ĐẠI HỌC THÁI NGUYÊN
TRƯỜNGĐẠI HỌC NÔNG LÂM

ĐẶNG XUÂN THƯỜNG

NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ MÀNG LỌC TRONG XỬ LÝ VÀ TÁI SỬ DỤNG NƯỚC THẢI HẦM LÒ MỎ THAN TẠI QUẢNG NINH

Ngành: Khoa học Môi trường
Mã số: 944 03 01

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC MÔI TRƯỜNG

Người hướng dẫn khoa học: 1. PGS.TS. Đỗ Thị Lan
2. GS.TS. Trần Đức Hạ

THÁI NGUYÊN – NĂM 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các số liệu, kết quả trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được ai công bố trong bất cứ một công trình nghiên cứu nào khác.

Tác giả luận án

Đặng Xuân Thường

LỜI CẢM ƠN

Luận án được hoàn thành là kết quả sự nỗ lực học tập, nghiên cứu của tác giả và tập thể giáo viên hướng dẫn, cơ sở đào tạo, cơ quan chủ quản, các thế hệ nhà khoa học đi trước và đồng nghiệp tại Viện kỹ thuật và Công nghệ Môi trường, đặc biệt Luận án được thực hiện khâu hoàn thiện trong hoàn cảnh mùa dịch Covid 19 tác động mạnh mẽ tại Việt Nam.

Xin chân thành cảm ơn PGS.TS Đỗ Thị Lan, GS.TS Trần Đức Hạ đã tận tình chỉ bảo và thực nghiệm cùng tác giả trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Xin cảm ơn Ban chủ nhiệm đề tài NCKH cấp Bộ, Liên hiệp các hội KHKT Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ "Nghiên cứu ứng dụng công nghệ màng lọc Nano để xử lývà tái sử dụng nước thải hầm lò mỏ than để cấp nước cho sinh hoạt" năm 2017 đã tạo điều kiện cho NCS tham gia thực hiện đề tài và khai thác số liệu cho luận án.

Xin cảm ơn Ban Khoa học công nghệ Liên hiệp các hội khoa học Kỹ thuật Việt Nam đã giao cho NCS chủ nhiệm đề tài NCKH cấp Bộ "Xây dựng mô hình công nghệ để xử lý nước thải hầm lò mỏ than tái sử dụng lại cấp cho sản xuất và sinh hoạt trong điều kiện tại Việt Nam thí điểm tại tỉnh Quảng Ninh năm 2019 đã tạo điều kiện cho NCS tham gia thực hiện đề tài và khai thác số liệu cho luận án.

Xin cảm ơn Công ty cổ phần Than Hà Lầm (tập đoàn TKV), Tổng công ty Đông Bắc, Viện Kỹ thuật và Công nghệ Môi Trường, Công ty Môi trường Việt Sing đã tạo điều kiện giúp đỡ, tạo mọi điều kiện thuận lợi để tác giả hoàn thành luận án.

Xin gửi lời cảm ơn tới các tập thể các thầy cô giảng viên Khoa Môi Trường - Đại học Nông Lâm Thái Nguyên đã giúp đỡ tác giả trong suốt thời gian làm luận án.

Tác giả luận án

Đặng Xuân Thường

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....i
LỜI CẢM ƠN.....ii
MỤC LỤC.....iii
DANH MỤC CỤM TỪ VIẾT TẮT.....vii
DANH MỤC CÁC BẢNG.....ix
DANH MỤC CÁC HÌNH.....x
MỞ ĐẦU.....1
Chương 1: TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....6
1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải hầm lò mỏ than và các công nghệ xử lý nước thải hầm lò mỏ than tại Quảng Ninh.....6
1.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải hầm lò mỏ than.....6
1.1.2. Tổng quan chung về công nghệ xử lý nước thải hầm lò mỏ than hiện tại. 12
1.1.3. Nhu cầu cấp nước sinh hoạt và sản xuất cho khai thác than khu vực Quảng Ninh.....15
1.2. Tổng quan chung về công nghệ màng lọc.....18
1.2.1. Kháiniệmchung vềmànglọc.....18
1.2.2. Phân loại màng.....19
1.2.3. Các loại vật liệu màng và chế tạo màng.....20
1.2.4. Hình thái các loại màng.....21
1.2.5. Các loại công nghệ màng lọc.....24
1.3. Công nghệ màng lọc Nano trong xử lý nước thải.....27
1.3.1. Khái niệm về màng Nano.....27
1.3.2. Cơ sở lý thuyết về công nghệ màng lọc Nano.....30
1.3.3. Tổng quan về ứng dụng của công nghệ màng lọc Nano trong xử lý nước 33
1.3.4. Nghiên cứu xử lý nước thải HLMT bằng công nghệ màng lọc Nano trên thế giới.....37
1.3.5. Đặc tính hoá lý của màng Nano và phương pháp xác định.....38

1.3.6. Hiệu suất tách lọc của màng.....43
1.3.7. Độ bền vững của màng.....44
1.3.8. Các yếu tố cần kiểm soát trong hệ thống màng.....45
1.3.9. Xác định các thông số vận hành hệ thống màng NF.....59
1.3.10.Phân đoạn và sắp xếp modul màng..... 64
Chương 2: ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU..... 67
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....67
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu.....67
2.1.2. Phạm vi nghiên cứu.....67
2.1.3.Địa điểm nghiên cứu..... 67
2.2.Nội dung nghiên cứu..... 67
2.3. Phương pháp nghiên cứu.....68
2.3.1. Phương pháp thu thập số liệu thứ cấp..... 68
2.3.2. Phương pháp nghiên cứu, đánh giá hiện trạng về chất lượng nước thải của các mỏ đang nghiên cứu.....68
2.3.3. Phương pháp nghiên cứu đánh giá hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp keo Tụ - Lắng - Lọc.....69
2.3.4.Phương pháp nghiên cứu xử lý tiếp tục nước thải HLMT đã đạt loại B bằng công nghệ lọc màng MF và UF để cấp cho sinh hoạt.....73
2.3.5.Phương pháp nghiên cứu xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn nâng cao bằng công nghệ màng lọc Nano (NF) trên mô hình thí nghiệm tại hiện trường..... 74
2.3.6.Phương pháp quan trắc lấy mẫu và phân tích nước.....75
2.3.7 Phương pháp tổng hợp, xử lý số liệu.....77
Chương 3: KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN..... 78
3.1. Nghiên cứu, đánh giá chất lượng nước thải của các mỏ đang nghiên cứu78
3.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải của 03 mỏ thuộc Tổng công ty Than Đông Bắc.....78
3.1.2. Hiện trạng ô nhiễm nước thải mỏ tại Công ty than Uông Bí – TKV..... 84

3.1.3. Hiện trạng ô nhiễm nước thải mỏ than tại Công ty Cổ phần than Hà Lầm, Hạ Long.....87
3.1.4. Hiện trạng tổng thể về ô nhiễm nước thải hầm lò mỏ than tại 05 địa điểm nghiên cứu trên.....89
3.2. Hiện trạng công nghệ xử lý nước thải HLMT và nghiên cứu đánh giá hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp keo Tụ - Lắng - Lọc tại các mỏ.....95
3.2.1. Kết quả nghiên cứu tiền xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp keo tụ - lắng - lọc.....97
3.2.2. Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải hầm lò -75m mỏ than Hà Lầm theo các quá trình xử lý (keo tụ, lắng, lọc) trên mô hình hiện trường.....112
3.3.Nghiên cứu xử lý tiếp tục nước thải HLMT bằng công nghệ lọc màng để cấp nước cho sinh hoạt.....113
3.3.1. Kết quả nghiên cứu XLNTHLMT bằng màng MF/UF trên mô hình PTN 113
3.4. Nghiên cứu XLNT HLMT bị nhiễm mặn bằng màng lọc Nano (NF)trên mô hình thí nghiệm tại hiện trường.....118
3.5. Đề xuất công nghệ xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn để cấp nước cho sinh hoạt và ăn uống.....124
3.5.1. Các số liệu đầu vào và các tiêu chí lựa chọn công nghệ XLNT.....124
3.5.2. Đề xuất sơ đồ dây chuyền công nghệ XLNT HLMT bị nhiễm mặn để cấp nước sinh hoạt, ăn uống.....125
3.5.3. Tính toán hiệu quả kinh tế kỹ thuật hệ thống xử lý và tái sử dụng nước thải HLMT bị nhiễm mặn theo số liệu Công ty Than Hà lầm.....126
KẾT LUẬN.....128
KIẾN NGHỊ.....130
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ.....131
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....132
MỘT SỐ HÌNH ẢNH HOẠT ĐỘNG QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU.....140

DANH MỤC CỤM TỪ VIẾT TẮT

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
AS	Aluminosilicat	Hạt Alu oát
B/C	Benefit-Cost Ratio	Tỷ số lợi ích /Chi phí
BVMT		Bảo vệ môi trường
BOD	Biochemical Oxygen Demand	Nhu cầu ôxy sinh hóa.
BTNMT		Bộ tài nguyên Môi trường
BYT		Bộ Y Tế
COD	Chemical Oxygen Demand	Nhu cầu ôxy hóa học
DCCN		Dây chuyền công nghệ
DA		Dự án
DAF	DissolvedAir Flotation	Tuyển nổi bọt khí
DO	Dissolved Oxygen	Ôxy hòa tan
ĐHNL		Đại học Nông lâm Thái Nguyên
FT-IR	Fourrier Transformation	Quang phổ hấp thụ hồng ngoại
HLMT		Hầm lò Mỏ than
HTCN		Hệ thống cấp nước
IRR	Internal Rate of Return	Tỷ suất hoàn vốn nội bộ
ISO	International Organization for Standardization	Hệ thống quản lý chất lượng
MF	Microfiltration	Vi lọc
NF	Nanofiltration	Nano
NPV	Net Present Value	Giá trị hiện tại thuần
ODM-2F		Vật liệu lọc đa năngODM-2F
ODM-3F		Vật liệu lọc đa năngODM-3F
PAA	Polyacrylamit	Hóa chất trợ keo tụ PAA
PAC	Polime aluminium chloride	Hóa chất keo tụ PAC
PAM	Polyacrylamid	Hóa chất trợ keo tụ PAM
PAN	Polyacylonitril	Vật liệu PAN

Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
PAA	Polyacrylamit	Hóa chất trợ keo tụ PAA
PTN		Phòng thí nghiệm
QCVN		Quy chuẩn Việt Nam
RO	Reverce osmosis	Lọc thẩm thấu ngược
SDI	Silt Density Index	Chỉ số mật độ bùn
SEM	Scaning electronic microscopy	Máy quét trên kính hiển vi điện tử
TCCP		Tiêu chuẩn cho phép
TCVN		Tiêu chuẩn Việt Nam
TDS	Total Dissolved Solids	Tổng chất rắn hoà tan
TNHH		Trách nhiệm hữu hạn
TKV		Tập đoàn than khoáng sản Việt Nam
TMP	Trans Membrane Pressure	Áp suất vận chuyển của màng
UF	Ultrafiltration	Siêu lọc
XMA	X-ray micro Analyzer	Phân tích X quang
XLNT		Xử lý nước thải

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1. Đặc điểm nước thải hầm lò mỏ than và tác động đến môi trường 10
Bảng 1.2. Đặc tính nước thải một số mỏ than hầm lò điển hình khu vực Quảng Ninh thuộc TKV quản lý 11
Bảng 1.3. Phân loại các công nghệ xử lý nước thải hầm lò các mỏ than khu vực Quảng Ninh trước năm 2010 12
Bảng 1.4. Nhu cầu sử dụng nước của Công ty 790 17
Bảng 1.5. Kích thước và tính ứng dụng các loại màng lọc 20
Bảng 1.6. Bảng tổng kết các công nghệ màng lọc 26
Bảng 1.7. Phạm vi áp dụng của màng NF trong một số ngành công nghiệp 29
Bảng 1.8. Các đỉnh đặc trưng của lớp PA 30
Bảng 1.9. Tiêu chuẩn về độ hòa tan của một số muối được sử dụng trong thiết kế hệ thống lọc màng NF 49
Bảng 3.1. Chất lượng nước thải chưa xử lý của mỏ than 35 79
Bảng 3.2. Chất lượng nước thải chưa xử lý của mỏ than 618 81
Bảng 3.3. Chất lượng nước thải chưa qua xử lý của mỏ than-Công ty TNHH MTV 790 83
Bảng 3.4. Chất lượng nước thải chưa xử lý của Công ty than Uông Bí - TKV 85
Bảng 3.5. Chất lượng nước thải chưa xử lý của mỏ than Công ty Cổ phần than Hà Lầm 87
Bảng 3.6. Đặc điểm nước thải đầu vào để nghiên cứu quá trình keo tụ - lắng trên thiết bị Jar-test 97
Bảng 3.7. Chất lượng nước thải hầm lò-75m mỏ than Hà Lầm sau quá trình xử lý tại trạm XLNT mỏ than Hà Lầm và sau mô hình XLNT hiện trường (thí nghiệm nghiên cứu) với các quá trình lọc khác nhau..... 112
Bảng 3.8. Hiệu quả tách các chất ô nhiễm trong nước thải HLMT Hà Lầm sau xử lý keo tụ - lắng - lọc bằng màng MF trên mô hình PTN. 115
Bảng 3.9. Hiệu quả tách các chất ô nhiễm trong nước thải HLMT sau khi xử lý tại trạm XLNT Công ty 790 và bằng màng UF trên mô hình tại hiện trường 117

Bảng 3.10. Tổng hợp chất lượng nước thải HLMT bị nhiễmMặt bằng +75 Công ty Than Hà lầm theo các quá trình xử lý.....122

DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1.1. Nguồn gốc hình thành nước thải hầm lò mỏ than..... 6
Hình 1.2. Công nghệ XLNT mỏ than(Công ty TNHH MTV Môi trường TKV, 2019)..... 14
Hình 1.3. Sơ đồ nguyên lý cơ chế chuyển dịch qua màng..... 19
Hình 1.4. Các dạng Modul màng lọc.....23
Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý phần tử chuyển dịch qua màng.....24
Hình 1.6. Phân loại theo khả năng kích thước phân tử của các dạng màng sử dụng áp suất làm động lực.....27
Hình 1.7. Cấu trúc đặc trưng của màng NF-TFC và các Polyme thường dùng.....28
Hình 1.8. Các kỹ thuật lọc màng Nano..... 32
Hình 1.9. Sơ đồ nguyên tắc ngọt hoá nước biển theo phương pháp K.sirkar 34
Hình 1.10. Sơ đồ thí nghiệm xử lý nước thải HLMT bằng công nghệ màng nano NF (Theo Mullet, 2014).....37
Hình 1.11. Hiệu quả xử lý nước thải HLMT có chứa Cu2+ bằng màng lọc NF TS80 ở quy mô phòng thí nghiệm (Mullte, 2014)..... 38
Hình 1.12. Ảnh ATR-IR của mẫu màng được bổ sung các chất phụ gia (PASB và mPASB)..... 40
Hình 1.13. Một số quy trình tiền xử lý cho hệ thống màng NF..... 47
Hình 1.14. Nguyên lý vận hành theo phương thức/chế độ lọc một chiều (a) và lọc trượt (b).....59
Hình 1.15. Quá trình phân đoạn dòng đặc (Sơ đồ lọc hai giai đoạn)..... 65
Hình 1.16. Quá trình phân đoạn dòng thấm (Thiết kế lọc hai lần).....65
Hình 2.1. Bộ Jar-test để xác định liều lượng hóa chất tối ưu cho nước thải HLMT Hà Lầm.....70

Hình 2.2. Sơ đồ mô hình Keo tụ - lắng - lọc XLNT HLMT tại hiện trường.. 70
Hình 2.3. Sơ đồ quy trình thí nghiệm nghiên cứu hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT theo sơ đồ Keo tụ - Lắng - lọc.....72
Hình 2.4. Hoá chất và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu..... 73
Hình 2.5. Mô hình thí nghiệm xử lý tái sử dụng nước thải HLMT mỏ than Hà Lầm đã qua xử lý bậc 1 đạt loại A QCVN 40:2011 để cấp nước cho sinh hoạt.....75
Hình 3.1. Giá trị pH trong nước thải trước xử lý của 5 mỏ than đượcnghiên cứu..... 90
Hình 3.2. Hàm lượng TSS trong nước thải trước xử lý của 5 mỏ than được nghiên cứu..... 91
Hình 3.3. Hàm lượng Fe trong nước thải trước xử lý của 05 mỏ than được nghiên cứu..... 92
Hình 3.4. Hàm lượng Mn trong nước thải trước xử lý của 5 mỏ than được nghiên cứu..... 92
Hình 3.5. Hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải trước xử lý của 05 mỏ than được nghiên cứu..... 94
Hình 3.6. Hàm lượng COD trong nước thải trước xử lý của 05 mỏ than được nghiên cứu..... 95
Hình 3.7. Sơ đồ công nghệ XLNT hầm lò mỏ than tại Quảng Ninh.....96
Hình 3.8. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò MB - 75m mỏ than Hà lầm trường hợp chỉ bổ sung vôi để điều chỉnh pH..... 98
Hình 3.9. Hiệu quả XLNT hầm lò MB - 75 mỏ than Hà lầm lấy mẫu ngày 17/12/2019 (mùa khô) bằng phương pháp keo tụ.....99
Hình 3.10. Hiệu quả XLNT hầm lò MB - 75 mỏ than Hà lầm lấy mẫu ngày 12/08/2020 (mùa mưa) bằng phương pháp keo tụ..... 99
Hình 3.11. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày nắng qua quá trình keo tụ - lắng với lưu lượng nước thải đưa về mô hình thay đổi..... 101

Hình 3.12. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày mưa qua quá trình keo tụ - lắng với lưu lượng nước thải đưa về mô hình thay đổi..... 103
Hình 3.13 Giá trị pH, TSS, Sắt, Mangan của Mỏ Hà Lầm trong ngày nắng (19/8/2019) sau quá trình lọc với tốc độ lọc thay đổi.....104
Hình 3.14. Giá trị các thông số pH, TSS, Fe trong nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày mưa (24/8/2019) sau quá trình lọc với tốc độ lọc thay đổi..... 105
Hình 3.15. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày mưa theo các chỉ tiêu pH, Fe và Mn qua quá trình lọc với lưu lượng nước thải đưa về cột lọc thay đổi trong trường hợp có xúc tác bằng hạt vật liệu Aluwat..... 106
Hình 3.16. Hiệu quả xửlý nước thải hầm lò Hà Lầm theo TSS qua quá trình Keo tụ - lắng và lọc trong trường hợp có xúc tác bằng Aluwat..... 107
Hình 3.17. Hiệu quả xử lý nước thải theo các chỉ tiêu pH, Fe và Mn qua quá trình lọc trường hợp có xúc tác bằng vật liệu ODM-3F..... 107
Hình 3.18. Hiệu quả XLNT theo TSS, Fe và Mn qua quá trình lọc khi thay đổi tốc độ lọc truờng hợp xúc tác bằng ODM -3F..... 108
Hình 3.19. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm theo TSS qua quá trình keo tụ - lắng và lọc trong trường hợp có xúc tác bằng ODM-3F trong các ngày nắng (27/11/2019) vàngày mưa (25/09/2019). 109
Hình 3.20. Hiệu quả xử lý Fe và Mn theo quá trình keo tụ lắng và lọc bằng cát phủ Đioxit mangan đối với nước HLMT ngày mưa(10/11/2019)..... 110
Hình 3.21. Hiệu quả xử lý Fe và Mn theo quá trình keo tụ lắng và lọc bằng cát phủ Đioxit mangan đối với nước HLMT ngày nắng(17/11/2019).....111
Hình 3.22. Hiệu quả xử lýnước thải hầm lò Hà Lầm theo TSS qua quá trình keo tụ - lắng và lọc bằng cát mangan trong các ngày mưa (10/11/2019) và ngày nắng (17/11/2019).....111

Hình 3.23. Hiệu suấtxử lý (%) và hàm lượng sắt (mg/l) sau màng lọc MF trên mô hình thí nghiệm đối với nước thải hầm lò -75m Công ty Than Hà Lầm..... 113
Hình 3.24. Hiệu suất (%) xử lý mangan (mg/l) của màng lọc MF mô hình PTN đối với nước thải hầm lò -75m Công ty Than Hà Lầm.... 114
Hình 3.25. Hiệu suấtxử lý (%) và hàm lượng sắt (mg/l)saumàng lọc UF mô hình phòng thí nghiệm đối với nuớc thải HLMTCông ty 790. 116
Hình 3.26. Hiệu suấtxử lý (%) và hàm lượng mangan (mg/l) sau màng lọc UF mô hình phòng thí nghiệm đối với nước thải HLMT Công ty 790..... 117
Hình 3.27. Diễn biến độ đục (NTU) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp tục nước thải hầm lò mỏ than Công ty Than Hà Lầm..... 119
Hình 3.28. Diễn biến hàm lượng sắt (mg/l) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp theo nước thải hầm lò mỏ than Công ty Than Hà Lầm.. 119
Hình 3.29. Diễn biến hàm lượng mangan (mg/l) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp tục nước thải hầm lò mỏ than75 Công ty Than Hà Lầm.....120
Hình 3.30. Diễn biến số lượng coliform (CFU/100mL) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp tục nước thải hầm lò mỏ than Công ty Than Hà lầm..... 120
Hình 3.31. Tổng hợp chất lượng nước thải HLMT bị nhiễm mặn Mặt bằng +75 Công ty Than Hà lầm theo các quá trình xử lý..... 123
Hình 3.32. Diễn biến Độ cứng tổng và Clorua trong nước thải HLMT bị nhiễm mặn Mặt bằng +75 Công ty Than Hà lầm theo các quá trình xử lý..... 123
Hình 3.33. Sơ đồ quá trình xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn để cấp nước sản xuất, sinh hoạt..... 126

MỞ ĐẦU

Công nghiệp khai thác than và khoáng sản là một trong những ngành công nghiệp đóng vai trò quan trọng trong sự nghiệp công nghiệp hóa và hiện đại hóa đất nước. Ngành công nghiệp khai thác than đã đáp ứng một cách có hiệu quả nhu cầu về than cho các ngành kinh tế quốc dân, đặc biệt là nhu cầu than cho phát điện và cho các ngành công nghiệp khác trong giaiđoạn phát triển, đồng thời góp phần đảm bảo an ninh năng lượng chung của đất nước trong chiến lược năng lượng quốc gia. Để đáp ứng đường lối phát triển kinh tế - xã hội của Đảng và Nhà nước, ngành công nghiệp khai thác than cần liên tục tăng sản lượng khai thác.

Do khai thác than nên hậu quả ô nhiễm môi trường đặc biệt là ô nhiễm môi trường nước là rất nặng nề. Nước thải hầm lò khai thác than có hàm lượng cặn lơ lửng cao, pH thấp và bị ô nhiễm bởi một số kim loại nặng như Fe, Mn, Cd, Pb, As,… không đảm bảo tiêu chuẩn xả ra môi trường bên ngoài và gây ảnh hưởng tới sức khoẻ con người. Các loại nước thải này đã gây ô nhiễm, làm biến đổi cảnh quan môi trường sông suối và ven biển tỉnh Quảng Ninh. Mặt khác Tập đoàn than khoáng sản Việt Nam (TKV) hiện đang áp dụng các dây chuyền công nghệ (DCCN) xử lý nước thải (XLNT) hầm lò nhằm đạt mức B QCVN 40:2011 BTNMT để thải ra môi trường. Trong khi đó các hầm lò mỏ than (HLMT) đang thực sự thiếu nước cho quá trình sản xuất như dập bụi, phun sương trong đường lò, tưới cây hoàn thổ và sinh hoạt của công nhân vv…. Nguồn nước mặt và nước ngầm trong khu vực HLMT bị ô nhiễm và cạn kiệt. Việc khai thác than tại các hầm lò phân tán rất khó khăn cho việc cấp nước tập trung.

Tập trung khắc phục, xử lý các nguồn nước gây ô nhiễm, cải thiện điều kiện vệ sinh môi trường tại các khu vực HLMT là rất cấp thiết. Đồng thời với mục đích tiết kiệm tài nguyên, giải quyết việc thiếu nước sinh hoạt và sản xuất tại các HLMT bằng biện pháp tái sử dụng lại nước thải sau xử lý để tắm rửa, giặt giũ, tưới cây trồng hoàn thổ, dập bụi, phun sương, bổ cập nước ngầm,… là rất hợp lý và là nhu cầu cấp bách hiện nay.

Như vậy, cần thiết phải có nghiên cứu đề xuất dây chuyền tổng hợp và linh động về công nghệ xử lý và tái sử dụng nước thải HLMT để cấp nước cho sinh hoạt

và sản xuất.Theo định hướng chiến lược của Tập đoàn Công nghiệp than-khoáng sản Việt Nam việc XLNT mỏ đủ tiêu chuẩn nước thải công nghiệp sẽ được bắt đầu từ năm 2015 và đến 2030 sẽ hoàn thành việc áp dụng bắt buộc đối với tất cả các công ty mỏ trong toàn TKV tuy nhiên đến nay vẫn chưa hoàn thành được (*Báo cáo nghị quyết của Tập đoàn Than TKV, 2015*) Tuy vậy phần lớn các công trình XLNT khai thác than mới được đầu tư xây dựng mấy năm lại đây, số lượng còn hạn chế chưa đáp ứng đủ với khối lượng nước thải hiện nay và trong tương lai của ngành than. Trong quản lý vận hành công trình XLNT ngành than còn nhiều bất cập, hiệu quả xử lý không cao mặc dù đạt mức B- QCVN 40:2011 BTNMT để thải ra môi trường theo quy định xả thải nước thải công nghiệp như.ng nồng độ các chất ô nhiễm trong đó còn cao.

Trong ngành sản xuất than chưa có những công trình nghiên cứu mang tính chất tổng thể trong lĩnh vực XLNT, đặc biệt là tái sử dụng cho mục đích cấp nước sản xuất và sinh hoạt. Nguồn nước sử dụng trong quá trình sản xuất, sinh hoạt của công nhân chủ yếu mua từ hệ thống cấp nước sạch của khu vực.

Hiện nay trên Thế Giới, công nghệ lọc màng đang là một trong những hướng được tập trung nghiên cứu, triển khai ứng dụng và phát triển thành các loại sản phẩm thiết bị công nghiệp có quy mô cũng như khả năng áp dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt là trong công nghệ xử lý môi trường (nước cấp, nước thải sinh hoạt và công nghiệp, xử lý chất thải, các yếu tố độc hại,kim loại nặng...)

Xuất phát từ thực tế trên, tác giả đã lựa chọn đề tài: "**Nghiên cứu ứng dụng công nghệ màng lọc trong xử lý và tái sử dụng nước thải hầm lò mỏ than tại Quảng Ninh**". Từ đó nâng cao quá trình quản lý, sử dụnghiệu quả và bền vững nguồn nước thải trong ngành khai thác than ở nước ta, phù hợp với Chiến lược phát triển theo quy hoạch ngành than đến năm 2025 có xét triển vọng đến năm 2035; Chiến lược quốc gia về bảo vệ môi trường; Kế hoạch quốc gia kiểm soát ô nhiễm môi trường đến năm 2020 và định hướng đến năm 2030, 2040theo Quyết định số 328/2005/QĐ-TTg của Thủ tướng Chính phủ ngày 12 tháng 12 năm 2005, Nghị định của Chính phủ số 80/2014/NĐ-CP ngày 28 tháng 05 năm 2014 về thoát nước và xử lý nước thải và các văn bản pháp lý khác.

Do khai thác xuống sâu nên nước thải mỏ than hầm lò ngoài các đặc điểm có tính axít, chứa hàm lượng chất rắn lơ lửng (SS), Fe, Mn và các chất ô nhiễm khác khá cao, thì hiện tượng ô nhiễm Clorua do xâm thực mặn là vấn đề nan giải.

Trong luận án này, nghiên cứu sinh (NCS) đã tập trung tìm hiểu các công nghệ XLNT hầm lò đang áp dụng cho ngành than; nghiên cứu hoàn thiện quá trình xử lýBậc 1 (Keo tụ - Lắng - Lọc - Lọc nâng cao) đảm bảo nước sau xử lý đạt nguồn xả loại A theo QCVN 40: 2011 BTNMT để có thể tái sử dụng cho các mục đích sản xuất như: Phun chống bụi mặt bằng sân công nghiệp, phun sương, dập bụi trong đường lò, tưới cây hoàn thổ… ổn định chất lượng nước đầu vào cho các quá trình xử lý tiếp theo; Tác giả tiến hành nghiên cứu nước thải HLMT bằng công nghệ lọc màng vi lọc(Microfiltration-MF), siêu lọc (Ultrafitration-UF) và màng lọc Nano (Nanofiltration-NF) để đảm bảo yêu cầu, khử mặn, loại bỏ vi khuẩn, virus và các kim loại nặng khác còn tồn dư, đạt tiêu chuẩn cấp nước cho sinh hoạt theo QCVN 01-01:2018/BYT.

1. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Các mục tiêu nghiên cứu của luận án bao gồm:

- Đánh giá được hiện trạng về chất lượng nước thải HLMT và công nghệ xử lý nước thải tại các mỏ than hầm lò tại Quảng Ninh.

- Nghiên cứu hoàn thiện được quá trình tiền xử lý, tính toán công nghệ bổ trợ làm tăng hiệu quả của quá trình lắng như (Keo tụ - Lắng - Lọc - Lọc nâng cao) để đảm bảo nước sau xử lý đạt tiêu chuẩn A theo QCVN 40:2011 BTNMT nhằm mục đích tái sử dụng cho sản xuất. Tiếp tục xử lý nâng cao bằng công nghệ màng lọc thực hiện nghiên cứu sử dụng màng lọc MF,UF và NF để đảm bảo đạt QCVN 01-1:2018/BYTđể cấp nước sinh hoạt cho công nhân trong các mỏ và khu vực.

- Đề xuất được DCCN có sử dụng màng lọc để XLNTHLMT qua các bước nghiên cứu và đánh giá hiệu quả kinh tế kỹ thuật của phương án xử lý nước thải HLMT thành nước sinh hoạt theo DCCN đề xuất có màng lọc Nano.

2.Ý nghĩa về mặt khoa học

- Đề xuất được DCCN có sử dụng màng lọc MF và/hoặc UF để XLNT không bị nhiễm mặn của các mỏ than thành nước cấp đạt tiêu chuẩn cho sinh hoạt.

- Đề xuất được DCCN có sử dụng màng lọc Nano để XLNT hầm lò mỏ than xuống sâu bị nhiễm mặn thành nước cấp đạt tiêu chuẩn cho sinh hoạt.

- Xác định các thông số thiết kế vận hành công trình XLNT hầm lò mỏ than có kết hợp màng lọc MF, UF và NF.

3. Ý nghĩa về thực tiễn

- Hoàn thiện được DCCN XLNT hầm lò mỏ than hiện có để cấp nước phục vụ cho sản xuất khai thác than cũng như để tiếp tục xử lý nâng cao (Xử lý bậc 2) để phục vụ cấp nước sinh hoạt, ăn uống cho khu mỏ và vùng phụ cận.

- Kết quả nghiên cứu của luận án làm cơ sở công nghệ xử lý để áp dụng trong việc cấp nước sinh hoạt, ăn uống cho công nhân và cư dân khu vực khai thác mỏ trên các loại địa hình khai thác khác nhau.

- Đã tính toán chi tiết và bổ sung, thiết lập được một số thông số thiết kế và vận hành công trình xử lý nước thải bằng công nghệ truyền thống có kết hợp với lọc màng để xử lý nước thải hầm lò mỏ than thành nước cấp sinh hoạt, ăn uống và phục vụ sản xuất.

4. Các đóng góp mới của luận án

- Hoàn thiện được công nghệ xử lý nước thải hầm lò mỏ than bị nhiễm mặn do khai thác xuống sâu trên cơ sở DCCN hiện có để nước thải sau xử lý đảm bảo theo QCVN 40:2011/BTNMT-A cấp nước cho một số nhu cầu sản xuất.

- Đề xuất được công trình xử lý nâng cao (xử lý nâng cao) trong dây chuyền xử lý nước thải hầm lò mỏ than bằng công nghệ truyền thống kết hợp với màng lọc Nano và các thông số thiết kế, vận hành công trình đảm bảo yêu cầu cấp nước sinh hoạt, ăn uống cho công nhân khu vực mỏ than.

- Đánh giá hiệu quả được màng lọc Nano vừa loại bỏ clo dư trong nước, vừa làm giảm độ cứng của nước sau xử lý.

- Đưa ra được các thông số hoạt động tối ưu của màng lọc Nano cho việc tái sử dụng nước thải hầm lò mỏ than bị nhiễm mặn.

Chương 1
TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải hầm lò mỏ than và các công nghệ xử lý nước thải hầm lò mỏ than tại Quảng Ninh

1.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải hầm lò mỏ than

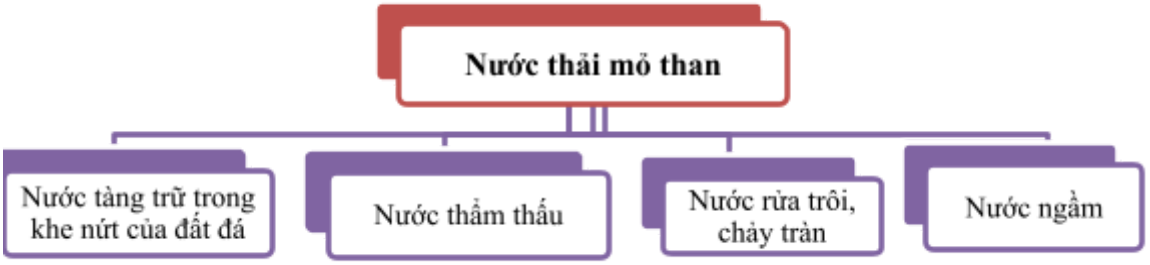
1.1.1.1.Sự hình thành nước thải trong quá trình khai thác than

Trong quá trình khai thác, nước thải mỏ than được hình thành từ ba nguồn chính: nước bơm từ các cửa lò của mỏ hầm lò, từ các moong của mỏ lộ thiên, nước thải từ các nhà máy sàng tuyển các bãi thải, kho than, được thải ra các sông suối. Trong than có nhiều chất với thành phần hoá học khác nhau như lưu huỳnh, Fe, Mn…do đó khi ở trong than nước phân huỷ nhiều các chất có trong than và đất đá ở mỏ tạo thành nước thải mỏ với đặc điểm chung mang tính axít, hàm lượng Fe, Mn và hàm lượng cặn lơ lửng trong nước cao.

a. Nước thải phát sinh trong khai thác hầm lò mỏ than

Trong 3 loại nước thải nêu trên, nước thải hầm lò mỏ than có số lượng lớn và nồng độ các chất ô nhiễm trong đó cao hơn nhiều so với các loại nước thải khác.

Khi khai thác than hầm lò người ta đào các đường lò trong lòng đất, dùng các biện pháp kỹ thuật để lấy than ra. Nước ngầm, nước chứa trong các lớp đất đá chảy ra các đường lò rồi theo hệ thống thoát nước đưa ra khỏi cửa lò hoặc được dẫn vào các hầm chứa nước tập trung rồi dùng bơm để bơm ra ngoài. Loại nước thải này được gọi là nước thải mỏ hầm lò. Quá trình lưu trong các đường lò, hầm bơm và di chuyển đã kéo theo các hợp chất trong lò, kết hợp với các yếu tố vật lý, hóa học, sinh học khác đã hình thành ra dạng nước thải mỏ than hầm lò.



Hình 1.1. Nguồn gốc hình thành nước thải hầm lò mỏ than

Quá trình lưu trong các đường lò, hầm bơm, quá trình di chuyển đã kéo theo các hợp chất trong lò, kết hợp với các điều kiện vật lý, hóa học, sinh học đã hình thành ra dạng nước thải mỏ than hầm lò. Nước thải mỏ than hầm lò có thể mang tính axít hoặc trung tính, nhưng đa phần nước có chứa Fe, Mn, và TSS khá cao.

b. Nước thải phát sinh từ khai trường lộ thiên

Khi khai thác than lộ thiên, người ta phải bóc lớp đất đất đá phía bên trên để lấy các vỉa than nằm bên dưới, quá trình khai thác như vậy đã tạo ra các moong. Nước mưa chảy tràn bề mặt kéo theo bùn đất, bùn than, các chất hòa tan xuống moong. Một số khu vực nước còn có nước ngầm thâm nhập vào moong. Nước chứa đựng trong các moongkhai thác được tháo hoặc bơm ra khỏi khai trường, loại nước này gọi là nước thải do khai thác than lộ thiên. Quá trình nước được lưu trong moong, có các điều kiện vật lý, hóa học, sinh học diễn ra đã hình thành một dạng nước có những đặc tính cơ bản cho nước thải mỏ than lộ thiên đó là có độ pH thấp, hàm lượng Fe, Mn, SO_4^{2-}, TSS cao. *Đối với nước bơm thoát từ khai trường,*trên bề mặt đất khai trường có nhiều chất với thành phần hoá học khác nhau nhưng với hàm lượng nhỏ không đáng kể, tuy nhiên lượng đất đá bị rửa trôi theo bề mặt lớn do khai trường không có thảm thực vật. Mặt khác, tại khu vực sửa chữa cơ khí có thể có hàm lượng dầu nhất định. Tại khu vực sinh hoạt, khi có chất thải sinh hoạt nếu không được thu gom xử lý cũng làm cho nước có hàm lượng BOD, số lượng colifrom cao…

c. Nước thải phát sinh từ các nhà máy sàng tuyển

Quá trình tuyển rửa than hoặc tuyển than người ta thường dùng nước để tuyển. Sau khi quá trình tuyển nước được qua các bể cô đặc để thu hồi nước và tách bùn, bùn lỏng được bơm ra các hệ thống ao để lắng nhằm mục đích thu hồi tiếp than bùn và tách nước. Nước có thể được sử dụng tuần hoàn hoặc thải bỏ. Nước thải đi ở khâu này gọi là nước thải nhà máy tuyển. Nước thải nhà máy tuyển than mang nhiều hạt than mịn và các hạt khoáng vật, sét lơ lửng, các dạng chất hòa tan khác. Tính chất ô nhiễm nước thải nhà máy tuyển là hàm lượng chất rắn lơ lửng, hàm lượng các kim loại như Fe, Mn và một số kim loại khác.

Ngoài 3 loại nước thải nêu trên, hoạt động khai thác sản xuất của các mỏ than không chỉ phát sinh nước thải mỏ mà còn phát sinh một lượng nước thải từ các sinh hoạt như tắm, giặt và từ các nhà ăn ca của công nhân. Lượng nước thải từ các hoạt động trên tuy không nhiều nhưng cũng là nguồn gây ô nhiễm cho môi trường nếu không được xử lý đạt tiêu chuẩn trước khi thải ra nguồn tiếp nhận. Hiện tại vùng Quảng Ninh có khoảng 30 mỏ than, mỗi mỏ có ít nhất một nhà tắm trung tâm và nhiều nhà ăn ca cho công nhân.

1.1.1.2. Tính chất chung của nước thải mỏ than

***Đối với nước bơm thoát từ khai trường**:* Trong than có nhiều chất với thành phần hoá học khác nhau như lưu huỳnh, Fe, Mn…do đó khi ở trong than nước phân huỷ nhiều các chất có trong than và đất đá ở mỏ tạo thành nước thải mỏ với đặc điểm chung mang tính axít, hàm lượng Fe, Mn và hàm lượng cặn lơ lửng trong nước cao.

Quá trình tạo axít của nước thải mỏ như sau:Lưu huỳnh trong than tồn tại ở dạng vô cơ chiếm tỷ trọng cao. Lưu huỳnh vô cơ ở dạng khoáng pyrit hay chalcopyrit, khi bị oxy hoá trong môi trường có nước sẽ tạo thành axít theo phản ứng sau:

$$FeS_2 + 7/2\ O_2 + H_2O \text{-----} Fe_SO4 + H_2SO_4 \quad (1)$$

$$2FeSO_4 + 1/2\ O_2 + H_2SO_4 \text{------} Fe_2(SO_4)_3 + H_2O \quad (2)$$

$$FeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 \text{ ------ } 3\ FeSO_4 + 2S \quad (3)$$

$$S + H_2O + 3/2\ O_2 \text{ -------- } H_2SO_4 \quad (4)$$

$$Fe_2(SO4)_3 + 2H_2O \text{ ------- } 2Fe(OH)SO_4 + H_2SO_4 \quad (5)$$

Các vi sinh vật ưa khí và sử dụng lưu huỳnh làm chất dinh dưỡng như chủng Thibacillus Ferrooxidant… hay tồn tại trong môi trường nước mỏ, khi tham gia phản ứng có tác dụng như chất xúc tác, làm tăng cường độ và phạm vi của phản ứng.

***Đối với nước mưa rửa trôi bề mặt khai trường**:* Trên bề mặt đất khai trường có nhiều chất với thành phần hoá học khác nhau nhưng với hàm lượng nhỏ không đáng kể, tuy nhiên lượng đất đá bị rửa trôi theo bề mặt lớn do khai trường không có thảm thực vật. Mặt khác, tại khu vực sửa chữa cơ khí có thể có hàm lượng dầu nhất

định. Tại khu vực sinh hoạt, khi có chất thải sinh hoạt nếu không được thu gom xử lý cũng làm cho nước có hàm lượng BOD, colifrom cao…

Đối với nước thải từ dưới lò: Quá trình lưu nước trong các đường lò, quá trình nước di chuyển đã kéo theo các hợp chất trên bề mặt tiếp xúc trong lò, kết hợp với các điều kiện vật lý, hóa học, sinh học đã hình thành ra dạng nước thải mỏ than hầm lò. Nước thải mỏ than hầm lò có thể mang tính axít hoặc trung tính, đa phần nước có chứa Fe, Mn và TSS khá cao. Nhiều nghiên cứu giải thích nguyên nhân chính gây ra nước thải có tính axít cao, hàm lượng Fe, Mn, SO_4^{2-} trong nước thải mỏ cao như sau: Trong quá trình khai thác than, các hoạt động khai thác đã tạo điều kiện cho các vi khuẩn hiếu khí có khả năng phân huỷ pyrit và lưu huỳnh dưới tác dụng của ôxi không khí và độ ẩm theo các phản ứng trên.

Đây cũng là nguyên nhân làm cho hàm lượng các kim loại (Fe, Mn) và các ionSO_4^{2-}tăng cao trong nước thải mỏ.

Lưu huỳnh trong than tồn tại ở dạng vô cơ và hữu cơ, nhưng ở dạng vô cơ chiếm tỷ trọng cao. Lưu huỳnh vô cơ ở dạng khoáng pyrit hay chalcopyrit. Trong thành phần đất đá vây quanh than và than có chứa Pyrit, thành phần chủ yếu là FeS_2.Theo INAP, 2013, khi tiếp xúc với nước và oxy, pyrit tham gia phản ứng và hình thành axit theo phương trình tổng quát sau đây:

$$FeS_2 + 15/4\ O_2 + 7/2\ H_2O = Fe(OH)_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+ \qquad (6)$$

Do một lượng đáng kể axit sunfuric H_2SO_4 vào dòng nước, làm cho nước thải mỏ có độ axit cao. Theo các phương trình trên, trong quá trình khai thác than thải ra một lượng lớn $Fe(OH)_3$ nên hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) trong nước tăng cao và nước có màu vàng.

Trong nước thải có các chất vô cơ chủ yếu là các ion kim loại nặng như: Fe, Mn, Cd, Pb, Hg, As…, các anion sunfat, phốt phát và các chất hữu cơ (COD, BOD_5),...Khoáng vật chủ yếu của mangan là quặng pyrolusit (MnO_2) chứa khoảng 63%Mn, các quặng hausmanit (Mn_3O_4) chứa khoảng 72%Mn, bronit (Mn_2O_3) và maganit (MnOH).

Các nguyên tố kim loại như Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K có thể tìm thấy trong nước thải hầm lò mỏ than với các nồng độ khác nhau. Độ cứng của nước thải cũng tương đối cao do sự xuất hiện của Mg và Ca và nước cũng có màu do sự tồn tại của Fe và

Mn trong đó. Các kim loại độc hại như Cu, Zn và Pb cũng có trong nước thải hầm lò mỏ than nhưng hàm lượng thấp. Các kim loại có trongmôi trường kiềm, kim loại tồn tại dưới dạng carbonat hoặc hydroxit kết tủa. Nhưng trong điều kiện pH thấp, kim loại tồn tại dưới dạng ion hòa tan trong nước.

Như vậy trong quá trình khai thác, các đường lò tiếp xúc nhiều với than như lò xuyên vỉa, lò đi trong than thì nước thải tại các đường lò này mang tính axít do nước thải có điều kiện tiếp xúc với lưu huỳnh trong than để sinh axít, tính axít càng mạnh đối với các cửa lò có thời gian tồn tại lâu.

Tại các đường lò đào trong đá, nếu ít liên hệ với các đường lò than thì nước thải ở đây là trung tính, nhưng chứa nhiều Fe, Mn do tiếp xúc với đất, đá.

Nước thải mỏ ngoài đặc tính có độ pH thấp, hàm lượng cặn lơ lửng cao và các kim loại độc hại, trong nước thải còn chứa bùn đất và than, khi thoát nước mỏ, bùn đất và than được bơm cùng nước ra ngoài mỏ.

Như vậy, nước thải mỏ than hầm lò có thể mang tính axít hoặc trung tính, nhưng đa phần nước có chứa Fe, Mn, sunphat (SO_4^{2-}) và TSS khá cao.

Đối với nước thải hầm lò mỏ than tại khu vực Quảng Ninh, nước thải mỏ than hầm lò có có tính axit, hàm lượng than và bùn đất trong nước thải cao tuỳ thuộc vào đặc điểm nguồn nước và thời điểm xả thải nước ra môi trường.

Một số mỏ than do khai thác xuống sâu, âm trung bình so với mặt nước biển, nên đã có hiện tượng xâm thực mặn của địa tầng, dẫn đến nước thải hầm lò mỏ than ngoài các tác nhân gây ô nhiễm trên, còn có hàm lượng Clo tự do rất cao. Gây ra hiện tượng ăn mòn các thiết bị bơm và tiêu thoát nước thải.

