thay đổi từ 10-45 $^\circ\text{C}$.

Anh hưởng của tốc độ khuấy

Thí nghiệm xác định ảnh hưởng của tốc độ khuấy thay đổi từ 30-300 v/phut.

Anh hưởng của thời gian lắng

Thực nghiệm xác định ảnh hưởng của thời gian lắng thay đổi từ 1 phút đến 60 phút

4. Kết quả và thảo luận

a. **Anh hưởng của pH tới hiệu suất xử lý các kim loại Asen, Đồng, Sắt, Mangan trong nước thải sau tuyển quặng.**

của kim loại đó càng dễ phản ứng với OH^- tạo thành kết tủa).

b. **Anh hưởng của nồng độ Fe^{3+} đầu vào tới hiệu quả khử Asen**

Bảng 4. Ảnh hưởng của Fe³⁺ tới hiệu quả xử lý As trong nước thải thật

Mẫu	pH	Fe (mg/l)	As (mg/l)
Ban đầu	9.5	2.6	0.5 mg/l
Bổ sung sắt	9.5	10	0.5
Sau xử lý	7.1	1.9	0.087

Khi sắt kết tủa dạng Fe(OH)₃ có khả năng hấp thụ kết tủa chứa Asen dưới dạng FeAsO₄, cần có kết cấu loại sắt hợp lí để lợi dụng tối ưu khả năng này.

c. Ảnh hưởng của Florua tới hiệu suất xử lý các kim loại trong nước thải

Điều kiện thực nghiệm pH_{cb} = 5; Tốc độ khuấy, v = 200-300 vòng/phút; T_o = 25 °C; Thời gian lắng, t_{lắng} = 5 phút.

Bảng 3. Ảnh hưởng của florua tới hiệu suất xử lý các kim loại

Hàm lượng Florua, mg/l	T ^o °C	pH _{cb}	Hiệu suất xử lý As, %	Hiệu suất xử lý Cu, %	Hiệu suất xử lý Mn, %
0	25	5	26.08	18,5	22.00
5			24.23	16,13	21,67
10			20.14	17,21	20,03
25			17.00	15,46	17,89
50			16.52	15,30	15,64

Sự có mặt của florua làm giảm hiệu suất xử lý các kim loại Asen, Đồng, Mangan.

d. Ảnh hưởng của các yếu tố vật lý

Ảnh hưởng của nhiệt độ

Điều kiện thực nghiệm: pH_{cb} = 5; v = 200-300 vòng/phút; T_o = 15-45 °C; t_{lắng} = 5 phút.

Kết quả thực nghiệm cho thấy khi thay đổi nhiệt độ trong dải từ 15 đến 45 °C thì hiệu suất xử lý các kim loại As, Cu, Fe, Mn có tăng nhưng không đáng kể.

Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tiến hành thực nghiệm xác định ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến hiệu suất xử lý các kim loại As, Mn, Cu, Fe trong nước thải sau tuyển quặng thiếc thu

trong điều kiện, pH_{cb} = 5; v = 30-300 vòng/phút; T_o = 25 °C; t_{lắng} = 5 phút.

Kết quả thu được ảnh hưởng của tốc độ khuấy trong khoảng 30-300 vòng/phút tới hiệu suất xử lý các kim loại As, Mn, Cu, Fe trong nước thải sau tuyển quặng thiếc là không đáng kể.

Ảnh hưởng của thời gian lắng đến chất lượng nước ra

Quá trình thực nghiệm xác định ảnh hưởng của thời gian lắng đến hàm lượng chất rắn lơ lửng trong nước thải sau xử lý được tiến hành với nước thải thật, pH_{cb} = 11, T_o = 25 °C, tốc độ khuấy 200-300 vòng/phút, thời gian lắng thay đổi từ 1-60 phút. Kết quả thu được:

Bảng 5. Ảnh hưởng của thời gian lắng đến hàm lượng chất rắn lơ lửng

Thời gian lắng (phút)	1	5	20	30	60
SS (mg/l)	16,16	9,04	7,76	7,04	6,96

Kết quả cho thấy thời gian lắng có ảnh hưởng đến hàm lượng chất rắn lơ lửng trong nước thải sau xử lý. Tuy nhiên chỉ cần để lắng 1 phút hàm lượng chất rắn lơ lửng

trong nước thải sau xử lý đã rất nhỏ so với tiêu chuẩn thải bỏ nên có thể thải ra ngoài.

5. Kết luận và kiến nghị

a. Kết luận

Từ kết quả thực nghiệm bước đầu, nghiên cứu đã đưa ra một số kết luận quan trọng:

1. pH là yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu suất xử lý các kim loại. Hiệu suất xử lý các kim loại As, Fe, Cu, Mn tăng khi pH tăng.

2. Các ion trong dung dịch có ảnh hưởng tới hiệu suất xử lý

- Sự có mặt của các anion trong dung dịch làm giảm hiệu suất xử lý các kim loại do hình thành các phức với kim loại và do sự cạnh tranh hấp phụ.