Bảng 1.1. Đặc điểm nước thải hầm lò mỏ than và tác động đến môi trường

Thông số	Hóa chất đặc trưng	Giátrị, mg/L	Tác động môi trường
pH	H_2SO_4	2-4	Hòa tan kim loại
Sắt (Fe)	Fe^{3+}, Fe^{2+}, Hydroxide sắt và Fe_2O_3	100-3.000	Gây đục và màu nước, tăng pH làm oxy hóa và kết tủa sắt.

Kim loại nặng	Mg, Cu, Cd, Zn, Pb, Hg, As.	1-200	Thay đổi thành phần động thực vật và làm giảm chất lượng nước
Tổng chất rắn	Ca, Mn, Al, SO_4^{2-}	100-30.000	Làm giảm chất lượng nước

(Tập đoàn than khoáng sản Việt Nam, Báo cáo quan trắc môi trường 2020)

Thành phần và tính chất nước thải hầm lò một số mỏ than của TKV năm 2019-2020 được nêu trong Bảng 1.1.

Bảng 1.2. Đặc tính nước thải một số mỏ than hầm lòđiển hình khu vực Quảng Ninh thuộc TKV quản lý

TT	Các thông số	Đơn vị	Nước thải mức -25 Công ty Mạo Khê	Lò Uông Bí	Cửa lò Hà Lầm	Hầm bơm Khe Chàm	QCVN (B) 40:2011/ BTNMT
1	Nhiệt độ	ºC	28,2	22,0	-	28	40
2	pH		7,17	6,16	3,83	3,41	5,5 ÷ 9,0
3	Độ dẫn điện	mS/cm	0,98	0,38	3,56	2,82	-
4	Độ đục	NTU	382	22	680	249	-
5	Độ muối	%	0,04	0,01	3,00	0,13	-
6	BOD_5	mg/l	3,5	1,5	3,5	2,5	50
7	COD	mg/l	28,8	16,0	105,6	44,8	150
8	TDS	mg/l	372	306	3000	1352	-
9	TSS	mg/l	478	52	197	498	100
10	SO_4^{2-}	mg/l	572,5	137,8	478,5	316,5	-
11	Mn	mg/l	4,01	1,99	5,06	1,75	1
12	Fe	mg/l	4,98	3,72	154,70	25,76	5
13	Hg	mg/l	0,00034	0,00019	0,00025	0,00007	0,01
14	Pb	mg/l	0,00450	0,00174	0,02372	0,00121	0,5

15	As	mg/l	0,0024	0,0105	0,0223	0,0069	0,1
16	Cd	mg/l	0,0231	0,0025	0,0032	0,0020	0,01

(Báo cáo QTMT năm 2019- 2020, Ban Môi trường Tập đoàn Than khoáng sản)

Các kết quả quan trắc nước thải hầm lò mỏ than của TKV khu vực Quảng Ninh cho thấy: pH trong nước thải hầm lò mỏ than thấp, về mùa khô phần lớn nằm ở mức pH= 3,5-5,5 và mùa mưa pH= 4-6,5; hàm lượng Fe cao dao động từ 2mg/l÷15mg/l (về mùa khô) và từ 0,5 đến 5,5mg/l (về mùa mưa); hàm lượng Mn dao động từ 1,5mg/l÷10mg/l (về mùa khô)) và 0,5mg/l - 7,5 mg/l (về mùa mưa); hàm lượng cặn lơ lửng dao động từ 50 mg/l ÷300mg/l (về mùa khô) và 150 mg/l ÷500mg/l (về mùa mưa). Các giá trị này vượt QCVN 40:2011/ BTNMT đối với nước nguồn loại B nhiều lần (Sở TNMT Quảng Ninh, 2020 *Tổng hợp báo cáo quan trắc môi trường năm 2020*) Riêng Mỏ than Hà Lầm có hiện tượng xâm thực mặn của địa tầng dẫn đến chỉ tiêu ô nhiễm muối rất cao, lên tới 3,00%.

1.1.2. Tổng quan chung về công nghệ xử lý nước thải hầm lò mỏ than hiện tại

Hoạt động xử lý nước thải mỏ than cũng chỉ mới được tiến hành nhiều và quy mô lớn cách đây khoảng gần 10 năm. Trước năm 2010, các dây chuyền công nghệ xử lý nước thải đã được áp dụng trong ngành than ở Việt Nam như sau:

a. Lắng trọng lực bằng hệ thống các hồ lắng tại các mỏ than Mạo Khê, nhà máy tuyển than Vàng Danh, nhà máy tuyển than Hòn Gai;

b.Trung hòa bằng đá vôi $CaCO_3$ ở mỏ than Vàng Danh, bằng vôi sữa $Ca(OH)_2$ ở mỏ than Na Dương, mỏ than Mạo Khê, bằng vôi sữa kết hợp keo tụ bằng polimeA101và bể lắng ngang hoặc hồ lắng ở mỏ than Hà Lầm, Khe Tam, nhà máy tuyển than Cửa Ông,…

Các dây chuyền công nghệ xử lý nước thải đã được áp dụng trong ngành than ở Việt Nam trước năm 2010 có thể được phân loại như *Bảng 1.3* sau đây.

Bảng 1.3. Phân loại các công nghệ xử lý nước thải hầm lò các mỏ than khu vực Quảng Ninh trước năm 2010

TT	Phương pháp/công nghệ xử lý	Nơi áp dụng	Công suất xử lý (m^3/ngày)
1.	*Phương pháp vật lý*		

TT	Phương pháp/công nghệ xử lý	Nơi áp dụng	Công suất xử lý (m^3/ngày)
1.1	Lắng trọng lực bằng hệ thống các hố lắng	Mức -25 và +30, mỏ Mạo Khê	> 2.400
2	*Phương pháp hóa học*		
2.1.	Trung hòa bằng đá vôi ($CaCO_3$)	Cửa lò +200 mỏ Cánh Gà - Vàng Danh	> 200
		Cửa lò +40 Xí nghiệp than Cao Thắng	3.600
2.2.	Trung hòa bằng sữa vôi	Cửa lò +38.I và +40 mỏ Dương Huy	1.500
2.3	Trung hoà bằng vôi sữa + Keo tụ bằng Polime + Bể lắng ngang.	Mỏ Khe Tam - công ty than Dương Huy	1.200
2.4	Các hồ lắng trọng lực + Trung hoà bằng vôi sữa + keo tụ bằng PolimeA101 + Các Hồ lắng	Nhà máy tuyển than cửa Ông, các phân xưởng sàng tuyển.	>1.000

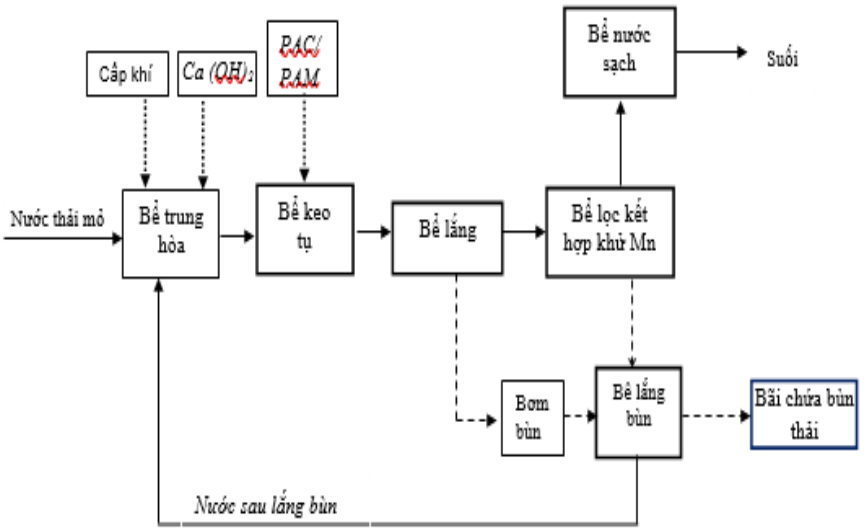
(Ban môi trường TKV, 2019-2020 Báo cáo tại hội nghị KHCN)

Hầu hết các hệ thống XLNT đã được đầu tư xây dựng trong giai đoạn trước năm 2010 hoạt động không hiệu quả. Một trong những nguyên nhân là công nghệ XLNT chưa phù hợp. Mặt khác nước thải sau xử lý của các hệ thống đã xây dựng chưa được thu hồi để sử dụng trong mục đích sinh hoạt cũng như sản xuất trong tình hình thiếu nước hiện nay của các HLMT.

Hiện nay, phần lớn các trạm XLNT mỏ than của tập đoàn TKV do Tập đoàn làm chủ đầu tư thuê thiết kế và lắp đặt theo hình thức tổng thầu EPC (Hợp đồng thiết kế, cung cấp thiết bị công nghệ và thi công xây dựng công trình) sau đó giao cho Công ty TNHHMTV môi trường trực tiếp vận hành. Từ năm 2012 đến nay, Tập đoàn giao Công ty TNHHMTV môi trường - Vinacomin khởi công xây dựng mới

18 trạm xử lý nước thải mỏ, trong đó có 4 trạm xử lý nước thải mỏ lộ thiên và 14 trạm xử lý nước thải hầm lò [25]. Tính đến năm 2020 có trên 30 trạm XLNT mỏ than được Công ty TNHHMTV môi trường quản lý vận hành với công suất thiết kế từ 50 m^3/h đến 2400 m^3/h và công nghệ xử lý chủ yếu như *Hình 1.2* sau đây:

Nguyên tắc XLNT theo sơ đồ chung như sau:



Hình 1.2. Công nghệ XLNT mỏ than
(Công ty TNHH MTV Môi trường TKV, 2019)

Công nghệ XLNT hầm lò mỏ than tại Tổng công ty than Đông Bắc được áp dụng hiện nay chủ yếu là phương pháp keo tụ và lọc trọng lực. Nước thải lò được bơm lên đưa trực tiếp vào bể trung hòa. Tại đây dung dịch sữa vôi $Ca(OH)_2$ được bơm vào và hoà trộn với nước thải để trung hoà axítH_2SO_4 có trong nước thải, nâng độ pH đạt tiêu chuẩn môi trường, đồng thời không khí từ máy nén khí được sục vào bể trung hòa tạo điều kiện oxy hoá phần lớn Fe, một phần Mn và trợ giúp quá trình hòa trộn sữa vôi.Từ bể trung hoà nước thải chảy trực tiếp sang bể keo tụ, tại đây dung dịch keo tụ PAC, PAM được bơm vào và hoà trộn với nước thải bằng bơm khuấy trộn sau đó tự chảy vào bể lắng thứ cấp. Cho PAC vào để giảm độ nhớt, tăng khả năng hút giữa các hạt có kích thước nhỏ tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn, sau đó PAM để tăng khả năng hội tụ của các hạt khi tiếp xúc với nhau tạo thành thể keo tụ lớn, tăng tốc độ lắng.Tại bể lắng, cặn lơ lửng kết thành bông có

kích thước lớn, phần lớn lắng đọng xuống đáy bể. Tại đáy bể lắng lắp đặt các ống hút bùn nối với máy bơm bùn. Bơm bùn định kỳ hoạt động hút bùn lên bể chứa bùn, sau đó bùn tại bể chứa bùn được bơm lên máy ép bùn để ép.Nước từ bể lắng thứ cấp được chảy trực tiếp sang bể thu nước sau lắng, tại đây nước được bơm áp lực bơm lên bể lọc mangan, sau đó theo đường ống dẫn về bể chứa nước sạch. Tại bể chứa nước sạch nước qua đường ống chảy ra suối, một phần tái sử dụng cho mục đích vệ sinh công nghiệp và tưới đường chống bụi. Các trạm XLNT phần lớn được điều khiển bằng hình thức bán tự động.

Vì vậy nước thải sau xử lý chỉ đáp ứng được yêu cầu xả ra nguồn nước mặt loại B theo QCVN 40:2011. Tuy đạt tiêu chuẩn nhưng nhiều thời điểm hàm lượng TSS trong nước thải vượt trên 50mg/l, hàm lượng Fe và Mn phần lớn nằm ở ngưỡng nồng độ giới hạn cho phép. Nước thải hầm lò chủ yếu xả ra sông suối hoặc trong một số trường hợp sử dụng một phần để dập bụi.

1.1.3. Nhu cầu cấp nước sinh hoạt và sản xuất cho khai thác than khu vực Quảng Ninh

Trong hơn 45 năm qua Tổ chức Y tế Thế giới (WHO) đã không ngừng tập trung vào vấn đề cấp nước sinh hoạt và những ảnh hưởng tới sức khoẻ con người. Một trong những mục tiêu chính của WHO là: Tất cả mọi người, không phân biệt già, trẻ, điều kiện kinh tế -xã hội đều có quyền có đủ nước an toàn cho sinh hoạt. Theo WHO, tỷ lệ dân được cung cấp nước tăng từ 79% (4,1 tỷ người) năm 1990 đến 82% (4, 9 tỷ người) năm 2000. Vào đầu năm 2000, khoảng 1/6 dân số thế giới (1,1 tỷ người) đã không được cung cấp nước sạch mà chủ yếu là ở các nước châu á và châu Phi. Trong 10 năm qua, dịch vụ cung cấp nước sạch ở nông thôn tăng lên nhưng ở thành phố lại giảm đi.

Tuy nhiên, tỷ lệ người dân nông thôn được cung cấp nước sạch vẫn ít hơn rất nhiều so với ở thành phố. WHO dự đoán rằng trong vòng 25 năm tới, dân số đô thị ở châu á sẽ tăng lên gấp đôi, ở châu Phi sẽ tăng lên hơn gấp đôi. Theo như dự đoán này thì các thành phố ở châu Phi và châu á sẽ đứng trước một thách thức rất lớn nhằm đáp ứng nhu cầu về nước sinh hoạt cho nhân dân. Theo mục tiêu của Hội đồng Quốc tế về Cung cấp nước sạch và Công trình vệ sinh (WSSCC) thì đến năm

2025 tất cả người dân trên thế giới sẽ được cung cấp nước sạch, nghĩa là sẽ có thêm khoảng 3 tỷ người sẽ có nước sạch để sinh hoạt hay trung bình có thêm 330.000 người được cung cấp nước sạch mỗi ngày trong vòng 25 năm tới. Theo thống kê năm 2000 của WHO và Quỹ nhi đồng Liên hợp quốc (UNICEF) thì trên thế giới đã có 23 quốc gia đạt mức 100% dân số được sử dụng nước sạch hoặc nguồn nước có bảo vệ.

Theo chương trình nghiên cứu chiến lược quốc gia về cấp nước và vệ sinh môi trường nông thôn của NRWSS (1998) thì vùng Bắc Trung Bộ là vùng có tỷ lệ người dân được sử dụng nguồn nước an toàn cao nhất trên 7 vùng sinh thái Việt Nam, nhưng tỷ lệ này cũng chỉ mới đạt 35-40%. ở đồng bằng Sông Cửu Long chỉ có 25% số nguồn nước được xếp là an toàn. Theo số liệu thống kê của Quỹ nhi đồng Liên hợp quốc và WHO thì năm 2000, Việt Nam có 56% dân số được sử dụng nguồn nước an toàn hoặc có bảo vệ, trong đó có 81% dân thành thị và 50% dân nông thôn. Tuy nhiên, theo số liệu thống kê của Trung tâm Nước sinh hoạt và Vệ sinh môi trường Nông thôn (2004), năm 2000 chỉ mới có 42% nhưng đến hết năm 2004 đã có 58% dân số nông thôn được cấp nước sạch. Đông Nam Bộ là vùng có tỷ lệ số dân sử dụng nước sạch cao nhất (65%) và Tây Nguyên là vùng có tỷ lệ số dân sử dụng nước sạch thấp nhất (50%).

Theo Bộ Nông nghiệp và Phát triển nông thôn, mục tiêu đề ra đến năm 2020 là đảm bảo 100% dân số trong cả nước được cấp nước sạch với tiêu chuẩn 120-150 lít/người/ngày, ở thành phố lớn là 180-200 lít /người/ngày. Đồng thời đáp ứng đủ nhu cầu nước cho phát triển công nghiệp và các dịch vụ xã hội khác.

Trong quá trình khai thác than một lượng lớn nước được sử dụng cho các mục đích sinh hoạt và sản xuất. Trong ngành khai thác than trung bình có khoảng 700 - 1.000 công nhân lao động trực tiếp tại một mỏ khai thác hầm lò và từ 300 - 500 công nhân lao động trực tiếp tại một mỏ khai thác lộ thiên. Nước sinh hoạt cho công nhân khai thác than chủ yếu là để tắm giặt. Theo Tập đoàn Than Khoáng sản Việt Nam(TKV), nhu cầu cấp nước cho sinh hoạt là 135 lít/người/ngày lao động (trong đó: nước ăn uống là 25 L/người.ngày, nước tắm rửa là 60 L/người.ngày và nước giặt quần áo là 50 L/người.ngày*),(Ban môi trường TKV, 2019)*Nước sử dụng yêu cầu

tắm giặt chất lượng nằm trong quy định của QCVN 01-1:2018/BYT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước sinh hoạt.

Ví dụ: Tại khu vực mặt bằng khai thác than +48m khu vực mỏ Mông Dương của Công ty 790 thuộc Tổng công ty Đông Bắc thường xuyên có trên 1000 người làm việc, trong đó có trên 700 thợ lò. Toàn bộ nhu cầu sử dụng nước cho sinh hoạt và sản xuất được nêu trong *Bảng 1.4.*

Bảng 1.4. Nhu cầu sử dụng nước của Công ty 790

STT	Mục đích sử dụng nước	Khối lượng (m^3/ngày)
1	Nước sinh hoạt ăn uống tại mỏ	95
2	Nước cho công nhân tập thể	150
3	Nước tắm rửa	150
4	Nước giặt quần áo, ủng	180
5	Nước cho sản xuất,tưới đường, tưới bụi trên mặt bằng	280
6	Nước tưới bụi sàng, kho than	150
7	Nước tưới bụi trong lò	120
Tổng Cộng		**1125**

(Công ty TNHH MTV 790 - Tổng Công ty Than Đông Bắc, 2020)

Hiện nay hàng ngày Công ty 790 phải vận chuyển bằng xe téc một lượng nước sinh hoạt và ăn uống khoảng 350m^3 đến 400m^3 với khoảng cách 5 km đến nơi sử dụng. Trên quan điểm tận dụng lại nước thải HLMT sau xử lý bằng phương pháp hóa lý cho mục đích cấp nước, Công ty Việt Sing đã triển khai xử lý tiếp tục một phần nước thải bằng đĩa lọc Arkal để dập bụi hầm lò và bằng hệ thống lọc cát và lọc sợi để cấp nước sinh hoạt (Công ty Cổ phần Môi trường Việt-Sing, 2020).

Theo báo cáo của TKV,hiện có khoảng 138 nghìn cán bộ công nhân viên, trong đó chủ yếu là công nhân lao động mỏ tại vùng Quảng Ninh với số lượng khoảng 113 nghìn người. Tổng nhu cầu sử dụng nước sinh hoạt cho công nhân cần thiết là 28.250 m^3/ngày (Ban môi trường Tập đoàn Than khoáng sản Việt Nam, 2020).

Nhu cầu dùng nước đối với ngành khai thác than là rất lớn trong khi nguồn nước sạch và khả năng đáp ứng của các nhà máy xử lý nước cấp còn hạn chế. Mặt khác việc xây dựng mạng lưới cấp nước cho các khu mỏ rất khó khăn. Hầu hết các mỏ đều phải bổ sung nguồn nước từ hệ thống cấp nước cục bộ của mỏ (từ sông suối, giếng khoan…).Theo Xí nghiệp cấp nước Cẩm Phả (Công ty cấp nước Quảng Ninh), trong năm 2014, hàng ngày các công ty khai thác than hầm lò khu vực Cẩm Phả phải vận chuyển từ Cẩm Phả lên mỏ trên chiều dài 10 đến 20 km với số lượng 10 xe tec, thể tích 10 m^3/xe, giá tiền 30.000 đ/m^3để công nhân sử dụng làm nước ăn uống (Chưa tính tiền vận chuyển) (Công ty TNHH MTV Môi Trường - TKV, 2019).

Nguồn nước ngầm ở vùng than nói chung đang bị suy thoái về chất lượng và lưu lượng do hoạt động khai thác than. Nước ngầm có thể khai thác phục vụ sản xuất, sinh hoạt tại ba trọng điểm vùng than: thành phố Hạ Long, thị xã Cẩm Phả, thị xã Uông Bí đang có dấu hiệu bị nhiễm mặn, hàm lượng sắt, mangan... cao không sử dụng được. Nhiều mỏ phải lấy nước từ các suối sau khai thác hoặc nước ngầm từ các giếng khoan để cấp cho sinh hoạt của công nhân hoặc để dập bụi than trong quá trình sản xuất.

Việc cung cấp nước sinh hoạt lên các khu vực tập kết công nhân khai thác than ở rải rác trên núi cao là rất phức tạp.

Do đó việc tái sử dụng nguồn nước thải hầm lò mỏ than bằng công nghệ tiên tiến để cấp nước tại chỗ cho sinh hoạt và sản xuất là hợp lý. Việc này vừa giảm thiểu các tác động ô nhiễm môi trường nước vừa giải quyết khó khăn cũng như giảm chi phí trong vấn đề cấp nước cho các mỏ than.

1.2. Tổng quan chung về công nghệ màng lọc

1.2.1. Kháiniệmchung vềmànglọc

Màng lọc là những tấm rất mỏng được làm từ các vật liệu tổng hợp có lỗ hoặc lỗ chân lông rất nhỏ và mịn.

Màng lọc cóc các lỗ rất nhỏ mang lại hiệu quả tốt nhất trong việc lọc nước. Để lọc nước tinh khiết, màng lọc giúp bạn loại bỏ những vi khuẩn, tạp chất bẩn, kể cả muối trong nước. Màng lọc ngăn cách giữa 2 pha, có khả năng tạo ra sức cản để tách một số phần tử có trong nước như cặn lơ lửng, ion, vi sinh vật… Khi cho dung dịch đu qua màng. Thông qua quá trình làm việc của màng dòng hỗn hợp đầu vào

được phân tách thành 2 dòng, một phần là dung dịch sau lọc và phần vật chất được giữ lại màng. Qua đó sự tách các chất được thực hiện trên cơ sở khác biệt về sự thẩm thấu của các chất dưới ảnh hưởng của các động lực khác nhau. Cấu trúc của màng phải đảm bảo tính chọn lọc tương ứng với các chất cần tách, có độ bền nước tối thiểu và đồng thời đáp ứng các yêu cầu về độ bền cơ - lý.

Mục đích của quá trình màng là nhằm tách các tạp chất ra khỏi môi trường nước.Màng có tính thấm chọn lọc khác nhau đối với các cấu tử khác nhau.

Kích thước lỗ xốp của màng sẽ quyết định tính thấm qua của các cấu tử. Trừ trường hợp điện thẩm tích, thẩm tích, thẩm thấu ngược, trao đổi ion,.. các trường hợp khác đều có đặc trưng là các chất tan có kích thước lớn hơn lỗ xốp của màng sẽ bị giữ lại mà không vận chuyển qua màng.

Phù hợp với định nghĩa về quá trình màng trong quá trình tách chất cần phải tạo được dòng chảy của nước. Nếu trong quá trình lọc hạt thông thường có thể sử dụng áp suất thuỷ tĩnh của cột nước thì trong quá trình màng luôn cần đến áp suất ngoài gọi là áp suất động lực nhằm thúc đẩy tốc độ quá trình vì khi tiết diện chảy (lỗ xốp của màng) càng nhỏ thì trở lực càng cao.

Tốc độ dòng chảy tỉ lệ thuận với sự chênh lệch áp suất. Áp lực cần thiết để ép nước qua màng được gọi là áp suất vận chuyển qua màng (*TransMembranePressure* - TMP).TMP được định nghĩa là độ chênh áp suất của màng, hoặc là giá trị trung bình của hiệu số giữa áp suất dòng nạp và áp suất của dòng thấm qua.

Nguyên lý lọc màng dựa trên sự phân tách các phần tử trong nước qua lớp vách ngăn (màng) nhờ lực tác dụng.

Lực tác dụng có thể là chênh lệch áp suất (ΔP), điện thế(ΔE), nồng độ dung dịch (ΔC), nhiệt độ (ΔT)...

Sự chia tách được thực hiện bằng cơ chế dòng chất lỏng được chuyển qua màng một cách có chọn lọc, các thành phần khác của chất lỏng được giữ lại ít nhiều trên mặt môi trường xốp tuỳ theo kích thước của chúng.

Màng lọc

(Membranes)

NguồnPhần tử thấm qua

(Feed)Permeate (Product)

Cặn

Concentrate (Rententate, brine…)

Hình 1.3. Sơđồ nguyên lý cơ chế chuyển dịch qua màng

1.2.2. Phân loại màng

Các màng lọc được nhờ áp suất động lực có thể được phân loại như sau.

Theo kích thước lỗ màng.

Thông thường, màng lọc MF có kích thước lỗkhoảng 0,05-10µm, màng UF là 0,002 - 0,05 µm, còn màng NF và RO có kích thước lỗ nhỏ hơn rất nhiều so với MF và UF. Do đó, quá trình MF và UF có thể có độ thấm cao hơn với áp suất sử dụng nhỏ hơn so với quá trình NF và RO.

Hơn nữa, với cơ chế tách loại, màng áp suất thấp (MF và UF) có thể hình dung như một cái rây lọc nên dẫn đến lỗ rỗng lớn hơn, trong khi màng lọc áp suất cao (NF và RO) không đơn thuần chỉ phân loại dựa theo kích thước.

- *Theo vật liệu màng*: màng polyme, màng gốm, màng kim loại …;
- *Theo cơ cấu lọc*: màng phẳng, màng cuốn, ống thẳng, sợi rỗng - bó sợi …;
- *Theo cơ chế lọc*: 2 cơ chế lọc theo kích thước (MF,UF) và khuếch tán (RO),trung gian là NF.

Do các màng có kích thước lỗ màng và lực điều khiển quá trình hoạt động khác nhau mà dải kích thước áp dụng và loại bỏ các chất khác nhau.Khoảng kích thước áp dụng đối với quá trình màng lọc được chỉ ra trong *Bảng 1.5*.

Bảng 1.5. Kích thước và tính ứng dụng các loại màng lọc

Loại màng	**Kích thước** (µm),	**Áp suất động (kg/cm2)**	**Các ứng dụng đặc trưng**
Vilọc (Microfiltration-MF)	10 - 0,1	0,1 - 2	Phân tách các chất dạng keo và các hạt

Siêu lọc (Utrafiltration-UF)	0,1- 0,01	1-10	Phân tách các chất có khối lượng phântử lớn
Nanô (Nanofiltration -NF)	0,01-0,001	5-20	Phân tách các chất tan có khối lượng phân tử nhỏ.
Thẩm thấu ngược(Reverse Osmosis-RO)	< 0,001	10-100	Phân tách các chất tan có khối lượng phân tử nhỏ.

(Kỹ thuậtmàng lọc - Trần Đức Hạ, 2017)

1.2.3. Các loại vật liệu màng và chế tạo màng

Trên cơ sở cấu trúc, màng có thể là vật liệu xốp (bán thấm) hoặc đặc. Ở màng xốp, vật chất vận chuyển qua các lỗ xốp của màng, ở màng đặc (không xốp) vật chất vận chuyển qua màng nhờ khuếch tán.

Độ lớn lỗ xốp (mao quản) có kích thước phù hợp với mục tiêu sử dụng. Màng được chế tạo từ nhiều loại nguyên liệu khác nhau (vô cơ, polyme).

Về mặt hình học chúng có cấu trúc đồng nhất (đối xứng) hoặc không đồng nhất (bất đối xứng).

Vật liệu dùng để chế tạo màng có ảnh hưởng lớn đến khả năng ứng dụng của màng hoặc hiệu suất tách.Vật liệu polyme (các dẫn xuất của xenlulô, acrylat,polyamid, polysulphon, polyvinylchlorid, polypropylen, polycarbonat, flo hóa,...) và kim loại thiêu kết, thủy tinh, gốm cácbon, các loại gốm đặc biệt đều có thể dùng để chế tạo màng.

Việc lựa chọn vật liệu phụ thuộc vào bản chất của chất cần tách và nhiệt độ vận hành công nghệ. Kỹ thuật chế tạo màng quan trọng gồm: nung kết nhiệt (sintering), kéo dãn (stretching), ăn mòn theo vết (track-etching), đảo pha (Phaseinversion) và nhúng phủ (Coating).

Xét theo cấu trúc, màng dùng cho quá trình áp suất động lực được phân loại là đồng thể (đối xứng), không đồng thể (bất đối xứng), màng composit và màng từ các vật liệu kim loại, vô vơ.

Màng từ vật liệu composit được sản xuất qua nhiều bước, lớp hoạt động và lớp đỡ được chế tạo từ các loại vật liệu khác nhau. Một lớp trung gian cũng thường được đặt vào giữa lớp hoạt động và lớp đỡ.

Công suất đặc trưng của màng (lượng nước thu được/m^2/h) tương đối thấp (vài chục đến vài trăm lít).

Trong công nghiệp màng cần phải sử dụng diện tích lớn. Do vậy màng thường được chế tạo liền khối trong lớp bọc bảo vệ (gọi là các môđun) sẵn sàng cho sử dụng, dưới các dạng tấm phẳng, cuộn xoắn ốc, ống hay bó sợi.

1.2.4. Hình thái các loại màng

1.2.4.1. Mô đun dạng tấm (Plateandframe)

Kiểu nàyđược cấu tạo từ việc gắn các màng lên các tấmđỡ, thiết kế theo nguyên lý lọcép. Chất lỏng xửlýđược lưu thông giữa các màng của hai tấm kề nhau. Bề dày của lớp chất lỏng từ 0,5 - 3mm, các tấm phẳng là giáđỡ cho màng và rút nướcđã thấm qua màng.

Sự bố trí các tấmđỡ cho phép nước lưu thông song song hoặc nối tiếp. Tập hợp các tấm tạo lên một môdun có thểđạt tới 50m^2 diện tích bề mặt.

Diện tích tiếp xúc bề mặt của màng lọc/khối tích dạng tấm trung bìnhđạt từ 100 - 400 m^2/m^3.Vớiđộ chặt sít trung bình,cácmôdun dạng này cóưu điểm dễ tháo dỡ, dễ thay thế và dễ làm sạch.Nhưng do chiều dài vàđường vận chuyển nước chạy ngoằn nghèo nên tổn thấtáp lực tương đối lớn.

1.2.4.2.Mô đun dạng ống (tubular)

Vớimôdun dạng này, các màngđượcđặt trong lòng mộtống có khoan các lỗ thoát vớiđường kính lỗ khoan từ 10 - 40mm. Cácống tiếp theo đượcđặt song song hay nối tiếp trong vỏ hình trụ tạo thànhmôdunđơn vị.

Diện tích tiếp xúc bề mặt của màng lọc/khối tích dạng ống trung bình đạt dưới 300m^2/m^3.Chế độ thuỷ động lực của dòng chảy trong môđun dạng ống được thực hiện thuận lợi, vận tốc dòng chảy có thể đạt tới6m/s, có thể tạo thành chế độ chảy rối trong lòng ống.

Ưu điểm của mô đun dạng ống là khi xử lý chất lỏng không cần thiết phải thêm thiết bị lọc thô và dễ làm sạch, chúng đặc biệt phù hợp cho xử lý chất lỏng có độ nhớt lớn.

Nhược điểm của chúng là độ chặt sít thấp và giá thành cao.

1.2.4.3. Mô đun dạng cuốn xoáy ốc (Spiralwound)

Một lá xốp mềm đặt giữa 2 màng phẳng được gắn kín 3 mép, mép còn lại được gắn với ống thu hình trụ có khoan lỗ theo chiều dọc củaống, giữa các lớp như vậy được cố định và ngăn cách bằng một lưới chất dẻo mềm.

Chất lỏng cần xử lýđượcđi trong lưới, thẩm thấu qua màng, hướng tâm tới ống thu. Diện tích tiếp xúc bề mặt của màng lọc/khối tích dạng tấm trung bình đạt: 100 - 400 m^2/m^3.

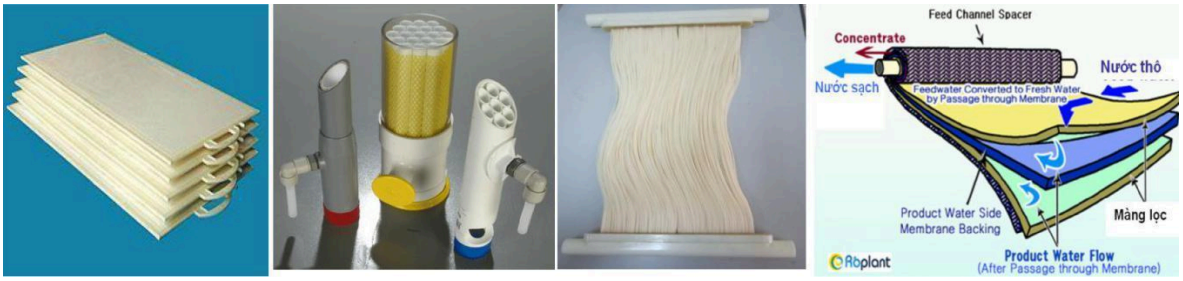
Đường kính mỗi đoạn có thể tới 30cm và chiều dài tới 1,5m, nhiều đoạn ống như vậy có thể được đặt trong một vỏ kín hình trụ.

Mo đun dạng cuốn xoắn ốc chắc chắn và ít tổn thất áp lực hơn mô dun dạng tấm, nhưng ngược lại nó rất dễ đóng cáu cặn và dòng chảy không đạt được tốc độ cao.

1.2.4.4. Mô đun kiểu sợi rỗng (Hollowfiber)

Sợi rỗng được chế tạo bằng máy ép đùn qua khuôn hình vành khuyên. Sợi có đường kính thay đổi từ vài chục micron đến vài milimet, nó có khả năng tự chống đỡ với áp lực từ bên trong hay bên ngoài. Những sợi rỗng được tập hợp thành một bó có từ hàng nghìn đến hàng triệu sợi rỗng. Dòng chất lỏng cần xử lý có thể chảy từ ngoài vào trong hoặc từ trong ra ngoài sợi rỗng.

Do độ chặt sít của bó sợi nên diện tích tiếp xúc bề mặt của sợi rỗng/khối tíchđạt giá trị rấtcao,từ vài ngànđến 30.000 m^2/m^3. Vì vậy cácmôdun dạng này nhỏ gọn, dễ lắp đặt, dễ sửa chữa thay thế, tốn ít diện tích xây dựng.Ưu điểm khác của mô dun kiểu sợi rỗng là nó cho phép rửa sạch cặn sau một chu kỳ lọc bằng phương pháp rửa ngược. Chu trình rửa ngượcđược thực hiện ngược với chu trình lọc bằng chất lỏng đã được lọc sạch dưới áp lực cao hơn, sự thay đổi hướng dòng chảy qua thành sợi rỗng cho phép gỡ các cặn bám trên thành ống, cặn được chuyển ra ngoài một cách dễ dàng.

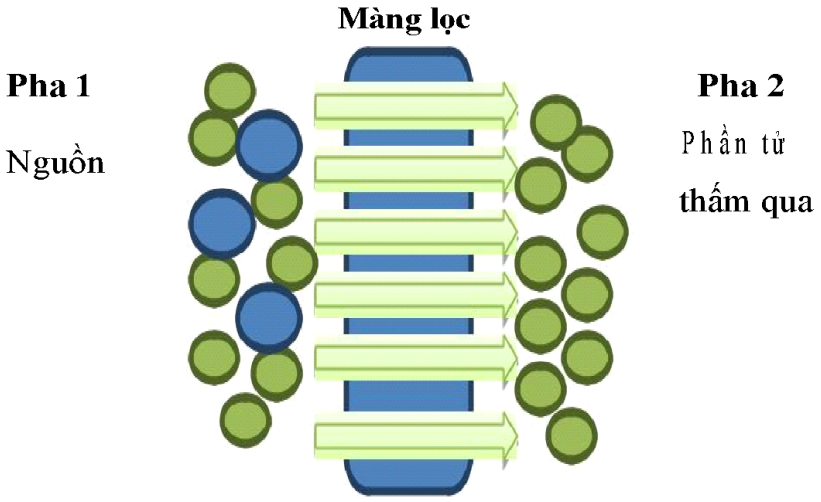


Dạng tấm phẳng *Dạng ốngDạng sợi rỗngDạng cuộn xoắn*

Hình 1.4. Các dạng Modul màng lọc

1.2.4.5. Quá trình chuyển khối qua màng xốp

Chuyển khối - sự vận chuyển của các cấu tử qua màng là quá trình quan trọng nhất quyết định tính năng của màng. Để quá trình chuyển khối có thể xảy ra cần phải có sự khác biệt về thế năng (lực) giữa hai phía của màng. Sự chênh lệch về thế năng sẽ hình thành khi có sự khác biệt về áp suất, nồng độ, nhiệt độ và hiệu điện thế giữa hai phía màng. Sự chia tách được thực hiện bằng cơ chế dòng chất lỏng được chuyển qua màng một cách có chọn lọc, các thành phần khác của chất lỏng được giữ lại ít nhiều trên mặt môi trường xốp tuỳ theo kích thước của chúng.



Hình 1.5. Sơ đồ nguyên lý phần tử chuyển dịch qua màng

1.2.5. Các loại công nghệ màng lọc

1.2.5.1. Công nghệ Vi lọc (Microfiltration - MF)

Các màng lọc loại này có các lỗ rỗng 0,1-1 micromet (µm), hoạt động dưới áp suất thông thường từ 10- 30 psi; nó có thể loại bỏ các phần tử lơ lửng, huyền phù,

chất keo, men, phân tử protein có trong sữa hay ngũ cốc, vi khuẩn hoặc chất rắn hoà tan có kích thước lớn hơn kích thước lỗ rỗng; nó không làm thay đổi thành phần dung dịch (nước) lọc, chỉ có các phần tử nêu trên được lọc đi.

Trong đó nước bị cưỡng bức chuyển qua màng lọc, các phần tử bị giữ lại tích tụ dưới dạng một bánh lọc;

Chiều dày của nó tăng dần theo thời gian lọc, còn tính xốp giảm dần làm giảm lưu lượng thành phẩm, hiện tượng này gọi là sự bịt kín màng lọc, đại lượng đặc trưng cho sự bịt kín là chỉ số bịt kín FI.

Lọc vuông góc trong vi lọc được ứng dụng trong màng lọc phẳng trong phòng thí nghiệm dùng để đo chất huyền phù (MES), chỉ số bịt kín (FI)...; đối với lọc vuông góc trong vi lọc, ống lọc bọc bên ngoài màng lọc phẳng được bỏ đi khi màng lọc bị bịt kín lỗ, nó rất khó thực hiện bằng rửa ngược để tái sử dụng lại màng lọc.

Quá trình lọc dạng này có thể thay cho giai đoạn keo tụ, kết bông và tách loại được 2 pha rắn - lỏng. Công nghệ này được áp dụng phổ biến để lọc tinh các sản phẩm khác nhau trong công nghệ xử lý nước cấp, nước thải, nước uống đóng chai, công nghệ dược và xử lý vi sinh.

1.2.5.2. Công nghệ siêu lọc (Ultrafiltration -UF)

Các màng siêu lọc có cấu trúc mềm không đối xứng, kích thước lỗ rỗng từ 0,01 - 0,1 µm, hoạtđộng dưới áp suất thông thường từ50- 100 psi; cho phép lọcđược các chất keo, chất rắn hoà tan có kích thước nhỏ và các phần tử như vi khuẩn, vi rút, proteins có khối lượng mol nhỏ, carbohydrates, enzymes...

Lưu lượng trong quá trình lọc diễn ra ở màng UF phụ thuộc nhiều vào hàm lượng chất keo bởi 2 lý do cơ bản sự phân cực và sự bịt kín lỗ rỗng, các chất keo là nguyên nhân chính làm giảm lưu lượng và tạo lên áp lực truyền qua màng tăng cao. Sự vượt quá nồngđộ của các chất hoà tan ở gần màng lọc gây lên hiệuứng làm tăng đáng kểáp suất thẩm thấu và sức kháng lại việc vận chuyển củacác phần tử.

Để tăng lưu lượng qua màng nên áp dụng phương pháp lọc tiếp tuyến và chúý thời gian rửa lọc phù hợp.

Đối với hiện tượng bịt kín lỗ rỗng của màng UF do hình thành lớp cặn keo trên bề mặt màng, hay do sự hấp phụ các chất hoà tan khác và các hạt keo quá nhỏ trong các lỗ rỗng, hiện tượng này cần xử lý bằng các hoá chất phù hợp.

Do vậyđối với mỗi ứng dụng ta cần lựa chọn một vật liệu chế tạo màng thích hợp, sao cho chúng ít nhạy cảm với sự lắngđọng các chất hoà tan và dễ dàng loại bỏ chúng bằng thuỷ lực.

1.2.5.3. Lọc Nano (Nanofiltration - NF)

Màng lọc nano có kích thước lỗ rỗng khoảng 0,001µm, hoạtđộng dưới áp suất thông thường từ 80-140 psi; là màng trung gian giữa 2 hình thức lọc màng là RO vàUF.Nó có thểlọcđược các phân tử muối hoá trị thấp và các chất khoáng; được ứng dụng trong lọc cặn các protein, gelatin, công nghệ chế biến nước hoa quả, phân ly chất rắn hoà tan trong dung dịch và sản xuất nước sạch phục vụ sinh hoạt.

1.2.5.4. Lọc thẩm thấu ngược (ReverseOsmosis - RO)

Màng lọc RO có kích thước lỗ rỗng nhỏ hơn 0,001µm, chúngđượchoạt động dưới áp suất cao, thông thường từ 120 - 200 psi, cho phép loại bỏ hầu hết các thành phần có trong nước như cacbuahydrat, phân tử chất, cặn lơ lửng, các chất khoáng, các ion, aminoacid.., gần như chỉ còn nước nguyên chất chảy qua.

Cơ chế hoạtđộng của lọc RO sử dụng tính chất của màng bán thấm, tất cả các chất hoà tan bị giữ lại, trừ một vài phân tử hữu cơ rất gần với nước có khối lượng mol nhỏ, phân cực mạnh.

Khi có sự chênh lệch về thế năng hoá học thì xu hướng làm nước chuyển từ ngăn có thế năng hoá học thấp sang ngăn có thể năng hoá học cao để pha loãng, đó là hiện tượng thẩm thấu tự nhiên.

Nếu muốn cản lại sự khuyếch tán này, cần phảiđạt mộtáp suất lên mặt dung dịch có thế năng hoá học thấp, sự chênh lệcháp suấtđược tạo ra gọi làáp suất thẩm thấu ngược của hệ thống (Trần Đức Hạ, Kỹ thuật màng lọc 2017).

Màng RO làmột màng mỏng làm từ vật liệu CelluloseAcetate, Polyamide hoặc màngTFC có những lỗ nhỏ hơn 0,001 micron. Tất cả các màng này đều chịu được áp suất cao nhưng khả năng chịu pH và chlorine không giống nhau.

Với tốc độ và áp lực cực lớn, dòng nước chảy liên tục trên bề mặt của màngRO. Một phần trong số những phân tử nước chui qua được những lỗ rỗng. Các tạp chất bị dòng nước cuốn trôi và thải bỏ ra ngoài. Với cáchthức này, bề mặt của màng RO liên tục được rửa sạch và có tuổi thọ tới 2 - 5 năm.