- Sự có mặt đồng thời của nhiều kim loại trong dung dịch làm tăng hiệu suất xử lý các kim loại. Đặc biệt là quá trình cộng kết hấp phụ arsen-sắt làm tăng hiệu quả xử lý Asen rõ rệt.

3. Các yếu tố vật lý như nhiệt độ, tốc độ khuấy, thời gian lắng, ... ảnh hưởng không đáng kể đến hiệu suất xử lý các kim loại.

4. Từ kết quả thực nghiệm lựa chọn được phương án xử lý nước thải phù hợp với khu mỏ Phục Linh : sử dụng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để đưa pH lên 9,5 sau đó bổ sung FeCl_3 để hàm lượng sắt trong nước thải khoảng 10 mg/l. Nước thải ra có hàm lượng các kim loại :

Nước thải	As, mg/l	Fe, mg/l	Cu, mg/l	Mn, mg/l	pH
Trước xử lý	9,4	25,5	9,2	8,3	3
Sau xử lý	0,087	1,9	-	-	7,1
TCVN 5945-2005, cột B	0,1	5	2	1	5,5-9

5. Các thông số tối ưu cho quá trình thiết kế hệ thống xử lý nước thải:

pH _{ch}	T° (°C)	V _{khuấy} (v/ph)	T _{khuấy} (ph)	T _{lắng} (ph)	Ca(OH) ₂		FeCl ₃	
9,5	25	200-300	5	1-2	5%	0,67g/l nước thải	10%	0,0067g/l nước thải

6. Dựa trên kết quả thực nghiệm thiết kế được hệ thống xử lý nước thải sau tuyển quặng cho cơ sở tuyển quặng thiếc Phục Linh với sơ đồ đơn giản, chi phí xử lý thấp.

TT	Tên thiết bị	Quy cách			
1.	Mương dẫn	Thông số	Đ.vị	KQ	
		Q_{max}	m ³ /s	0,0315	
		Tốc độ dòng	m/s	0,8	
		Độ dốc tối thiểu	%	3,57	
		Chiều rộng	m	0,28	
		Chiều cao xây dựng	m	0,25	
2.	Song chắn rác	Làm bằng thép không gỉ, tiết diện (10 x 10) mm ² . Đặt nghiêng 60° so với mặt phẳng ngang.			
		Thông số	Đ.vị	KQ	
		Tốc độ dòng	m/s	0,8	
		Số khe hở	khe	5	
		Chiều rộng khe	m	0,02	
		Chiều rộng buồng đặt SC	m	0,14	
3.	Bể điều hoà	Xây bê tông hình chữ nhật, có trát vữa chịu axit.			
		Thông số	Đ.vị	KQ	
		Thời gian lưu nước	h	1	
		Thể tích	m ³	42	
		Chiều cao	m	3,5	
		Chiều rộng	m	3	
		Chiều dài	m	4	
4.	Bể pha sữa vôi	Xây bê tông hình chữ nhật			
		Thông số	Đ.vị	KQ	
		Ca(OH) ₂	Nồng độ	%	5
			KLR _{đl}	Kg/m ³	985,02
			Lưu lượng	m ³ /h	0,476
		Thời gian giữa 2 lần pha	h	4	
		Thể tích	m ³	2,55	
		Chiều dài	m	1,5	
		Chiều rộng	m	1	
		Chiều sâu xd	m	1,7	
		Cánh khuấy: N = 1,5kW; 10,5v/ph			