Bảng 1.6. Bảng tổng kết các công nghệ màng lọc

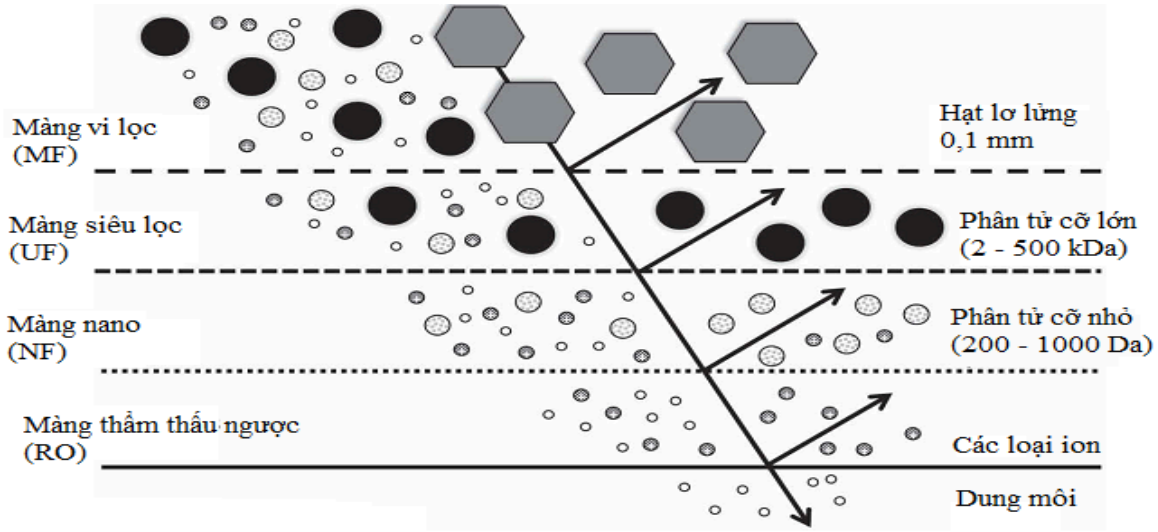
TT	Tên	Kích thướclỗ rỗng (µm)	Áp suất làm việc (Kg/Cm^2)	Khả năng xử lý	Chi phí sản xuất
1	MF	0.1- 1.0	1 -5	Độ đục, chất lơ lửng, huyền phù, chất keo, men, phân tử, vi khuẩn hoặc chất rắn hoà tan có kích thước lớn hơn kích thước lỗ rỗng;	Thấp
2	UF	0.01- 0.1	4 - 7	Như MF, ngoài ra còn giữ được vi rút, proteins có khối lượng mol nhỏ, enzymes, carbohydrates,	Trung bình
3	NF	0.01- 0.001	4 -15	Như UF, ngoài ra còn giữ được phân tử muối hoá trị thấp, các chất khoáng, protein, gelatin	Cao
4	R/O	<0.001	8 - 15	Gần như hoàn toàn, chỉ còn nước nguyên chất.	Rất cao

(*Trần Đức Hạ và những người khác, 2017)*

1.3. Công nghệ màng lọc Nano trong xử lý nước thải

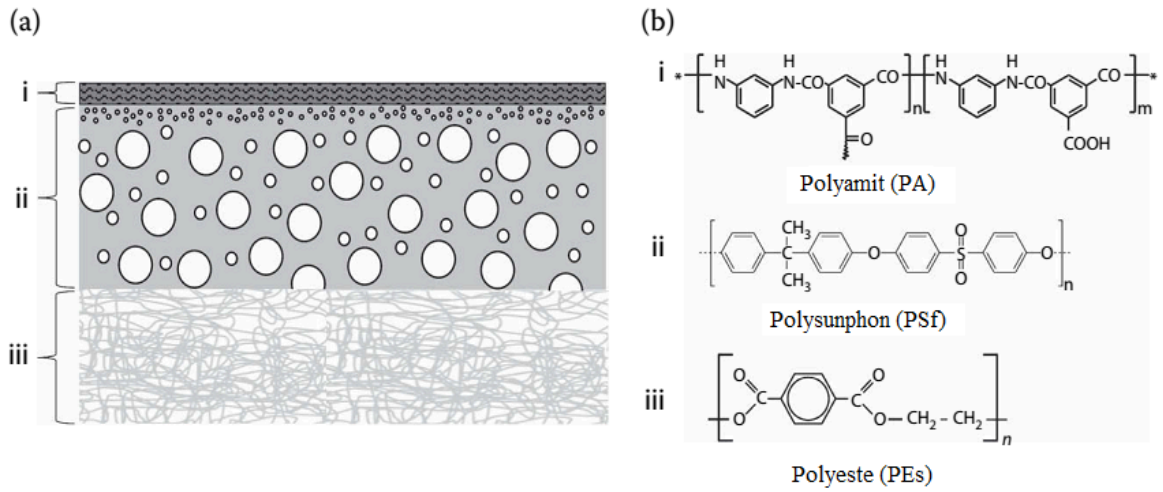
1.3.1. Khái niệm về màng Nano

Màng lọc nano (NF) là phân cấp thứ 3 trong các loại màng lọc áp lực. Loại màng này được phát triển và áp dụng lần đầu vào những năm 1970 bởi Tập đoàn Filmtec trong nỗ lực tìm kiếm một loại màng lọc có những ưu điểm của hai loại màng UF và RO. Màng NF có ưu điểm hơn về khả năng loại bỏ chất ô nhiễm so với màng UF nhưng lại không tiêu hao nhiều năng lượng bằng màng RO.



Hình 1.6. Phân loại theo khả năng kích thước phân tử của các dạng màng sử dụng áp suất làm động lực

Hình trên minh họa cách phân loại các dạng màng theo khả năng rây phân tử của chúng. Màng NF nằmở cận dưới của màng UF và cận trên của màng RO với khả năng loại bỏ các chất có khối lượng nguyên tử khoảng 200 -1000 Da, tương ứng với kích thước mao quản khoảng 0,5 - 2 nm; áp suất làm việc khoảng 600 kPa, tốiđa khoảng 1000 kPa. Mộtđiểm khác biệt của màng NF so với màngUF và RO là bề mặt của màng NF có thể mang điện tích tùy thuộc vào pH của môi trường nước. Thông thường, bề mặt màng NF mang điện tíchâm khi môi trường là trung tính hoặc kiềm; mang điện tích dương nếu môi trường mang tínhaxit mạnh. Màng NF có thể loại bỏ hoàn toàn các loại vi rút, vi khuẩn, hầu hết các ion trong nước, đặc biệt là ion hóa trị 2. Loại màng NF tạo thành từ CA có khả năng xử lý tới 90%chấtrắnhòatantrongnước(Lau W.J, AhmadF.I, 2017 NanofiltrationMembraner).



Hình 1.7. Cấu trúc đặc trưng của màng NF-TFC và các Polyme thường dùng

(a) Cấu trúc đặc trưng của màng nanocompositNF-TFC bao gồm (i) lớp chọn lọc; (ii) lớp chuyển tiếp vi mao quản và (iii) lớp sợi không dệt và(b) cấu trúc của các polyme thường dùng cho mỗi lớp.

Thế hệ màng nano đầu tiên được sản xuất được tạo thành từ xenluloaxetat (NF-CA) và các đồng phân của chất này. Màngđược tổng hợp dựa trên kỹ thuật chuyển hóa pha lỏng-ướt. Quá trình này bao gồm các bước như sau: một dung dịch đồng nhất chứapolyme được trải đều lên một mặt phẳng kính, sau đó là quá trình bay hơi một phần dung môi trước khi toàn bộ tấm kính được ngâm vào một bể chứa chất keo tụ không có tính chất dung môi. Cácứng dụng của màng NF-CA chủ yếu là trong lĩnh vực xử lý nước cấp sinh hoạt. Loại màng này có thể khử khoáng trong nước với hiệu suất từ 10 - 90%. Một lượng nhỏ độ cứngcanxi còn lại trong nước sau lọc màng giúp nước có vị ngọt, khác với vị nước tạo ra từ màng RO. Theo thống kê, màng NF được sử dụng để sản xuất ra khoảng 1,4 triệum^3 nước uống mỗi ngàyở Mỹ vào năm 2007. Nhượcđiểm của loại màng được cấu tạo từ CA là có độ bền sinh học và hóa học kém, thường xuyên bị thay đổi thông lượng dòng và khả năng loại bỏ muối, do đó khóứng dụng ở quy mô công nghiệp.

Để khắc phục nhược điểm của màng NF-CA, màng NF thế hệ tiếp theo được tạo thành từ những vật liệu không chứaxenlulo. Loại màng này được gọi là màng chế tạo theo phương pháp composit lớp mỏng (NF-TFC) gồm 03 lớp khác nhau: lớp chọn lọc trên cùng làm bằng lớppolyamit (PA) siêu mỏng; lớp chuyển tiếp có các

mao quản nhỏ và một lớp đỡ Polyeste không dệt, như mô tảtrong hình 1.6. Khác với màng bất đối xứng cấu thành từ CA được chế tạo qua 1 bước, màng NF-TFC được tạo thành qua 02 bước: (a) lớp PA được tổng hợp bằng quá trình Polyme hóađa chiều (IP) từ cácmonome PA (ví dụ như m-phenylendiaminMPD), (b) lớp màng chuyển tiếp với các mao quản nhỏ được tạo thành bằng kỹ thuật chuyển hóa pha lỏng-khô. Màng Nano NF-TFC cóưu điểm là có thể tùy chỉnh các lớp màng đểđạt được đặc tính hóa lý mong muốn như: độ thấm nước, độ chọn lọc, độ bền nhiệt và độ bền hóa học. Do đó, vào những năm 1980, màng NF-TFC đã đượcứng dụng với tốc độ dòng thấm và chất lượng dòng ra cao hơn 10 lần so với loại màng thế hệ đầu tiên. Việcứng dụng màng NF-TFC vào các dây chuyền sản xuất công nghiệp ngày càng phổ biến. Bảng 1.7 tổng kết một sốứng dụng của màng NF trong một số ngành công nghiệp.

Bảng 1.7. Phạm vi áp dụng của màng NF trong một số ngành công nghiệp

Phạm vi ứng dụng	Các ứng dụng chủ yếu	Môi trường dung dịch
Xử lý nước	Làm mềm nước, khử màu, khử ô nhiễm do vi sinh, tiền xử lý cho quá trình lọc RO	Nước
Xử lý nước thải	Nước thấm gỉ, nước thải dệt nhuộm, xử lý ô nhiễm thứ cấp (emerging contaminant), nước thải nhà máy giấy và bột giấy. Nước thải khai thác khoáng sản.	Nước
Ngành chế biến thực phẩm	Tăng nồng độ bước đầu cho đạm whey, khử muối đạm whey, thu hồi axit và xút, tăng hàm lượng gelatin	Nước và dung môi không chứa nước
Dược phẩm và sinh y học	Phân tách protein, tinh chế plasma, lọc tách DNA, RNA và endotoxin, khử muối và đậm đặc hóa chất kháng sinh, thu hồi axit 6-aminopenicilinanic trong dòng thải	Nước và dung môi không chứa nước
Dầu khí	Thu hồi dung môi từ hỗn hợp dầu bôi trơn và dung môi hydrocacbon, loại bỏ sunphat trong nước biển trước khi lấy nước làm mát	Nước và dung môi không chứa nước

(Lau W.J, AhmadF.I 2017, "NanofiltrationMembranes: Synthesis, characterization, andapplications)

Cho đến nay, việc chế tạo màng NF đã phát triển với rất nhiều kỹ thuật tổng hợp màng cũng như chất liệu của màng, ví như ở dạng vô cơ như graphenoxit, silica rắn, silica biến tính với mao quản trung bình, zeolit-NaX, bạc nano, ống cacbonnano đơn lớp và đa lớp…, ở dạng hữu cơ như PSF, PES, PAN, PVDF, PPSU…Với mỗi kỹ thuật chế tạo, vật liệu cấu thành màng thì màng thành phẩm sẽ có đặc tính lý hóa rất khác nhau như là thành phần nguyên tố, hình dạng, cơ chế vận chuyển/phân tách…Để xác định được các đặc tính lý hóa của màng, cần sử dụng một số phương pháp mà được chia làm 03 nhóm chính: phương pháp hóa học; phương pháp phân tích đặc vật lý và xác định hiệu suất phân tách màng. Ngoài ra, tùy thuộc vào phạm vi ứng dụng của màng, các thử nghiệm về độ bền đối với clo dư, dung môi hữu cơ, nhiệt độ và độ tắc nghẽn sẽ được thực hiện để đánh giá độ bền vững dưới những môi trường cụ thể. Các đặc tính của màng cũng như phương pháp xác định đặc tính đó sẽ được mô tả chi tiết trong phần tiếp theo.

Bảng 1.8. Các đỉnh đặc trưng của lớp PA

Liên kết đặc trưng	**Bước sóng (cm^{-1})**	**Tín hiệu đỉnh**
Amit I, -C=O- thẳng hàng	1620-1662	Mạnh
Amit II, -N-H- không thẳng hàng	1540-1554	Mạnh
-C-N- thẳng hàng	1537-1575	Mạnh
Vòng thơm, C_6H_6	1600-1610	Mạnh
Axit cacboxylic, -O-H- thẳng hàng	3300 - 3410	Yếu
-O-H- không thẳng hàng	~1450	Yếu

(GE Water & Processs Technologies, 2020. GE technology turns mine water into auseful resource, Membrane Technol)

1.3.2. Cơ sở lý thuyết về công nghệ màng lọc Nano

1.3.2.1. Bản chất của quá trình lọc màng Nano

Bản chất quá trình lọc màng nano là việc sử dụng áp lực để tách các chất hòa tan trong nước bằng cách sử dụng một màng bán thấm nhằm tách loại các chất theo cơ chế: giữ lại những phần tử có kích thước lớn hơn kích thước lỗ rỗng màng. Dòng chất lỏng sau khi lọc qua màng nano được phân thành 2 dòng khác nhau:

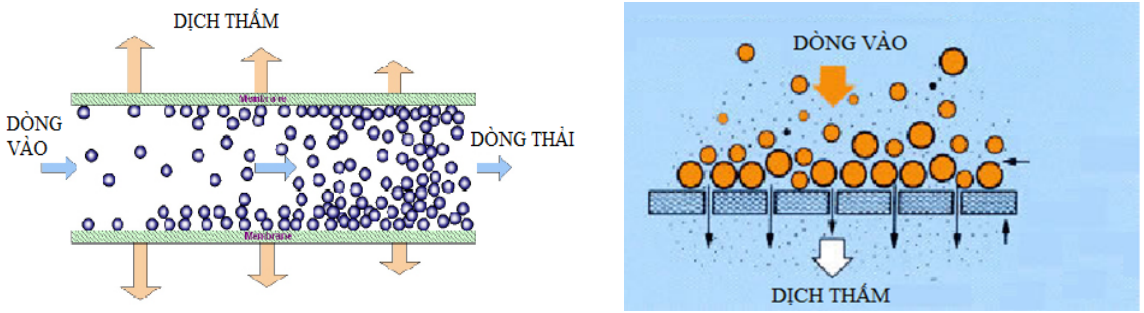
-Dòng thải bao gồm nước và các phần tử vật chất có kích thước lớn hơn kích thước lỗ rỗng, hàm lượng chất bẩn trong dòng này lớn hơn trong dòng chất lỏng đầu vào.

- Dòng sản phẩm thu được sau lọc bao gồm nước và những phần tử vật chất có kích thước nhỏ hơn kích thước lỗ rỗng, hàm lượng chất bẩn trong dòng này sẽ nhỏ hơn trong so với dòng chất lỏng đầu vào.

Tùy theo nhu cầu về mức độ xử lý, quá trình lọc màng có thể được chia thành lọc trượt hoặc lọc chặn (Hình 1.8).

* Lọc trượt: Trong kỹ thuật lọc trượt luôn có một lượng nước nạp được hồi lưu. Nước nạp trong vòng tuần hoàn chảy song song với màng, chỉ một phần nhỏ nước nạp được chảy qua màng và phần lớn thoát ra khỏi modun màng. Do vậy lọc trượt gây tổn hao năng lượng lớn do phải tạo áp lực cho toàn bộ nước nạp. Tốc độ dòng chảy của nước nạp song song với màng tương đối cao, vì vậy các chất rắn lơ lửng ít có cơ hội lắng và kết tụ trên bề mặt của màng mà chảy cùng với dòng nước và như thế độ dày của lớp cặn lọc được kiểm soát. Lọc trượt có thể đạt được tốc độ dòng thấm ổn định, tuy nhiên màng vẫn phải được rửa theo chu kỳ nhất định bằng phương pháp phun ngược hoặc hóa chất.

* Lọc chặn: Trong lọc chặn, toàn bộ nước đưa vào bề mặt màng được ép qua màng. Trong khi nước được chảy qua màng thì một số chất rắn và thành phần khác sẽ bị giữ lại trên màng, phụ thuộc vào kích thước lỗ xốp của màng. Do vậy, nước phải chịu một sức cản lớn để đi qua màng. Khi trở lực của màng tăng lên, tốc độ dòng chảy sẽ giảm xuống, và sau thời gian nhất định, tốc độ dòng chảy thấp đến mức cần phải làm sạch màng. Áp lực cần thiết để ép nước qua màng (*Trans Membrane Pressure- TMP*) được định nghĩa là độ chênh áp suất của màng hoặc là giá trị trung bình của hiệu số giữa áp suất dòng nạp và áp suất của dòng thấm qua.Trong quá trình rửa màng, các chất bẩn được loại bỏ bằng rửa với nước, hóa chất hoặc bằng biện pháp cơ học. Màng được khôi phục khả năng làm việc sau quá trình rửa. Như vậy lọc chặn là quá trình không liên tục và việc vận hành được chia thành thời gian lọc và thời gian rửa màng.



a) Sơ đồ lọc trượt *b)* Sơ đồ lọc chặn

Hình 1.8. Các kỹ thuật lọc màng Nano

Sự chia tách được thực hiện bằng cơ chế dòng chất lỏng được chuyển qua màng một cách có chọn lọc, các thành phần khác của chất lỏng được giữ lại ít nhiều trên mặt môi trường xốp tuỳ theo kích thước của chúng.

Tùy theo yêu cầu về mức độ xử lý, màng lọc nano có thể cho phép chuyển dịch có chọn lọc các anion hoặc cation. Cơ chế dòng chất lỏng chuyển dịch qua màng chính là cơ chế chuyển khối qua màng, được biểu diễn thông qua công thức sau:

$$N_A = \rho_A.v - D_{AB}.\ \Delta\rho_A (1)$$

Trong đó: N_A- dòng vật chất hoặc thông lượng qua màng (khối lượng trên một đơn vị thời gian và đơn vị diện tích màng, $g/cm^2.s$; $cm^3/cm^2.s$);

ρ_A - nồng độ của chất A;

V - vận tốc trung bình của dòng vật chất qua màng;

D_{AB}- hệ số khuếch tán của chất A trong màng lọc;

$\Delta\rho_A$- građien nồng độ khối.

Khi dòng vật chất qua lỗ rỗng của màng chiếm phần lớn so với dòng ban đầu, thì công thức Định luật Darcy được áp dụng để xác định vận tốc trung bình của dòng vật chất qua màng

$$v = -\frac{K}{\mu}(\nabla\rho - \rho g) \quad (2)$$

Trong đó:K - độ thấm Darcy của vật liệu lọc

μ- Độ nhớt động học

ρ-nồng độ dung dịch

g- vector trọng lực

Thay công thức (2) vào (1), và giới hạn chiều chuyển động của chất lỏng chỉ theo chiều ngang, và bỏ qua lực hấp dẫn, ta có:

$$N_A = \frac{\rho_A.K}{\mu}\frac{dp}{dx} - D_{AB}\frac{d\rho_A}{dx} \quad (3)$$

Công thức trên cho thấy dòng chất lỏng qua màng bao gồm dòng khối qua khe rỗng của màng dưới tác dụng của áp suất, và dòng khối qua màng nhờ khuếch tán. Ở trường hợp này dòng chất lỏng tỷ lệ trực tiếp với građien áp suất tác dụng lên toàn bộmàng lọc. Áp suất lên màng có giá trị khác nhau ở các vị trí khác nhau của màng, và đây chính là động lực điều khiển sự chuyển khối của dòng chất lỏng qua lỗ rỗng của màng.

1.3.3. Tổng quan về ứng dụng của công nghệ màng lọc Nano trong xử lý nước

1.3.3.1. Ứng dụng công nghệ màng lọc Nano trên thế giới

Màng lọc nano được ứng dụng trong lĩnh vực sản xuất nước ăn uống tại Mỹ và các nước Trung Đông. Theo nghiên cứu của Schiper và các cộng sự (2000), hiện này trên thế giới có khoảng $10^6 m^3$ nước uống được sản xuất bằng công nghệ màng lọc nano NF và màng lọc UF.

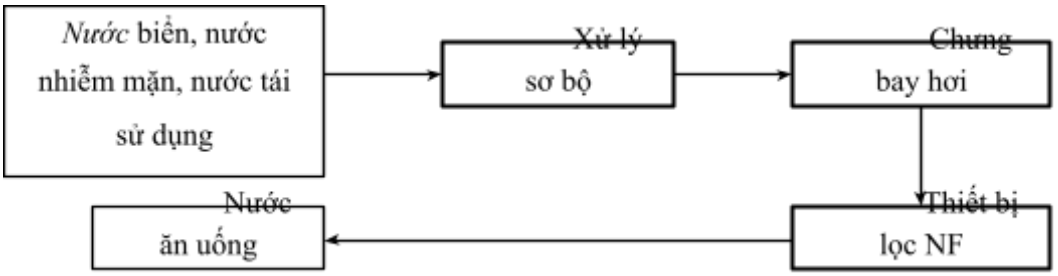
Một số màng lọc nano có kích thước lỗ rỗng từ 0.0008 đến 0.001 µm thường không có khả năng loại bỏ các ion hóa trị I như Na^+ hay Cl^- nên không được ứng dụng để xử lý nước nhiễm mặn. Để khắc phục vấn đề này, Twardowski đã sử dụng màng NF tích điện âm tăng cường loại ion hóa trị II và Cl^-; ngoài ra Lin và cộng sự đã sử dụng kết hợp màng NF - RO với áp suất vận hành trong khoảng từ 250 ~ 350 psi để loại bỏ Cl^- và Br^- ứng dụng trong xử lý nước biển thành nước ăn uống.

Hiện nay, một số màng NF được thiết kế đặc biệt với khả năng tách lọc cao, có khả năng loại bỏ 90% ion hóa trị II và 90% ion hóa trị I dựa trên nguyên lý về khối lượng phân tử và điện hóa. Loại màng này hiện nay rất phổ biến trên thị trường do các công ty TORAYIndustryInc (Nhật Bản), DOOSANHYRO Techno (Hàn Quốc) và Dowfirmtech (Mỹ) phát triển và sản xuất.

Các nhà khoa học Châu Âu đã phát mình ra công nghệ tách dung môi hữu cơ (OSN) linh hoạt có chi phí thấp bằng màng lọc nano và đưa ra quy trình xử lý thân

thiện với môi trường nhằm giảm thiểu chất thải và thu lại chất xúc tác trong các ngành công nghiệp hóa chất và công nghiệp dược.

Nhìn chung, trong bối cảnh ngày càng khan hiếm nguồn nước, những tiến bộ của công nghệ màng lọc trên thế giới đã làm giảm mức tiêu thụ xuống 20-30% trong 10 năm qua và góp phần khuyến khích sử dụng các công nghệ lọc màng. Những tiến bộ khoa học kỹ thuật đã giúp cho công nghệ màng lọc được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý nước cấp, nước thải, trong y dược, trong ngành công nghiệp hóa dầu. Điển hình là ứng dụng của màng lọc nano kết hợp với siêu lọc trong xử lý nước biển thành nước ngọt được phát triển bởi trường Đại học Nottingham. Trong nghiên cứu này, các màng lọc được sử dụng để cải thiện và tinh chỉnh công nghệ xử lý nước biển, giảm thiểu các thiệt hại cho máy móc và giảm thiểu chi phí sửa chữa, lắp đặt thiết bị xử lý. Ngoài ra, nhóm nghiên cứu của Kamalesh Sirkar thuộc Viện Công nghệ New Jersey (NJIT) cũng phát triển các ứng dụng của màng lọc nano trong xử lý nước biển thành nước ngọt; trong đó, nước biển được khử mặn bằng cách cho chưng bay hơi nước biển từ nguồn nhiệt lượng thấp giá rẻ; sau đó hơi nước tinh khiết được dẫn qua ống lọc có màng nano để tạo thành nước ngọt. Quy trình trên đạt hiệu quả cao đối với nước biển có nồng độ muối trên 5,5%.



Hình 1.9. Sơđồ nguyên tắc ngọt hoá nước biển theo phương pháp K.sirkar

(K.sirkar GE Water&Processs Technologies,2020)

Ở quy mô công nghiệp, hãng Filmtec - Mỹ đã sản xuất 3 loại màng NF dùng trong xử lý nước cứng và khử mặn nước biển. Còn về kích thước màng NF của hãng Filmtec có hai loại: Loại nhỏ kí hiệu 2540 có đường kính 2,5 inch, chiều dài 40 inch, loại to kí hiệu 4040 có đường kính 4 inch và chiều dài 40 inch. Các màng nano này làm việc bình thường trong dải pH từ 2- 11, khi rửa hóa chất là từ 1- 11,

hàm lượng halogen tự do < 0.01 ppm, áp lực hoạt động từ 4 - 41 bar và nhiệt độ <40°C. Về công suất lọc của màng là 1,6 m^3/ngđ với màng loại 2540 và 3,6 m^3/ngđ. Vật liệu tạo màng chủ yếu là PVDF. Hệ số thu hồi của màng có thể đạt từ 8- 20 %.

Màng lọc nano của hãng NittoDenko - Nhật Bản có kí hiệu là ESNA (energysavingnanofiltration - màng lọc nano tiết kiệm năng lượng), nếu có thêm chữ LF phía sau là chỉ loại màng nano ít bị tắc. Hiện tại màng nano của hãng có 2 loại ESNA1 - LF, ESNA1 - LF2, màng nano có hiệu suất loại bỏ $CaCl_2$ từ 92 - 96%, hiệu suất loại bỏ muối $MgSO_4$ > 97 %, hiệu suất loại bỏ muối trung bình > 89 %, có khả năng loại bỏ các chất hữu cơ cao. Khả năng loại bỏ thuốc trừ sâu (chất Atrazine) > 93%. Màng hoạt động ở áp suất thấp, trung bình (khoảng 100 psi) lên tiết kiệm chi phí năng lượng. Màng phục vụ mục đích khử độ cứng của nước, loại bỏ độ cứng trong nước làm nguội, hay nước nồi hấp...nhưng vẫn đảm bảo giữ lại mộtlượng vi chất cần thiết. Màng cũng được ứng dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp khử mặn nước biển. Kích thước màng nano của hãng NittoDenko có hai loại: Loại nhỏ kí hiệu 4040 có đường kính 4 inch, chiều dài 40 inch, loại to kí hiệu 8040 có đường kính 8 inch và chiều dài 40 inch. Các màng nano này làm việc bình thường trong dải pH từ 3- 10, hàm lượng halogen tự do < 0.01 ppm, áp lực hoạt động từ 4 - 41 bar và nhiệt độ < 40°C. Về công suất lọc của màng là > 6 m^3/ngđ với màng loại 4040 và >30 m^3/ngđ với màng loại 8040. Về chất liệu chế tạo màng chủ yếu là Composit hoặc PVDF. Hệ số thu hồi của màng có thể đạt từ 8-20 %.

Màng NF được ứng dụng để xử lý nước lợ, làm mềm nước, loại bỏ chất hữu cơ, sản xuất nước siêu tinh khiết…Công nghệ nano được đưa vào ứng dụng ở nhiều loại màng lọc và bộ lọc dựa trên cơ sở ống nanocacbon, gốm xốp nano, các hạt nano từ tính và các vật liệu nano khác. Các loại màng tách rời với cấu trúc ở phạm vi nano cũng có thể được ứng dụng ở các phương pháp chi phí thấp nhằm cung cấp nước uống. Công nghệ kết hợp màng NF và RO này đã bắt đầu được áp dụng trong thực tế tại một số nước tiên tiến.

1.3.3.2. Ứng dụng công nghệ màng lọc Nano tại Việt Nam những năm gần đây

Do các phương pháp siêu lọc (UF) và vi lọc (MF) không thể giữ lại được các phần tử ô nhiễm trong nước cũng như các thành phần muối của nước biển. Nên bắt

đầu từ cuối những năm 1999 tại Việt Nam đã có các công trình nghiên cứu về khử mặn nước biển, chế tạo vật liệu nano và thiết bị xử lý nước có màng lọc nano.

Năm 2007,tiến sỹNguyễn Hoài Châu và tập thể các nhà khoa học Viện Công nghệ môi trường (Viện Khoa học công nghệ Việt Nam) thực hiện đề tài "Nghiên cứu công nghệ chế tạo vật liệu lọc nano từ axetatxenlulo và ứng dụng lọc nano trong quy trình xử lý nước sinh hoạt bị ô nhiễm". Kết quả nghiên cứu cho thấy màng lọc nano có khả năng tách Albumin và khả năng bắt giữ chọn lọc đối với các chất điện ly có hóa trị khác nhau tương đương màng R/O, Osmonics của Mỹ. Đáng chú ý, với khả năng tách muối ăn nồng độ cao trở thành nước sinh hoạt bình thường của màng lọc nano có thể ứng dụng để lọc nước biển thành nước ăn ở những nơi thiếu nước mà vật liệu màng được sử dụng ở đây là Axentatxenlulo dễ dàng mua trong nước, không cần phải sử dụng hóa chất.

Trong công nghệ ngọt hóa nước biển để cấp nước sinh hoạt, trước tiên màng NFđược nghiên cứu áp dụng để xử lý sơ bộ nước biển nhằm giảm độ mặn, và sau đó được xử lý bằng công nghệ RO.

Tổ hợp các màng NF và UF cũng được sử dụng, sau khi xử lý sơ bộ để loại bỏ tạp chất ngăn ngừa những thiệt hại cho máy móc, để xử lý nước biển thành nước ngọt.

Đến năm 2013 - 2014. màng lọc Nano được trường Đại học Xây dựng đưa vào nghiên cứu chung để áp dụng cho việc xử lý nước cấp, và đã thực hiện đề tài nghiên cứu khoa học cơ bản về màng lọc.

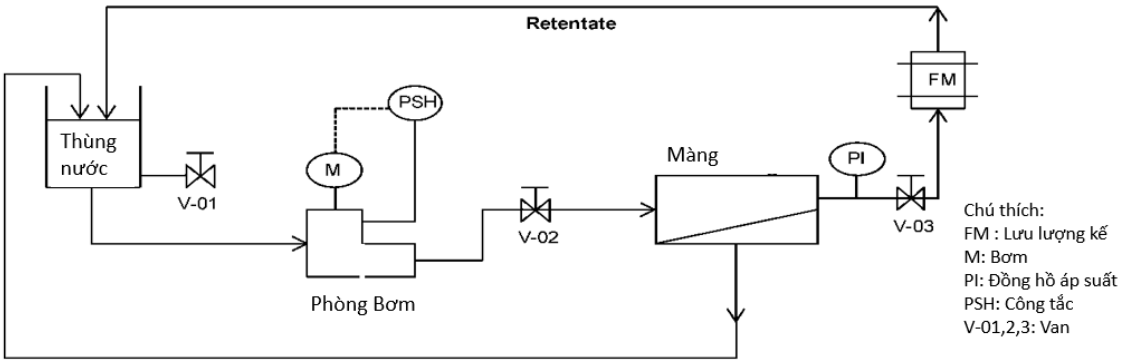
Năm 2016 - 2018, tại Công ty cổ phần Than Hà Lầm - TKV tại Hà Lầm Hạ Long, Quảng Ninh đã áp dụng thực tế mô hình công nghệ Trạm xử lý tái sử dụng nước thải hầm lò mỏ than tại mặt bằng +57 bằng công nghệ Màng lọc Nano kết hợp với lọc thô để cấp cho sản xuất và sinh hoạt tại lò giếng công nghệ cao. Mô hình công nghệ do Công ty cổ phần Thương mại và kỹ thuật Việt-Sing cùng các chuyên gia của Viện Kỹ thuật và Công nghệ Môi Trường - Liên hiệp các hội khoa học và kỹ thuật Việt Nam nghiên cứu, tư vấn thiết kế và lắp đặt hoàn thiện.

Như vậy xử lý nước biển bằng phương pháp NF để được nước ăn uống theo quy định WHO hoặc theo QCVN 01-1:2018/BYTcó chi phí đầu tư cũng như vận hành thấp hơn so với phương pháp RO.

1.3.4. Nghiên cứu xử lý nước thải HLMT bằng công nghệ màng lọc Nano trên thế giới

Ngoài công nghệ màng lọc MF/UF, màng lọc NF và RO cũng được nghiên cứu để xử lý nước thải HLMT do hiệu quả ngăn chặn các ion hóa trị II và chất lượng nước đầu ra đảm bảo yêu cầu tái sử dụng cho mục đích cấp nước sinh hoạt. Hiệu quả xử lý nước thải HLMT bằng công nghệ màng lọc NF phụ thuộc vào nhiệt độ của nước thải, pH của nước thải, nồng độ ion kim loại có trong nước thải đầu vào. Chất lượng nước sau xử lý bằng công nghệ NF tốt hơn so với công nghệ MF/UF, công nghệ NF cũng có khả năng cô đặc và thu hồi có chọn lọc các kim loại trong nước thải.

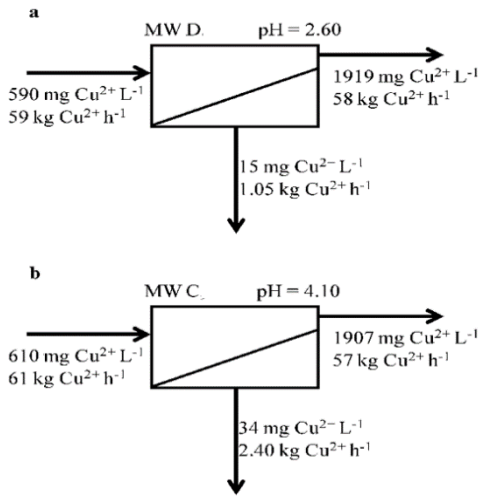
Một nghiên cứu của Mullet (2014) về ứng dụng công nghệ NF trong xử lý nước thải HLMT đã được thực hiện. Theo đó, mô hình thí nghiệm được thể hiện trên hình 1.5. Trong thí nghiệm này, màng NF 270 làm bằng polyamide được sử dụng để loại bỏ $MgSO_4$ có trong nước thải HLMT. Màng NF sử dụng có diện tích bề mặt 0.0138 m^2/g, thông lượng qua màng đạt 30 - 35 $L/m^2.h$, áp suất vận hàng màng từ 5 - 20 bars, nước thải đầu vào có công suất từ 200 ~ 225 L/h.



Hình 1.10. Sơ đồ thí nghiệm xử lý nước thải HLMT bằng công nghệ màng nano NF (Theo Mullet, 2014)

Kết quả từ mô hình thí nghiệm cho thấy màng lọc NF 270 loại bỏ được 95 ~ 97% lượng Mg^{2+}và 40 ~ 50% Na^{+} trong nước thải HLMT trong điều kiện pH = 3 với tỉ lệ thu hồi kim loại đạt 70%.

Cũng với mô hình tương tự, nếu sử dụng màng NFTS80 đối với nước thải HLMT có chứa Cu^{2+} thì hiệu quả xử lý cao nhất trong điều kiện pH = 2.6 ~ 4.10. Đối với loại màng này, tỷ lệ thu hồi kim loại đạt 70%. Hiệu quả xử lý kim loại có trong nước thải HLMT của màng NFTS80 được thể hiện trên hình 3.6.



Hình 1.11. Hiệu quả xử lý nước thải HLMT có chứa Cu2+ bằng màng lọc NF TS80 ở quy mô phòng thí nghiệm (Mullte, 2014)

Các kết quả nghiên cứu cho thấy sử dụng màng NF để xử lý nước thải HLMT như là biện pháp xử lý nâng cao cuối cùng, đảm bảo nước sau xử lý đáp ứng tiêu chí xả thải và được tái sử dụng cho các hoạt động sinh hoạt trong khu mỏ và vừa thu hồi các kim loại có giá trị như đồng (Cu^{2+}).

Năm 2018 tại mặt bằng +48, Công ty Than 790, Tổng công ty Than Đông Bắc đã áp dụng công nghệ NF để xử lý và tái tuần hoàn nước thải HLMT công suất $5m^3$/ngày đêm để cấp lại cho ăn uống trên mô hình thực nghiệm của Đề tài NCKH cấp Bộ do Viện kỹ thuật và Công nghệ môi trường là cơ quan chủ trì nghiên cứu và áp dụng triển khai, công ty Than 790, Tổng công ty Than Đông Bắc là đơn vị thụ hưởng sản phẩm, đế nay vẫn sử dụng [Tổng công ty Than Đông Bắc, báo cáo thiết kế kỹ thuật - 2019].

1.3.5. Đặc tính hoá lý của màng Nano và phương pháp xác định

1.3.5.1.Đặc tính hoá học

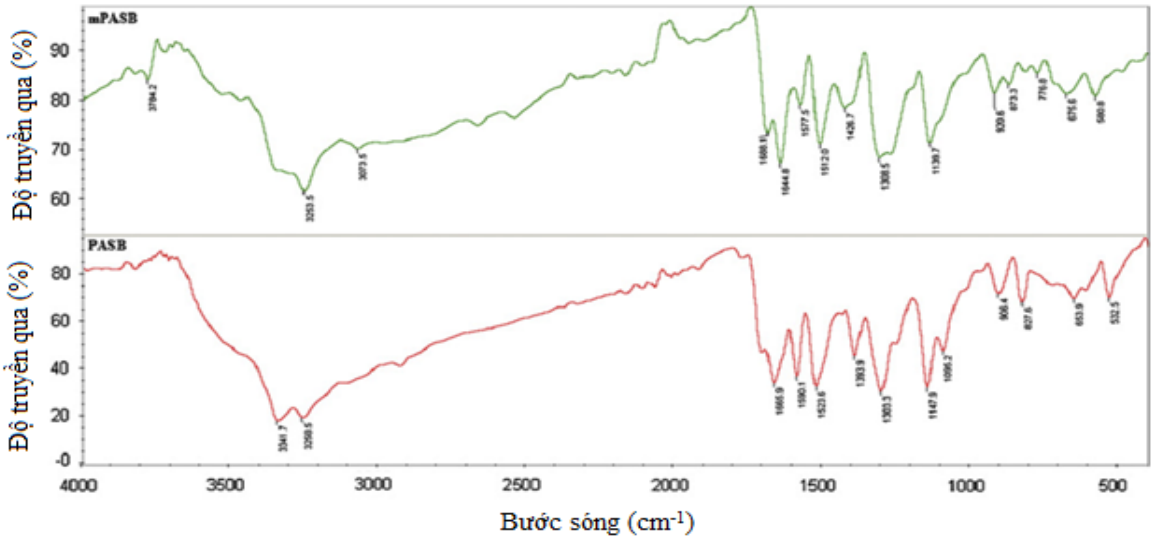
Các loại nhóm chức và liên kết của màng:

Phương pháp phổ hồng ngoại tích lũy FTIR kết hợp với phổ phát xạ toàn phần ATRđược dùng để xác định các loại nhóm chức và liên kết của màng. Thông tin về các loại nhóm chức và liên kết của màng rất hữu ích trong việc quyết định khả năng ứng dụng của màng đối với các loại nước đầu vào có hàm lượng clo dư cao. Phương pháp này không những xác định được các liên kết của lớp PA mà còn có thể xác định các liên kết của lớp màng chuyển tiếp. Mẫu thử nghiệm cần được sấy khô trong tối thiểu 24h trong bình hút ẩm và tẩy sạch thiết bị đo bằng khí nito nhằm tránh ảnh hưởng của độ ẩm. Đối với các loại màng NF, phổ IR có thể được đánh giá trong khoảng từ 1100 - 3600 cm^{-1}.

Bảng 1.8 đã tổng kết các đỉnh (peak) đặc trưng có thể được phát hiện từ lớp PA. Các liên kết amit I, amitII và vòng thơm, được đặc trưng lần lượt ở bước sóng 1620-1662, 1537-1575 và 1600-1610 cm^{-1}, là bằng chứng cho thấy sự tồn tại của liên kết -NHCO- (nhóm acrylamit). Các đỉnh đặc trưng cho nhóm amitII có thể tìm thấy từ các cặp liên kết không thẳng hàng -N-H- nội phân tử và liên kết thẳng hàng -C-N- của nhóm -C-N-H-. Trường hợp có sự thiếu vắng đỉnh của monomeacylclorit ở 1760-1770 cm^{-1}, rất có khả năng màng này được chế tạo bằng phương pháp polyme hóa đa chiều IP. Trong trường hợp có sử dụng diaminpiperazin (PIP) trong phương pháp IP thì sẽ thiếu đỉnh ở bước sóng 1540 - 1554 cm^{-1}. Điều này là do sự thiếu vắng liên kết -N-H- trong nhóm amit được tạo thành với axitclohydricHCl (-RCON-).

Hiện nay, các loại màng mới được chế tạo với lớp chọn lọc bên ngoài đa chức năng bằng cách tích hợp với các vật liệu nano vô cơ vào lớp PA nhằm tối ưu hóa khả năng thấm qua và khả năng chọn lọc. Để đánh giá được sự có mặt của các loại vật liệu nano vô cơ, phổ hồng ngoại tích lũy FTIR cũng có thể được sử dụng. Ví dụ, liên kết ở khoảng số sóng 654 và 1040 cm^{-1} cho thấy dao động không thẳng hàng và dao động chống lệch của nhóm -Si-O-, cho thấy việc sử dụng hạt SiO_2nano trong lớp PA. Đỉnh tù và có diện tích lớn ở bước sóng 900-1200 cm^{-1} cho thấy sự có mặt có zeolitNaX trong mạng lưới tinh thể của PA [40].

Trong nghiên cứu của Padaki và cộng sự (2013), tác giả đã sử dụng phương pháp phổ hồng ngoại phản xạ toàn phần (ATR-IR) để định tính các liên kết đặc trưng có mặt trong cấu trúc màng.Ảnh ATR-IR của mẫu màng đưa ra ở hình 3 chỉ ra sự thay đổi trong các liên kết và nhóm chức của lớp màng khi sử dụng các loại chất phụ gia khác nhau. Có thể thấy rõ ràng là việc sử dụng các chất phụ gia khác nhau đã làm thay đổi thành phần và số lượng các nhóm chức trong cấu trúc của màng.



Hình 1.12. Ảnh ATR-IR của mẫu màng được bổ sung các chất phụ gia (PASB và mPASB)

(GE Water & Processs Technologies, 2020. GE technology turns mine water into auseful resource, Membrane Technol)

<u>Điện tích bề mặt:</u>

Thế zeta là thông số đặc trưng cho điện tích bề mặt của màngNFở các môi trườngpH khác nhau, từđó giúp hiểu rõ đặc tínhaxit-bazo của màngNF và dựđoán được hiệu suất phân tách, xu hướng tắc màng củaNFở mỗipH khác nhau. Dựa trên cơ sở của phương trìnhHelmholtz-Smoluchowski, thếzeta, ʒ, có thể được xácđịnh từ phương pháp đo thế dòng:

$$ʒ = \frac{\Delta E}{\Delta P}\frac{\mu ǩ}{\varepsilon\varepsilon_o}\frac{\Delta E}{\Delta P}\frac{\mu ǩ}{\varepsilon\varepsilon_o}$$

Trong đó, ΔE là thế dòng, ΔP làáp suất, μ là độ nhớt động học của dung dịch, ǩ là độ dẫnđiện của dung dịch, εvàε$_o$ làđộ truyền qua của dung dịch thử và khoảng không. Giả thiết của phương trình 1 bao gồm: (a) dòng chảy đều; (b) độ dẫn bề mặt

không bịảnh hưởng và đồng nhất; (c) độ rộng của dòng chảy lớn hơn rất nhiều độ dày của lớpđiện kép; (d) không cógradien nồng độ theo bất kỳ phương nào trong dòng chảy.

Thành phần nguyên tử:

Phương pháp phổ tia X quang điện tửXPS là phương pháp quang phổđịnh lượng mà có thể cung cấp các thông tin về thành phần nguyên tố của lớp màng PA, từ đó có thể hiểu rõ hơn cấu trúc liên kết ngang của lớp màng PA, đồng thời có thể bổ sung thông tin cho kết quả thu được từ việc phân tích định tính nhóm chức bằng phương phápATR-FTIR. Tỷ lệ liên kết ngang là một thông số quan trọng nhằmđánh giá được mức độ bền vững về mặt vật lý của màng. Tỷ lệ liên kết ngang càng lớn thì màng có khả năng vận hành dướiđiều kiệnáp suất cao càng lớn. Thông thường, nguyên tố C, N và O là các thành phần chủ yếu đượcđịnh lượng bởi chúng có mối quan hệ chặt chẽ với mức độ liên kết ngang của lớp màng mỏng PA. Các nguyên tố khác, như là Al, Si, Ti… sẽ được xem xétkhi có những thành phần nhấtđịnh đượcđưa vào vòng thơm của lớp PA trong quá trìnhpolyme hóa. Tuy nhiên, do khả năng xuyên thấu của tín hiệu X-ray chỉ khoảng 2 - 10 nm nên kết quả có thể không chính xác nếu các thành phầnnano được bổ sung vào bên dưới cùng của lớp PA.

Từ việc phân tích kết quả thu được từ phổXPS, cấu trúc hóa học trong lớp PA có thể được xácđịnh. Khi tỉ lệ O/N càng sát vớitỷ lệ O/N tính theo C, có thể nhậnđịnh rằng càng có nhiều nhóm chứa các đầu mút liên kết trong lớp PA. Nhóm chức này được cho là nguyên nhân khiến màngNF tíchđiện dương ở một khoảngpH rộng (pH từ 3 - 10). Tỷ lệ liên kết ngang có thể được xác định thông qua tỷ lệ C/N đo được từ phổXPS theo công thức sau.

$$\mathbf{CL} = \left[1 - \left(\frac{\left(\frac{C}{N}\right)_o - \left(\frac{C}{N}\right)_f}{\left(\frac{C}{N}\right)_l - \left(\frac{C}{N}\right)_f}\right)\right] \times 100\%$$

Trong đó, C/N_o làtỷ lệ C/N đo được bằng phổXPS; C/N_f làtỷ lệ C/N khi lớp PA có liên kết ngang hoàn toàn vàtỷ lệ này bằng 6; C/N_l làtỷ lệ C/N khi lớp PA hoàn toàn không có liên kết ngang, về mặt lý thuyết, tỷ lệ này bằng 7,5.

Thành phần nguyên tố của màng sẽ thay đổi khi có sử dụng chất phụ gia trong quá trìnhpolyme hóa. An và cộng sự (2011) kết luận rằngtỷ lệ O/N ở lớp PA tăng lên từ 1,03 tới 1,34 khi tỉ lệ khối lượng củapolyvinylalcohol (PVA) so vớiPIP tăng lên từ 0 - 16% [39]. Điều này là do lượng lớn nhóm chứchydroxin trong cấu trúc củaPVA làm gia tăng thành phần O.

Cấu trúc tinh thể của lớp màng

Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) thường được sử dụng để phân tích cấu trúc tinh thể của lớp màng khi có sự bổ sung các vật liệunano nhưốngcacbon, zeolit, SiO_2, TiO_2, bạc… Việc bổ sung các vật liệunano này sẽ làm gia tăng đáng kể hiệu quả làm việc của màng trong quá trình lọc nước. Việc bổ sung zeolit sẽ làm gia tăng khả năng hấpphụ, trao đổiion của màng, từđó gia tăng khả năng loại bỏ kim loại nặng. NanoAg được bổ sung có thể gia tăng khả năng chống tắc màng gây ra từ việc tích tụ vi sinh vật trên bề mặt màng. Ốngcacbon đượcđưa vào cấu trúc màng sẽ làm gia tăng đáng kể diện tích bề mặt của màng, tăng khả năng loại bỏ các hợp chất hữu cơ của màng. Phương pháp phổXRD là phương phápđơn giản nhất đểđịnh tính được sự có mặt của các vật liệunano có mặt trong cấu trúc của lớp PA.

1.3.5.2.Đặc tính vật lý

Hình thái bề mặt:

Để xác định được hình thái bề mặt của lớp màng, có thể áp dụng kỹ thuật hiển vi điện tử. Tùy thuộc vào mức phân giải tối đa cần thiết đối với từng mẫu để lựa chọn một trong ba loại kỹ thuật kính hiển vi điện tử là hiển vi điện tử quét SEM, hiển vi trường điện tử quét FESEM và hiển vi điện tử truyền qua TEM. Các kỹ thuật này có thể cung cấp ảnh hiển vi của bề mặt lớp màng ở mức nanomet cho tới vài trăm micromet.

Độ thấm ướt:

Độ thấm ướt đóng vai trò cốt yếu trong việc xác định độ thấm qua của màng. Nhìn chung, độ thấm ướt càng cao, lượng nước qua màng (thông lượng màng) càng nhiều và ngược lại. Hơn nữa, màng có độ thấm ướt cao có ưu điểm là có thể vận hành ở mức áp suất thấp hơn, từ đó giảm năng lượng tiêu thụ. Để xác định được độ thấm ướt, cần xác định được 2 thông số là (a) góc tiếp xúc và (b) lượng nước hấp

thu. Góc tiếp xúc được xác định thông qua thiết bị phân tích góc tiếp xúc;lượng nước hấp thu được đánh giá bằng cách đo sự chênh lệch khối lượng của màng khô và màng đã ngấm no nước.

Góc tiếp xúc là đại lượng trực tiếp chỉ ra mức độ ưa/kị nước của lớp màng. Góc tiếp xúc của giọt nước với bề mặt vật liệu mà lớn hơn 90° thì vật liệu này mang tính kị nước; khi nhỏ hơn 90° thì vật liệu này mang tính ưa nước. Một vật liệu siêu ưa nước thì góc tiếp xúc sẽ bằng 0. Trong lớp PA, thành phần chính ảnh hưởng đến độ ưa nước là liên kết amit, nhóm amin ở cuối mạch và nhóm axitcacboxylic ở cuối mạch. Nhóm axitcacboxylic và amin ở cuối mạch mang tính ưa nước hơn liên kết amit. Để làm giảm góc thấm ướt của màng, các vật liệu nano và monome mang tính ưa nước sẽ được đưa vào cấu trúc của màng.

Độ hấp thu nước được thực hiện bằng cách ngâm chìm một khối lượng xác định mẫu màng vào nước cất trong vòng 24h. Khối lượng màng trước và sau khi hấp thu nước sẽ được ghi nhận. Độ chênh lệch khối lượng chính là lượng nước mà màng hấp thu được.

1.3.6. Hiệu suất tách lọc của màng

Đây là thông số quan trọng nhất của màng, quyết định hiệu năng sử dụng của một loại màng, là thông số được sử dụng để so sánh các loại màng. Hiệu suất tách lọc của màng được đánh giá thông qua hai chỉ tiêu là độ thẩm thấu (permeability) và độ chọn lọc (selectivity). Ngoài ra, thông lượng dòng (Waterflux)và độ tách loại muối (saltrejection) cũng là những thông số cơ bản của màng cần được biết tới. Các thông số này bị ảnh hưởng bởi cấu trúc bề mặt (Độ nhám, kích thước của mao quản) và thành phần hóa họcmức độ ưakị nước) của màng.

Độ thẩm thấu nước của màng có thể đánh giá bằng thí nghiệm lọc thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm. Đối với việc xác định thông lượng dòng, màng NF được thử nghiệm lọc nước tinh khiết (cả nước khử ion và nước cất) ở mức áp suất thủy tĩnh cao hơn 10 - 20% so với áp suất vận hành cao nhất nhằm tránh gây ra sự biến đổi về mặt cấu trúc vật lý của màng. Thời gian thử nghiệm để đạt được thông lượng tối đa nằm trong khoảng 30 phút đến vài giờ.

Sau khi đạt được trạng thái ổn định, thông lượng nước tinh khiết của màng ở áp suất vận hành xác định có thể được đánh giá. Khi lựa chọn nước đầu vào, chỉ tiêu quan trọng cần biết là độ dẫn điện nhỏ hơn 5 µS cm^{-1} nhằm tránh bất kỳ sự suy giảm thông lượng nào gây ra do ảnh hưởng của áp suất thẩm thấu. Thông lượng nước tinh khiết của màng NF được thử nghiệm ở áp suất vận hành xác định có thể được xác định theo công thức sau:

$$J_{PWF} = \frac{Q}{A_t}$$

Trong đó, Q là lưu lượng dòng thấm qua, A là diện tích màng hiệu dụng và t là thời gian cần đểđạt được lưu lượng Q.

* Chất tan mang điện tích:

Các loại muối thường được dùng để đánh giá đặc tính của màng NF là muối tạo thành từ phản ứng trung hòa giữa axit và bazo như là NaCl, Na_2SO_4, $MgSO_4$ và $CaCl_2$. Nước sử dụng để pha dung dịch đầu vào là nước khử ion với độ dẫn điện thấp hơn 5 µS cm^{-1}. Nồng độ của muối trong dung dịch đầu vào cho thí nghiệm tách loại chất tan của màng được lựa chọn ở khoảng 500 - 2000 mg L^{-1}, thông thường là 1000 mg L^{-1}. Việc lựa chọn nồng độ muối thấp là để giảm thiểu ảnh hưởng của áp suất thẩm thấu.

Chế độ lọc dead-end (lọc một chiều) thường được áp dụng trong việc đánh giá xác định đặc tính của màng, song kỹ thuật này cũng có hạn chế. Điều này được giải thích là thể tích của dung dịch đầu vào giảm dần theo thời gian lọc, gây ra sự gia tăng nồng độ chất tan. Nồng độ muối cao có thể gây ra sự phân cực nồng độ đáng kể ở bề mặt màng, điều này gây ra thông lượng dòng thấm thấp và sai số thí nghiệm. Nhằm tránh sai số này, việc thay mới dung dịch đầu vào ngay khi phát hiện sự gia tăng trên 10% nồng độ chất tan so với nồng độ nguyên gốc. Đối với thí nghiệm lọc dòng trực giao (cross-flow), việc thay mới dung dịch cũng cần được đưa vào.

1.3.7. Độ bền vững của màng

1.3.7.1. Độ chống chịu Clo dư

Một hạn chế điển hình của màng chế tạo từ phương pháp polyme hóa đa diện là việc màng bị phân hủy khi tiếp xúc với clo hoạt động - một trong những chất khử trùng thông dụng được sử dụng trong việc xử lý nước và nước thải. Thành phần clo hoạt động này tấn công vào cấu trúc của lớp polyamit, cụ thể là thành phần N trong liên kết amit, tạo thành amit-N-Cl. Tiếp theo là quá trình clo hóa không thuận nghịch vòng benzen thông qua việc nguyên tử H trong vòng benzen bị thay thế bởi nguyên tử Cl nhờ quá trình tái tổ hợp Orton. Do vậy, màng NF cần phải có khả năng chống chịu với một lượng clo hoạt động nhất định. Màng polyamit có khả năng chịu clo hoạt động luôn là mục tiêu đạt tới của các nhà nghiên cứu và sản xuất bởi không chỉ tránh gây ra rủi ro về việc phơi nhiễm clo trong nước thành phẩm, mà còn gia tăng khả năng chống tắc nghẽn sinh học khi hoạt động trong thời gian dài với nguồn nước có sử dụng clo hoạt động.

Màng có khả năng chống chịu tốt với clo hoạt động thì sẽ ít thay đổi về thông lượng dòng và khả năng tách loại so với màng không chống chịu. Loại màng hoàn toàn không có khả năng chống chịu với clo hoạt động thì có thể bị phân rã rất nhanh trong vòng 1 ngày ngay cả khi nồng độ clo cực thấp (1 ppm). Màng có khả năng chống chịu clo cũng có thể bị phân hủy nếu có kim loại có tính xúc tác như là sắt trong nguồn nước trong quá trình vận hành.

1.3.7.2. Khả năng vận hành trong thời gian dài:

Quá trình vận hành lâu dài của màng có thể phát sinh những vấn đề gây ảnh hưởng đến hiệu quả vận hành của màng, đặc biệt là hiện tượng tắc màng (fouling). Để xác định ảnh hưởng cũng như nguy cơ tắc màng, thí nghiệm vận hành thời gian dài khoảng 1 tuần được đưa ra để đánh giá thời gian sử dụng của một loại màng trong điều kiện sử dụng thực tế.

Trong thí nghiệm này, loại nước thực tế cần xử lý có thể được sử dụng làm nước đầu vào. Như vậy, các số liệu thu được từ thí nghiệm sẽ mang tính thực tế và hữu dụng hơn trong điều kiện sử dụng.

1.3.8. Các yếu tố cần kiểm soát trong hệ thống màng

Các tế bào màng thường rất nhạy cảm và là đơn vị tiềm ẩn nhiều rủi ro hỏng hóc nhất. Do vậy, chú ý cẩn thận bảo vệ màng lọc được ưu tiên hàng đầu. Việc lựa

chọn được các điều kiện hoạt động tối ưu sẽ tăng tuổi thọ của màng rất nhiều. Khi thiết kế các qui trình cho hệ thống lọc màng cần phải lưu ý đến kiểm soát chất lượng nguồn nước cấp, nhu cầu tiền xử lý, áp suất vận hành, nhiệt độ, tỉ lệ thu hồi, các thành phần có khả năng làm hư hại màng, sự suy giảm công suất, vệ sinh và phục hồi thông lượng màng màng.

1.3.8.1. Kiểm soát chất lượng nguồn nước cấp cho hệ thống màng:

Thiết kế hệ thống màng luôn luôn phải xem xét yếu tố quan trọng đầu tiên là chất lượng nước nguồn đầu vào. Đặc trưng nước cấp cần phải kiểm tra bao gồm lịch sử nguồn nước, chất lượng nước hiện tại, dự đoán về sự thay đổi trong tương lai và ảnh hưởng của quá trình tiền xử lý. Hồ sơ về lịch sử nguồn nước rất có ích để xác định được giá trị trung bình cho các thông số chất lượng nước cụ thể và ước tính được hướng trong tương lai. Sự biến đổi chất lượng nước theo thời gian cũng cần được cân nhắc trước khi đưa ra thông số chi tiết của hệ thống.

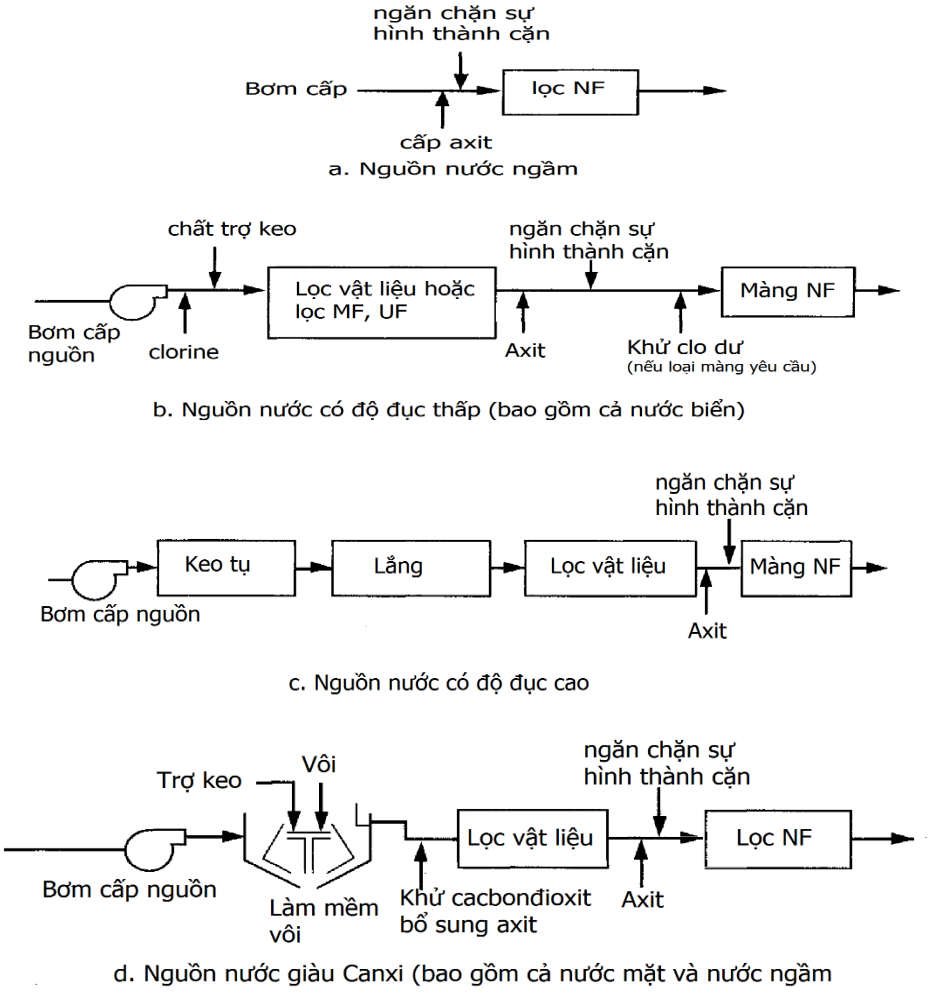
Các chỉ tiêu về chất lượng nước cấp cho hệ thống màng lọc phảiđược phân tích để có cái nhìn tổng quan trước khi thiết kế gồm có: nhiệt độ, pH, độ kiềm, độ cứng, độ dẫn, tổng chất rắn hòa tan, canxi, magie, natri, kali, bari, stronti, tổng sắt, tổng magan, bicacbonat, cacbonat, hydroxit, CO_2, sunfat, clorua, florua, nitrat, nitrit, photphat, silic, amoni, bromua, bo, độ đục, chất rắn lơ lửng, chỉ số SDI (chỉ số mật độ bùn), sunfit, clo dư hoặc các chất oxy hóa mạnh, tổng cacbon, vi sinh vật.

Đôi khi, nguồn nước cấp còn được đánh giá tỷ lệ phân bố của các chất tan theo kích thước phân tử. Kết quả của sự đánh giá được sử dụng như định hướng để lựa chọn được màng phù hợp nhất nhằm tách loại được thành phần chất tan theo yêu cầu đưa gia với mục đích tối thiểu chi phí lắp đặt và vận hành hệ thống.

Hầu hết các hệ thống màng luôn đòi hỏi một vài đơn vị tiền xử lý nước nguồn. Qui trình, qui mô hệ thống tiền xử lý phụ thuộc vào chất lượng nước cấp, loại màng sẽ sử dụng và các tiêu chuẩn thiết kế yêu cầu khác cho đơn vị màng. Trong công nghệ xử lý nước thiên nhiên, quá trình tiền xử lý có thể sử dụng với mục đích:

+ Cải tạo nguồn nước để tránh hiện tượng màng bị bít bẩn, tắc và bị đóng cặn trên bề mặt từ đó tăng tối đa chu kỳ hoạt động và tăng tuổi thọ màng.

Một số quá trình tiền xử lý thông dụng cho hệ thống lọc màng NF được trình bày trong *hình1.13.*



Hình 1.13. Một số quy trình tiền xử lý cho hệ thống màng NF

(Trần Đức Hạ, Xử lý nước bằng công nghệ màng lọc 2017)

1.3.8.2. Kiểm soát chất rắn lơlửng

Về cơ bản, tất cả các hệ thống màng lọc đòi hỏi phải kiểm soát được các chất rắn lơ lửng trong nước để bảo vệ màng khỏi sự quá tải chất rắn hoặc nâng cao hiệu suất của hệ thống. Các chất lơ lửng nhỏ phải được loại bỏ tùy yêu cầu đòi hỏi của từng loại màng. Việc này có thể làm giảm đáng kể tần suất làm sạch màng theo yêu cầu.

Hầu hết các hệ thống màng NF đều sử dụng các bộ lọc tiền xử lý từ 1 - 25 µm, tùy thuộc vào từng hệ thống, nguồn nước. Trong trường hợp hệ thống xử lý nước

ngầm, màng lọc 5 µm được khuyên nên sử dụng. Khi thành phần chất rắn trong nước nguồn tăng cao dẫn đến thường xuyên phải thay màng lọc tiền xử lý, hệ thống cần thêm đơn vị tiền xử lý bổ sung như các bộ lọc qua hạt vật liệu có hoặc không sử dụng hóa chất trợ lọc. Trong trường hợp thành phần chất rắn cao hơn nữa (thường là nguồn nước mặt), khi đó hệ thống có thể sử dụng thêm quy trình keo tụ, lắng trước khi lọc. Màng UF hoặc MF cũng có thể cân nhắc sử dụng đối với một số nguồn nước để tiền xử lý cho hệ thống lọc NF.

Hai chỉ số quan trọng nhất trong hệ thống liên quan tới hàm lượng chất rắn lơ lửng là độ đục và chỉ số bùn (SDI). SDI được đo bằng cách xác định lượng cặn khi lọc qua giấy lọc 0,45 µm, dưới áp suất 30 Psi (207 kPa). Độ đục và chỉ số SDI đối với màng NF yêu cầu khác với các phương pháp lọc màng khác như RO, UF, NF. Yêu cầu về hai chỉ số này phụ thuộc vào loại màng và mục đích của quá trình lọc. Đối với hệ thống lọc NF dạng xoắn và dạng sợi rỗng, giới hạn tối đa độ đục 1 NTU và không giới hạn; chỉ số SDI (15 phút) là 3-5 và 3-4.

1.3.8.3. Kiểm soát quá trình đóng cặn

Đối với quy trình màng NF, kiểm soát sự hình thình kết tủa trên bềmặt màng thực chất là kiểm soát nồng độ các muối cacbonat (chủ yếu là $CaCO_3$), muối sunfat (chủ yếu là $CaSO_4$) và silic (SiO_2).

Tùy thuộc vào tỷ lệ thu hồi sản phẩm lọc, nồng độ các muối và silic trong dòng nước có thể tăng lên gấp 10 lần ban đầu. Nếu nồng độ này vượt quá độ tan của muối trong điều kiện nhiệt độ hoạt động của hệ thống thì kết tủa sẽ hình thành trên màng làm giảm lưu lượng màng hoặc có thể dẫn tới tắc màng, làm hệ thống lọc thất bại trong việc phục hồi.

Đối với sự hình thành cặn$CaCO_3$ trong nước ngọt và nước lợ có thể dự đoán trước thông qua chỉ số bão hòa Langelier (LSI). Kiểm soát sự hình thành kết tủa $CaCO_3$ có thể thực hiện bằng biện pháp:

1. Axit hóa để giảm độpH và độ kiềm
2. Giảm nồng độcanxi bằng phương pháp trao đổi ion hoặc phương pháp làm mềm bằng vôi.

3. Thêm các hóa chất ức chế đóng cặn để làm tăng độ hòa tan của $CaCO_3$ trong dòng đặc.

Giảm tỷ lệ dòng thấm (dòng thu sản phẩm sau lọc)

Axitaxetic thường được sử dụng rộng rãi để thêm vào nguồn nước nhằm kiểm soát sự hình thành cặncanxicacbonat. Axitsunfuric cũng hay được sử dụng do giá thành thấp và không độc hại, tuy nhiên việc thêm sunfat vào nguồn nước cũng có nguy cơ tạo ra các kết tủa muối sunfat. Trong một số trường hợp, việc sử dụng axitclohydiric cũng được xem xét và lựa chọn.

Đối với một số loại màng không phải thành phần xenlulozo, việc giảm pH có thể gây ra các hiện tượng thủy phân màng, làm hỏng cấu trúc của màng. Khi đó, để tránh phải giảm pH, hệ thống có thể sử dụng các chất chống cáu cặn như natrihexametaphotphat (SHMP), axitpolyacrylic. Với lượng sử dụng nhỏ hơn 5 mg/l, axitpolyacrylic có thể kiểm soát được nguồn nước có chỉ số LSI đến +2,0.

SHPM và axitpolyacrylic có thể được sử dụng để kiểm soát sự hình thành cặn liên quan tới các thành phần sunfat như canxisunfat, barisunfat, strontisunfat. Trên thực tế, axitpolyacrylic thường được dùng hơn trong hệ thống màng NF vì nó cho phép mức độ siêu bão hòa của một số ion chính trong dòng thải tốt hơn so với sử dụng SHPM.

Khả năng hình thành cặn silic của dòng lưu (dòng thải, dòng đậm đặc) có thể được ước lượng theo phương trình sau [4]:

$SiO_{2(max)}$ (mg/l) = $SiO_{2\,(temp)}$ (mg/l) x Hệ số hiệu chỉnh pH

Trong đó:

$SiO_{2(max)}$ là nồng độ SiO_2 tối đa của dòng đặc (mg/l)

$SiO_{2(temp)}$ là nồng độ hòa tan của SiO_2 tại pH 7,5 phụ thuộctheo nhiệt độ của nước (mg/l)

Hệ số hiệu chỉnh pH là hệ số liên quan tới độ hòa tan của SiO_2tại các giá trị pH khác nhau

Bảng 1.9. Tiêu chuẩn về độ hòa tan của một số muối được sử dụng trong thiết kế hệ thống lọc màng NF

Hợp chất gây ra hiện tượng kết tủa	**Tiêu chuẩn trong dòng lưu (dòng thải)**		
	Không sử dụng chất ức chế hình thành cặn	Có sử dụng chất ức chế hình thành cặn, giá trí thường sử dụng	Có sử dụng chất ức chế hình thành cặn, giá trị tối đa
$CaCO_3$	LSI< -0,2	LSI< +1,8	LSI< +2,3
$CaSO_4$	IP< 0,8 $_xK_{SP}$	IP< 1,5 $_xK_{SP}$	IP< 2 $_xK_{SP}$
$SrSO_4$	IP< 0,8 $_xK_{SP}$	IP< 8 $_xK_{SP}$	IP< 8 $_xK_{SP}$
$BaSO_4$	IP< 0,8 $_xK_{SP}$	IP< 40 $_xK_{SP}$	IP< 60 $_xK_{SP}$
SiO_2	IP< 0,8 $_xK_{SP}$	IP< 1,5	< 200 mg/l

(Institute of Mining Technology Rusia, 2020)

Chú ý:

1. *Chỉ số LSI sử dụng đối với nguồn nước ngọt và nước lợ, trong trường hợp nước mặn, chỉ số bão hòa StiffandDavis (SDSI) được sử dụng thay thế. Giá trịSDSI thường phải nhỏ hơn 0,5.*
2. *Sự hiện diện của các ion đa hóa trị có thểảnh hưởng đến sự hình thành kết tủa silic không đúng với tiêu chuẩn trên.*
3. *Giá trịLSI càng âm cho thấy xu hướng ăn mòn của nguồn nước càng mạnh.*

Trong một số trường hợp, hệ thống lọc màng NF có thể hoạt động với nồng độ silic trong dòng lưu lớn hơn giá trị tại điểm bão hòa theo lý thuyết, đặc biệt là trong các trường hợp sử dụng chất chống cáu cặn. Sự hình thành kết tủa silic cũng có thể xảy ra ở nồng độ thấp hơn nồng độ bão hòa nói trên khi có sự xuất hiện của một số ion hóa trị ba vì xảy ra sự tạo phức hoặc kết tủa với các ion kim loại như Fe (III) và Al(III). Vì vậy, nếukiểm tra cho thấy trong nguồn nước cấp có nồng độ silic gần giới hạn hòa tan thì cần thiết phải giảm thiểu được sự hiện diện của các ion kim loại này.

Một số phương pháp tiền xử lý có thể sử dụng để kiểm soát sự hình thành cặn silic:

1. Giảm tỷ lệ dòng sản phẩm để giảm nồng độsilic trong dòng đặc
2. Làm mềm bằng vôi với hàm lượng cao để giảm nồng độsilic trong dòng cấp vào hệ thống màng
3. Tăng nhiệt độ dòng cấp để tăng nồng độ bão hòa của silic
4. Tăng pH của dòng cấp lên 8,5 hoặc cao hơn (cần phải tính đến tác động của việc tăng pH đến sự hình thành cặn $CaCO_3$)

5. Sử dụng các hóa chất chống hình thành cặn silic.

1.3.8.4. Kiểm soát vi sinh vật

Sự phát triển các vi sinh vật có thể gây tắc màng và làm giảm công suất của hệ thống. Hơn nữa, loại màng NF được làm từ xenluloaxetat có thể bị phân hủy bởi một số enzim sinh học do vi khuẩn tạo ra. Biện pháp kiểm soát vi sinh vật cho hệ thống màng phụ thuộc vào chất lượng nguồn nước cấp, đặc điểm hệ thống màng và mức độ chống chịu đối với các hóa chất khử trùng còn tồn dư, đặc biệt là các chất oxy hóa như clo.

Việc kiểm soát vi sinh vật đặc biệt cần thiết cho hệ thống xử lý nước mặt hơn so với nước ngầm, do nguồn nước mặt thường có quần thể vi sinh vật cao hơn nhiều so với nồng độ vi sinh vật trong nước ngầm. Biện pháp kiểm soát vi sinh có thể phải thực hiện liên tục hoặc gián đoạn miễn sao giảm thiểu được sự xáo trộn đến màng do tắc nghẽn.

Khử trùng bằng clo đôi khi được sử dụng mặc dù có khả năng hình thành các sản phẩm phụ sau quá trình diệt khuẩn. Liều lượng clo cần được kiểm soát chặt chẽ. Hầu hết các loại màng NF được làm từ xenluloaxetat đều có thể chịu được nồng độ clo dư đến 1 mg/l. Tuy nhiên, màng NF được làm từ các loại nhựa tổng hợp khác như polyamid (PA) không thể chịu được clo dư hoặc các chất oxy hóa mạnh khác. Trong trường hợp thực hiện khử trùng trước màng không chịu được clo dư, natribisunfit hoặc lưu huỳnh đioxit có thể được thêm vào trước màng. Than hoạt tính đôi khi cũng được sử dụng để khử clodư nhưng thường sử dụng cho các hệ thống nhỏ. Hiện tượng tái nhiễm vi sinh theo phía sau dòng chảy đã khử clo dư hoặc các chất có nguồn gốc vi sinh vật thoát ra từ than hoạt tính cũng có thể trở thành vấn đề với hệ thống màng. Hệ thống khử trùng bằng clo và khử clo dư sau khi khử trùng nếu được sử dụng cần phải được thiết kế rất đáng tin cậy để ngăn ngừa nguy cơ tiếp xúc của chất oxy hóa với màng.

Kiểm soát sinh học định kì thông qua điều trị sốc với natribisunfit hoặc kết hợp với các chất không phải clo khác cũng được sử dụng trong hệ thống màng NF. Khử trùng bằng tia cực tím cũng có thể sử dụng cho bước tiền xử lý trong các hệ thống lọc màng, nhưng để sót lại một vài cá thể vi sinh cũng có thể dẫn tới vấn đề

tái phát nhanh chóng. Đôi khi đơn vị lọc màng UF, MF cũng được sử dụng để kiểm soát vi sinh vật trước khi lọc qua màng NF.

Đôi với hệ thống màng nếu ngưng sử dụng trong một thời gian dài có thể làm vi sinh vật phát triển. Khi đó, cần có biện pháp ngăn chặn sự phát triển của vi sinh vật bằng cách đặt trong dung dịch bảo quản hoặc rửa sạch màng trước khi tạm dừng hoạt động.

1.3.8.5. Kiểm soát hydroSunfit

Câu hỏi đặt ra là tại sao phải kiểm soát nồng độhydrosunfit mặc dù nó không làm hư hại tới màng NF

? Bởi lẽ, ở nguồn nước xuất hiện chỉ tiêu này (thường là nước ngầm, mỏ khoảng, nước giếng khoan), nếu nó không được loại bỏ trước khi vào màng lọc sẽ hình thành lưu huỳnh bám trên bề mặt màng. Với phương thức làm sạch bằng hóa chất thông thường (dùng hóa chất axit và kiềm) sẽ không thể loại bỏ được cặn lưu huỳnh bám trên bề mặt. Các màng bị tắc theo cách này thường phải thay thế bằng một đơn vị mới làm tăng chi phí vận hành. Do vậy, nguồn nước cấp nếu bị nhiễm sunfit cần phải được xử lý trước khi qua đơn vị màng lọc. Đối với nguồn nước có nồng độ ô nhiễm hydrosunfit thấp (<0,1 mg/l) có thể không cần một giai đoạn tiền xử lý phức tạp, nó có thể bị loại bỏ tại vị trí cuối cùng sau khi dùng hóa chất khử trùng. Trường hợp nguồn nước có hàm lượng hydrosunfit lớn (>0,1 mg/l), có nguy cơ gây ra vấn đề tắc nghẽn lớn đối với màng, khi đó hệ thống cần thiết phải được thiết kế có đơn vị tiền xử lý để loại bỏ.

1.3.8.6. Kiểm soát Sắt và Mangan

Sắt và mangan có thể gây ra vấn đề với hệ thống màng nano. Tuy nhiên, nếu chúng ở trạng thái khử và hòa tan trong nước thì hầu như không gây nên vấn đề lớn. Do sắt và mangan sẽ chuyển sang dạng kết tủa khi có mặt của oxy và pH cao, trong trường hợp này, việc bổ sung axit là cần thiết để kiểm soát sự hình thành cặn hydroxit kim loại lên bề mặt màng.

Một số chất phụ gia như natrihexanmetaphotphat cũng được sử dụng để ngăn ngừa sự kết tủa của sắt và mangan. Các axitpolyacylic được sử dụng để ngăn cản sự hình thành kết tủa các kim loại Ca, Ba, Mg lại có khả năng phản ứng với sắt và

mangan gây ra kết tủa phía cuối màng lọc, do vậy không nên sử dụng những loại này khi nguồn nước có chứa sắt và mangan. Một số chất chống đóng cặn độc quyền (ngăn cản sự hình thành cặn hoặc tác nhân phân tán) cũng được sử dụng để kiểm soát nguy cơ hình thành cặn và kết tủa bám trên màng khi nguồn nước có sự hiện diện của sắt và mangan.

Trong trường hợp nồng độ sắt và mangan lớn sẽ phải dùng tới biện pháp tiền xử lý để loại bỏ chúng trước khi qua đơn vị lọc màng. Có ba qui trình thường được sử dụng là để loại bỏ sắt và mangan là:

1. Sử dụng một số chất nhưôxy không khí, clo, hoặc các chất oxi hóa tương tự đểoxi hóa sắt và managan, sau đó có thể loại bỏ chúng thông qua quá trình lọc bằng vật liệu thông thường, lọc MF hoặc UF.

2. Sử dụng thuốc tím ($KMnO_4$) đểoxi hóa mangan sau đó loại bỏ chúng bằng quá trình lọc qua cát mangan.

3. Sử dụng quá trình trao đổi ion để làm mềm nước.

4. Các chất oxi hóa tồn dư sau quá trình xử lý sắt, mangan cần phải được đo và kiểm soát trước khi đi vào hệ thống màng NF. Trong trường hợp trước đó sử dụng vôi làm mềm nước, nó có thể cho lợi ích loại bỏ sắt và mangan tốt.

1.3.8.7. Kiểm soát chất hữu cơ

Chất hữu cơ tồn tại trong nước ở hai dạng, chất hữu cơ tan và chất hữu cơ lơ lửng. Chất hữu cơ lơ lửng thường là các hạt chất rắn hữu cơ hoặc vi sinh vật, chúng gây ra sự tắc nghẽn do bám lên bề mặt màng và làm bít lỗ màng nhưng không làm hư hại màng

Trên thực tế, hệ thống màng lọc nano có thể được thiết kế để loại bỏ các thành phần chất hữu cơ tan và màu. Nhưng cũng có rất nhiều chất hữu cơ gây ra vấn đề đối với màng lọc. Không có một đánh giá cụ thể nào ảnh hưởng của TOC lên sự suy giảm hoạt động của các hệ thống NF, nhưng trong trường hợp nguồn nước cấp có TOC>10 mg/l lời khuyên đưa ra là nguồn nước nên được đánh giá những tác động tiềm tàng của thành phần hữu cơ lên đơn vị lọc màng. Khi đó công việc thiết kế bao gồm thêm các thí nghiệm xác định khả năng gây ảnh hưởng của các thành phần hữu cơ hòa tan lên hệ thống màng trước khi đưa ra sơ đồ cồng nghệ phù hợp.

Các quá trình keo tụ, tạo bông và lắng có khả năng làm giảm đáng kể hàm lượng chất hữu cơ tan trong nguồn nước trước khi nó xâm nhập vào đơn vị màng. Đôi khi bộ lọc than hoạt tính được sử dụng để loại bỏ chất hữu cơ tan và clo dư.

1.3.8.8. Kiểm soát pH

Trong một số trường hợp hệ thống có thể được điều chỉnh pH để giảm nguy cơ hình thành kết tủa hoặc trong giai đoạn làm vệ sinh màng để phục hồi thông lượng. Trong các trường hợp đó cần chú ý tới giới hạn chịu pH của vật liệu chế tạo để tránh làm hư hại và hỏng màng.

Khi cung cấp màng lọc, nhà sản xuất luôn đưa ra phạm vị pH mà màng nên hoạt động. Phần lớn các màng nano đều có khả năng tiếp xúc liên tục ở vùng pH rộng từ 4 đến 10. Trong trường hợp tiếp xúc không thường xuyên, trong quá trình làm sạch màng khoảng pH có thể chịu được rộng hơn từ 2 đến 12.

Tuy nhiên, một số màng làm từ xenluloaxetat thường đòi hỏi khoảng pH hoạt động hẹp hơn từ 4 đến 6,5 nhằm hạn chế sự xuống cấp của màng do quá trình thủy phân. Ngược lại, một số màng làm từ polysulfone (PSU) hoặc polypropylen có thể hoạt động thường xuyên ở pH 2-13. Màng polyamidcó thể hoạt động trong khoảng pH2-11.

Lực đẩy tĩnh điện đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ các chất tan của màng nano. Lực này xuất hiện do sự tích điện trên bề mặt màng. Điện tích trên bề mặt màng lại phụ thuộc vào giá trị pH của môi trýờng. Do vậy khi pH thay đổi sẽ làm thay đổi bề mặt tích điện từ đó dẫn tới thay đổi khả nãng tách loại các chất tan của màng NF. Ví dụ, khả nãng loại bỏ chất hữu cơ tự nhiên của màng nano giảm xuống rõ ràng khi giảm pH [7]. Nguyên nhân của hiện tượng này được giải thích là do sự giảm lực đẩy tĩnh điện giữa chất tan và bề mặt màng vì bề mặt màng tích điện ít hơn ở pH thấp. Khả năng tích điện trên bề mặt màng phụ thuộc vào điểm đẳng điện của loại màng sử dụng. Các màng nano thương mại hầu hết là màng lưỡng tính và có điểm đẳng điện dao động trong khoảng pH từ 3 đến 5 [2]. Khả năng tích điện trên bề mặt màng thay đổi là do sự suy giảm proton của các nhóm chức trên bề mặt màng có nguồn từ các quá trình sản xuất.

Sự tích điện trên bề mặt màng cũng đóng một vai trò quan trọng trong việc tách loại các ion trong nước, các nhóm chức trên bề mặt màng sẽ thu hút những ion có điện tích trái dấu và ngăn cản chúng đi qua màng (các ion cùng dấu do bị đẩy bởi lực tĩnh điện nên không thể tiếp cận bề mặt màng do đó không thể đi qua màng). Hiệu ứng này kết hợp với sự thiếu hụt ion cùng loại ở bên trong màng gây ra một thế gọi là thế cân bằng Donnan. Do nhu cầu bảo toàn điện tích trong dung dịch, sự tích tụ các ion này sẽ lôi kéo các ion ngược dấu khác. Theo cơ chế này, khả năng loại bỏ các ion của màng sẽ tăng lên khi tăng điện tích màng hoặc tăng hóa trị các ion tích điện cùng dấu [3]. Tương tự, đối với các màng bán thấm, do nhu cầu về sự cân bằng điện tích trong dòng thấm và dòng lưu có thể thay đổi đáng kể đến khả năng loại bỏ các ion khác khi có mặt hỗn hợp các chất tan. Ví dụ, khi màng nano có khả năng loại bỏ ioncanxi sẽ có khả năng tách tốt hơn đối với các ion trái dấu đơn như nitrat, clorua. Việc thay đổi nồng độ các anion cạnh tranh trong dòng lưu cũng có thể ảnh hưởng tới khả năng loại bỏ các ion này của màng NF. Ví dụ, khi nồng độ sunfat trong dòng vào tăng lên sẽ làm tăng khả năng tách sunfat nhưng lại làm giảm khả năng loại bỏ các ionnitrat và clorua so với dung dịch chỉ có các anion đơn [5].

1.3.8.9. Kiểm soát nhiệt độ

Nhiệt độ có khả năng ảnh hưởng đáng kể đến hệ thống màng theo nhiều cách:

+ Làm thay đổi tính chất vật liệu của màng và làm ảnh hưởng để tuổi thọ của màng.

+ Làm thay đổi độ hòa tan của các chất tan, đặc biệt là với các muối ít tan và silic. Do vậy, nó có khả năng làm tăng nguy cơ gây tắc và hạn chế sự phục hồi của màng.

+ Ảnh hưởng đến độ nhớt của nước do đó ảnh hưởng đến tốc độ dòng thấm, làm thay đổi diện tích cần thiết của màng lọc.

Các màng nano làm từ xenluloaxetat có thể hoạt động ở nhiệt độ tối đa 35°C đến 40°C. Với màng làm từ polyamid có thể hoạt động ở nhiệt độ cao hơn 40°C đến 50°C. Tuy nhiên, tuổi thọ của màng lọc cũng giảm đáng kể khi thường xuyên hoạt động ở nhiệt độ cao này. Riêng với loại màng làm từ vật liệu vô cơ (ví dụ màng

gốm) có thể hoạt động ở nhiệt độ cao đến 100°C mà không ảnh hưởng nhiều tới tuổi thọ của màng.

Nhiệt độ tăng dẫn tới độ nhớt của nước giảm, do vậy làm tăng tốc độ dòng thấm qua màng. Khi thiết kế hệ thống màng hoạt động ở các nhiệt độ khác nhau cần cần nhắc để tăng hoặc giảm diện tích màng cần thiết. Xác định diện tích màng cần thiết nên sử dụng nhiệt độ thấp nhất để tính cho công suất cao nhất cần đáp ứng.

Nhiệt độ không chỉ ảnh hưởng trực tiếp đến tuổi thọ màng, đến tốc độ dòng thấm mà còn ảnh hưởng gián tiếp tới hiệu suất màng bằng cách tác động tới độ tan của các muối ít tan. Phần lớn các muối tan tốt hơn khi tăng nhiệt độ, nhưng cũng có một số muối có nguy cơ kết tủa ở nhiệt độ cao như canxicacbonat.

1.3.8.10. Kiểm soát áp suất

Động lực của quá trình lọc màng nano là áp suất, do vậy có thể dự đoán rằng dòng thấm qua màng sẽ tăng lên khi tăng áp suất của dòng vào. Tuy nhiên, thường thì quan sát thấy khi áp suất tăng lên tới một giá trị nào đó thì dòng thấm sẽ không tăng lên nữa, khi đó tốc độ dòng thấm không còn phụ thuộc vào áp suất. Mức độ tối đa này còn được hiểu là thông lượng tới hạn chuyển khối. Trong trường hợp chưa đạt tới thông lượng tới hạn chuyển khối, khi tăng áp suất sẽ dẫn tới tăng thông lượng nước qua màng, một cân bằng ngay lập tức bởi sự gia tăng sự tích tụ các chất làm giới hạn dòng thấm gần bề mặt màng. Khi hai quá trình này cân bằng là lúc màng đạt đến giá trị thông lượng tới hạn chuyển khối.

Việc kiểm soát áp suất có thể giúp điều khiển tỷ lệ thu hồi, tốc độ dòng thấm qua màng và thậm chí chất lượng nước lọc.

1.3.8.11. Kiểm soát sự suy giảm công suất, làm sạch và phục hồi thông lượng màng

Nhiễm bẩn màng là một trong những mối quan tâm hàng đầu trong quá trình thiết kế và vận hành một hệ thống lọc màng, chính vì lý do đó mà luôn cần tới các biện pháp tiền xử lý, kỹ thuật vệ sinh màng và điều kiện vận hành. Hiện tượng nhiễm bẩn màng luôn hiện hữu với mức độ phụ thuộc vào các điều kiện cụ thể của đặc trưng ô nhiễm của dòng vào về phương diện hóa học, vật lý, sinh học, loại màng và chế độ vận hành. Bốn dạng nhiễm bẩn chính đối với màng gồm: cặn không

tan, kết tủa muối vô cơ, nhiễm bẩn chất hữu cơ và vi sinh vật. Ngoài ra, màng cũng có thể bị phá hủy do các phản ứng hóa học với một số loại hóa chất.

Để kiểm soát sự nhiễm bẩn màng thường áp dụng bốn biện pháp: xử lý nước đầu vào, rửa màng bằng nước, xử lý với hóa chất để duy trì hoạt động của màng, vệ sinh màng bằng hóa chất.

Xử lý dòng nước vào được sử dụng để giảm cặn không tan và mật độ vi sinh vật nhằm làm giảm khả năng nhiễm bẩn màng.

Xử lý với hóa chất và duy trì hoạt động của màng, ví dụ để hạn chế kết tủa của canxicacbonat, canxisunfat bằng biện pháp hóa học.

Rửa màng bằng nước có khả năng hạn chế sự tích lũy cặn trên bề mặt màng, đó là phương pháp lọc trượt. Một số hệ lọc màng được thiết kế rửa theochu kỳ để chống cặn tích lũy.

Vệ sinh màng bằng hóa chất được gọi là vệ sinh tại chỗ (Cleaning-In-Place, CIP), đó là biện pháp loại bỏ chất bẩn trên màng mà chúng không loại bỏ được bằng biện pháp rửa với dòng nước. Các loại cặn lắng trên có thể tách loại bằng cách thay đổi tính chất của dòng nước và sử dụng hóa chất tẩy rửa. Thông dụng, người ta sử dụng dung dịch vệ sinh có pH cao và thấp kết hợp với chất hoạt động bề mặt để làm lỏng tính chất bám dính của cặn trên bề mặt màng. Một số loại màng kiểu mới có khả năng chịu được khoảng pH rộng từ 1 đến 13. Dung dịch pH cao có tác dụng loại bỏ tác nhân nhiễm bẩn màng do vi sinh và chất hữu cơ, dung dịch có pH thấp có tác dụng loại bỏ cặn canxi.

1.3.8.12. Kiểm soát tỷ lệ thu hồi

Tỷ lệ thu hồi (Y) được xác định là tỉ số giữa lưu lượng dòng thấmvà lưu lượng dòng cấp theo công thức sau:

$$Y = Q_p/Q_f \times 100$$

Trong đó:

Y: tỷ lệ thu hồi (%)

Q_p:Lưu lượng dòng thấm;

Q_f:Lưu lượng dòng cấp.

Lưu lượng dòng cấp cho hệ thống phụ thuộc vào tỷ lệ thu hồi của đơn vị màng lọc. Tỷ lệ thu hồi tối đa của hệ thống thường phụ thuộc và bị kiểm soát bởi chất lượng nguồn nước cấp. Khác với kỹ thuật điện thẩm tách, tỷ lệ dòng thu hồi của kỹ thuật lọc màng nano và thẩm thấu ngược bị phụ thuộc vào nồng độ muối ít tan và silic trong nước nguồn.

Tùy thuộc vào tỷ lệ thu hồi sản phẩm lọc, nồng độ các muối và silic trong dòng nước có thể tăng lên gấp 10 lần ban đầu. Nếu nồng độ này vượt quá độ tan của muối trong điều kiện nhiệt độ hoạt động của hệ thống thì kết tủa sẽ hình thành trên màng làm giảm lưu lượng màng hoặc có thể dẫn tới tắc màng, làm hệ thống lọc thất bại trong việc phục hồi.

Để tăng tỷ lệ thu hồi cần phải có biện pháp ngăn cản sự hình thành đóng cặn trên bề mặt màng. Các biện pháp có thể áp dụng để ức chế sự hình thành cặn như điều chỉnh pH, sử dụng các chất ức chế.

1.3.8.13. Kiểm soát các hóa chất có khả năng làm hư hại màng

Sự lựa chọn loại hóa chất làm sạch màng không chỉ phụ thuộc vào dạng chất gây tắc có mặt trong hệ, mà còn phụ thuộc vào khả năng kháng chịu hóa chất của vật liệu màng và của toàn hệ. Sự cẩn trọng cần được lưu ý khi sử dụng các hóa chất này do tính oxi hóa mạnh của chúng có thể gây ra các tác động bất lợi đối với hệ thống hoặc gây hư hại tới màng nếu không được sử dụng hợp lý. Điều này đặc biệt đúng đối với các màng polyamide vòng thơm, do kém bền hơn màng xenluloaxetatvà các màng polysulphone. Ví dụ, một vài chất hoạt động bề mặt dạng cation hoặc dạng phi ion có thể hấp phụ lên màng polyamide và gây giảm thông lượng.

Các màng polyamide cũng không có khả năng chống chịu đối với các tác nhân khử trùng có tính oxy hóa mạnh như H_2O_2, NaClO. Các axit được sử dụng để làm sạch hệ màng cần phải được súc rửa sạch kỹ lưỡng trước khi sử dụng NaClO để khử trùng do NaClO ở pH thấp có thể là nguyên nhân gây ăn mòn đối với thép không rỉ. pH của dung dịch hóa chất dùng vệ sinh màng phải nằm trong khoảng chịu được của các màng polysulphone là 1-13 và của các màng xenluloaxetat là 3-8.

1.3.8.14. Kiểm soát khả năng loại bỏ thành phần tan trong nước

Khả năng chất tan bị giữ lại hoặc đi qua màng phụ thuộc vào:

1. *Thông số kỹ thuật của màng từ nhà sản xuất.* Với màng NF, các nhà sản xuất thường đưa ra thông số kỹ thuật về khả năng tách muối kim loại hóa trịII (thường là $MgSO_4$) và phân tử lượng bị chặn để nói lên khả năng tách các chất hữu cơ. Đây là một khái niệm tương đối được thực hiện trong các thí nghiệm đơn lẻ, trong thực tế nó phụ thuộc nhiều vào quá trình vận hành và chất lượng nước cấp.

2. *Khả năng tách chất tan vô cơ so với hữu cơ.* Màng NF có khả năng tách loại các ion và chất hữu cơ không bay hơi ở mức độ cao. Các màng composit thường thểhiện khả năng tách chất hữu cơ tốt hơn so với màng xenluloaxetat hay màng sợi rỗng polyamit.