Nghiên cứu & Trao đổi

TT	Tên thiết bị	Quy cách																																	
5	Bể phân ứng kết hợp lắng đứng	Gồm 2 phần: phần trên có tiết diện vuông, phần đáy dạng hình tháp. Xây bê tông																																	
		<table border="1"> <thead> <tr> <th colspan="2">Thông số</th> <th>Đ.vị</th> <th>KQ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="5">Phần trên</td> <td>Tốc độ dòng</td> <td>m/s</td> <td>1,24</td> </tr> <tr> <td>Thời gian lưu nước</td> <td>s</td> <td>90</td> </tr> <tr> <td>Chiều dài hình vuông</td> <td>m</td> <td>0,63</td> </tr> <tr> <td>Chiều cao</td> <td>m</td> <td>1,92</td> </tr> <tr> <td>Thể tích</td> <td>m³</td> <td>0,761</td> </tr> <tr> <td rowspan="4">Phần dưới</td> <td>Chiều cao</td> <td>m</td> <td>0,7</td> </tr> <tr> <td>Chiều rộng đáy</td> <td>m</td> <td>0,11</td> </tr> <tr> <td>Thể tích</td> <td>m³</td> <td>0,112</td> </tr> <tr> <td>Chu vi máng</td> <td>m</td> <td>2,52</td> </tr> </tbody> </table>	Thông số		Đ.vị	KQ	Phần trên	Tốc độ dòng	m/s	1,24	Thời gian lưu nước	s	90	Chiều dài hình vuông	m	0,63	Chiều cao	m	1,92	Thể tích	m ³	0,761	Phần dưới	Chiều cao	m	0,7	Chiều rộng đáy	m	0,11	Thể tích	m ³	0,112	Chu vi máng	m	2,52
		Thông số		Đ.vị	KQ																														
		Phần trên	Tốc độ dòng	m/s	1,24																														
			Thời gian lưu nước	s	90																														
			Chiều dài hình vuông	m	0,63																														
			Chiều cao	m	1,92																														
			Thể tích	m ³	0,761																														
		Phần dưới	Chiều cao	m	0,7																														
			Chiều rộng đáy	m	0,11																														
			Thể tích	m ³	0,112																														
			Chu vi máng	m	2,52																														
Cánh khuấy: N = 2,5kW; 10,5v/ph																																			
6	Sân phơi bùn	Đáy và thành ô phơi xây bê tông cốt thép. Trên đáy ô phơi đổ sỏi rồi đến cát. Có mái che.																																	
		<table border="1"> <thead> <tr> <th>Thông số</th> <th>Đ.vị</th> <th>KQ</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Nồng độ cặn</td> <td>%</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>Độ ẩm</td> <td>%</td> <td>75</td> </tr> <tr> <td>Thời gian phơi</td> <td>ngày</td> <td>21</td> </tr> <tr> <td>Diện tích</td> <td>m²</td> <td>213</td> </tr> <tr> <td>Chiều cao sân phơi</td> <td>m</td> <td>2,8</td> </tr> <tr> <td>Số ô phơi</td> <td>ô</td> <td>21</td> </tr> </tbody> </table>	Thông số	Đ.vị	KQ	Nồng độ cặn	%	25	Độ ẩm	%	75	Thời gian phơi	ngày	21	Diện tích	m ²	213	Chiều cao sân phơi	m	2,8	Số ô phơi	ô	21												
		Thông số	Đ.vị	KQ																															
		Nồng độ cặn	%	25																															
		Độ ẩm	%	75																															
		Thời gian phơi	ngày	21																															
		Diện tích	m ²	213																															
		Chiều cao sân phơi	m	2,8																															
Số ô phơi	ô	21																																	

Phương pháp này rất có triển vọng áp dụng vì:

- Hiệu suất xử lý các kim loại As, Fe, Mn, Cu rất tốt ($\approx 98\%$). Nước thải ra đạt tiêu chuẩn nước thải công nghiệp TCVN 5945-2005, cột B.

- Phương án đưa ra có cơ cấu hợp lý để kết hợp loại bỏ sắt đồng thời với arsen nhờ quá trình cộng kết hấp phụ.

- Đề xuất sơ đồ dây chuyền xử lý nước thải đơn giản, dễ xây dựng, dễ vận hành, chi phí xây dựng nhỏ.

- Hoá chất dễ kiếm, rẻ tiền.

- Chi phí xử lý thấp

- Phục Linh là một khu mỏ còn nghèo, hoạt động

khai thác chủ yếu là thủ công, thô sơ, nhỏ lẻ, thiếu tập trung, nhận thức của người dân còn hạn chế...chính vì vậy phương án đưa ra rất phù hợp với khả năng đầu tư, quản lý, vận hành của cơ sở khai thác quặng

b. Kiến nghị

Trong một thời gian ngắn, các kết quả thực nghiệm chỉ là những kết quả nghiên cứu bước đầu. Để triển khai phương án xử lý này vào thực tế cần tiến hành thêm các nghiên cứu sâu hơn về tốc độ phản ứng, ảnh hưởng qua lại của các kim loại trong dung dịch...

Ngoài ra cần kết hợp với phương pháp khác như hấp phụ, sinh học,...để đảm bảo nước thải ra đạt

tiêu chuẩn loại A, phục vụ cho nhu cầu sử dụng nước của người dân trong khu vực vào mục đích sinh hoạt.

Phương án đưa ra không chỉ phù hợp với mục đích xử lý nước thải sau tuyển quặng thiếc mà còn

có triển vọng áp dụng để xử lý nước thải của một số ngành khai thác khoáng sản khác. Tuy nhiên, cần nghiên cứu thêm về thành phần đặc trưng của nước thải các ngành này và xem xét cụ thể các yếu tố ảnh hưởng.

Tài liệu tham khảo

1. *Liên hiệp các hội khoa học và kỹ thuật Việt Nam " Cẩm nang công nghệ và thiết bị mỏ. Quyển 1-Khai thác mỏ lộ thiên. NXB khoa học và kỹ thuật Hà Nội 2006".*
2. *Hoàng Bích Ngọc. Luận án tiến sĩ địa lý "Nghiên cứu ảnh hưởng của hoạt động khai thác tự do khoáng sản vàng, thiếc đến môi trường địa lí ba tỉnh Thái Nguyên, Bắc Cạn, Cao Bằng". Bộ GD&ĐT, HN 2002.*
3. *Trần Văn Nhân, Ngô Thị Nga, "Giáo trình công nghệ xử lý nước thải. NXB khoa học kỹ thuật 2005".*
4. *W.Wesley Eckenfelder, Jr, "Industrial water pollution control. McGraw_Hill,2000".*