Các màng được sử dụng trong quy trình NF được chế tạo từ celluloseacetate và aromoaticpolyamide với các thuộc tính như khả năng khử muối có thể đạt 95% đối với các muối kim loại hóa trị II, 40% đối với muối hóa trị I. Khối lượng phân tử bị chặn (MWCO) xấp xỉ 300 dalton đối với chất hữu cơ.

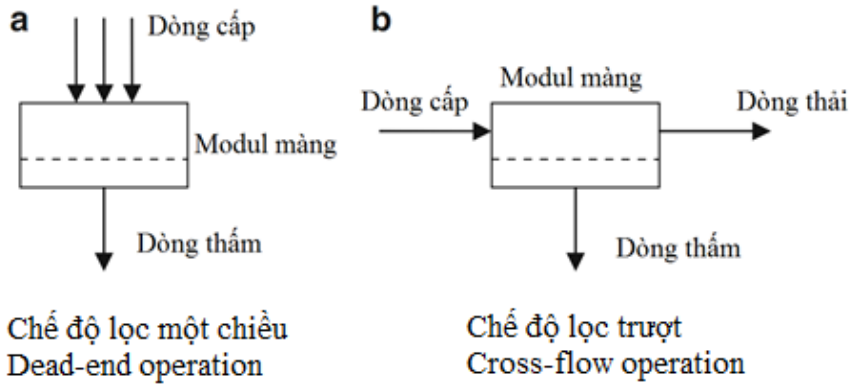
1. *Loại màng.* Thành phần cấu tạo màng có thểảnh hưởng đến khả năng tách chất tan theo thời gian. Các màng composit thường ổn định và duy trì khả năng tách trong thời gian dài hoạt động. Các màng xenlulo thường bị thủy phân theo thời gian nên làm giảm dần khả năng tách các chất tan của màng. Mức độ giảm sút phụ thuộc vào tốc độ thủy phân, nhưng thông thường có thểước đoán lượng muối đi qua màng tăng gấp đôi sau 3 năm hoạt động.

2. *pH hoạt động.*Độ pH của nguồn nước có ảnh hưởng đến khả năng loại bỏ các thành phần ion của màng nano do tác động của nó tới độ tan của một số muối và khả năng tích điện trên bề mặt màng. Các loại màng composit thường có một giá trịpH tối ưu và tại đó khả năng tách tối đa, mặc dù không phải lúc nào nó cũng là tham sốđược công bố. Khi pH tăng trên 5,5, khả năng loại bỏ các ionflorua, cacbonat tăng lên. Khả năng loại bỏboron tăng lên khi pH tăng từ trung tính đến cao hơn.

1.3.9. Xác định các thông số vận hành hệ thống màng NF

Thiết kế vận hành một quy trình lọc màng có thể rất khác biệt, tùy vào cấu hình modul và ứng dụng khác nhau [11]. Một số lượng các modul được kết nối cùng

với nhau để tạo thành một đơn vị xử lý. Điều mong muốn là tối ưu hóa toàn bộ hệ thống lọc nhằm đạt được chi phí đầu tư, vận hành thấp và chất lượng sản phẩm tốt với năng suất cao. Thông thường, trong quy trình màng MF và UF không cần thiết có đơn vị xử lý sơ bộ, tuy nhiên, lại là yêu cầu buộc phải có đối với quy trình màng NF.



Hình 1.14. Nguyên lý vận hành theo phương thức/chế độ lọc một chiều (a) và lọc trượt (b)

(Trần Đức hạ, Trần thị Việt Nga, Công nghệ lọc màng, 2017)

Hệ thống đơn giản nhất là cấu hình vận hành theo phương thức lọc một chiều. Do dòng cấp bị đẩy cưỡng bức qua màng, nồng độ các chất bị chặn tăng lên ở phía dòng lưu và tích lũy trên bề mặt phân cách màng; dẫn tới chất lượng dòng thấm sẽ giảm dần theo thời gian. Do vậy, trong các ứng dụng công nghiệp, phương thức lọc một chiều ít được ứng dụng. Thay vào đó, quy trình vận hành theo phương thức lọc trượt thường được lựa chọn do có nhiều ưu điểm như ổn định công suất, chất lượng nước sau lọc, tần suất tắc nghẽn thấp.

Trong chế độ vận hành lọc trượt, dòng nước cấp vào trong modul chứa thành phần các chất tan nhất định, nó đi theo hướng song song với bề mặt màng. Các thành phần chất trong dòng chảy thay đổi dọc theo modul màng và bị tách thành hai dòng: một là dòng thấm hay dòng nước sau lọc, hai là dòng lưu hay dòng thải. Sự suy giảm tương đối nhỏ của thông lượng với phương thức lọc trượt có thể được kiểm soát và điều chỉnh bằng các cấu hình màng và tốc độ dòng hợp lý.

1.3.9.1. Phương trình thiết kế

Dòng thấm qua màng có thể biểu diễn theo phương trình sau:

$$F_w = A \times (P_{tm} - \Pi_{tm}) \quad (1)$$

Trong đó: F_w: thông lượng nước ($g/cm^2.s$)

A: hệ số thấm của nước ($g/cm^2.s.atm$)

P_{tm}: áp suất thủy lực, khác nhau với mỗi loại màng (atm)

Π_{tm}: áp suất thẩm thấu, khác nhau với mỗi loại màng (atm)

Dòng chất tan (hoặc muối) đi qua màng có thể biểu diễn theo phương trình sau:

$$F_s = B \times (C_1 - C_2) \quad (2)$$

Trong đó: F_s: thông lượng chất tan (hoặc muối) ($g/cm^2.s$)

B: hằng số thấm của chất tan (hoặc muối) (cm/s)

$C_1 - C_2$: chênh lệch nồng độ giữa hai phía của màng (g/cm^3)

Hệ số thấm của nước và chất tan là đặc trưng phụ thuộc vào loại màng.

Sự phụ thuộc của nồng độ chất tan trong dòng thấm vào các áp suất và tỷ lệ thu hồi có thể biểu diễn qua công thức:

$$C_p = \frac{k_i C_f}{k_w (P_{tm} - \Pi_{tm})\left(\frac{2-2r}{2-r}\right) + k_i} \quad C_p = \frac{k_i C_f}{k_w (P_{tm} - \Pi_{tm})\left(\frac{2-2r}{2-r}\right) + k_i}$$

(3)

Trong đó:

k_w và k_i là hệ số chuyển khối của nước và chất tan qua màng [L_2t/M], [L/t]

C_f và C_p là nồng độ của chất tan trong dòng vào và dòng thấm (M)

r là tỉ lệ thu hồi

Theo phương trình (1) và (2) cho thấy, thông lượng nước phụ thuộc vào áp suất áp dụng lên màng, nhưng thông lượng chất tan thì không. Điều này phù hợp với phương trình (3), nếu tăng áp suất và giữ nguyên các thông số khác thì nồng độ chất tan trong dòng thấm C_p sẽ giảm xuống tức là tăng tốc độ dòng.

Cũng theo các phương trình trên cho thấy, khi nồng độ muối tăng lên làm tăng áp suất thẩm thấu sẽ dẫn tới giảm thông lượng và tăng ḍng muối qua màng.

Tăng tỉ lệ thu hồi (r) sẽ làm giảm chất lượng dòng thấp theo phương trình (3). Do vậy với mỗi hệ thống cần cân nhắc lựa chọn để tối ưu các thông số như áp suất, tỉ lệ thu hồi ứng với từng nguồn nước khác nhau.

1.3.9.2. Tỉ lệ thu hồi

Như phân tích mục 3.1, lựa chọn tỷ lệ thu hồi thích hợp phụ thuộc vào đặc trưng nguồn nước cung cấp cho hệ thống. Việc cân nhắc tỉ lệ thu hồi hợp lý phụ thuộc vào:

Khả năng hình thành kết tủa. Khi tăng tỉ lệ thu hồi sẽ làm tăng nồng độ các chất tan trong dòng lưu và có nguy cơ hình thành kết tủa. Thành phần của nguồn nước cấp cần phải được đánh giá đểước lượng tỉ lệ thu hồi tối đa và có thể phải thực hiện bước tiền xử lý (ví dụ: điều chỉnh pH hoặc thêm chất chống cáu cặn). Nồng độ chất tan gần bề mặt màng lớn hơn trong dung dịch do sự phân cực nồng độ.

Chế độ thủy lực. Dòng nước đi qua màng phải đáp ứng được yêu cầu dòng vào tối đa và dòng thải tối thiểu để tối ưu hiệu suất của màng. Thiết kế hệ thống phải làm sao luôn cung cấp đủ cho màng đảm bảo tốc độ dòng ra cuối cùng (chính là dòng thải hay dòng lưu) không được thấp hơn giá trị của nhà sản xuất đưa ra. Tuy nhiên, khi thiết kế hệ thống luôn mong muốn đạt được tỷ lệ thu hồi tối đa, điềunày có nguy cơ dẫn tới dòng thải có thể thấp dưới mức qui đinh. Do vậy, giải pháp đưa ra có thể là sử dụng kỹ thuật lọc phân đoạn dòng lưu cho phép nâng tỷ lệ thu hồi của hệ thống lên 75%, nhưng trong từng giai đoạn, tỷ lệ thu hồi lại vẫn được kiểm soát ở mức 50% .Hoặc, trong một vài hệ thống nhỏ, phương án thiết kế sử dụng bơm quay vòng dòng lưu về để tăng tốc độ dòng thải trên mức tối thiểu.

Tiết kiệm nguồn nước, giảm khối lượng nước thải. Khối lượng nước nguồn cần sử dụng để tạo ra cùng lượng nước lọc giảm xuống khi tăng tỉ lệ thu hồi. Tỉ lệthu hồi tối đa sẽ giảm tối thiểu cả nguồn nước cấp cần sử dụng và lượng nước thải sinh ra.

Chất lượng dòng thấm. Nồng độ chất tan trung bình trong dòng lưu sẽ tăng lên khi tăng tỉ lệ thu hồi. Và vì dòng chất tan qua màng là một hàm phụ thuộc vào nồng độ các thành phần tan trong dòng lưu, dẫn tới chất lượng dòng thấm sẽ giảm khi tăng tỉ lệ thu hồi.

1.3.9.3. Thông lượng dòng

Trong một hệ thống có chứa hơn một giai đoạn, giá trị thông lượng có thể biểu diễn như là giá trị trung bình của cả hệ thống hoặc các giá riêng lẻ cho từng giai

đoạn. Thông lượng của từng modul trong hệ thống thường giảm dần từ giai đoạn đầu đến cuối do TDS dòng cấp tăng dần và áp suất giảm dần về phía giai đoạn sau. Công suất của hệ thống được xác định bằng tổng công suất của các nguyên tố màng trong hệ thống. Công suất của mỗi đơn vị màng được xác định bằng tích giữa thông lượng và diện tích bề mặt của màng đó. Do vậy, số lượng đơn vị màng cần thiết được tính toán dựa vào thông lượng màng trung bình và diện tích bề mặt của mỗi đơn vị màng. Ví dụ, một màng NF thông dụng trên thị trường có kích thước đường kính x chiều dài là 8 inch x 40 inch có diện tích bề mặt 350 - 400 ft^2 (33 - 41 m^2) được thiết kế với công suất 30 - 57 m^3/ngày.

Khi tăng tốc độ dòng thấm qua màng, các thành phần có khả năng gây tắc màng trên bề mặt sẽ tăng lên. Do vậy, theo lý thuyết sẽ có một giá trị thông lượng dòng tối ưu cho mỗi sự kết hợp giữa nguồn nước cấp và màng. Nhìn chung, hệ thống màng thiết kế có nguồn nước ngầm có thể tính toán với thông lượng cao hơn so với nguồn nước mặt do thành phần rắn lơ lửng thường cao hơn trong nguồn nước mặt.

Công suất của mỗi modul màng thường được đưa ra bởi nhà sản xuất. Các thông số này thu được qua các thử nghiệm trong các điều kiện tiêu chuẩn thường không giống với điều kiện sản xuất thực tế. Do vậy, hiếm khi hệ thống thiết kế đạt được thông lượng đó do sự ảnh hưởng của các thành phần gây tắc, đóng cặn luôn hiện hữu. Thông lượng thiết kế đối với nước ngầm có thể chấp nhận khoảng 60 - 70 % so với giá trị nhà sản xuất đưa ra, và thậm chí chỉ khoảng 40% với nguồn nước mặt [6].

1.3.9.4. Nhiệt độ

Nhiệt độ của nước là một yếu tố cần phải cân nhắc tới khi thiết kế hệ thống lọc màng. Những lưu ý quan trọng nhất về ảnh hưởng của nhiệt độ lên hoạt động của hệ thống gồm:

1. Hệ thống vận hành ở nhiệt độ càng cao thì yêu cầu áp suất vận hành càng thấp để đạt được cùng lưu lượng so với khi hoạt động ở nhiệt độ thấp.

2. Chất lượng dòng thấm qua màng giảm khi nhiệt độ tăng và giữ nguyên giá trị thông lượng (khi đó dòng nước qua màng cố định nhưng dòng chất tan qua màng tăng lên). Khi thiết kế hệ thống nên sử dụng giá trị nhiệt độ thấp nhất của khu

vực để xác định áp suất tối đa cần cung cấp cho màng để đạt được công suất yếu cầu (sử dụng để xác định công suất và áp suất bơm nguồn) vì áp suất cần thiết thấp hơn ở nhiệt độ cao.

3. Nếu thông lượng thiết kế được giữổn định, nhiệt độ cao nhất sẽ khiến cho chất lượng dòng thấm xấu nhất do dòng chất tan qua màng tăng khi nhiệt độ tăng.

4. Nếu giả sử các yếu tố khác như diện tích màng, áp suất là một hằng số thì công suất màng sẽ giảm từ 30 đến 40% khi giảm nhiệt độ từ 30 xuống 15 ^{o}C. Một phép tính gần đúng cho màng NF, dòng thấm ở một nhiệt độ bất kỳ so với dòng ở 25°C với giả thiết các yếu tố khác là hằng số có thể tính toán theo phương trình sau [9]:

$$\mathbf{Q_p = Q_{p(25)} \times 1{,}03^{(T-25)}}$$

Trong đó: Q_p: dòng thấm ở nhiệt độ T

$Q_{p(25)}$: dòng thấm ở 25°C

T: nhiệt độ của nước (^{o}C)

1.3.9.5. Áp suất

Áp suất cung cấp cho một hệ thống màng phụ thuộc vào các yếu tố sau

1. Loại màng sử dụng
2. Thông lượng
3. Tỉ lệ thu hồi
4. Nhiệt độ
5. Áp suất dòng thấm
6. Áp suất thẩm thấu
7. Sự thay đổi theo thời gian

Để đảm bảo hệ thống luôn hoạt động với công suất và chất lượng dòng thấm mong muốn theo thời gian thì hệ thống bơm phải cung cấp đầy đủ áp suất dòng nước trong suốt thời gian hoạt động của màng. Ba nguyên nhân chính dẫn tới sự suy giảm công suất theo thời gian là sự bám bẩn và đóng cặn trên màng, sự nén chặt màng và sự phân hủy màng.

Áp suất thực hiện quy trình màng NF là yếu tố chủ yếu ảnh hưởng tới chất lượng và công suất dòng thấm. Áp suất vận hành màng NF thường trong khoảng từ

7 - 14 bar thấp hơn so với hệ lọc màng thẩm thấu ngược.Do vậy, tùy vào yêu cầu chất lượng nước lọc, công suất lọc và các điều kiện vận hành khác (chất lượng nước nguồn, nhiệt độ) mà lựa chọn áp suất phù hợp cho hệ thống. Trong trường hợp cần thiết có thể xác định áp suất lọc phù hợp thông qua việc bố trí hệ thống lọc qui mô nhỏ trong phòng thí nghiệm.

Do có sự suy giảm không thể phục hồi về tốc độ dòng nước thấm qua màng nên công suất lọc của hệ thống sẽ giảm dần. Để duy trì công suất của hệ thống như ban đầu thiết kế chỉ có thể thực hiện bằng cách tăng áp suất (vẫn trong giới hạn của màng). Thiết kế hệ thống nên tính dự phòng tăng áp suất bơm tối thiểu từ 15- 20% để bù đắp sự hao hụt dòng.

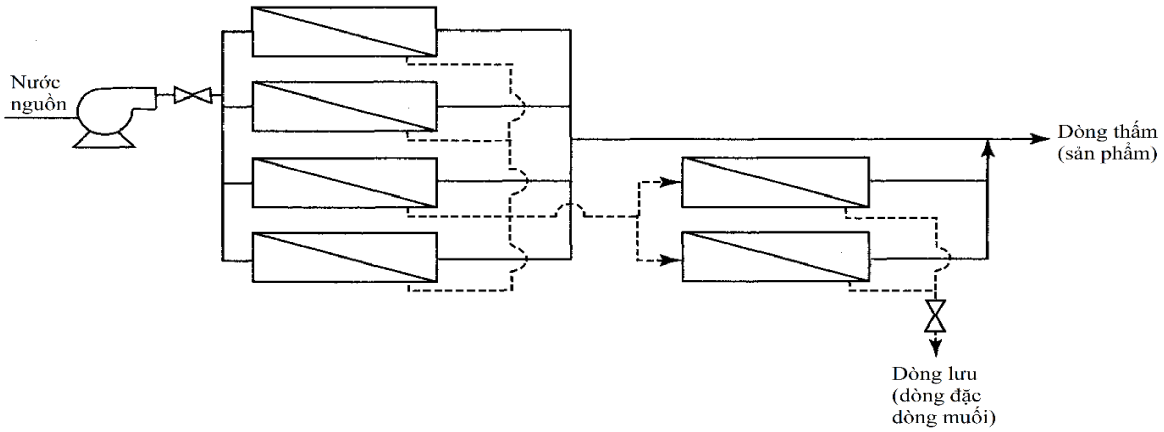
1.3.10.Phân đoạn và sắp xếp modul màng

Trong một số trường hợp cần tăng tỷ lệ thu hồi hoặc tăng chất lượng nước lọc, nếu chỉ áp dụng hệ thống lọc một giai đoạn không thể đáp ứng được. Khi đó, các modul màng trong hệ thống màng có thể được sắp xếp thành nhiều phân đoạn như cách bố trí phân đoạn dòng đặc (hình 6) hoặc phân đoạn dòng thấm (hình 7).

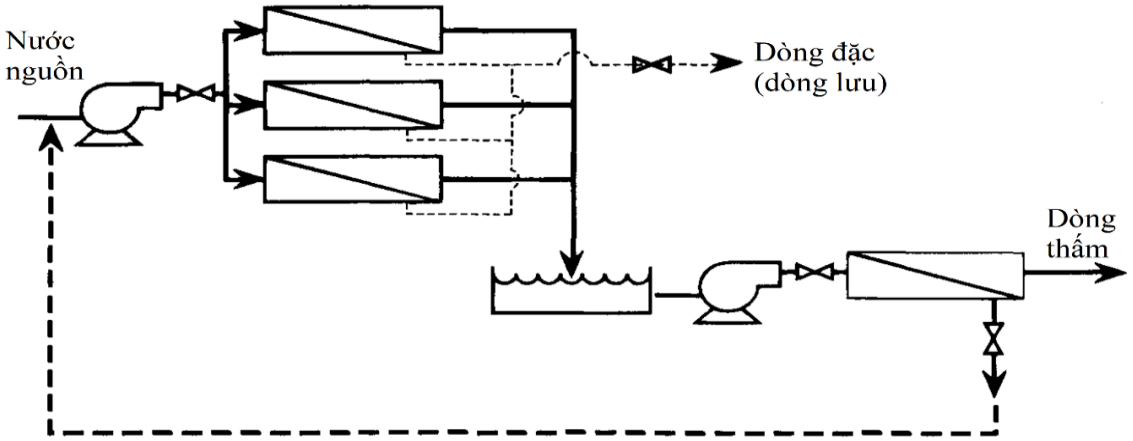
Phân đoạn dòng đặc là thiết kế hệ thống gồm hai hoặc ba giai đoạn. Dòng thải của giai đoạn lọc trước sẽ là nguồn cấp cho giai đoạn lọc phía sau. Với cách thức bố trí như vậy cho phép tăng tỷ lệ thu hồi lên 75% hoặc 85% trên toàn hệ thống nhưng đối với từng modul riêng lẻ tỷ lệ thu hồi là 50%. Cách bố trí dòng chảy như vậy cho phép tăng tối đa tỷ lệ thu hồi mà vẫn đáp ứng được yêu cầu về dòng chảy tối thiểu qua màng.

Phân đoạn dòng thấm (lọc hai cấp) được sử dụng trong trường hợp cần tăng chất lượng sản phẩm lọc mà khi lọc một cấp không thể đáp ứng. Khi đó, dòng thấm của giai đoạn lọc phía trước sẽ là nguồn cấp cho giai đoạn lọc tăng cường phía sau. Thông thường, không phải tất cả dòng thấm của giai đoạn đầu phải được lọc lần hai, mà có thể một phần được bỏ qua để pha với dòng thấm phía sau. Điều này cho phép giảm công suất giai đoạn lọc sau. Tỷ lệ pha trộn cần được tính toán phù hợp để chất lượng sản phẩm lọc vẫn đảm bảo yêu cầu đặt ra.

Dòng đặc của giai đoạn lọc phía sau sẽ không được thải đi mà quay vòng trở lại để sử dụng như nguồn nước cấp cho giai đoạn lọc phía trước.



Hình 1.15. Quá trình phân đoạn dòng đặc (Sơđồ lọc hai giai đoạn)



Hình 1.16. Quá trình phân đoạn dòng thấm (Thiết kế lọc hai lần)

❖ **Cân đối tỷ lệ hòa trộn giữa nước sau lọc và nước nguồn**

Trong nhiều trường hợp yêu cầu về chất lượng sản phẩm lọc thấp hơn so với chất lượng nước lọc qua màng có thể thực hiện bước trộn lẫn nước nguồn (Bố trí dòng chảy tắt có kiểm soát) với nước sau lọc. Lợi ích thu được từ việc pha trộn này là:

1. Giảm công suất hệ thống màng
2. Giảm dòng nước thải đặc
3. Giảm chi phí đầu tư và chi phí vận hành do giảm công suất và giảm lượng nước thải cần xử lý.

Tỷ lệ pha trộn hai dòng phụ thuộc vào yêu cầu chất lượng nước sản phẩm, chất lượng nước cấp và chất lượng nước dòng thấm. Tỷ lệ này có thể tính toán qua công thức sau:

$$BR = \frac{Q_p}{Q_{fin}} = \frac{C_{source} - C_{goal}}{C_{source} - C_p}$$

Trong đó: BR: tỷ lệ pha loãng

Q_p: tốc độ dòng thấm

Q_{fin}: tốc độ dòng nước cuối cùng (công suất thiết kế)

C_{source}: nồng độ chất tan trong nguồn vào

C_{goal}: nồng độ chất tan yêu cầu của sản phẩm (sau khi trộn)

C_p: nồng độ chất tan trong dòng thấm

Sau đó, lưu lượng nước chảy tắt (Q_{bypass}) dùng để pha loãng với dòng thấm được tính như sau:

$$Q_{bypass} = Q_{fin} - Q_p$$

Tốc độ nước nguồn cần cung cấp là:

$$Q_{source} = Q_{fin} \times (BR/Y+1-BR)$$

Trong đó: Y là tỉ lệ thu hồi.

(GE Water & Processs Technologies, 2020. GE Technology turns Mine Water into auseful resource, Membrane Technol)

Chương 2
ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

- Nước thải HLMT và các dây truyền xử lý nước thải mỏ than tại các trạm XLNT các mỏ than nghiên cứu.

- Các mô hình nghiên cứu thử nghiệm với màng MF. UF và NF và các chất phục vụ cho quá trình xử lý nước thải HLMT

2.1.2. Phạm vi nghiên cứu

-***Phạm vi về không gian nghiên cứu***: Đề tài nghiên cứu trong giới hạn các mỏ than thuộc Tổng công ty Than Đông Bắc và Tập đoàn TKV tại Quảng Ninh, tuy nhiên lựa chọn 5 trạm XLNT đặc trưng của các mỏ than hầm lò hai công ty nêu trên.

-***Phạm vi về thời gian***: Đánh giá, nghiên cứu về diễn biến chất lượng nước thải sản xuất và công nghệ xử lý trong khoảng thời gian 2016- 2020, tham khảo báo cáo quan trắc môi trường từ 2018- 2021.

- ***Phạm vi nội dung***: Đề tài nghiên cứu các chỉ tiêu đánh giá chất lượng nước thải hầm lò mỏ than, đưa ra hiện trạng ô nhiễm nước thải hầm lò mỏ than hiện tại, đặc biệt đối với các điểm mỏ xuống sâu bị nhiễm mặn.

Nghiên cứu đề xuất các giải pháp xử lý - kỹ thuật bằng công nghệ lọc màng, có tính đến màng lọc Nano cho việc xử lý tái sử dụng nước thải Hầm lò mỏ than bị nhiễm mặn để đạt tiếu chuẩn cấp nước cho sinh hoạt ăn uống.

2.1.3.Địa điểm nghiên cứu

- Tại 05 mỏ khai thác hầm lò thuộc Tổng công ty than Đông Bắc, Tập đoàn TKV tại tỉnh Quảng Ninh trong khoảng thời gian từ 2016- 2021.

2.2.Nội dung nghiên cứu

- Nghiên cứu, đánh giá hiện trạng về chất lượng nước thải của các mỏ đang nghiên cứu.

- Nghiên cứu hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp kết hợp keo tụ, lắng, lọc.

- Nghiên cứu xử lý tiếp tục nước thải HLMT đã đạt loại B bằng công nghệ lọc màng MF và UF để cấp cho sinh hoạt.

- Nghiên cứu xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn nâng cao bằng công nghệ màng lọc Nano trên mô hình thí nghiệm tại hiện trường.

- Đề xuất công nghệ xử lý nước thải HLMT trong các trường hợp không bị nhiễm mặn và bị nhiễm mặn để cấp nước cho sinh hoạt và ăn uống và tính toán chi phí kinh tế giá thành xử lý của hệ thống cấp nước sinh hoạt từ nguồn nước thải sau xử lý nâng cao đạt loại A của QCVN40/2011.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1.Phương pháp thu thập số liệu thứ cấp

Tiến hành thu thập về môi trường, khí tượng thuỷ văn, các hệ sinh thái, đặc điểm điều kiện tự nhiên, kinh tế xã hội vùng mỏ Quảng Ninh.

Tham khảo và thu thập nguồn tài liệu từ phòng môi trường của 05 đơn vị nghiên cứu lấy mẫu.

Tham khảo và thu thập tài liệu từ Sở Tài nguyên môi trường Tỉnh Quảng Ninh.

Tham khảo và thu thập tài liệu từ Ban môi trường - Tập đoàn công nghiệpThan khoáng sản Việt Nam (TKV)

Tham khảo và thu thập tài liệu từ Phòng môi trường - Tổng công ty Than Đông Bắc.

Xử lý các số liệu thu thập được theo phương pháp thống kê toán.

2.3.2.Phương phápnghiên cứu, đánh giá hiện trạng về chất lượng nước thải của các mỏ đang nghiên cứu

Để đánh giá chất lượng nước thải của mỏ than hầm lò, tiến hành lấy mẫu và phân tích nước thải tại cửa lò của 05 địa điểm Mỏ trong đó có 03 mỏ thuộc Tổng công ty Than Đông Bắc là: Mỏ than của Công ty TNHH MTV 35 (Quang Hanh), mỏ than của Công ty TNHH MTV 618 (Đông Triều) và mỏ than của Công ty TNHH MTV 790 (Mông Dương) và 02 mỏ thuộc TKV là: Công ty TNNH MTV Than Uông Bí và Công ty Cổ phần Than Hà Lầm (Hạ Long) với tần suất lấy mẫu là

3 tháng/lần trong giai đoạn từ tháng 11/2019 đến tháng 8/2020.Các chỉ tiêu được phân tích là: pH, TSS, BOD_5 (20^oC), COD, Pb, Cu, Fe tổng số, Cd, Mn, As, Hg, Amoni, Tổng Photpho, Dầu mỡ khoáng và Tổng coliform.

2.3.3. Phương pháp nghiên cứu đánh giá hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp keo Tụ - Lắng - Lọc

Xuất phát từ 05 điểm mỏ nghiên cứu đánh giá hiện trạng trên, NCS đã lựa chọn 02 điểm mỏ cụ thể đặc trưng. Thời gian thực hiện là năm 2019 - 2021. Nước thải của 2 điểm mỏ trong nghiên cứu này gồm: (1) Nước thải Hầm lò MB - 75m mỏ than Hà Lầm: Nước thải khai thác than của điểm mỏ này các khu vực này được bơm về trạm XLNT đưa vào vận hành năm 2012với công suất là 6000m^3/ngày; (2) Nước thải HLMT Công ty 790 Tổng công ty Đông Bắc (BQP): Nước thải khai thác than của điểm mỏ này được bơm về trạm XLNT đưa vào vận hành năm 2014 với công suất là 2600 m^3/ngày. Sau khi qua hệ thống xử lý, nước thải được xả theo hệ thống mương rãnh hở và qua cống ngầm đổ vào suối. Hiện nay trạm XLNT do Công ty 790 trực tiếp quản lý vận hành. Quy trình nghiên cứu đánh giá hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp keo Tụ - Lắng - Lọc được thực hiện như sau:

2.3.3.1. Xác định liều lượng hóa chất tối ưu bằng Jar-Test

Thí nghiệm Jartest là phép thử quan trọng trong xử lý nước thải nhằm tìm ra thông số tối ưu để thực hiện keo tụ tạo bông giảm chất ô nhiễm tăng hiệu quả xử lý.Sau khi thực hiện thí nghiệm Jartest thì chúng ta có thể so sánh, lựa chọn hóa chất, liều lượng và tốc độ khuấy tối ưu nhất giúp cho các công đoạn xử lý nước thải sau đó của nhà máy được tốt và hiệu quả hơn.

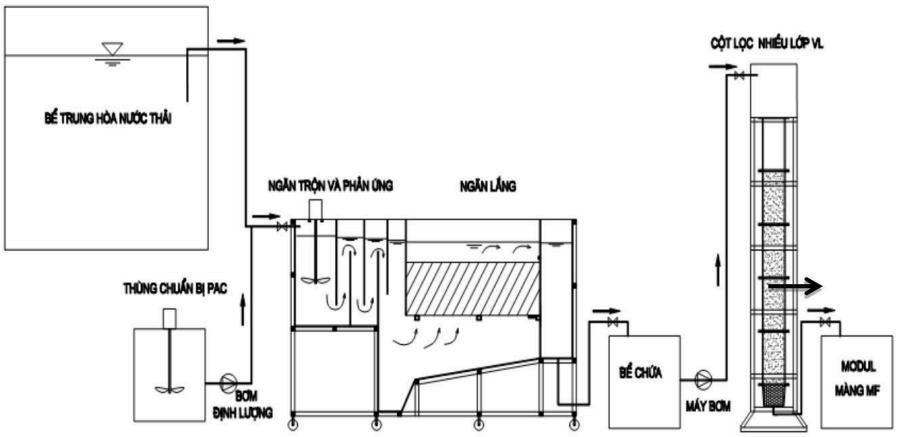
Quá trình keo tụ - lắng nước thải phụ thuộc vào nhiều yếu tố, liều lượng hóa chất trung hòa và keo tụ của từng loại nước thải khác nhau sẽ khác nhau. Do đó, cần phải tiến hành các thí nghiệm "Jar-test" ở tại PTN để xác định liều lượng hóa chất cho nước thải thực. Mục đích của các thực nghiệm này là: (i) xác định liều lượng tối ưu của chất keo tụ và (ii) xác định vùng pH tối ưu cho sự keo tụ.

Thiết bị Jar-test (*Hình 2.1*) được sử dụnggồm một máy khuấy (kiểu chân vịt), có 6 cánh khuấy, có trang bị bộ biến đổi vận tốc. Mỗi cánh khuấy ứng với một cốc thí nghiệm khắc độ có thể tích 1 lít.

Hình 2.1. Bộ Jar-test để xác định liều lượng hóa chất tối ưu cho nước thải HLMT Hà Lầm

2.3.3.2.Mô hình và quy trình nghiên cứu hoàn thiện quá trình Keo tụ - Lắng - Lọc tại hiện trường

Trên cơ sở thiết kế các mô hình thử nghiệm hiện trường để nghiên cứu quá trình xử lý nước. Trong điều kiện không hạn chế mẫu nước đầu vào mô hình, điều chỉnh lưu lượng và vận tốc được điều chỉnh bằng thùng định lượng và các khóa trên đường ống. Để hoàn thiện công nghệ và quá trình vận hành các công trình XLNT HLMT hiện có, các nghiên cứu tại hiện trường tập trung vào thử nghiệm các loại hóa chất hoặc vật liệu xử lý phù hợp với đặc điểm nước thải HLMT khu vực Quảng Ninh, nâng cấp bể lắng bằng bố trí khối tấm lắng lamen để tăng cường quá trình tách cặn và điều chỉnh các đại lượng vận hành bể lọc để đạt được hiệu quả loại bỏ sắt, mangan và làm trong nước theo yêu cầu. Sơ đồ mô hình nghiên cứu thử nghiệm tại hiện trường được nêu trên *Hình 2.2*.



Hình 2.2. Sơđồ mô hình Keo tụ - lắng - lọc XLNT HLMT tại hiện trường

Mô hình gồm 2 bộ phận chính, cấu tạo như sau:

+ ***Bộ Keo tụ - Lắng*:**

Ngăn trộn dùng để khuấy trộn hóa chất keo tụ và vôi cũng như tạo điều kiện để hình thành các bông cặn trước khi đưa sang ngăn lắng. Ngăn trộn bao gồm 2 phần: phần khuấy trộn có lắp đặt máy khuấy công suất động cơ N=0,55 kw với tốc độ trục quay từ 50-80 v/phút điều khiển bằng biến tần; phần tiếp xúc tạo bông cặn gồm 3 vách ngăn, khoảng cách giữa chúng là 0,2m để hỗn hợp hóa chất và nước vận chuyển theo phương thẳng đứng và hình thành các bông cặn. Bộ keo tụ lắng được chế tạo bằng thủy tinh hữu cơ với kích thước như sau:

Phần khuấy trộn: B x H x L=500x1.000 x 500 mm

Phần tiếp xúc tạo bông: B x H x L= 450x1.000 x550mm.

Ngăn lắng lamen chế tạo bằng thủy tinh hữu cơ trong đó có lắp khối Lamen kích thước B x H x L = 500 x 1800 x 1500(mm). Thể tích khối Lamen lắp trong ngăn lắng là 0,4m^3.

Cột lọc:

Cột lọc bằng vật liệu Inox 304 có đường kính Dn= 350mm của phòng thí nghiệm Viện Kỹ thuật và Công nghệ Môi Trường được sử dụng trong nghiên cứu này.

Cột được lắp ngăn phân phối nước lọc phía trên, côn thu nước phía dưới, chiều cao lớp sỏi đỡ D=5-7 mm là 0,4 m, chiều cao lớp cát thạch D=0,8-1,2mm là 1m,

chiều cao lớp vật liệu lọc hỗ trợ quá trình khử sắt và mangan là 0,5m.Tổng chiều cao toàn bộ cột lọc là 1,9m.

<u>Quy trình thí nghiệm như sau:</u>

Hóa chất sử dụng cho đối tượng nghiên cứu là vôi CaO và PAC được xác định bằng nghiên cứu thực nghiệm trên mô hình Jar-Test;

Nước thải đưa vào mô hình liên tục với lưu lượng thay đổi từ 200 đến 500 l/h. Điều chỉnh lưu lượng bằng thùng định lượng kết hợp khóa lắp trên đường ống.

Hóa chất (vôi bột/xút và PAC) theo liều lượng định sẵn được pha vào nước và bơm lên ngăn khuấy trộn của bể keo tụ.

Theo dõi sự kết tủa và hình thành bông cặn tại ngăn tiếp xúc và quá trìnhlắng cặn ở ngăn lắng lamen.

Nước sau lắng được thu về bồn chứa nước sạch sau lắng.

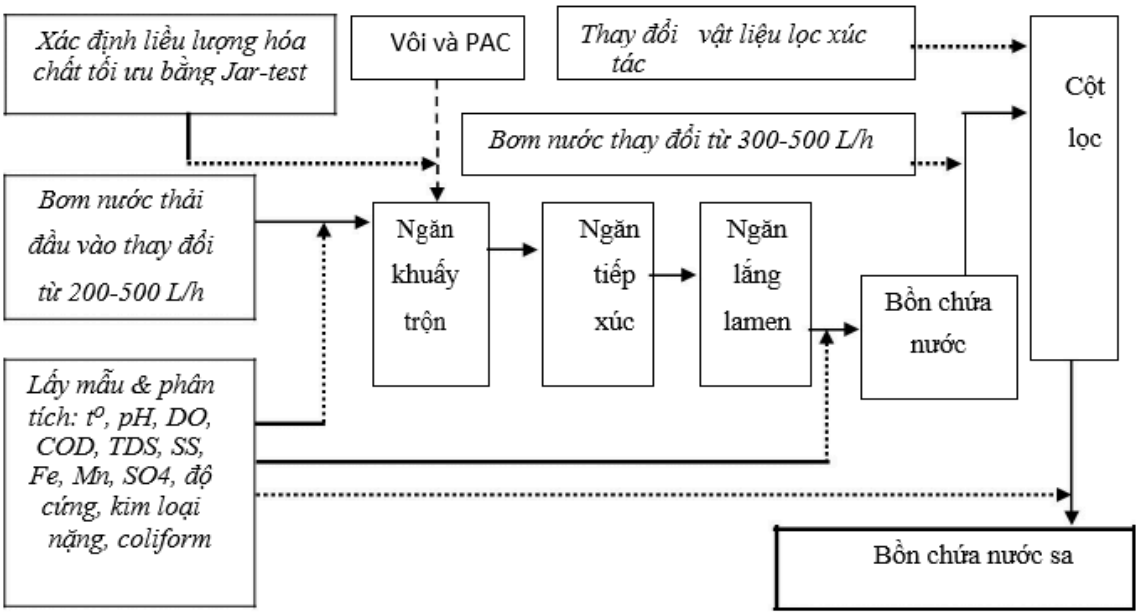
Bổ sung các vật liệu tăng cường oxy hóa sắt và mangan phía trên lớp cát củacột lọc hoặc bổ sung Cát hoặc Quặng mangan qua các đợt thí nghiệm.

Bơm nước từ bồn chứa sau lắng về cột lọc với lưu lượng 300 -500 L/h để duy trì vận tốc lọc từ 7-10 $m^3/m^2/h$. Lưu lượng điều chỉnh bằng đường ống xả tràn và khóa trên đường ống thu nước sau lọc.

Nước sau bể lọc được lưu giữ trong bồn chứa nước sạch sau lọc.

Lấy mẫu nước thải tại các điểm: M1- nước thải đầu vào mô hình; M2- nước thải sau quá trình lắng và M3- nước thải sau quá trình lọc để phân tích các chỉ tiêu: pH, nhiệt độ, DO (đo trong nước thải đầu vào), TSS, TDS, độ cứng, hàm lượng sunphat, hàm lượng sắt tổng, hàm lượng mangan, COD,coliform tổng số, hàm lượng một số kim loại nặng,...

Sơ đồ quy trình thí nghiệm và vị trí lấy mẫu nước được nêu trên *Hình 2.3*.



Hình 2.3. Sơ đồ quy trình thí nghiệm nghiên cứu hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT theo sơ đồ Keo tụ - Lắng - lọc

Hóa chất sử dụng để nghiên cứu là hóa chất thương phẩm, có thành phần như sau: Chất trung hoà là vôi với CaO hoạt tính 70%. Ngoài ra trong vôi còn có một số tạp chất như Canxi cacbonat ($CaCO_3$) chiếm 30%, thành phần chất không tan chiếm 0,025%.

Chất keo tụ PAC với hàm lượng Al_2O_3 là 21%, hàm lượng muối toàn phần là 60% và hàm lượng cặn toàn phần là 7,5%;

Vật liệu lọc mangan (cát phủ MnO_2) để xúc tác khử Mn và Fe với kích thước hạt 0,9-1,2 mm, dung trọng 1400 kg/m^3 và độ xốp trên 65;

Vật liệu Aluwat với thành phần hóa học là: $CaCO_3$, CaO, Fe_2O_3 và các chất phụ gia để tăng cường quá trình khử sắt, đường kính hạt: 6-8 mm;

Vật liệu lọc đa năng ODM-3F là sản phẩm thiên nhiên (thành phần chính là diatomít, zeolít, bentonít) được hoạt hoá ở nhiệt độ cao,xuất xứ từ Liên bang Nga, là chất hấp thụ, hấp phụ và là vật liệu lọc đa năng, đường kính hạt: 0,8-2mm. Thành phần hoá học cơ bản:$SiO_2 \leq 84$; $Fe_2O_3 \leq 3,2$; $Al_2O_3 + MgO + CaO = 8\%$.

Liều lượng hóa chất keo tụ (PAC) và ổn định pH (vôi) tối ưu được thực hiện bằng thiết bị Jar-test với mẫu nước thực lấy tại hiện trường.

Vôi bột Poly Nhôm Clorua Cát thạch anh

Hạt xúc tác Aluoat ODM-3F Cát mangan

***Hình 2.4. Hoá chất và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu**

2.3.4.Phương pháp nghiên cứu xử lý tiếp tục nước thải HLMT đã đạt loại B bằng công nghệ lọc màng MF và UF để cấp cho sinh hoạt

2.3.4.1. Sử dụng màng MF

Mục đích nghiên cứu trên mô hình PTN đối với nước nước thải HLMT -75m, Công ty than Hà lầm là đánh giá khả năng xử lý (tách) Fe và Mn bằng màng MF sợi rỗng với đặc tính kỹ thuật nêu trong *Bảng 3.8*, đồng thời đánh giá sự tích tụ các chất ô nhiễm lên màng và khả năng loại bỏ các chất này bằng các hóa chất rửa màng.

Mô hình màng lọc MF Hình 2.2 trên được vận hành từ tháng 8 năm 2019 đến tháng 12 năm 2020 tại trạm XLNT hầm lò -75 mỏ than Hà Lầm.Bơm hút nước qua màng có lưu lượng 1,4L/h để đạt thông lượng qua màng là 20L/m^2/h.Mỗi ngày hoạt động một mẻvới thời gian mỗi mẻ là 5h. Lượng nước sử dụng cho một mẻ là 7L.

Như vậy, với thời gian vận hành mô hình từ ngày 26/8/2019 đến 12/2/2020 (20 tuần) là 375 h, tổng lượng nước bơm qua màng là 525 L. Mỗi tuần lấy mẫu phân tích các chỉ tiêu: Hàm lượng Fe, Mn,…trước và sau modul màng một lần. Mẫu nước cũng được lấy để đánh giá khả năng giữ lại chất rắn lơ lửng, muối canxi, kim loại nặng và coliform của màng vi lọc MF.

2.3.4.2. Sử dụng màng UF

Mục đích nghiên cứu trên mô hình PTN tại hiện trường đối với nước nước thải HLMT Công ty 790 là đánh giá khả năng xử lý (tách) Fe và Mn bằng màng UF sợi rỗng với đặc tính kỹ thuật nêu trong *Bảng 3.9.*

Mô hình màng lọc UF tại hình 2.2 (thay màng MF bằng màng UF) được vận hành từ tháng 5 năm 2019 đến tháng 7 năm 2020. Nước thải thí nghiệm là nước thải đầu ra của trạm XLNT công ty 790 sau khi được xử lý tiếp tục bằng hệ thống đĩa lọc Arkal tại bồn chứa 1, Bơm hút nước qua màng có lưu lượng 1,0 l/h để đạt thông lượng qua màng là15 L/m^2.h.Mỗi ngày hoạt động một mẻ với thời gian mỗi mẻ là 5 h. Lượng nước sử dụng cho một mẻ là 5,2 L. Như vậy, với thời gian vận hành mô hình từ tháng 5/2019 đến 07/2020 (10 tuần) là 250 h, tổng lượng nước bơm qua màng là 260 L. Mỗi tuần lấy mẫu phân tích các chỉ tiêu: hàm lượng Fe, Mn,…trước và sau modul màng một lần.

Mẫu nước cũng được lấy để đánh giá khả năng giữ lại chất rắn lơ lửng, muối canxi, kim loại nặng và coliform của màng siêu lọc UF. Mẫu nước này được lấy vào ngày ngày 01/6/2020.

2.3.5.Phương pháp nghiên cứu xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn nâng cao bằng công nghệ màng lọc Nano (NF) trên mô hình thí nghiệm tại hiện trường

Để đánh giá khả năng áp dụng màng lọc để xử lý tiếp tục nước thải sau trạm XLNT HLMT bị nhiễm mặn của công ty Than Hà lầm cho mục đích cấp nước sinh hoạt, ăn uống mô hình xử lý có màng lọc được thực hiện tại hiện trường với các đặc tính và thiết bị kèm theo như hình ảnh sau:

Màng lọc được tác giả sử dụng là màng lọc Nano của hãng LG – Hàn Quốc.

Hình 2.5. Mô hình thí nghiệm xử lý tái sử dụng nước thải HLMT mỏ than Hà Lầm đã qua xử lý bậc 1 đạt loại A QCVN 40:2011 để cấp nước cho sinh hoạt

Nghiên cứu đã tiến hành theo dõi và lấy mẫu nước thải sau quá trình xử lý bậc 1 của trạm XLNT HLMT Công ty Than Hà lầm, sau đĩa lọcArkan, sau hệ thống xử lý tiếp tục lọc áp lực bằng cát lọc của công ty đã đầu tư thêm và sau mô hình lọc màng Nano tại hiện trường.

Các chỉ tiêu quan trắc thường xuyên là độ đục, hàm lượng sắt tổng số, hàm lượng mangan tổng số và số coliform.

2.3.6.Phương pháp quan trắc lấy mẫu và phân tích nước

Dùng để đánh giá mức độ ảnh hưởng của hoạt động khoáng sản đến môi trường trên cơ sở các tiêu chuẩn môi trường Việt Nam hiện hành và những tổng kết đánh giá từ thực tiễn của hoạt động khoáng sản, đề xuất các biện pháp giảm thiểu tác động môi trường.

+ ***Lấy mẫu nước thải.*** Nước thải đầu vào các trạm XLNT được lấy và bảo quản theo các tiêu chuẩn:

- ✔ TCVN 6663-1:2011 (ISO 5667-1:2006) - Chất lượng nước - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu;
- ✔ TCVN 6663-3:2008 (ISO 5667-3: 2003) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu;

- ✔ TCVN 5999:1995 (ISO 5667-10: 1992) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn lấy mẫu nước thải.

+ ***Phân tích nước thải***: Các chỉ tiêu/ thông số lựa chọn để đánh giá là nhiệt độ, pH, hàm lượng tổng chất rắn lơ lửng (TSS), COD, hàm lượng Fe, hàm lượng Mn, sunphat, độ cứng, hàm lượng kim loại nặng, Clo dư tính theo NaCl, coliform,...được phân tích theo các phương pháp chuẩn sau:

- ✔ TCVN 4557:1988 Chất lượng nước - Phương pháp xác định nhiệt độ;
- ✔ TCVN 6492:2011 (ISO 10523:2008) Chất lượng nước - Xác định pH;
- ✔ TCVN 5499-1995. Chất lượng nước - Xác định oxy hoà tan - Phươngpháp Winkler;
- ✔ TCVN 6625:2000 (ISO 11923:1997) Chất lượng nước - Xác định chất rắn lơ lửng bằng cách lọc qua cát lọc sợi thuỷ tinh;
- ✔ SMEWW 2540 C - Phương pháp xác định tổng chất rắn hòa tan (TDS);
- ✔ TCVN 6224:1996 Chất lượng nước - Phương pháp xác định độ cứng tính theo $CaCO_3$;
- ✔ TCVN 6177:1996 Chất lượng nước - Xác định sắt bằng phương pháp trắc phổ dùng thuốc thử 1,10-phenantrolin;
- ✔ TCVN 6002:1995 Chất lượng nước - Xác định mangan - Phương pháp trắcquang dùng formaldoxim;
- ✔ SMEWW 3111B:2017 – Phương pháp phân tích As trong nước.
- ✔ TCVN 7877: 2008 – Phương pháp phân tích Hg trong nước.

- ✔ TCVN 6193:1996 Chất lượng nước - Xác định coban, niken, đồng, kẽm, cadimi và chì. Phương pháp trắc phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa;
- ✔ TCVN 6200: 1996 (ISO9280 - 1990) Chất lượng nước - Phương pháp xác định hàm lượng sunphat;
- ✔ TCVN 8775:2011 Chất lượng nước - Xác định coliform tổng số - Kỹ thuật màng lọc.

Tất cả các chỉ tiêu kim loại nặng được chạy trên máy quang phổ hấp phụ nguyên tử AS tại phòng thí nghiệm của Viện Kỹ thuật và Công nghệ Môi Trường và tại Trung tâm Khoa học chuyển giao công nghệ - Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam.

Các số liệu phân tích nước thải được xử lý bằng phương pháp thống kế toán và kết quả phân tích được đánh giá theo phương pháp/chương trình quan trắc tuân thủ các quy chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp, QCVN 01-1:2018/BYT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước sinh hoạt.

2.3.7. Phương pháp tổng hợp, xử lý số liệu

Sử dụng phầm mềm Excel để xử lý thông tin số liệu và được thể hiện dưới các dạng bảng, biểu, sơ đồ, biểu đồ…tổng hợp tài liệu, thu thập và kế thừa có chọn lọc dữ liệu có liên quan đến đề tài (Từ các đề tài nghiên cứu, tài liệu hội thảo, báo cáo tổng kết...). Sau đó phân tích, tổng hợp, đánh giá và so sánh từng vấn đề riêng biệt phục vụ cho nội dung đề tài.

Chương 3
KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu, đánh giá chất lượng nước thải của các mỏ đang nghiên cứu

3.1.1. Hiện trạng ô nhiễm nước thải của 03 mỏ thuộc Tổng công ty Than Đông Bắc

Để đánh giá chất lượng nước thải của mỏ than hầm lò, đã tiến hành lấy mẫu và phân tích nước thải tại cửa lò của 05 địa điểm Mỏ trong đó có 03 mỏ thuộc Tổng công ty Than Đông Bắc là: Mỏ than của Công ty TNHH MTV 35 (Quang Hanh), mỏ than của Công ty TNHH MTV 618 (Đông Triều) và mỏ than của Công ty TNHH MTV 790 (Mông Dương) và 02 mỏ thuộc TKV là: Công ty TNNH MTV Than Uông Bí và Công ty Cổ phần Than Hà Lầm (Hạ Long) với tần suất lấy mẫu là 3 tháng/lần trong giai đoạn từ tháng 11/2019 đến tháng 8/2020.

Kết quả phân tích cho thấy cả 3 điểm mỏ trong 4 lần lấy mẫu nước thải đều mang tính axit, hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS), sắt tổng (Fe), Mangan (Mn) và dầu khoáng cao, hầu hết đều vượt qua giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-Bquy định đối với chất lượng nước thải công nghiệp.

Tại Công ty TNHH MTV Than 35 (Cẩm Phả) chất lượng nước thải chưa qua xử lý được thể hiện trong bảng 3.1.

Bảng 3.1.Chất lượng nước thải chưa xử lý của mỏ than 35

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị				QCVN 40:2011/BTNMT (cột B với $K_q = K_f = 1$)
			01/11/2019	01/02/2020	02/05/2020	02/08/2020	
1	pH	-	4,1	3,9	4,5	4,0	5,5 ÷ 9
2	TSS	mg/l	710	833	650	575	100
3	BOD_5 (20°C)	mg/l	39,4	33,6	28,8	29,1	50
4	COD	mg/l	270,2	124,7	89,2	81,4	150
5	Pb	mg/l	0,005	0,007	0,003	0,002	0,5
6	Cu	mg/l	0,53	0,50	0,41	0,39	2
7	Fe tổng	mg/l	8,31	9,62	6,27	4,32	5
8	Cd	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	0,1
9	Mn	mg/l	3,10	4,26	2,64	1,89	1
10	As	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	0,1
11	Hg	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	0,01
12	Amoni	mg/l	0,63	0,58	0,37	0,45	10
13	Tổng Photpho	mg/l	0,45	0,36	0,21	0,32	6
14	Dầu mỡ khoáng	mg/l	6,26	7,31	5,62	6,14	10

15	Tổng coliform	MPN/100ml	3.100	2.600	2.000	1.900	5.000
16	Clorua theo NaCl	Mg/l	135	145	120	115	Không quy định

Kết quả phân tích các mẫu nước thải chưa qua xử lý được lấy tại cửa lò của mỏ than của Công ty TNHH MTV 35 (Quang Hanh) cho thấy:

- Giá trị pH: dao động trong khoảng từ 3,9 ÷ 4,5 thấp hơn giới hạn cho phép từ 1,41 ÷ 2 lần, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu;

- Hàm lượng TSS: tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà hàm lượng TSS trong nước thải lấy tại cửa lò dao động trong khoảng từ 575 ÷ 833 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 5,75 ÷ 8,33 lần;

- Đối với hàm lượng Fe và Mn, hầu hết các mẫu đều có giá trị cao, xấp xỉ hoặc vượt giới hạn cho phép, trong đó Fe dao động trong khoảng từ 4,32 ÷ 9,62 mg/l, vượt giới hạn cho phép tối đa là 1,94 lần; còn Mn dao động trong khoảng từ 1,89 ÷ 4,26 mg/l, vượt giới hạn cho phép quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B từ 1,89 ÷ 4,26 lần.

- Đối với các kim loại nặng khác, hàm lượng các kim loại nặng trong nước thải của mỏ 35 ở cả 4 lần khảo sát đều rất thấp, nằm trong ngưỡng giới hạn cho phép, trong đó một số kim loại nặng có độc tính cao như As, Cd, Hg không phát hiện được. Điều đó cho thấy nước thải của mỏ 35 chưa bị ô nhiễm kim loại nặng.

- Hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của mỏ 35 có giá trị trung bình thấp, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà giá trị dao động trong khoảng từ 5,62 ÷ 7,31 mg/l; nằm trong giới hạn tối đa cho phép.

- Kết quả phân tích tất cả các mẫu nước thải đều có giá trị BOD_5, Amoni và tổng photpho thấp hơn giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Riêng hàm lượng COD trong nước thải tại thời điểm tháng 11/2019 có giá trị vượt so với giới hạn cho phép 1,8 lần.

Các mẫu phân tích cho thấy tổng Colifform dao động từ 1.900 ÷ 3.100 MPN/100ml, đều nằm trong quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Điều này có thể khẳng định nước thải của mỏ 35 chưa bị ô nhiễm vi sinh vật.

Tại Công ty TNHH MTV 618 (Đông Triều)chất lượng nước thải chưa qua xử lý được thể hiện trong bảng 3.2.

Bảng 3.2. Chất lượng nước thải chưa xử lý của mỏ than 618

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị				QCVN 40:2011/BTNMT (cột B với $K_q = K_f = 1$)
			01/11/2019	01/02/2020	02/05/2020	02/08/2020	
1	pH	-	3,4	3,6	4,1	4,7	5,5 ÷ 9
2	TSS	mg/l	715	845	511	498	100
3	BOD_5 (20°C)	mg/l	39,1	33,5	26,8	27,2	50
4	COD	mg/l	165,3	175,6	156,2	141,0	150
5	Pb	mg/l	0,006	0,005	0,002	0,003	0,5
6	Cu	mg/l	0,004	0,004	0,001	0,002	2
7	Fe tổng	mg/l	10,57	10,63	8,31	7,24	5
8	Cd	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	0,1
9	Mn	mg/l	6,3	6,1	4,2	4,9	1
10	As	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	0,1
11	Hg	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	0,01
12	Amoni	mg/l	3,78	3,17	1,95	1,16	10
13	Tổng Photpho	mg/l	0,25	0,31	0,17	0,20	6
14	Dầu mỡ khoáng	mg/l	12,7	14,3	9,6	9,00	10
15	Tổng coliform	MPN/100ml	3.100	3.150	1.200	2.300	5.000

16	Clorua theo NaCl	mg/l	55	50	55	50	Không quy định

Kết quả phân tích các mẫu nước thải chưa qua xử lý được lấy tại cửa lò của mỏ than của Công ty TNHH MTV 618 (Đông Triều) cho thấy:

- Giá trị pH: dao động trong khoảng từ 3,4 ÷ 4,7 thấp hơn giới hạn cho phép từ 1,61 ÷ 1,91 lần, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu;

- Tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà hàm lượng TSS trong nước thải lấy tại cửa lò dao động trong khoảng từ 498 ÷ 845 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 4,98 ÷ 8,45 lần;

- Hầu hết các mẫu đều có hàm lượng Fe và Mn cao, xấp xỉ hoặc vượt giới hạn cho phép, trong đó hàm lượng Fe dao động trong khoảng từ 7,24 ÷ 10,63 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 1,45 ÷ 2,13 lần; còn hàm lượng Mn dao động trong khoảng từ 4,2 ÷ 6,3 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 4,2 ÷ 6,3 lần.

- Hàm lượng các kim loại nặng trong nước thải của mỏ 618 ở cả 4 lần khảo sát đều rất thấp, nằm trong ngưỡng giới hạn cho phép, trong đó một số kim loại nặng có độc tính cao như As, Cd, Hg không phát hiện thấy trong quá trình phân tích mẫu nước thải tại cả 4 lần lấy mẫu. Điều đó cho thấy nước thải của mỏ chưa bị ô nhiễm kim loại nặng.

- Hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của mỏ 618 có giá trị trung bình cao, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà giá trị dao động trong khoảng từ 9,0 ÷ 14,3 mg/l; vượt giới hạn cho phép tối đa là 1,43 lần.

- Kết quả phân tích tất cả các mẫu nước thải đều có giá trị BOD_5, Amoni và tổng photpho thấp hơn giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Riêng hàm lượng COD, tại ¾ đợt quan trắc, đặc biệt là các đợt quan trắc vào mùa mưa đã vượt giới hạn cho phép từ 1,04 ÷ 1,17 lần.

- Chỉ tiêu Colifform: Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng Colifform trong các mẫu dao động từ 1.200 ÷ 3.150 MPN/100ml, đều nằm trong giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Điều này có thể khẳng định nước thải của mỏ 618 chưa bị ô nhiễm vi sinh vật.

Tại Công ty TNHH MTV 790 (Mông Dương) chất lượng nước thải chưa qua xử lý được thể hiện trong bảng 3.3.

Bảng 3.3. Chất lượng nước thải chưa qua xử lý của mỏ than-Công ty TNHH MTV 790

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị				QCVN 40:2011/BTNMT (cột B với $K_q = K_f = 1$)
			01/11/2019	01/02/2020	02/05/2020	02/08/2020	
1	pH	-	3,9	3,8	4,3	5,1	**5,5 ÷ 9**
2	TSS	mg/l	533	490	620	730	**100**
3	BOD_5 (20°C)	mg/l	31	38,2	46	39,4	**50**
4	COD	mg/l	285	247	86,1	78,6	**150**
5	Pb	mg/l	0,005	0,004	0,003	0,003	**0,5**
6	Cu	mg/l	0,58	0,71	0,35	0,46	**2**
7	Fe tổng	mg/l	7,55	8,51	6,22	5,15	**5**
8	Cd	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,1**
9	Mn	mg/l	4,82	5,42	2,17	1,18	**1**
10	As	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,1**
11	Hg	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,01**
12	Amoni	mg/l	2,15	3,42	1,64	1,18	**10**
13	Tổng Photpho	mg/l	0,43	0,80	0,39	0,26	**6**
14	Dầu mỡ khoáng	mg/l	12,25	11,05	9,36	8,29	**10**

15	Tổng coliform	MPN/100ml	1.300	1.800	2.700	2.100	**5.000**
16	Clorua theo NaCl	mg/l	130	135	105	102	**Không quy định**

Kết quả phân tích các mẫu nước thải chưa qua xử lý được lấy tại cửa lò của mỏ than của Công ty TNHH MTV 790 (Mông Dương) cho thấy:

- Giá trị pH: dao động trong khoảng từ 3,8 ÷ 5,1 thấp hơn giới hạn cho phép từ 1,45 ÷ 1,76 lần, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu;

- Hàm lượng TSS: tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà hàm lượng TSS trong nước thải lấy tại cửa lò dao động trong khoảng từ 490 ÷ 730 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 4,9 ÷ 7,3 lần;

- Hầu hết các mẫu đều có hàm lượng Fe và Mn cao, xấp xỉ hoặc vượt giới hạn cho phép, trong đó hàm lượng Fe dao động trong khoảng từ 5,15 ÷ 8,51 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 1,03 ÷ 1,70 lần; còn hàm lượng Mn dao động trong khoảng từ 1,18 ÷ 5,42 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 1,18 ÷ 5,42 lần.

- Hàm lượng các kim loại nặng trong nước thải của mỏ 790 ở cả 4 lần khảo sát đều rất thấp, nằm trong ngưỡng giới hạn cho phép, trong đó một số kim loại nặng có độc tính cao như As, Cd, Hg không phát hiện thấy trong tất cả kết quả phân tích mẫu nước thải. Điều đó cho thấy nước thải của mỏ 790 chưa bị ô nhiễm kim loại nặng.

- Dầu mỡ khoáng: hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của mỏ 790 có giá trị trung bình cao, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà giá trị dao động trong khoảng từ 8,29 ÷ 12,25 mg/l; vượt giới hạn cho phép tối đa là 1,23 lần.

- Kết quả phân tích tất cả các mẫu nước thải đều có giá trị BOD_5, Amoni và tổng photpho thấp hơn giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Riêng hàm lượng COD tại 2 đợt quan trắc vào mùa khô đã vượt giới hạn cho phép từ 1,64 ÷ 1,9 lần.

- Hàm lượng Colifform trong các mẫu dao động từ 1.300 ÷ 2.700 MPN/100ml, đều nằm trong giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Điều này có thể khẳng định nước thải của mỏ 790 chưa bị ô nhiễm vi sinh vật.

3.1.2. Hiện trạng ô nhiễm nước thải mỏ tại Công ty than Uông Bí – TKV

Bảng 3.4. Chất lượng nước thải chưa xử lý của Công ty than Uông Bí - TKV

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị				QCVN 40:2011/BTNMT (cột B với $K_q = K_f = 1$)
			01/11/2019	01/02/2020	02/05/2020	02/08/2020	
1	pH	-	4,1	4,8	5,3	4,6	**5,5 ÷ 9**
2	TSS	mg/l	653	708	556	520	**100**
3	BOD_5 (20°C)	mg/l	32,5	38,5	29,1	32,4	**50**
4	COD	mg/l	137,2	193,6	158,8	127,6	**150**
5	Pb	mg/l	0,003	0,004	0,003	0,002	**0,5**
6	Cu	mg/l	0,05	0,06	0,04	0,03	**2**
7	Fe tổng	mg/l	9,1	11,2	6,8	6,3	**5**
8	Cd	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,1**
9	Mn	mg/l	5,4	5,9	4,3	3,7	**1**
10	As	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,1**
11	Hg	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,01**
12	Amoni	mg/l	2,82	2,25	1,82	1,34	**10**
13	Tổng Photpho	mg/l	0, 54	1,35	0,34	0,41	**6**
14	Dầu mỡ khoáng	mg/l	13,8	12,5	8,1	7,2	**10**
15	Tổng coliform	MPN/100ml	1.500	1.800	3.200	2.700	**5.000**

16	Clorua theo NaCl	mg/l	55	60	57	55	**Không quy định**

Kết quả phân tích các mẫu nước thải chưa qua xử lý được lấy tại cửa lò của mỏ than của Công ty than Uông Bí - TKV trong bảng 3.4 cho thấy:

- Giá trị pH dao động trong khoảng từ 4,1 ÷ 5,3 thấp hơn giới hạn cho phép từ 1,34 ÷ 1,7 lần, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu;

- Tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà TSS trong nước thải lấy tại cửa lò dao động trong khoảng từ 520 ÷ 708 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 5,2 ÷ 7,08 lần;

- Hầu hết các mẫu đều có hàm lượng Fe và Mn cao, xấp xỉ hoặc vượt giới hạn cho phép, trong đó hàm lượng Fe dao động trong khoảng từ 6,3 ÷ 11,2 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 1,26 ÷ 2,24 lần; còn hàm lượng Mn dao động trong khoảng từ 3,7 ÷ 5,9 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 3,7 ÷ 5,9 lần.

- Hàm lượng các kim loại nặng trong nước thải của Công ty than Uông Bí ở cả 4 lần khảo sát đều rất thấp, nằm trong ngưỡng giới hạn cho phép, trong đó một số kim loại nặng có độc tính cao như As, Cd, Hg không phát hiện thấy trong quá trình phân tích mẫu nước thải tại cả 4 lần lấy mẫu. Điều đó cho thấy nước thải của Công ty than Uông Bíchưa bị ô nhiễm kim loại nặng.

- Hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của Công ty than Uông Bícó giá trị trung bình thấp, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà giá trị dao động trong khoảng từ 7,2 ÷ 13,8 mg/l; vượt giới hạn cho phéptối đa là 1,38 lần.

- Kết quả phân tích tất cả các mẫu nước thải đều có giá trị BOD_5, Amoni và tổng photpho thấp hơn giới hạn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT-B. Riêng COD, tại đợt quan trắc 01/2/2020 và 02/5/2020 vượt giới hạn cho phép từ 1,05 ÷ 1,29 lần.

Kết quả phân tích cho thấy sốlượng Colifform trong các mẫu dao động từ 1.500 ÷ 3.200 MPN/100ml, đều nằm trong giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-Bvề chất lượng nước thải công nghiệp. Có thể thấy rằng nước thải của Công ty than Uông Bí chưa bị ô nhiễm vi sinh vật tuy nhiên vào mùa mưa, số lượng Coliform trong nước thải khá cao, đã gần xấp xỉ với giới hạn cho phép. Nguyên nhân chủ yếu là do một số chất ô nhiễm hữu cơ trên bề mặt bị nước mưa cuốn trôi đưa vào trong nước thải của mỏ.

3.1.3. Hiện trạng ô nhiễm nước thải mỏ than tại Công ty Cổ phần than Hà Lầm, Hạ Long

Bảng 3.5.Chất lượng nước thải chưa xử lý của mỏ than Công ty Cổ phần than Hà Lầm

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị				QCVN 40:2011/BTNMT (cột B với $K_q = K_f = 1$)
			01/11/2019	01/02/2020	02/05/2020	02/08/2020	
1	pH	-	4,0	3,7	4,9	5,2	**5,5 ÷ 9**
2	TSS	mg/l	690	620	500	520	**100**
3	BOD_5 (20°C)	mg/l	37,1	44,5	24,0	25,8	**50**
4	COD	mg/l	93,3	102,4	86,6	75,9	**150**
5	Pb	mg/l	0,004	0,005	0,003	0,002	**0,5**
6	Cu	mg/l	0,54	0,67	0,26	0,35	**2**
7	Fe tổng	mg/l	12,7	10,7	4,9	5,8	**5**
8	Cd	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,1**
9	Mn	mg/l	2,01	3,39	1,65	1,08	**1**
10	As	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,1**
11	Hg	mg/l	KPH	KPH	KPH	KPH	**0,01**
12	Amoni	mg/l	0,55	0,63	0,43	0,41	**10**
13	Tổng Photpho	mg/l	0,42	0,47	0,32	0,35	**6**
14	Dầu mỡ khoáng	mg/l	14,4	15,1	9,6	7,8	**10**
15	Tổng coliform	MPN/100ml	3.700	3.590	1.920	1.100	**5.000**
16	Clorua theo NaCl	mg/l					**Không quy định**

Kết quả phân tích các mẫu nước thải chưa qua xử lý được lấy tại cửa lò của mỏ than của Công ty Cổ phần than Hà Lầm cho thấy:

- Giá trị pHdao động trong khoảng từ 3,7 ÷ 5,2 thấp hơn giới hạn cho phép từ 1,48 ÷ 1,73 lần, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu;

- Tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà TSS trong nước thải lấy tại cửa lò dao động trong khoảng từ 500 ÷ 690 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 5,0 ÷ 6,9 lần;

- Hầu hết các mẫu đều có hàm lượng Fe và Mn cao, xấp xỉ hoặc vượt giới hạn cho phép, trong đó hàm lượng Fe dao động trong khoảng từ 4,9 ÷ 12,7 mg/l, vượt giới hạn cho phép tối đa là 2,54 lần; còn hàm lượng Mn dao động trong khoảng từ 1,08 ÷ 3,39 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 1,08 ÷ 3,39 lần.

- Hàm lượng các kim loại nặng trong nước thải của Công ty Cổ phần than Hà Lầm ở cả 4 lần khảo sát đều rất thấp, nằm trong ngưỡng giới hạn cho phép, trong đó một số kim loại nặng có độc tính cao như As, Cd, Hg không phát hiện thấy trong quá trình phân tích mẫu nước thải tại cả 4 lần lấy mẫu. Điều đó cho thấy nước thải của Công ty Cổ phần than Hà Lầm chưa bị ô nhiễm kim loại nặng.

- Hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của Công ty Cổ phần than Hà Lầm có giá trị trung bình thấp, tùy thuộc vào từng thời điểm lấy mẫu mà giá trị dao động trong khoảng từ 7,8 ÷ 15,1 mg/l; vượt giới hạn cho phép tối đa là 1,51 lần.

- Kết quả phân tích tất cả các mẫu nước thải đều có giá trị BOD_5, COD, Amoni và tổng photpho thấp hơn giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Điều này cho thấy nước thải của Công ty Cổ phần than Hà Lầm chưa bị ô nhiễm các chất hữu cơ.

- Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng Colifform trong các mẫu dao động từ 1.100 ÷ 3.700 MPN/100ml, đều nằm trong giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Điều này có thể khẳng định nước thải của Công ty Cổ phần than Hà Lầm chưa bị ô nhiễm vi sinh vật tuy nhiên vào mùa khô, hàm lượng Coliform trong nước thải khá cao, đã gần xấp xỉ với giới hạn cho phép.

3.1.4. Hiện trạng tổng thể về ô nhiễm nước thải hầm lò mỏ than tại 05 địa điểm nghiên cứu trên

Kết quả phân tích các mẫu nước thải chưa qua xử lý được lấy tại cửa lò của 05 đơn vịhầm lò trong đó có 03 đơn vị thuộc Tổng công ty Than Đông Bắc, Công ty than Uông Bí và Công ty Cổ phần than Hà Lầm trong giai đoạn từ tháng 11/2019 đến tháng 8/2020 (bảng 3.1 đến 3.5) cho thấy nước thải có giá trị pH thấp, hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS), sắt tổng (Fe), mangan (Mn) và dầu mỡ khoáng cao, hầu hết đều vượt giới hạn cho phép được quy định trong QCVN 40:2011/BTNMT-B, cụ thể là:

Giá trị pH: dao động trong khoảng từ 3,4 ÷ 5,3 thấp hơn giới hạn cho phép từ 1,61 ÷ 1,69 lần, tùy thuộc vào từng mỏ và từng thời điểm lấy mẫu;

Hàm lượng TSS: tùy thuộc vào từng mỏ và từng thời điểm lấy mẫu mà hàm lượng TSS trong nước thải lấy tại cửa lò dao động trong khoảng từ 490 ÷ 845 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 4,9 ÷ 8,45 lần;

Kim loại: hầu hết các mẫu đều có hàm lượng Fe và Mn cao, xấp xỉ hoặc vượt giới hạn cho phép, trong đó hàm lượng Fe dao động trong khoảng từ từ 4,32 ÷ 12,7 mg/l, vượt giới hạn cho phép tối đa là 2,54 lần; còn hàm lượng Mn dao động trong khoảng từ 1,08 ÷ 6,3 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 1,08 ÷ 6,3 lần.

Kim loại nặng: hàm lượng các kim loại nặng trong nước thải của cả 5 mỏ được khảo sát đều rất thấp, nằm trong ngưỡng giới hạn cho phép, trong đó một số kim loại nặng có độc tính cao như As, Cd, Hg không phát hiện thấy trong quá trình phân tích mẫu nước thải tại cả 4 lần lấy mẫu. Điều đó cho thấy nước thải của các mỏ được khảo sát chưa bị ô nhiễm kim loại nặng.

Dầu mỡ khoáng: hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của các mỏ được nghiên cứu có giá trị từ trung bình đến cao, tùy thuộc vào từng mỏ và từng thời điểm lấy mẫu mà giá trị dao động trong khoảng từ 5,62 ÷ 15,1 mg/l; vượt giới hạn cho phép tối đa là 1,51 lần.

Các chất hữu cơ: sự ô nhiễm các chất hữu cơ trong nước thải được đặc trưng bằng các thông số BOD_5, COD, Amoni và tổng photpho. Kết quả phân tích tất cả các mẫu nước thải đều có giá trị BOD_5, Amoni và tổng photpho thấp hơn giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Riêng hàm lượng COD

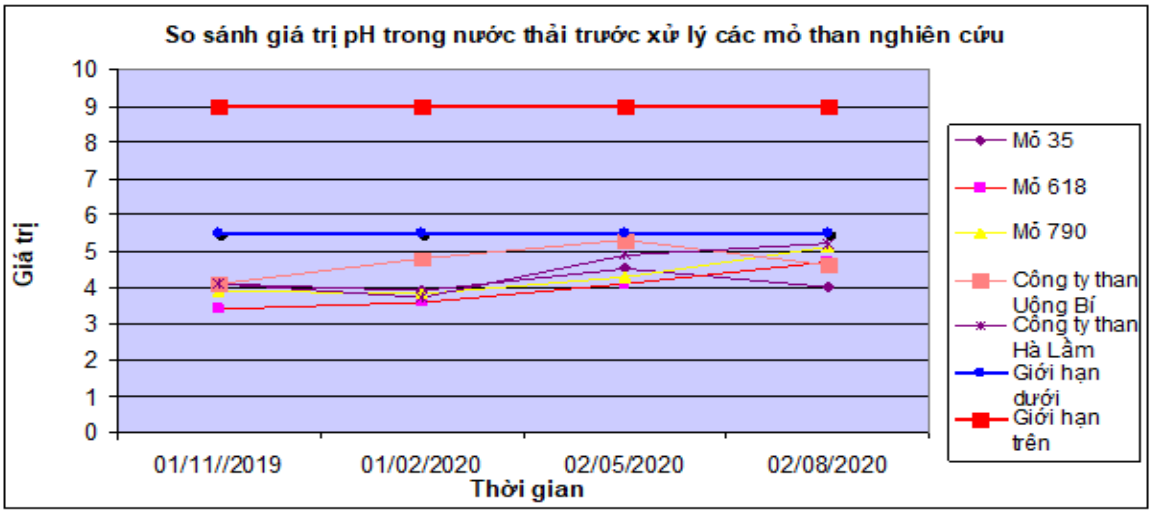
trong nước thải của 03 mỏ tại Tổng Công ty than Đông Bắc, Công ty than Uông Bí – TKV tại một số thời điểm có giá trị vượt so với giới hạn cho phép, mức vượt dao động từ 1,04 ÷ 1,8 lần.

Chỉ tiêu vi sinh: để đánh giá mức độ ô nhiễm vi sinh vật của nước thải, tác giả đã phân tích chỉ tiêu Coliform trong các mẫu nước thải được lấy. Kết quả cho thấy sốlượng Colifform trong các mẫu đều nằm trong giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B. Điều này có thể khẳng định nước thải của các mỏ được khảo sát chưa bị ô nhiễm vi sinh vật.

Tuy nhiên, mức độ ô nhiễm tại các mỏ là không giống nhau, mức độ ô nhiễm tại các lần lấy mẫu cũng có sự thay đổi phản ánh sự biến đổi theo mùa và theo khu vực. Cụ thể như sau:

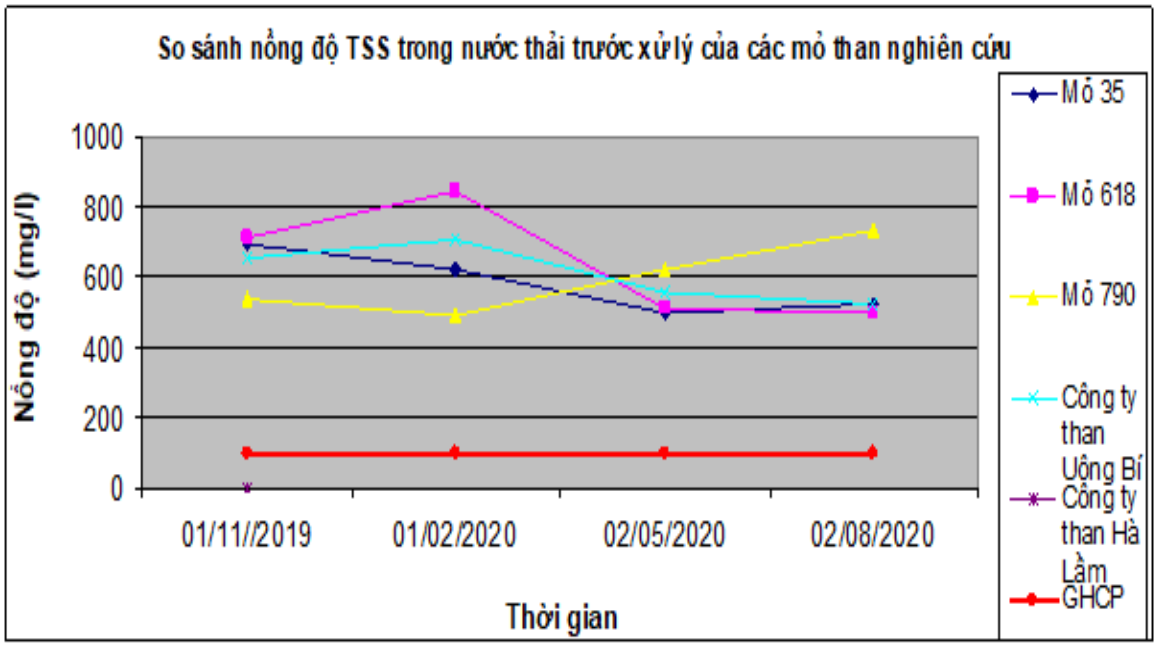
Hầu hết các mỏ đều có giá trị pH thấp hơn vào 2 đợt lấy mẫu trong mùa khô (1/11/2019 và 1/02/2020), giá trị pH trong nước thải của 2 đợt lấy mẫu vào mùa mưa (2/5/2020 và 2/8/2020) có xu hướng cao hơn, nguyên nhân chủ yếu là do nước mưa đã pha loãng làm giảm bớt tính axit của nước thải mỏ.

Trong 05 mỏ được nghiên cứu thì giá trị pH của mỏ 618 là thấp nhất và sự biến động theo thời gian lấy mẫu cũng ít nhất, chỉ từ 3,4 ÷ 4,7. Nước thải của Công ty than Uông Bí - TKV có giá trị trung bình cao nhất so với 5 mỏ nghiên cứu, dao động từ 4,1 ÷ 5,3. Sự biến động của giá trị pH theo thời gian lấy mẫu được phản ánh rõ nhất trong nước thải của mỏ 790 với Công ty Cổ phần than Hà Lầm khoảng dao động từ 3,7 ÷ 5,2.

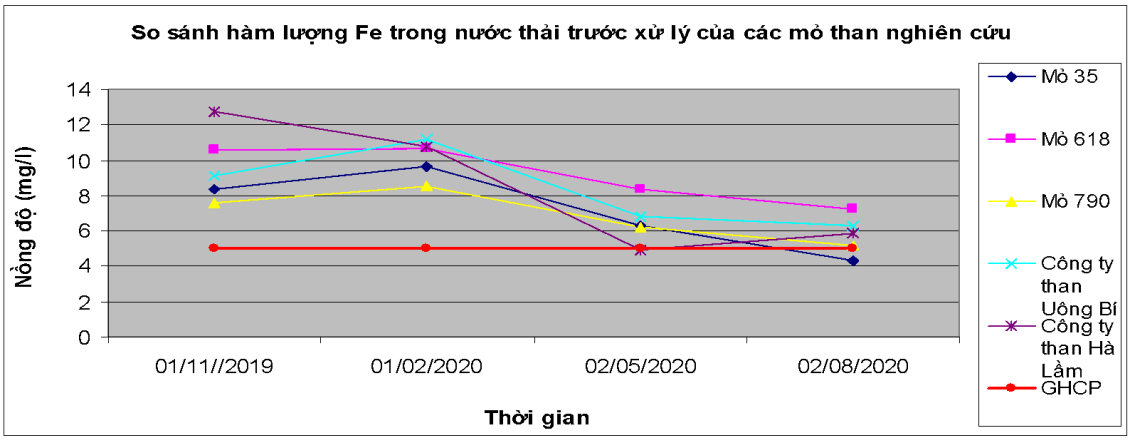


Hình 3.1. Giá trị pH trong nước thải trước xử lý của 5 mỏ than đượcnghiên cứu

Hàm lượng TSS trong nước thải của hầu hết các mỏ đều cao hơn vào 2 đợt lấy mẫu trong mùa khô (01/11/2019 và 01/02/2020), giá trị TSS trong nước thải của 2 đợt lấy mẫu vào mùa mưa (02/05/2020 và 02/08/2020) có xu hướng thấp hơn, nguyên nhân chủ yếu là do nước mưa đã pha loãng làm giảm bớt nồng độ các chất ô nhiễm có trong nước thải mỏ. Trong 05 mỏ được nghiên cứu thì giá trị TSS của mỏ Hà Lầm là thấp nhất và sự biến động theo thời gian lấy mẫu cũng ít nhất, chỉ từ 500 ÷ 690 mg/l. Nước thải của mỏ 35 có giá trị TSS trung bình cả 4 đợt lấy mẫu cao nhất so với 5 mỏ nghiên cứu, dao động từ 575 ÷ 833 mg/l. Sự biến động của giá trị TSS theo thời gian lấy mẫu được phản ánh rõ nhất trong nước thải của mỏ 618 với hàm lượng TSS trong nước thải vào mùa khô cao gấp 1,69 lần so với mùa mưa. Riêng mẫu nước thải của mỏ 790, sự biến động của hàm lượng TSS lại có xu hướng trái ngược với các mỏ còn lại, mùa khô hàm lượng TSS trong nước thải lại thấp hơn so với mùa mưa. Có 2 nguyên nhân dẫn đến hiện tượng này: một phần là do công suất khai thác của mỏ 790 trong thời gian từ tháng 11/2019 đến tháng 2/2020 lớn hơn so với thời gian nghiên cứu còn lại, phần nữa là do mỏ đang xây dựng hệ thống xử lý nước thải làm gia tăng lượng cặn do nước mưa cuốn trôi từ bề mặt khu mỏ vào trong hệ thống thoát nước. Hình 3.2 dưới đây sẽ phản ánh cụ thể sự biến động này.



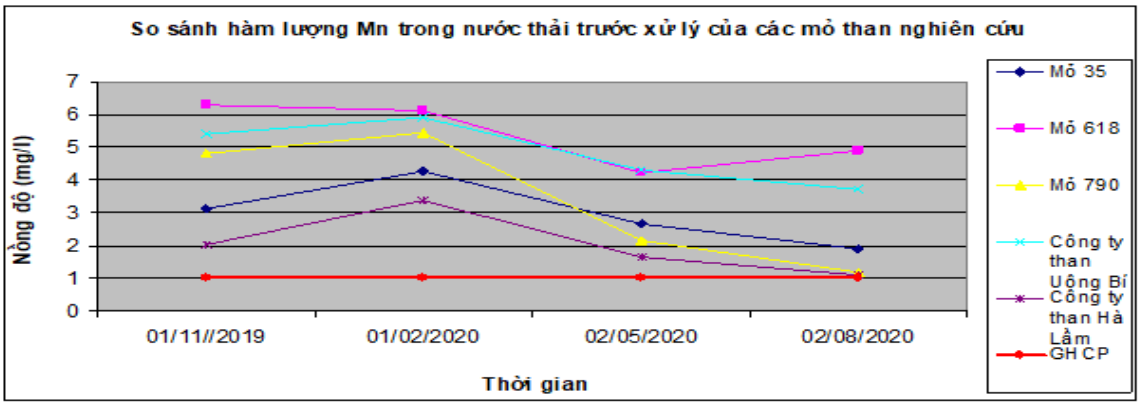
Hình 3.2. Hàm lượng TSS trong nước thải trước xử lý của 5 mỏ than được nghiên cứu



Hình 3.3. Hàm lượng Fe trong nước thải trước xử lý của 05 mỏ than được nghiên cứu

Biến động của hàm lượng Fe trong nước thải của các mỏ được thể hiện trong hình 3.3, hàm lượng Fe trong tất cả các mẫu được lấy vào 2 đợt lấy mẫu trong mùa khô (01/11/2019 và 01/02/2020) đều cao hơn giá trị Fe trong nước thải của 2 đợt lấy mẫu vào mùa mưa (02/05/2020 và 02/08/2020), nguyên nhân chủ yếu là do nước mưa đã pha loãng làm giảm bớt tính axit của nước thải mỏ do đó hàm lượng Fe hòa tan trong nước thải cũng giảm. Trong 5 mỏ được nghiên cứu thì giá trị Fe trong nước thải của mỏ 618 là cao nhất dao động trong khoảng từ 7,24 ÷ 10,63 mg/l (hàm

lượng Fe trong nước thải vào mùa khô cao gấp 1,46 vào mùa mưa). Mỏ Hà Lầm có sự biến động hàm lượng Fe theo thời gian lấy mẫu lớn nhất khoảng từ 4,9 ÷ 12,7 mg/l. Hàm lượng Fe trong nước thải của mỏ 790 có sự dao động theo mùa thấp nhất trong 5 mỏ nghiên cứu, dao động từ 5,15 ÷ 8,51 mg/l (hàm lượng Fe trong nước thải vào mùa khô cao gấp 1,65 vào mùa mưa).

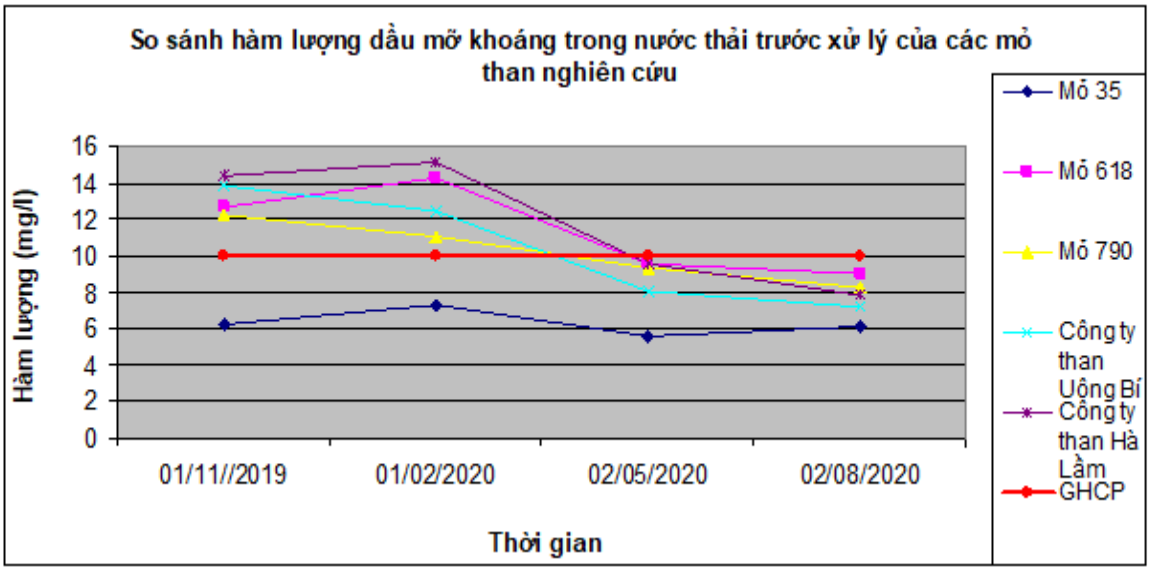


Hình 3.4. Hàm lượng Mn trong nước thải trước xử lý của 5 mỏ than được nghiên cứu

Sự biến động của hàm lượng Mn trong nước thải của các mỏ được thể hiện trong hình 3.4, hàm lượng Mn trong tất cả các mẫu được lấy vào 2 đợt lấy mẫu trong mùa khô (01/11/2019 và 01/02/2020) đều cao hơn giá trị Mn trong nước thải của 2 đợt lấy mẫu vào mùa mưa (02/05/2020 và 02/08/2020), nguyên nhân chủ yếu là do nước mưa đã pha loãng làm giảm bớt tính axit của nước thải mỏ do đó hàm lượng Mn hòa tan trong nước thải cũng giảm. Trong 5 mỏ được nghiên cứu thì giá trị Mn trong nước thải của mỏ 618 là cao nhất và trong mỏ Hà Lầm là thấp nhất. Sự biến động của hàm lượng Mn trong nước thải theo mùa của mỏ 790 là lớn nhất, dao động trong khoảng từ 1,18 ÷ 5,42 mg/l (hàm lượng Mn trong nước thải vào mùa khô cao gấp 4,6 vào mùa mưa). Hàm lượng Mn trong nước thải của mỏ 618 có sự dao động theo mùa thấp nhất trong 5 mỏ nghiên cứu, dao động từ 4,2 ÷ 6,3 mg/l (hàm lượng Mn trong nước thải vào mùa khô cao gấp 1,5 vào mùa mưa).

Hàm lượng dầu mỡ khoáng cũng là một trong các chỉ tiêu bị ô nhiễm trong nước thải của các mỏ được nghiên cứu (4/5 mỏ có hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải vượt giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B về

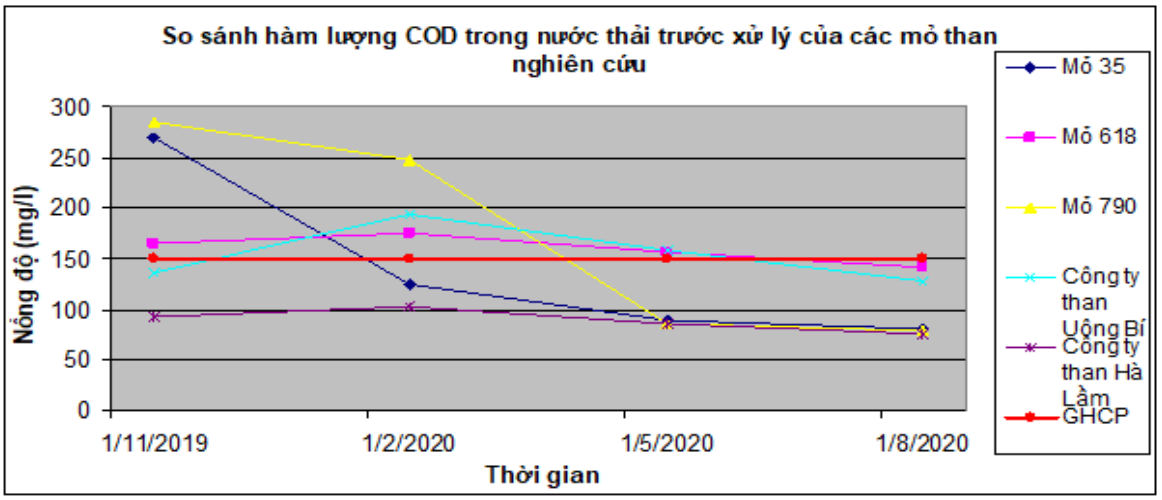
chất lượng nước thải công nghiệp). Tất cả các mẫu của 2 đợt lấy mẫu trong mùa khô (01/11/2019 và 01/02/2020) đều có hàm lượng dầu mỡ khoáng cao hơn so với 2 đợt lấy mẫu vào mùa mưa (02/05/2020 và 02/08/2020), nguyên nhân chủ yếu là do nước mưa đã pha loãng làm giảm bớt hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải. Trong 5 mỏ được nghiên cứu thì hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của mỏ 790 là cao nhất và trong mỏ 35 là thấp nhất. Sự biến động của hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải theo mùa của mỏ Hà Lầm là lớn nhất, dao động trong khoảng từ 7,8 ÷ 15,1 mg/l (hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải vào mùa khô cao gấp 1,93 vào mùa mưa). Hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải của mỏ 618 có sự dao động theo mùa thấp nhất trong 5 mỏ nghiên cứu, dao động từ 9,0 ÷ 14,3 mg/l (hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải vào mùa khô cao gấp 1,58 vào mùa mưa). Hình 3.5 dưới đây sẽ phản ánh cụ thể sự biến động này.



Hình 3.5. Hàm lượng dầu mỡ khoáng trong nước thải trước xử lý của 05 mỏ than được nghiên cứu

Một số mẫu nước thải trước xử lý của các mỏ 35, 91, 618 và 790 tại một số thời điểm có hàm lượng COD vượt giới hạn cho phép được quy định của QCVN 40:2011/BTNMT-B về chất lượng nước thải công nghiệp). Tất cả các mẫu của 2 đợt lấy mẫu trong mùa khô (01/11/2019 và 01/02/2020) đều có hàm lượng COD cao hơn so với 2 đợt lấy mẫu vào mùa mưa (02/05/2020 và 02/08/2020), nguyên nhân

chủ yếu là do nước mưa đã pha loãng làm giảm bớt hàm lượng COD trong nước thải. Trong 5 mỏ được nghiên cứu thì hàm lượng COD trong nước thải của mỏ 618 là cao nhất và trong mỏ Hà Lầm là thấp nhất. Sự biến động của hàm lượng COD trong nước thải theo mùa của mỏ 790 là lớn nhất, dao động trong khoảng từ 78,6 ÷ 285 mg/l (hàm lượng COD trong nước thải vào mùa khô cao gấp 3,6 vào mùa mưa). Hàm lượng COD trong nước thải của mỏ Hà Lầm có sự dao động theo mùa cũng là thấp nhất trong 5 mỏ nghiên cứu, dao động từ 75,9 ÷ 102,4 mg/l (hàm lượng COD trong nước thải vào mùa khô cao gấp 1,35 vào mùa mưa). Hình 3.6 dưới đây sẽ phản ánh cụ thể sự biến động này.



Hình 3.6. Hàm lượng COD trong nước thải trước xử lý của 05 mỏ than được nghiên cứu

3.2. Hiện trạng công nghệ xử lý nước thải HLMT và nghiên cứu đánh giá hoàn thiện quá trình xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp keo Tụ - Lắng - Lọc tại các mỏ

Như đề cập trong phần tổng quan chung và phương pháp nghiên cứu tại Chương 2, do một số công trình trên dây chuyền công nghệ và quá trình vận hành hệ thống XLNT HLMT còn một số bất cập, nước thải sau xử lý chưa thể sử dụng cho mục đích tạo phun sương dập bụi trong hầm lò và sẽ gây tắc màng cho quá trình xử lý tiếp tục để cấp nước sinh hoạt cho công nhân mỏ than. Như vậy cần thiết phải:

+ Nghiên cứu keo tụ - lắng - lọc trên mô hình hiện trường để hoàn thiện công nghệ xử lý nước thải HLML nhằm đạt QCVN 40:2011/BTNMT-A.

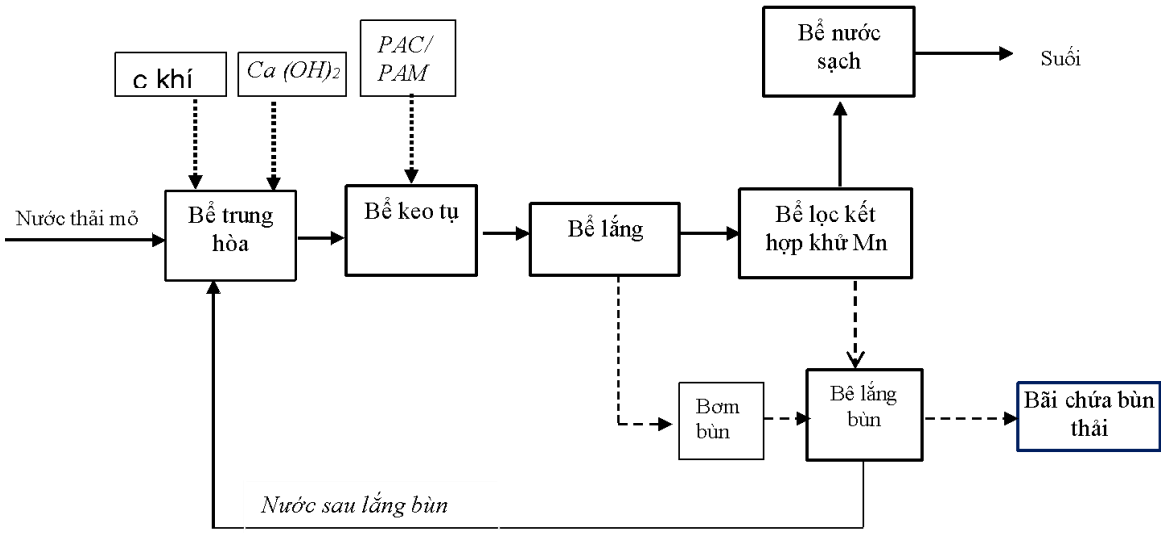
+ Đánh giá hiệu quả XLNT theo mô hình nghiên cứu so với hệ thống XLNT hiện hành của cơ sở nghiên cứu.

+ Xác đinh các thông số vận hành các công trình XLNT HLMT theo sơ đồ keo tụ - lắng - lọc được hoàn thiện.

- Hiện trạng công nghệ xử lý nước thải HLMT tại 05 điểm mỏ nghiên cứu

Hiện nay, phần lớn các trạm XLNT mỏ than của tập đoàn TKV do Tập đoàn làm chủ đầu tư thuê thiết kế và lắp đặt theo hình thức EPC sau đó giao cho Công ty TNHH MTV môi trường trực tiếp vận hành. Trong năm 2012, Tập đoàn giao Công ty TNHH MTV Môi trườngVinacomin khởi công xây dựng mới 18 trạm xử lý nước thải mỏ, trong đó có 4 trạm xử lý nước thải mỏ lộ thiên và 14 trạm xử lý nước thải hầm lò.

Tính đến năm 2021 có trên 40 trạm XLNT mỏ than được Công ty TNHH MTV môi trường quản lý vận hành với công nghệ xử lý chủ yếu như *Hình 3.7* sau đây.



Hình 3.7. Sơ đồ công nghệ XLNT hầm lò mỏ than tại Quảng Ninh

Nước thải lò được bơm lên đưa trực tiếp vào Bể trung hòa. Tại đây dung dịch sữa vôi Ca(OH)2 được bơm vào và hoà trộn với nước thải để trung hoà axít H_2SO_4 có trong nước thải, nâng độ pH đạt tiêu chuẩn môi trường, đồng thời không khí từ máy nén khí được sục vào Bể trung hòa tạo điều kiện oxy hoá phần lớn Fe, một phần Mn và trợ giúp quá trình hòa trộn sữa vôi.Từ Bể trung hoà nước thải chảy trực

tiếp sang Bể keo tụ, tại đây dung dịch keo tụ PAC, PAM được bơm vào và hoà trộn với nước thải bằng bơm khuấy trộn sau đó tự chảy vào Bể lắng thứ cấp. Trước hết cho PAC vào để giảm độ nhớt, tăng khả năng hút giữa các hạt có kích thước nhỏ tạo thành các hạt có kích thước lớn hơn, sau đó cho tiếp PAM để tăng khả năng hội tụ của các hạt khi tiếp xúc với nhau tạo thành thể keo tụ lớn, tăng tốc độ lắng đọng.Tại Bể lắng, cặn lơ lửng kết thành bông có kích thước lớn, phần lớn lắng đọng xuống đáy bể. Tại đáy Bể lắng lắp đặt các ống hút bùn nối với máy bơm bùn. Bơm bùn định kỳ hoạt động hút bùn lên bể chứa bùn, sau đó bùn tại bể chứa bùn được bơm lên máy ép bùn để ép.Nước từ Bể lắng thứ cấp được chảy trực tiếp sang bể thu nước sau lắng, tại đây nước được bơm áp lực bơm lên bể lọc mangan, sau đó theo đường ống dẫn về bể chứa nước sạch. Tại bể chứa nước sạch nước qua đường ống chảy ra suối, một phần tái sử dụng cho mục đích vệ sinh công nghiệp và tưới đường chống bụi. Các trạm XLNT phần lớn được điều khiển bằng hình thức bán tự động.

Công nghệ XLNT hầm lò mỏ than tại Tổng công ty than Đông Bắc được áp dụng hiện nay chủ yếu là phương pháp keo tụ và lọc trọng lực. Vì vậy nước thải sau xử lý chỉ đáp ứng được yêu cầu xả ra nguồn nước mặt loại B theo QCVN 40:2011. Tuy đạt tiêu chuẩnnhưng nhiều thời điểm hàm lượng TSStrong nước thải vượt trên 50 mg/l, hàm lượng Fe và Mn phần lớn nằm ở ngưỡng nồng độ giới hạn cho phép. Nước thải hầm lò chủ yếu xả ra sông suối hoặc trong một số trường hợp sử dụng một phần để dập bụi.

3.2.1. Kết quả nghiên cứu tiền xử lý nước thải HLMT bằng phương pháp keo tụ - lắng - lọc

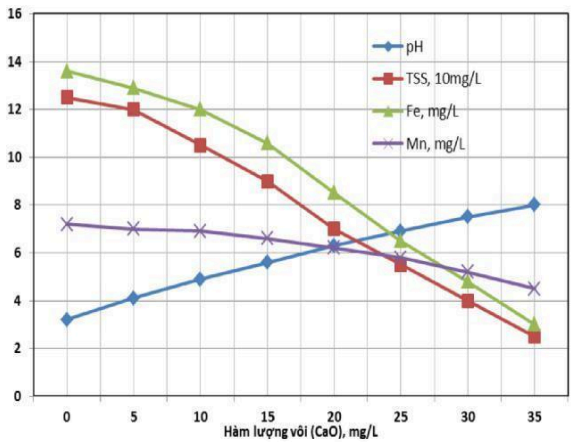
3.2.1.1. Kết quả xác định liều lượng hóa chất tối ưu bằng Jar-Test

Mẫu nước thải hầm lò -75m mỏ than Hà Lầm trong các ngày 17/12/2019 (mùa khô) và 12/08/2020 (mùa mưa) được lấy tại bể tiếp nhận nước thải đầu vào trạm XLNT để nghiên cứu quá trình keo tụ - lắng trên thiết bị Jar-Test.Đặc điểm nước thải được nêu trong *Bảng 3.6*.

Bảng 3.6. Đặc điểm nước thải đầu vào để nghiên cứu quá trình keo tụ - lắng trên thiết bị Jar-test

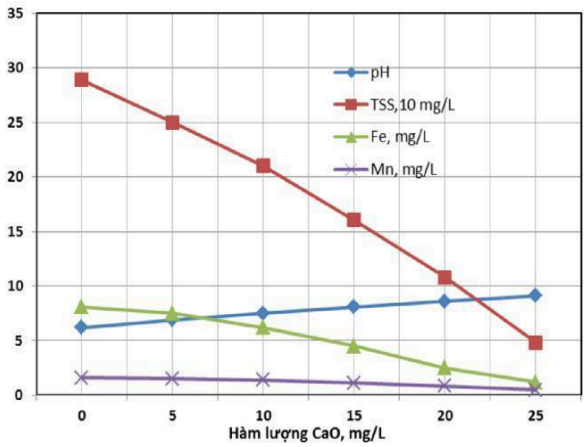
TT	Thông số	Ngày lấy mẫu		QCVN40:2011/BTNMT (Mức B)
		17/12/2019	12/8/2020	
1	Nhiệt độ nước, ^oC	28	26,5	40
2	pH	3,2	6,2	5,5 - 9
3	TSS, mg/L	125	289	100
4	COD, mg/L	100	55	150
5	Fe, mg/L	13,6	8,1	5
6	Mn, mg/L	7,2	1,6	1

Kết quả cho dãy thí nghiệm của nước thải lấy mẫu ngày 17/12/2019được nêu trên *Hình 3.8*. Lượng vôi với hoạt tính CaO 70% để trung hòa và tăng pH trong nước thải từ 3 lên 8 là 35 mg/L. Phần lớn Fe^{2+} đã được oxy hóa thành Fe^{3+} và tạo thành $Fe(OH)_3$ không hòa tan và lắng cùng các chất rắn lơ lửng khác nên biểu đồ thay đổi hàm lượng Fe và TSS tương tự nhau. Tuy nhiên ngoài việc trung hòa và kiềm hóa nước thải, còn một lượng vôi được dùng để kết tủa sắt theo các phương trình (2.1) hoặc (2.2). Hiệu suất xử lý sắt khi chỉ có dùng vôi và pH thay đổi từ 3,2 đến 8 là 77,9%, (hàm lượng sắt tổng giảm từ 13,6 mg/L xuống còn 3 mg/L trong điều kiện bổ sung lượng vôi bột hàm lượng 35 mg/L. Tương tự, hiệu suất xử lý theo TSS là 80%. Tuy nhiên, hiệu suất xử lý mangan thấp, chỉ đạt 37,5 %, do vôi đưa vào đạt pH ở mức 8 chưa đủ điều kiện để kết tủa hoàn toàn hydroxit mangan.



Hình A

a. Mẫu lấy ngày 17/12/2019 (Mùa Khô)



Hình B

b. Mẫu ngày 12/08/2020 (Mùa mưa)

Hình 3.8. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò MB - 75m mỏ than Hà lầm trường hợp chỉ bổ sung vôi để điều chỉnh pH

Mẫu ngày 17/12/2019, khi bổ sung vôi để tăng pH dần từ 6,2 lên 9,1 thấy rằng hiệu quả xử lý SS, Fe và Mn tăng rõ rệt. Hàm lượng SS, Fe và Mn tương ứng khi pH =9,1 là: 48 mg/L, 1,2 mg/L và 0,5 mg/L. Như vậy, với pH trên 8,5, hiệu quả xử lý Mn trong nước thải HLMT được nhận thấy rõ rệt.

Tính toán lý thuyết lượng vôi để xửlý sắt theo công thức

$$[CaO]=0,8[CO_2]+1,8[Fe]$$

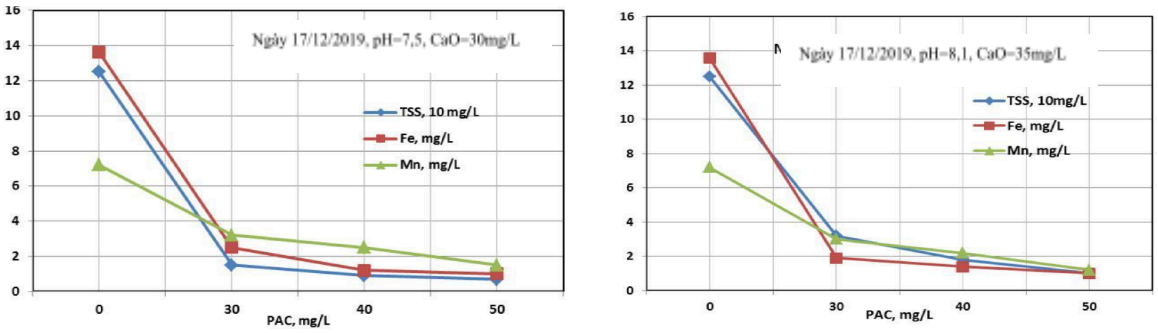
Trong đó: $[CO_2]$- hàm lượng CO_2 tự do trong nước, mg/L;

[Fe]- tổng hàm lượng sắt trong nước được loại bỏ, mg/L.

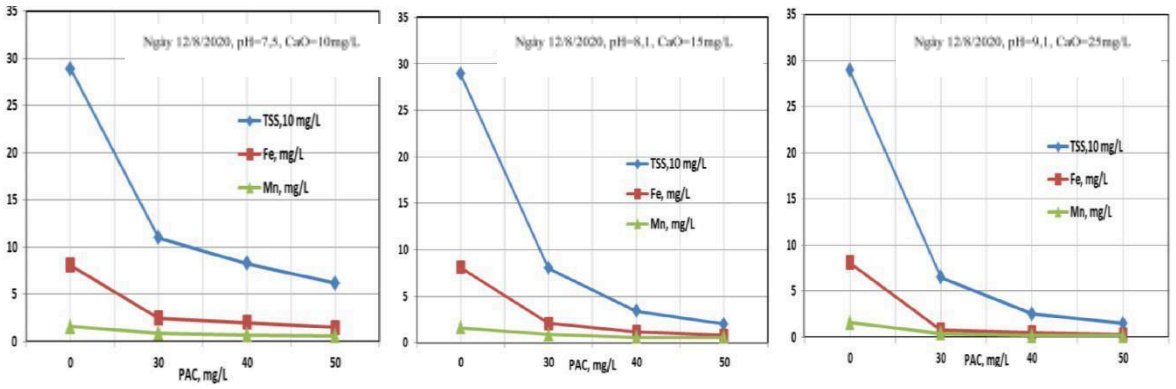
Với hàm lượng CO_2 tự do bằng 0, hàm lượng CaO cần là 24,48 mg/l (ứng với mẫu ngày 17/12/2019) và 14,58 mg/L (ứng với mẫu ngày 12/08/2020). Lượng vôiCaO hoạt tính70% dùng trong các thử nghiệm Jar-test phù hợp với kết quả tính toán này.

Đối với nước thải vào nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-B, hàm lượng Fe tổng số phải nhỏ hơn 5 mg/L và hàm lượng Mn nhỏ hơn 1 mg/L. Trong các trường hợp khi pH trong nước thải nhỏ hơn 7,5, hàm lượng Fe và Mn còn lớn, vượt quy định xả thải. Khi đưa PAC vào keo tụ trong các trường hợp pH trên 7, hiệu quả xử lý TSS, Fe và Mn tăng lên rõ rệt.

Với các thí nghiệm có đưa hóa chất keo tụ (PAC) vào trong các điều kiện pH khác nhau, kết quả xử lý TSS, Fe và Mn được thể hiện trên các *Hình 3.9 và Hình 3.10.*



Hình 3.9. Hiệu quả XLNT hầm lò MB - 75 mỏ than Hà lầm lấy mẫu ngày 17/12/2019(mùa khô) bằng phương pháp keo tụ



Hình 3.10. Hiệu quả XLNT hầm lò MB - 75 mỏ than Hà lầm lấy mẫu ngày 12/08/2020 (mùa mưa) bằng phương pháp keo tụ

Trong các trường hợp thực nghiệm có keo tụ bằng PAC, TSS sau xử lý luôn nhỏ hơn 100 mg/L. Khi pH của nước thải bằng 7,5, đối với mẫu nước thải lấy ngày 17/12/2019, liều lượng PAC cần thiết để cả hàm lượng Fe và Mn đạt quy chuẩn là 50 mg/L. Hàm lượng TSS trong trường hợp này là 7 mg/L. Khi nâng pH trong nước lên 8,1, hàm lượng PAC cần thiết để đảm bảo cả 3 thông số TSS, Fe và Mn đạt quy chuẩn xả thải cũng phải là 50 mg/L.

Đối với mẫu nước thải lấy ngày 12/08/2020, khi pH bằng 7,5 thì liều lượng PAC cần thiết để cả hàm lượng TSS, Fe và Mn đạt quy chuẩn là 40 mg/L. Khi pH bằng 8,1 hàm lượng PAC chỉ cần đưa vào ở liều lượng 30 mg/L thì tất cả các các thông số trên đều đạt yêu cầu về xả thải. Ở pH bằng 9,1 thì chất lượng nước thải đảm bảo yêu cầu xả vào môi trường theo 3 thông số này mà không cần phải bổ sung hóa chất keo tụ.

Khi đưa đồng thời $Ca(OH)_2$ và PAC vào nước thải cho quá trình keo tụ, quan sát thấy được các bông cặn hình thành nhanh và dễ lắng. Quá trình này không cần thiết phải bổ sung polimer để trợ keo tụ.

Vậy từ các kết quả thử nghiệm keo tụ - lắng trên thiết bị Jar-test, có thể thấy rằng:

- Khi pH trong nước thải HLMT dưới 6, trong các thời điểm mùa khô, cần thiết phải đưa vôi vào để kiềm hóa nước thải đến pH bằng 8 với liều lượng 15 mg CaO/L (khi pH=6) đến 35 mg CaO/L (khi pH=3). Sau đó nước thải được keo tụ bằng PAC với liều lượng 50 mg/L với thời gian lắng trên 1 h thì nước thải đảm bảo xả thải vào nguồn nước mặt loại theo QCVN 40:2011/BTNMT-B.

- Khi pH trong nước thải trên 6, trong các thời điểm mùa mưa, cần thiết phải đưa vôi vào để kiềm hóa nước thải đến pH bằng 8 với liều lượng 15 mg CaO/L (khi pH=6). Sau đó nước thải được keo tụ bằng PAC với liều lượng 30 mg/L với thời gian lắng trên 1h thì nước thải đảm bảo quy định xả thải.

Như vậy vôi đóng vai trò quan trọng trong việc xử lý nước thải HLMT: tạo pH ổn định cho quá trình keo tụ các cặn lơ lửng bằng PAC, tăng cường quá trình khử sắt và mangan (hình thành $FeCO_3$ và $Mn(OH)_2$ kết tủa) trong công trình lắng.

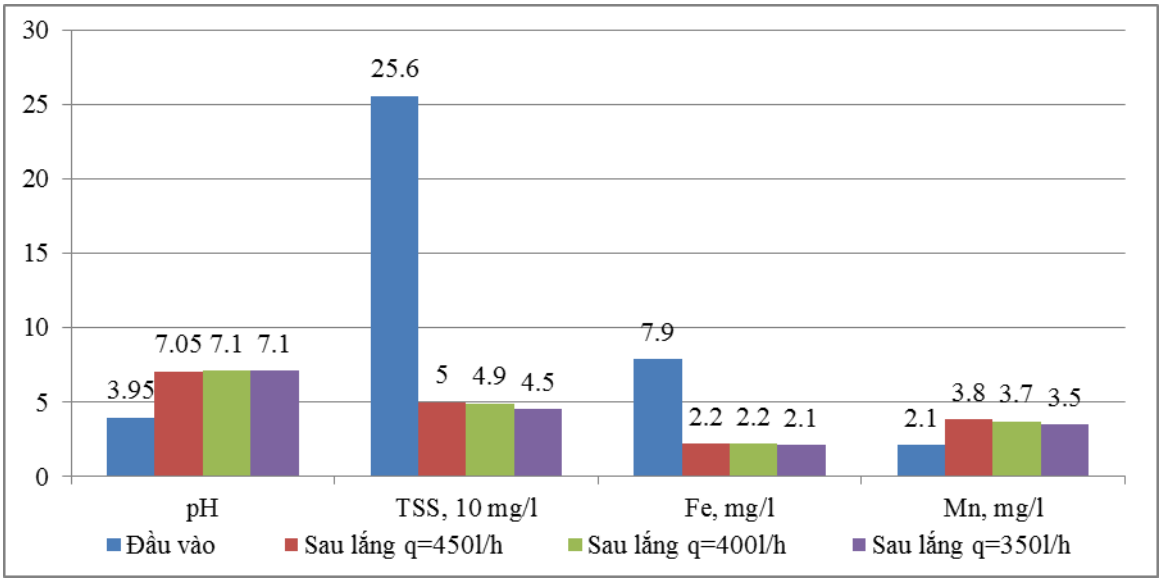
Trong trường hợp phải xử lý tiếp tục, nước thải HLMT ổn định pH ở mức 7,5 và keo tụ PAC liều lượng 40 mg/L (về mùa khô) và 30 mg/L (về mùa mưa) thì chất lượng nước sau lắng đảm bảo được cho các công trình lọc phía sau hoạt động ổn định.

3.2.1.2. Kết quả nghiên cứu trên mô hình keo tụ - lắng và thảo luận

Nước thải sau khi được ổn định pH và đưa PAC vào để thực hiện các phản ứng keo tụ sau đó cho lắng trên mô hình bể lắng lamen với thời gian lắng thay đổi bằng cách điều chỉnh lưu lượng nước thải qua đó: 450L/h (ứng với thời gian lắng 1,5h); 400 L/h (tương ứng thời gian lắng 1,75h), và 350 L/h(tương ứng thời gian lắng 2h). Do thành phần và tính chất nước thải thay đổi giữa ngày mưa và ngày không mưa nên quá trình thí nghiệm được tiến hành trong 2 trường hợp với điều kiện thời tiết thay đổi: ngày không mưa và ngày có mưa.

a. Kết quả nghiên cứu trong những ngày không mưa (mùa khô)

Các dãy thí nghiệm triển khai trong các ngày nắng, không có mưa, nhiệt độ môi trường không khí 28-32 ^oC. Lưu lượng nước thải bơm lên mô hình thay đổi. Liều lượng hóa chất cho quá trình keo tụ CaO bằng 20-35 mg/L (để pH≥7,0) và PAC là 40 mg/L. Thời điểm nghiên cứu vào các ngày không mưa là ngày 19/11/2019 và ngày 28/11/2019.Các giá trị pH, hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS), sắt (Fe), mangan (Mn) trong nước thải đầu vào và nước thải đầu ra trên mô hình keo tụ - lắng theo thời gian lắng ngày 19/11/2019 được biểu diễn trên *Hình 3.11*.



Hình 3.11. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày nắng qua quá trình keo tụ - lắng với lưu lượng nước thải đưa về mô hình thay đổi

Tại các thời điểm mùa khô, không mưa cuối năm 2019, nước thải hầm lò +75 mỏ thanHà Lầm có pH thấp (3,95 ngày 19/11/2019 và 5,23 ngày 28/11/2019). Hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) nằm ở mức trung bình (256 và 210 mg/L). pH tại bồn trung hòa nước thải duy trì ở mức 7bằng điều chỉnh liều lượng CaO từ 20 đến 35 mg/L. Với hàm lượng PAC là 40 mg/L, sau quá trình keo tụ - lắng, TSS nước thải đầu vào từ 210 đến 256 mg/L giảm xuống còn ở mức 37-51 mg/L, sắt ở mức 2,1 -2,9 mg/L. Các giá trị này đảm bảo yêu cầu xả ra nguồn nước mặt theoQCVN 40:2011/BTNMT-B.

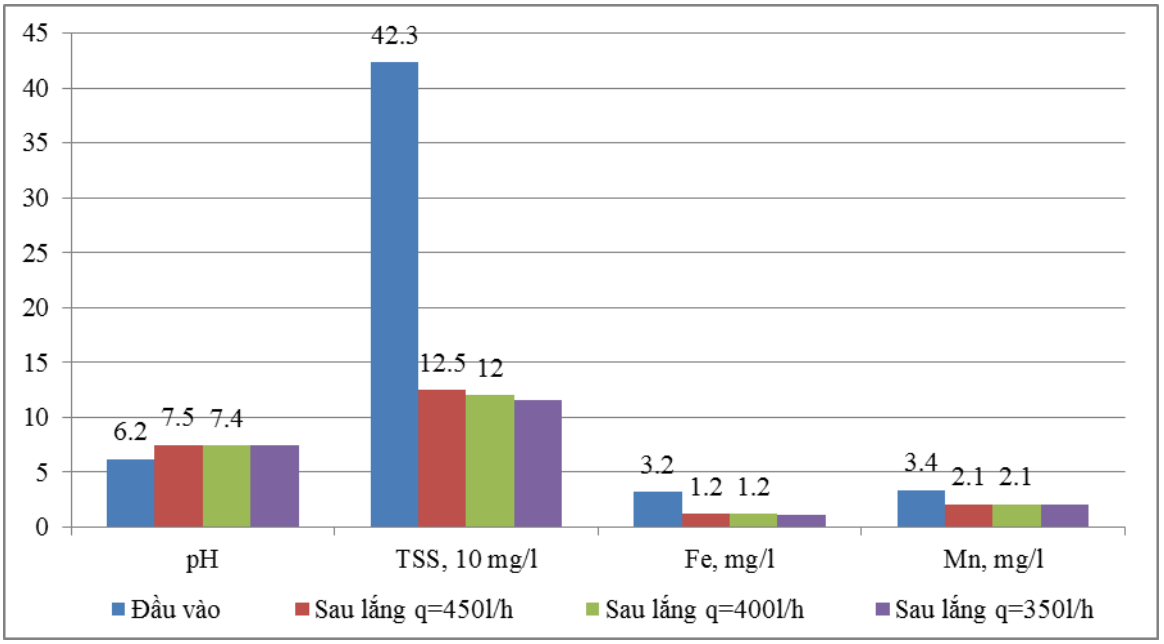
Thời gian lắng thay đổi từ 1,5 đến 2 hảnh hưởng không rõ rệt đến hiệu quả lắng các chất rắn lơ lửng.

Tuy nhiên đối với chỉ tiêu Mn, hiệu quả xử lý qua quá trình keo tụ - lắng thấp (Chỉ khoảng 25-30).Trong quá trình này, các yếu tố hỗ trợ cho oxy hóa mangan rất hạn chế nên chỉ một lượng nhỏ $Mn(OH)_2$ tạo thành được keo tụ và lắng cùng hydroxit sắt và các loại chất rắn lơ lửng khác. Hàm lượng Mn sau lắng hầu như không đổi với các thời gian lắng (tải trọng thủy lực) khác nhau và cao hơn giá trị cho phép xả ra nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-Btrên 4 lần.

b. Kết quả nghiên cứu trong những ngày có mưa

Các dãy thí nghiệm triển khai trong các ngày mùa mưa và có mưalà ngày 12/8/2019 và 13/9/2019, nhiệt độ môi trường không khí 27-30 ^{o}C.Lưu lượng nước thải bơm lên mô hình thay đổi. Độ pH của nước thải đầu vào dao động từ 5,5 đến 6,5 nên hàm lượng vôi cần thiết để ổn định pH nước thải ≥7 là 15-20 mg CaO/L.Hóa chất keo tụPAC liều lượng 30 mg/L.Thời điểm nghiên cứu vào các ngày có mưa là ngày 12/8/2019 và ngày 13/9/2019.Các giá trị pH, hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS), sắt (Fe), mangan (Mn) trong nước thải đầu vào và nước thải đầu ra trên mô hình Keo tụ - lắng theo thời gian lắng tại thời điểm nghiên cứu ngày 12/08/2019được biểu diễn trên *Hình 3.12*.

Trong các ngày mưa, nước thải hầm lò - 75m mỏ than Hà Lầm có pH cao (6,2 ngày 12/8/2019 và 5,6 ngày 13/9/2019). Hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) lớn (từ 423 đến 521 mg/L), chủ yếu do nước mưa cuốn trôi đất cát bề mặt vào mương tiêu thoát nước trong hầm. Với hàm lượng PAC là 30 mg/L, sau quá trình keo tụ - lắng, TSS nước thải đầu ra giảm xuống còn ở mức 125-135 mg/l, vượt quy định đối với nước thải xả ra nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-Blà 100 mg/L. sắt ở mức 1,1 -1,2 mg/L. Các giá trị này đảm bảo yêu cầu xả ra môi trường. Hàm lượng Mn còn lại trong nước thải sau xử lý bằng phương pháp keo tụ lắng là 1,4 đến 2,1 mg/L, vượt ngưỡng cho phép xả vào nguồn nước mặt loại B. Thời gian lắng thay đổi từ 1,5h đến 2h ảnh hưởng không rõ rệt đến hiệu quả lắng các chất rắn lơ lửng cũng như xử lý sắt và mangan.



Hình 3.12. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày mưa qua quá trình keo tụ - lắng với lưu lượng nước thải đưa về mô hình thay đổi

Kết quả nghiên cứu xử lý nước thải hầm +75m mỏ than Hà Lầm cho thấy, chất lượng nước thải đầu vào thay đổi rõ rệt giữa ngày mưa với ngày khô. Các biện pháp keo tụ - lắng đảm bảo cho nhiều chỉ tiêu trong nước thải sau xử lý đảm bảo các yêu cầu xả ra nguồn nước mặt loại B. Tuy nhiên chỉ tiêu hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) trong nước thải sau lắng lamen vẫn còn cao, về ngày mưa vượt mức cho phép đối với nước thải công nghiệp xả vào nguồn nước mặt loại B. Hiệu quả xử lý mangan bằng phương pháp keo tụ lắng nằm ở mức 25% đến 45%. Mangan chưa có điều kiện oxy hóa hết nên phần lớn tồn tại dưới dạng hòa tan, làm cho hàm lượng của nó trong nước thải đầu ra còn quá cao, gấp 1,5 đến 2 lần so với mức cho phép trong QCVN 40:2011/BTNMT.

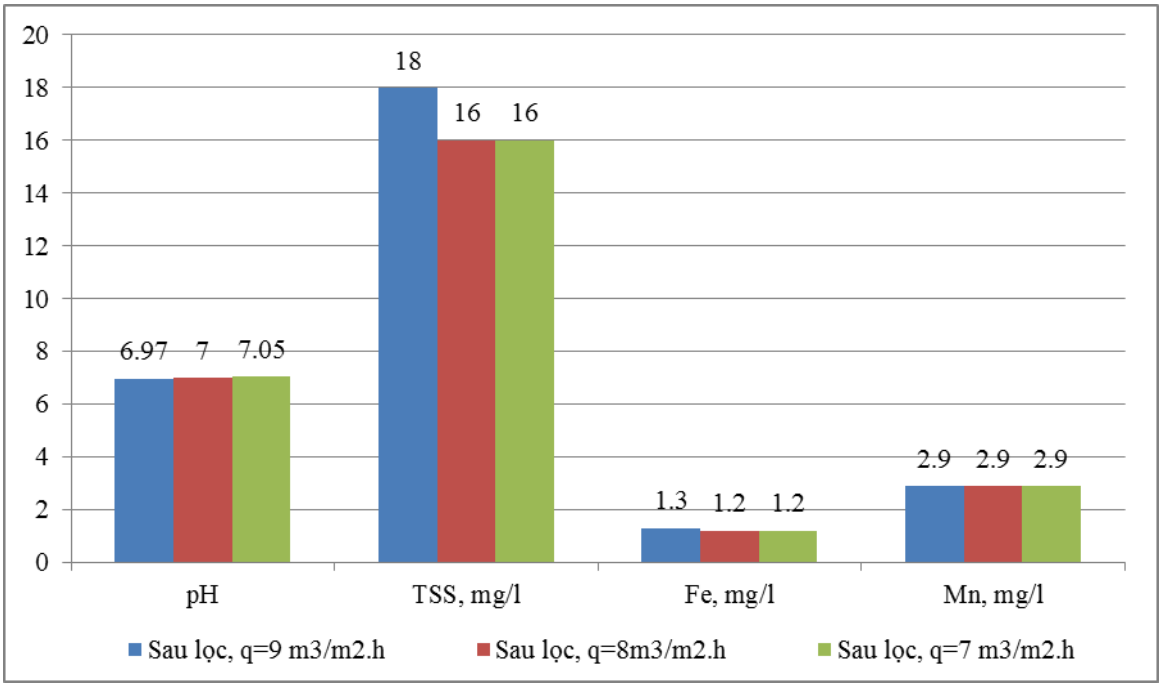
3.2.1.3. Kết quả nghiên cứu trên mô hình lọc và thảo luận

Nghiên cứu được tiến hành trên cột lọc với các trường hợp: Lọc cát không có các vật liệu xúc tác quá trình oxy hóa sắt và mangan, lọc cát với lớp vật liệu xúc tác phía trên như: vật liệu lọc mangan MF (cát phủMnO_2), vật liệu Aluwat và vật liệu lọc đa năng ODM-3F. Nước thải được bơm lên cột lọc với tải trọng thủy lực bề mặt (vận tốc lọc) thay đổi theo các cấp:9 $m^3/m^2/h$, 8 $m^3/m^2/h$ và 7 $m^3/m^2/h$.Tốc độ

lọcthay đổi bằng cách điều chỉnh lưu lượng bơm cũng như van xả nước lọc vào bồn chứa nước sau lọc.

a. Trường hợp lọc cát không có vật liệu xúc tác

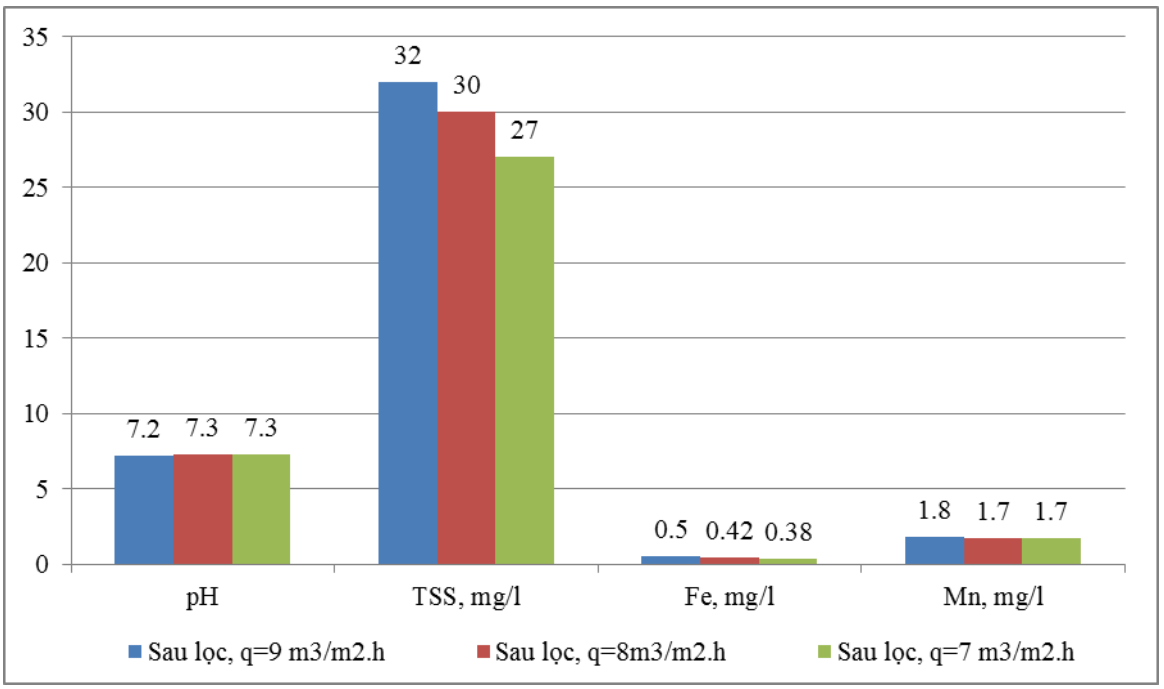
Nước thải sau khi khi keo tụ và lắng tập trung vào bồn chứa nước sau lắng để từ đấy bơm lên cột lọc cát DN350với chiều cao lớp cát thạch anh là 1,9 m. Thời điểm nghiên cứu vào các ngày không mưa là ngày 19/11/2019 và ngày 28/11/2019, các ngày mưa là ngày 24/8/2019 và 13/9/2019. Các kết quả phân tích các thông số chất lượng nước: pH, TSS, Fe và Mn của nước thải trước và sau lọc trong ngày khô (19/11/2019) và mưa (24/8/2019) được biểu diễn trên các *Hình 3.13.* và *Hình3.14.*



Hình 3.13 Giá trị pH, TSS, Sắt, Mangan của Mỏ Hà Lầm trong ngày nắng (19/8/2019) sau quá trình lọc với tốc độ lọc thay đổi

Nước tại bồn chứa nước sau lắng ngày 19/8/2019 (ngày không mưa) có pH =7,1, TSS = 49 mg/L, Fe=2,2 mg/L và Mn= 3,6 mg/L. Sau khi qua lọc cát với tốc độ lọc thay đổi từ 7 $m^3/m^2/h$ đến 9 $m^3/m^2/h$, pH không thay đổi, ổn định ở giá trị xấp xỉ 7. Hiệu quả xử lý nước theo các thông số TSS, Fe biểu diễn rõ rệt với giá trị TSS của nước sau lọc là 18 mg/L (tốc độ lọc 9 $m^3/m^2/h$), 16 mg/L (tốc độ lọc 7 $m^3/m^2/h$) và Fe của nước sau lọc là 1,2 đến 1,3 mg/L. Các giá trị này nằm trong giới hạn cho phép của nước thải xả vào nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-B. Tuy

nhiên hàm lượng Mn trong nước thải sau lọc còn rất cao, 2,9 mg/L, vượt quy định của QCVN 40:2011/BTNMT là 1,0 mg/L. Hiệu quả xử lý mangan bằng lọc cát bình thường thấp. Mn tồn tại dưới dạng hòa tan trong nước chưa có điều kiện oxy hóa để thủy phân tạo thành hydroxyt mangan kết tủa giữ lại trong lớp vật liệu lọc.



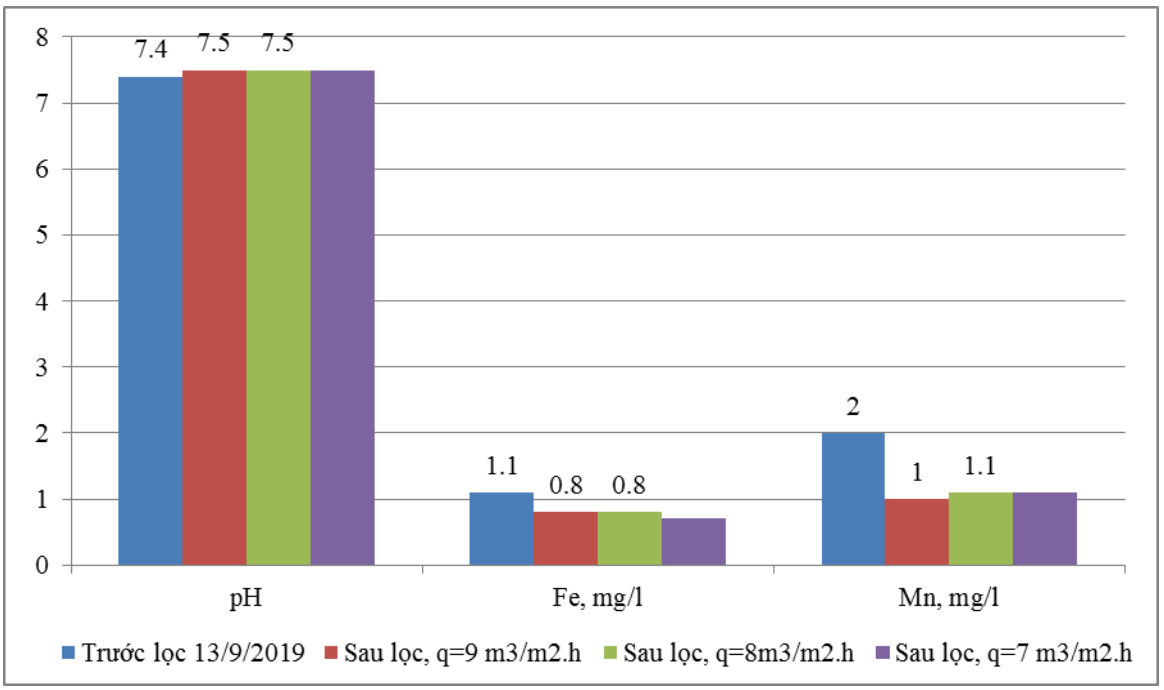
Hình 3.14.Giá trị các thông số pH, TSS, Fe trong nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày mưa (24/8/2019) sau quá trình lọc với tốc độ lọc thay đổi

Về ngày mưa, do giá trị TSS của nước thải sau lắng còn cao (125 mg/L) nên sau lọc cát giá trị này là 27-32 mg/L, tăng so với ngày khô, tuy nhiên vẫn thấp hơn rất nhiều so với ngưỡng cho phép xả vào nguồn nước mặt loại B (100 mg/L). Hàm lượng sắt sau quá trình lọc còn rất thấp (0,38 đến 0,5 mg/L). Tuy nhiên hàm lượng mangan cao, vượt ngưỡng quy định của QCVN 40:2011/BTNMT là 1,7 lần.

Như vậy, với việc tiếp tục xử lý bằng phương pháp lọc cát truyền thống, với nước thải HLMT có hàm lượng mangan cao thì chỉ tiêu này không đảm bảo yêu cầu xả ra môi trường bên ngoài theo quy định của QCVN 40:2011/BTNMT.

b. Trường hợp bổ sung vật liệu xúc tác cho quá trình lọc cát

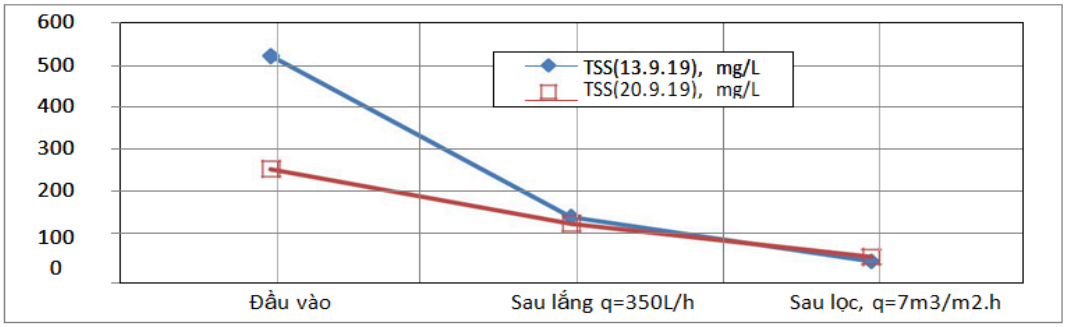
Trong trường hợp này lớp cát thạch anh trong cột lọc dày 0,8 m và lớp aluwat phía trên cát dày 0,4 m. Các kết quả nghiên cứu với nước thải sau lắng khi tốc độ lọc thay đổi từ 7 đến 9 $m^3/m^2/h$ vào ngày 13/9/2019 (ngày có mưa) được thể hiện trên *Hình 4.15*.



Hình 3.15. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm trong ngày mưa theo các chỉ tiêu pH, Fe và Mn qua quá trình lọc với lưu lượng nước thải đưa về cột lọc thay đổi trong trường hợp có xúc tác bằng hạt vật liệu Aluwat

Theo biểu đồ *Hình 3.15*, pH của nước sau lọc tăng lên đến giá trị 7,5 do aluwat là vật liệu kiềm tạo điều kiện ổn định pH. Hàm lượng Fe sau lọc khi tốc độ lọc thay đổi nằm ở mức 0,7-0,8 mg/L, đảm bảo yêu cầu xả ra môi trường bên ngoài theo QCVN 40:2011/BTNMT. Hàm lượng Mn vẫn cao nằm trên ngưỡng cho phép xả ra môi trường bên ngoài mặc dù giá trị đầu vào của thông số này không lớn (2 mg/L). Như vậy hiệu quả xúc tác để tăng cường oxy hóa mangan trong quá trình lọc của aluwat rất hạn chế. Các nghiên cứu về xử lý manggan trong nước ngầm bằng xúc tác aluwat cũng cho những nhận xét tương tự.

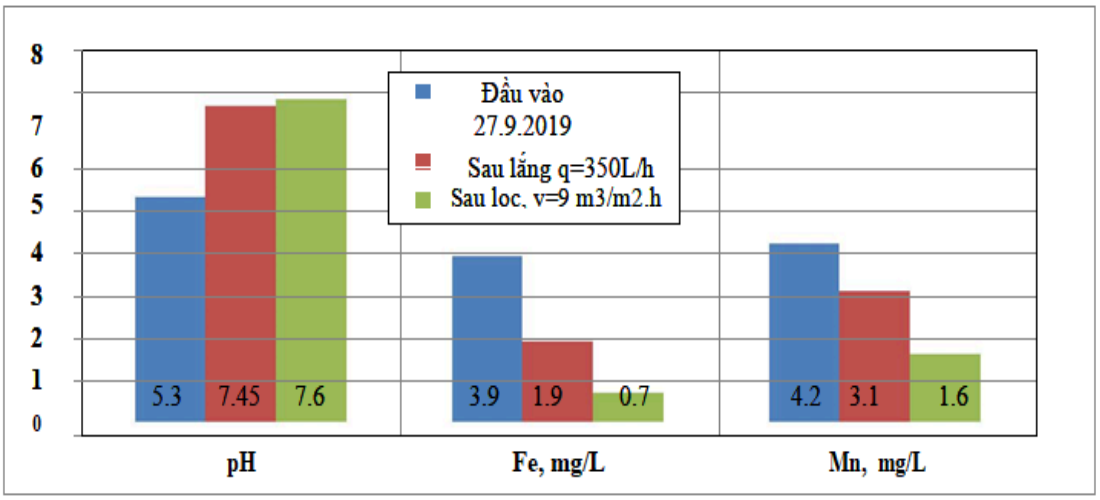
Hình 3.16 biểu diễn các quá trình thay đổi giá trị TSS qua quá trình lắng và lọccát có aluwat trong các ngày 13/9/2019 và 20/9/2019 (Những ngày có mưa). Các đường biểu diễn cho thấy quá trình làm trong nước theo TSS trong nước thải HLMT chủ yếu trong giai đoạn lắng. Hiệu quả xúc tác aluwat cho quá trình lọc cát để làm trong nước không rõ rệt.



Hình 3.16. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm theo TSS qua quá trình Keo tụ - lắng và lọc trong trường hợp có xúc tác bằng Aluwat

c. Trường hợp hỗ trợ quá trình lọc bằng vật liệu xúc tác ODM - 3F

Trong trường hợp này lớp cát thạch anh trong cột lọc dày 0,8 m và lớp vật liệu ODM-3F phía trên cát dày 0,5 m. Các kết quả nghiên cứu với nước thải sau lắng khi tốc độ lọc thay đổi từ 7 đến 9 $m^3/m^2/h$ vào ngày 27/9/2019 (ngày không mưa) được thể hiện trên *Hình 3.17*và *Hình 3.18*.

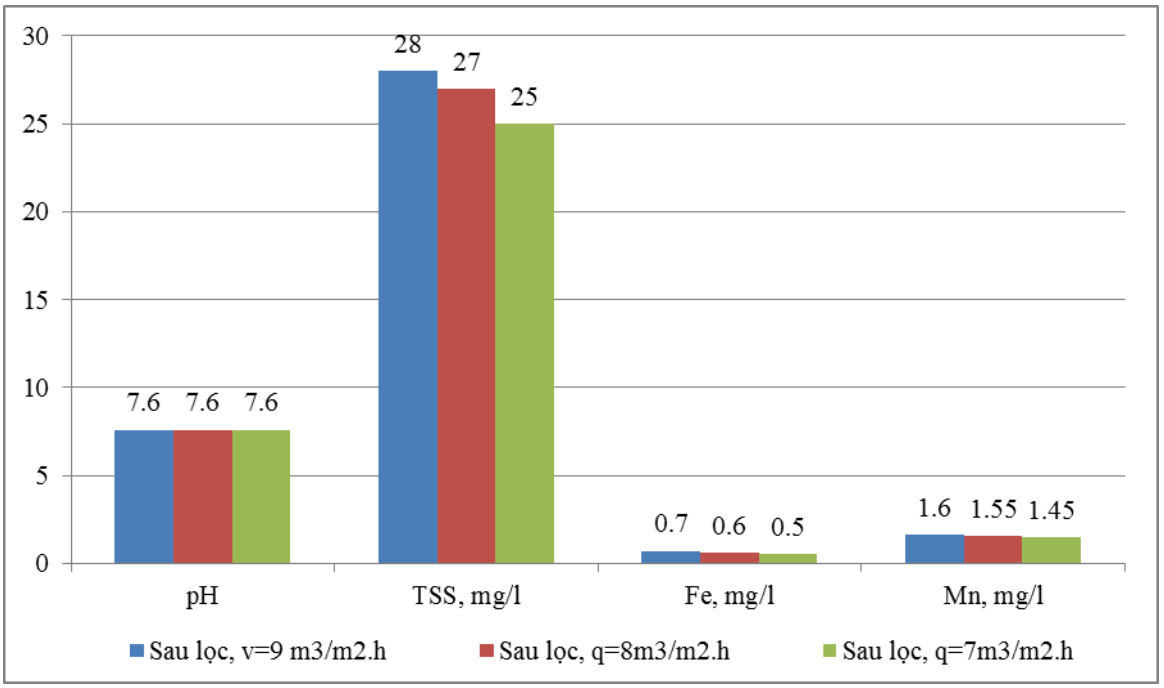


Hình 3.17. Hiệu quả xử lý nước thải theo các chỉ tiêu pH, Fe và Mn qua quá trình lọc trường hợp có xúc tác bằng vật liệu ODM-3F

Vật liệu ODM-3F có khả năng xúc tác trong quá trình khử sắt. Trong trường hợp này, khi hàm lượng sắt đầu vào cột lọc thấp (1,9 mg/L), hiệu quả khử sắt không cao. Nước thải sau quá trình lọc giảm xuống còn 0,7 mg/L. Tuy nhiên so với quá trình lọc cát không xúc tác hoặc xúc tác bằng aluwat (*Hình 3.15* và *Hình 3.16*) thì hàm lượng Fe sau các quá trình lọc cát có hỗ trợ xúc tác bằng ODM-3F thấp hơn

(nằm ởmức 0,7 mg/L khi tốc độ lọc là 9 $m^3/m^2/h$). Hiệu quả xử lý mangan bằng cát lọc kết hợp với ODM-3F không quá cao.

Hàm lượng mangan sau khi lọc còn cao hơn ngưỡng cho phép đối với nước thải xả vào nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-B.

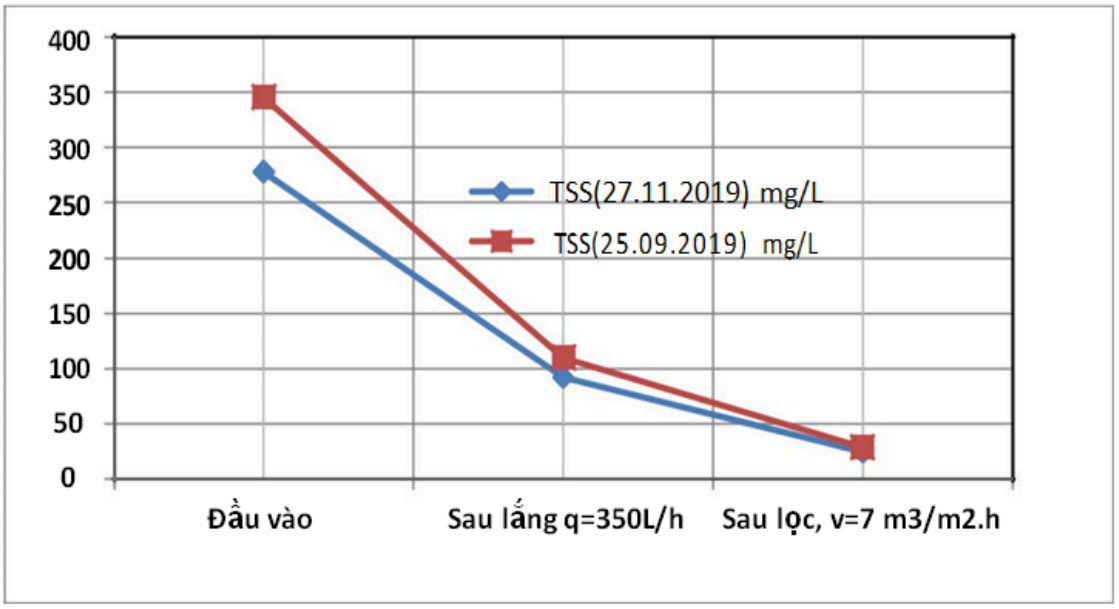


Hình 3.18. Hiệu quả XLNT theo TSS, Fe và Mn qua quá trình lọc khi thay đổi tốc độ lọc trường hợp xúc tác bằng ODM -3F

Các biểu đồ trên *Hình 3.18* cho thấy trong phạm vi tốc độ lọc thay đổi từ 7 đến 9 $m^3/m^2/h$ thì nồng độ các chất ô nhiễm trong nước thải đầu ra từ cột lọc gần như ổn định với TSS từ 25-28 mg/L, hàm lượng sắt từ 0,5 đến 0,7 mg/L và hàm lượng mangan từ 1,45 đến 1,6 mg/L.

Trong trường hợp này hàm lượng mangan trong nước thải đầu ra cũng không đảm bảo quy định của QCVN 40:2011/BTNMT để xả vào nguồn nước mặt loại B.

*Hình 3.19. B*iểu diễn sự thay đổi hàm lượng chất rắn lơ lửng TSS qua quá trìnhkeo tụ - lắng (thời gian lắng 2h) và lọc qua cột lọc cát có hỗ trợ xúc tác vật liệu ODM-2F với tốc độ lọc 7 $m^3/m^2/h$ trong các ngày 27/09/2019 (ngày nắng) và 25/10/2019 (ngày có mưa).



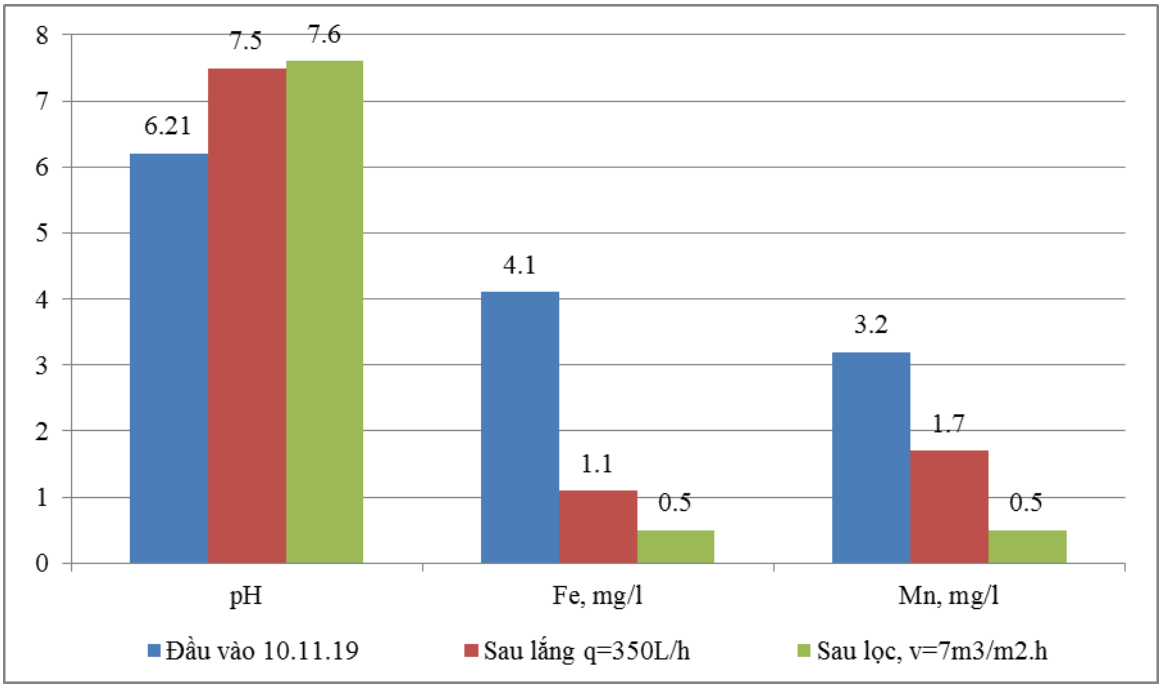
Hình 3.19. Hiệu quả xử lý nước thải hầm lò Hà Lầm theo TSS qua quá trình keo tụ - lắng và lọc trong trường hợp có xúc tác bằng ODM-3F trong các ngày nắng (27/11/2019) vàngày mưa (25/09/2019)

Kết quả thí nghiệm thể hiện trên biểu đồ này cho thấy với quá trình keo tụ - lắng - lọc như đã triển khai, nước thải sau xử lý có TSS nằm ở mức 20-30 mg/L. Nước tương đối trong, có thể sử dụng cho một số mục đích vệ sinh trong quá trình sản xuất, khai thác than.

d. Trường hợp lọc bằng cát đen, quặng Mangan (phủ MnO_2)

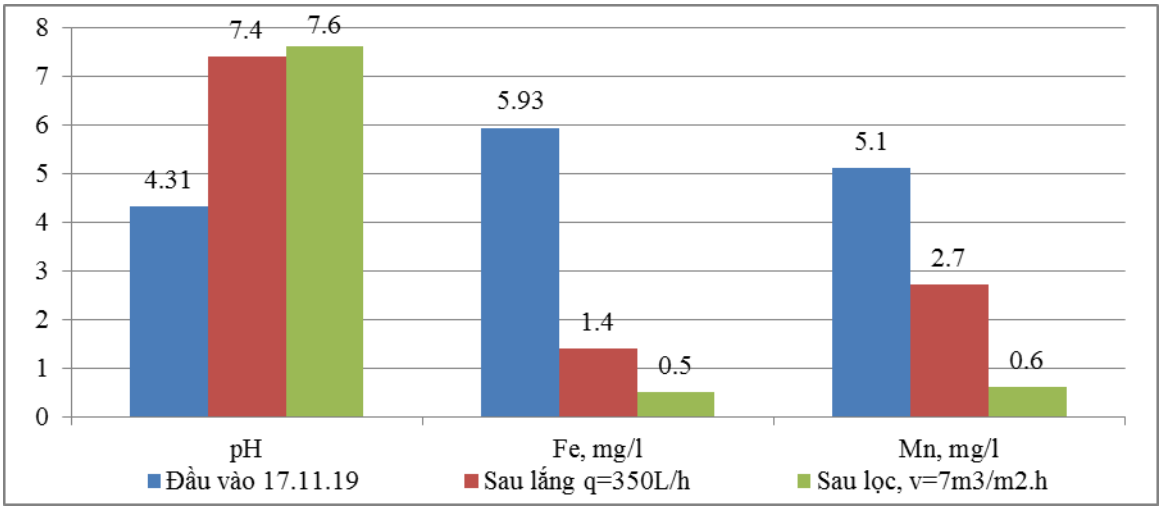
Trong trường hợp này sử dụng cột lọc 2 lớp vật liệu: lớp cát thạch anh dày 0,6 m phía dưới và lớp cát mangan (phủ MnO_2, thành phần 40%) phía trên dày 0,4m.

Tổng chiều dày 2 lớp cát lọc là 1,0m. Kết quả nghiên cứu, đánh giá hiệu quả xử lý sắt và mangan theo quá trình keo tụ - lắng - lọc với thời gian lắng 2h và tốc độ lọc 7 $m^3/m^2/h$ đối với nước thải hầm lò +75m mỏ than Hà Lầm trong các ngày mưa (10/11/2019) và ngày nắng (17/11/2019) được thể hiện trên các *Hình 3.20*và *Hình 3.21.*



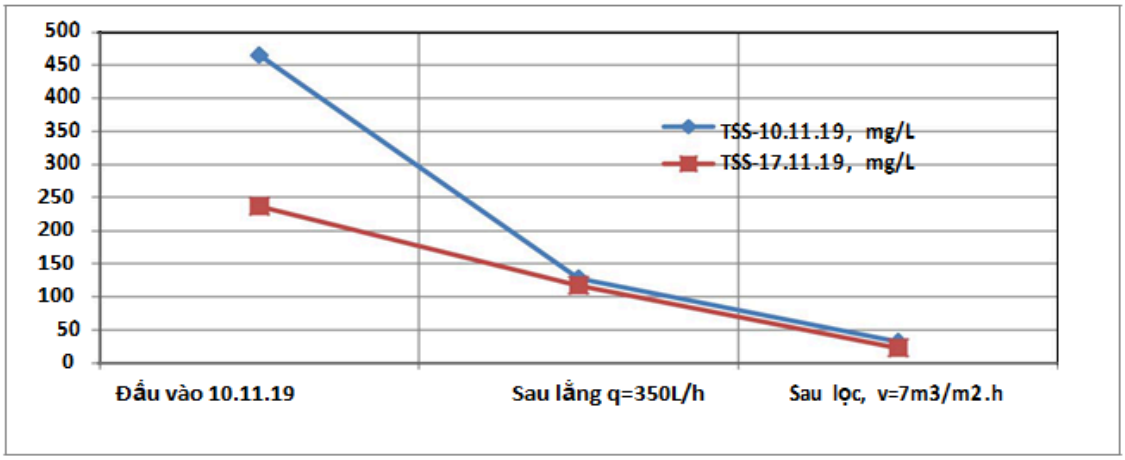
Hình 3.20. Hiệu quả xử lý Fe và Mn theo quá trình keo tụ lắng và lọc bằng cát phủ Đioxit mangan đối với nước HLMT ngày mưa(10/11/2019)

Khi nước thải lọc qua lớp cát mangan với thành phần MnO_2phủ bề mặt là 40%, các quá trình oxy hóa mangan được tăng cường.Mặt khác một phần sắt cũng được giữ lại trong quá trình này,…cũng có những nhận xét tương tự trongcác nghiên cứu của mình. Kết quả thí nghiệm thể hiện rõ trên biểu đồ *Hình 3.20*với hàm lượng sắt và hàm lượng mangan sau quá trình lọc đều gảm xuống còn lại 0,5 mg/L. Với nước thải đầu vào có hàm lượng sắt 4,1 mg/L, hàm lượng mangan là 3,2 mg/L, sau quá trình keo tụ - lắng lamen (thời gian lắng 2h) và lọc qua lớp cát mangan với vận tốc lọc $7m^3/m^2/h$,chất lượng nước thải với các chỉ tiêu pH, TSS, Fe và Mn đảm bảo yêu cầu xả ra môi trường bên ngoài.



Hình 3.21. Hiệu quả xử lý Fe và Mn theo quá trình keo tụ lắng và lọc bằng cát phủ Đioxit mangan đối với nước HLMT ngày nắng(17/11/2019)

Các kết quả thí nghiệm trong ngày nắng với nước thải đầu vào có pH thấp, hàm lượng Fe và Mn cao cũng cho thấy kết quả tương tự. Việc dùng cát phủ MnO_2 để lọc nước, hỗ trợ cho quá trình xử lý sắt và mangan theo quá trình công nghệ triển khai trên mô hình hiện trường đảm bảo cho nước thải đầu ra xả vào nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT.



Hình 3.22. Hiệu quả xử lýnước thải hầm lò Hà Lầm theo TSS qua quá trình keo tụ - lắng và lọc bằng cát mangan trong các ngày mưa (10/11/2019) và ngày nắng (17/11/2019)

Nước thải sau quá trình keo tụ - lắng và lọc luôn có hàm lượng TSS thấp, đảm bảo các yêu cầu dập bụi hoặc vệ sinh công nghiệp trong quá trình khai thác, sản xuất than.

3.2.2. Đánh giá hiệu quả xử lý nước thải hầm lò -75m mỏ than Hà Lầm theo các quá trình xử lý (keo tụ, lắng, lọc) trên mô hình hiện trường

Giá trị trung bình các thông số pH, TSS, Fe và Mn trong nước thải đầu vào và nước thải đầu ra qua các quá trình xử lý: hệ thống XLNT công ty Than Hà Lầm và mô hình keo tụ - lắng - lọc với vật liệu lọc khác nhau khi lưu lượng nước thải vào mô hình là 35L/h và tốc độ lọc 7 m^3/m^2.h được thể hiện trong*Bảng 3.7.*

Bảng 3.7. Chất lượng nước thải hầm lò-75m mỏ than Hà Lầm sau quá trình xử lý tại trạm XLNT mỏ than Hà Lầm và sau mô hình XLNT hiện trường (thí nghiệm nghiên cứu) với các quá trình lọc khác nhau

Thông số	Nước thải		Nước thảiđầuramôhình trong các trường hợp				Giá trị QCVN áp dụng		
	Đầu vào	Sautrạm XLNT	A	B	C	D	1	2	3
pH	4,1	7,3	7,1	7,5	7,6	7,6	6-8,5	6 - 9	5,5 - 9
Fe, mg/L	5,93	0,54	1,2	0,7	0,5	0,5	0,3	1	5
Mn, mg/L	5,5	1,05	1,5	1,1	1,45	0,6	0,1	0,5	1
TSS, mg/L	237	25	29	27	25	20	5	50	100

(NCS nghiên cứu)

Ghi chú: *A- Lọc cát thuần túy; B- Lọc cát có Aluwat; C- Lọc cát có ODM-3F; D- Lọc cát mangan; 1- QCVN 01-1:2018/BYT- Quy chuẩn quốc gia về chất lượng nước sinh hoạt; 2- QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp cột A; 3- QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp cột B.*

Các số liệu thu thập và phân tích được tại hiện trường (nước thải sau trạm XLNT Công ty Than Hà Lầm và nước thải sau các quá trình thử nghiệm trên mô hình keo tụ - lắng - lọc) cho thấy, giá trị trung bình các chỉ tiêu pH, TSS và Fe trong tất cả các trường hợp đều đảm bảo yêu cầu xả ra nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-B. Riêng đối với chỉ tiêu Mn, chỉ có trường hợp xử lý theo sơ đồ

keo tụ - lắng - lọc bằng cát mangan trên mô hình nghiên cứu hiện trường đảm bảo xả ra nguồn nước mặt loại A.

Như vậy với quá trình keo tụ - lắng lamen - lọc mangan theo các thông số vận hành:liều lượng hóa chất cho quá trình keo tụ CaO từ 20 đến 35 mg/L và PAC là 40 mg/L (ngày không mưa) CaO từ 15 đến 20 mg CaO/L và PAC là 30 mg/L (ngày có mưa); thời gian lắng 1,5 đến 2,0 h và tốc độ lọc 7-9 $m^3/m^2/h$, nước thải HLMT Hà Lầmđảm bảo yêu cầu xả ra nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-A- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.

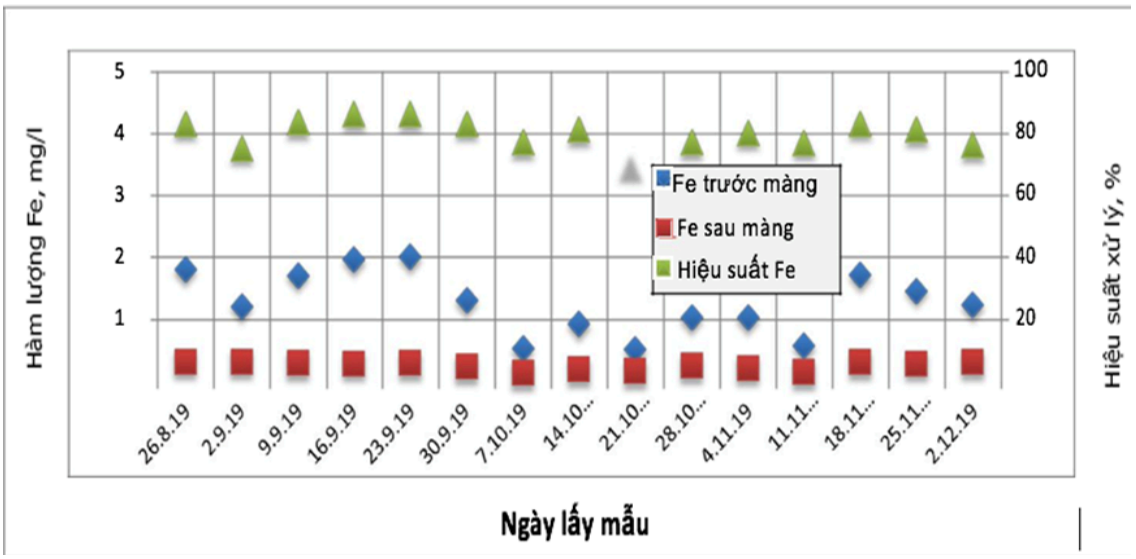
Sau quá trình xử lý này, nước thải có hàm lượng chất rắn lơ lửng thấp dưới 20 mg/L. Loại nước này có thể sử dụng để làm vệ sinh, dập bụi khu vực sản xuất hoặc xử lý tiếp tục bằng các biện pháp nâng cao cho các mục đích cấp nước sinh hoạt hoặc các mục đích khác trong quá trình sản xuất.

3.3.Nghiên cứu xử lý tiếp tục nước thải HLMT bằng công nghệ lọc màng để cấp nước cho sinh hoạt

3.3.1. Kết quả nghiên cứu XLNTHLMT bằng màng MF/UF trên mô hình PTN

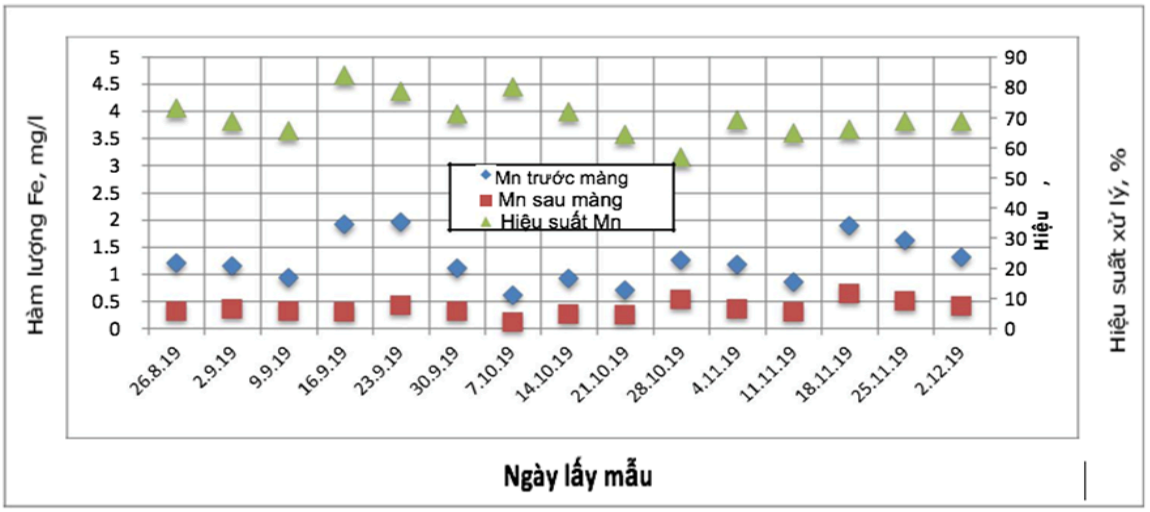
3.3.1.1. Nghiên cứu xử lý triệt để nước thải HLMT -75m Công ty than Hà Lầm bằng màng lọc MF trên mô hình PTN

Kết quả phân tích chất lượng nước trước và sau màng lọc MF mô hình PTN tại trạm XLNT hầm lò -75m Công ty Than Hà Lầm được thể hiện trên các *Hình 3.23* và *Hình 3.24.*



Hình 3.23. Hiệu suấtxử lý (%) và hàm lượng sắt (mg/l) sau màng lọc MF trên mô hình thí nghiệmđối với nước thải hầm lò -75m Công ty Than Hà Lầm

Sau xử lý theo quá trình keo tụ - lắng - lọc trên mô hình hiện trường trình bàyở mục 3.2, hàm lượng sắt trong nước thải đầu vào modul màng dao động trong khoảng từ 0,3 đến 2 mg/L. Sau lọc màng MF hàm lượng sắt luôn nhỏ hơn 0,3 mg/L (trung bình là 0,25 mg/L), đáp ứng yêu cầu sử dụng cho mục đích cấp nước sinh hoạt là 0,3 mg/L theo QCVN 01-1:2018/BYT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước sinh hoạt. Do hầu hết sắt trong nước thải HLMT được oxy hóa và tạo thành sắt III dạng không hòa tan nên các quá trình lắng - lọc cát - lọc màng giữ lại tương đốicác phần tử này. Hiệu suất xử lý Fe của màng vi lọc MF tương đối cao, từ 70% đến 88%, phụ thuộc vào nồng độ và trạng thái sắt trong nước thải trước màng lọc.



Hình 3.24. Hiệu suất (%) xử lý mangan (mg/l) của màng lọc MF mô hình PTN đối với nước thải hầm lò -75m Công ty Than Hà Lầm

Hàm lượng Mn trong nước thải đầu vào modul màng MF dao động từ 0,6 đến 2,2 mg/L. Sau khi qua màng, hàm lượng Mn trong nước giảm còn lại từ 0,1 mg/L đến 0,64 mg/L và trung bình là 0,37 mg/L. Mn được oxy hóa và các phần tử không hòa tan được giữ lại hầu hết trên màng lọc. Hiệu quả tách mangan của màng lọc MF trong trường hợp này tương đối cao, từ 55% đến 85%. Nnước sau màng MF có thể sử dụng cho mục đích tắm rửa cũng như các sinh hoạt khác của công nhân.

Mẫu nước cũng được lấy để đánh giá khả năng giữ lại chất rắn lơ lửng, muối canxi, kim loại nặng và coliform của màng vi lọc MF. Kết quả phân tích mẫu nước lấy ngày 4/11/2019 được nêu trong*Bảng 3.8.*

Bảng 3.8. Hiệu quả tách các chất ô nhiễm trong nước thải HLMT Hà Lầm sau xử lý keo tụ - lắng - lọc bằng màng MF trên mô hình PTN

Thứ tự	Thông số	Trước màng	Sau màng	QCVN 01-1:2018/BYT
1	TSS, mg/L	25	2	2 NTU
2	Fe, mg/L	1,02	0,2	0,3
3	Mn, mg/L	1,17	0,1	0,1
4	Độ cứng, mg $CaCO_3$/L	580	510	300
5	Chì (Pb), mg/L	0,0273	0,01	0,01
6	Cadmi (Cd), mg/L	0,0043	0,0042	0,003
7	COD ($K_2Cr_2O_7$), mg/L	35	7,5	-
8	Hàm lượng Clorua tính theo NaCL	600	300	300
9	Coliform, CFU/100mL	150	25	3

*Ghi chú:*Các mẫu nước được lấy vào ngày 4/11/2019.

Kết quả phân tích trong *Bảng 3.8* cho thấy giá trị các chỉ tiêu này đều nằm trong ngưỡng cho phép đối với nước sinh hoạt theo QCVN 01-1:2018/BYT.

Như vậy, kết quả nghiên cứu trên mô hình phòng thí nghiệm với loại màng MF sợi rỗng cho thấy màng lọc MF có thể loại bỏ được sắt, mangan, một số kim loại nặng và vi khuẩn trong nước thải HLMT sau khi xử lý đạt mức A của QCVN 40:2011/BTNMMT để đạt được nước đầu ra đủ tiêu chuẩn một số chỉ tiêu chính cho mục đích cấp nước sinh hoạt cho công nhân mỏ.

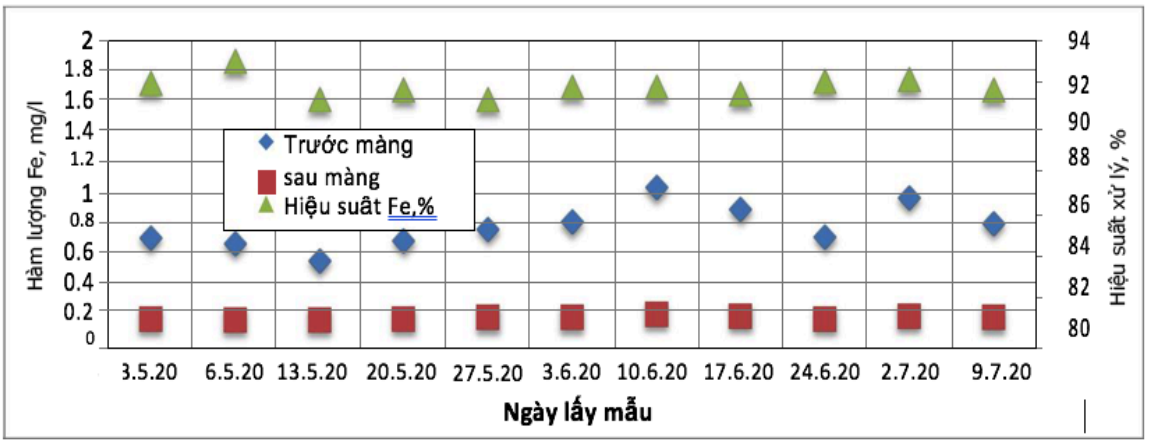
Nhưng chỉ tiêu độ cứng của nước $CaCO_3$và hàm lượng Clo dư thì màng MF không giải quyết được triệt để. Do vậy ta cần nghiên cứu áp dụng màng lọc có công nghệ cao hơn để thí nghiệm tại hiện trường và đưa ra đánh giá.

3.3.1.2. Nghiên cứu xử lý triệt để nước thải HLMT Công ty 790 bằng màng lọc UFtrên mô hình phòng thí nghiệm tại hiện trường

Mục đích nghiên cứu trên mô hình PTN tại hiện trường đối với nước nước thải HLMT Công ty 790 là đánh giá khả năng xử lý (tách) Fe và Mn bằng màng UF sợi rỗng với đặc tính kỹ thuật nêu trong Bảng 3.9

Mô hình màng lọc UFđược vận hành từ tháng 5 năm 2020 đến tháng 7 năm 2020. Nước thải thí nghiệm là nước thải đầu ra của trạm XLNT công ty 790 sau khi được xử lý tiếp tục bằng hệ thống đĩa lọc Arkal tại bồn chứa 1, Bơm hút nước qua màng có lưu lượng 1,05L/h để đạt thông lượng qua màng là15L/m^2.h. Mỗi ngày hoạt động một mẻ với thời gian mỗi mẻ là 5 h. Lượng nước sử dụng cho một mẻ là 5,2L.

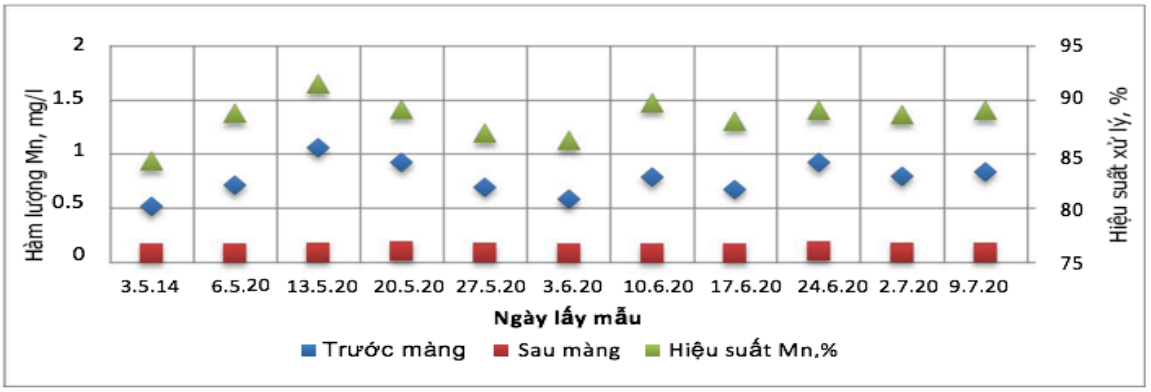
Như vậy, với thời gian vận hành mô hình từ ngày 3/5/2020 đến 9/7/2020 (10 tuần) là 250 h, tổng lượng nước bơm qua màng là 260 L. Mỗi tuần lấy mẫu phân tích các chỉ tiêu: hàm lượng Fe, Mn,…trước và sau modul màng một lần. Kết quả phân tích chất lượng nước trước và sau màng lọc UF mô hình PTN tại trạm XLNT hầm lò mỏ than 790 tại phường Mông Dương cẩm phả thuộc Công ty 790 được thể hiện trên các *Hình 3.25* và *Hình 3.26*.



Hình 3.25. Hiệu suấtxử lý (%) và hàm lượng sắt (mg/l)saumàng lọc UF mô hình phòng thí nghiệm đối với nước thải HLMTCông ty 790

Nước thải sau xử lý tại trạm XLNT công ty 790 và xử lý tiếp tục trên hệ thống đĩa Arkan, hàm lượng sắt trong nước thải đầu vào modul màng dao động trong khoảng từ 0,45 đến 0,96 mg/L. Sau lọc màng UF hàm lượng sắt luôn ở mức 0,06 mg/L, đáp ứng yêu cầu sử dụng cho mục đích cấp nước ăn uống là 0,3 mg/L theo QCVN 01:2018/BYT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước ăn uống. Do hầu hết

sắt trong nước thải HLMT được oxy hóa và tạo thành sắt (III) dạng không hòa tan nên các quá trình lắng- lọc đĩa Arkan - lọc màng UF giữ lại hầu hết các phần tử này. Hiệu suất xử lý Fe của màng UF tương đối cao, từ 90% đến 92%.



Hình 3.26. Hiệu suấtxử lý (%) và hàm lượng mangan (mg/l) sau màng lọc UF mô hình phòng thí nghiệm đối với nước thải HLMTCông ty 790

Hàm lượng Mn trong nước thải đầu vào modul màng UF dao động từ 0,51 đến1,05 mg/L. Sau khi qua màng, hàm lượng Mn trong nước giảm còn lại 0,08 mg/L.

Do nước thải qua quá trình lọc đĩa Arkan như đã nêu nên các phần tử Mn không hòa tan được giữ lại hầu hết ở đây. Hiệu quả tách mangan của màng lọc UF trongtrường hợp này tương đối cao, từ 84% đến 91%. Theo QCVN 01-1:2018/BYThàm lượng mangan trong nước ăn uống không được vượt quá 0,3 mg/L.

Như vậy màng UF tách được Mn để đảm bảo nồng độ của nó đảm bảo quy định đối với nước ăn uống và sinh hoạt.

Mẫu nước cũng được lấy để đánh giá khả năng giữ lại chất rắn lơ lửng, muối canxi, kim loại nặng và coliform của màng siêu lọc UF. Kết quả phân tích mẫu nước lấy ngày 01/6/2020 được nêu trong *Bảng 3.9.*

Bảng 3.9. Hiệu quả tách các chất ô nhiễm trong nước thải HLMT sau khi xử lý tại trạm XLNT Công ty 790 và bằng màng UF trên mô hình tại hiện trường

Thứ tự	Thông số	Nước thải		QCVN 01-1:2018/BYT Chất lượng nước sạch sinh hoạt
		Trước màng	Sau màng	
1	Độ đục, mg/L	9	1,8	2
2	Fe, mg/L	0,72	0,06	0,3
3	Mn, mg/L	0,58	0,08	0,1

4	Độ cứng, mg $CaCO_3$/L	360	250	300
5	Thủy ngân (Hg), mg/L	0,0002	0,0001	0,001
6	COD(theo $K_2Cr_2O_7$),	24,9	1,9	-
7	Hàm lượng Clorua tính theo NaCL	135	130	300
8	Coliform, CFU/100mL	200	15	<3

*(Ghi chú:*Các mẫu nước được lấy vào ngày 01/6/2020)

Kết quả phân tích trong *Bảng 3.9* cho thấy giá trị các chỉ tiêu chính này đều nằm trong ngưỡng cho phép đối với nước sinh hoạt theo QCVN 01:2018/BYT. Tuy nhiên để làm nước ăn uống trực tiếp, các vi khuẩn coliform vẫn còn xuất hiện trong một số mẫu nước sau lọc UF. Quá trình lấy và lưu giữ mẫu cũng có thể ảnh hưởng đến kết quả phân tích.

Do nước thải của mỏ 790 không bị nhiễm mặn do địa hình khai thác chưa xuống sâu cho nên không ảnh hưởng đến chất lượng nước sau xử lý qua màng. Tuy nhiên màng UF vẫn không phải là giải pháp kỹ thuật cho xử lý độ mặn hàm lượng Clorua trong nước. Và xử lý độ cứng của nước thải khi hàm lượng quá cao để đủ cấp cho sinh hoạt, ăn uống. Do vậy để an toàn, cần tính toán áp dụng một loại màng vừa có khả năng loại bỏ độ cứng của nước và làm giảm độ mặn của nước thải HLMT do khai thác sâu để xửlý tái sử dụng cấp cho sinh hoạt, nhưng lại không bị cản quá lớp bởi sự cản của cặn bám trên màng lọc.

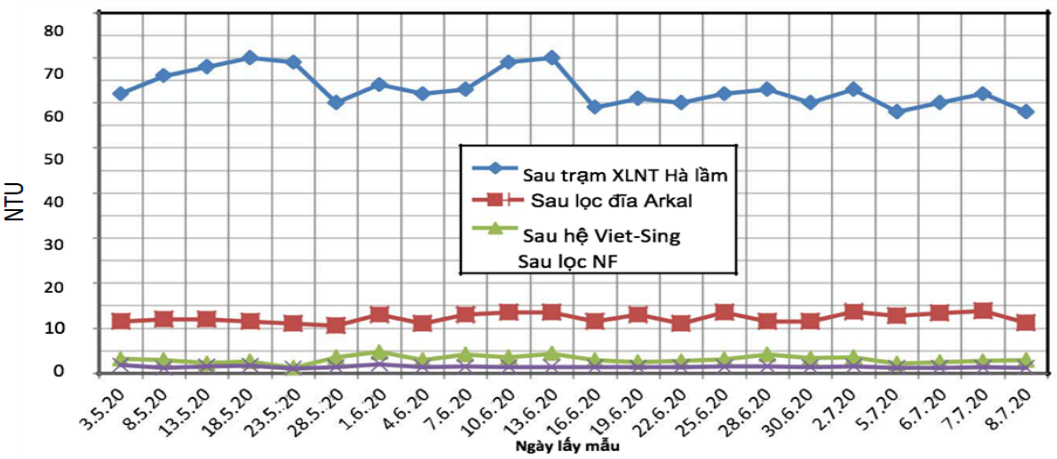
3.4. Nghiên cứu XLNT HLMT bị nhiễm mặn bằng màng lọc Nano (NF)trên mô hình thí nghiệm tại hiện trường

a. Nghiên cứu xử lý triệt để nước thải HLMT công ty Than Hà Lầm bằng phương pháp lọc màng để tái sử dụng cho mục đích cấp nước sinh hoạt và sản xuất

Với các công trình chủ yếu là trung hòa, keo tụ và lắng như sơ đồ công nghệ đã nêu trên và kết quả xử lýtrên mô hình thực nghiệm qua màng lọc MF ở phần trên, nước thải sau xử lý có pH từ 7 đến 7,5. Hiệu quả khử sắt, mangan tương đối tốt, hàm lượng Fesau quá trình xử lý phần lớn có giá trị dưới 1,5 mg/L. Do quá trình oxy hóa triệt để và lượng vôi đưa vào đủ lớn đã tạo kết tủa và quá trình lọc bằng cát lọc tiếp theo nên hàm lượng Mn trong nước đầu ra nằm ở khoảng giá trị từ 0,5 đến 1,5 mg/L, trung bình là 1 mg/L, trong giới hạn cho phép của nước thải xả ra nguồn nước mặt theo QCVN 40:2011/BTNMT-A.

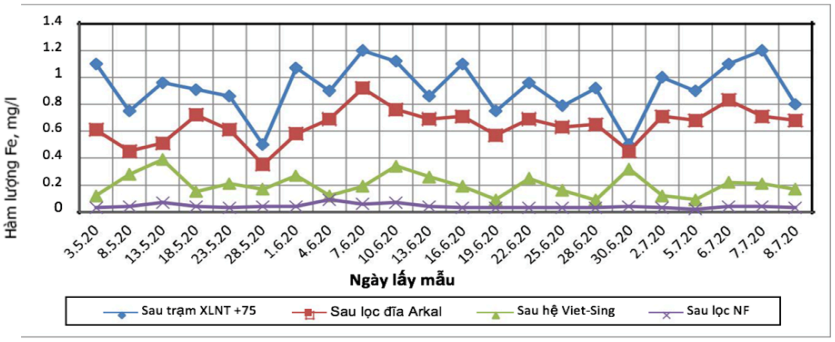
Tuy nhiên để triệt tiêu được sắt và Mangan cũng như giảm lượng Sunphat SO4 trong nước thải, với lượng vôi đủ lớn để đẩy pH lên trên 7,5 như vậy sẽ vô tình tạo ra một lượng gốc $CaCO_3$ tự do trong nước thải sau xử lý gây ra độ cứng cao cho quá trình thực hiện tái sử dụng nước thải cấp cho sản xuất và sinh hoạt ăn uống.

Hiệu quả loại bỏ các phần tử ô nhiễm trong nước thải qua các khâu xử lý tiếp tục được thể hiện trên các biểu đồ *Hình 3.27, Hình 3.28,Hình 3.29* và *Hình 3.30*.



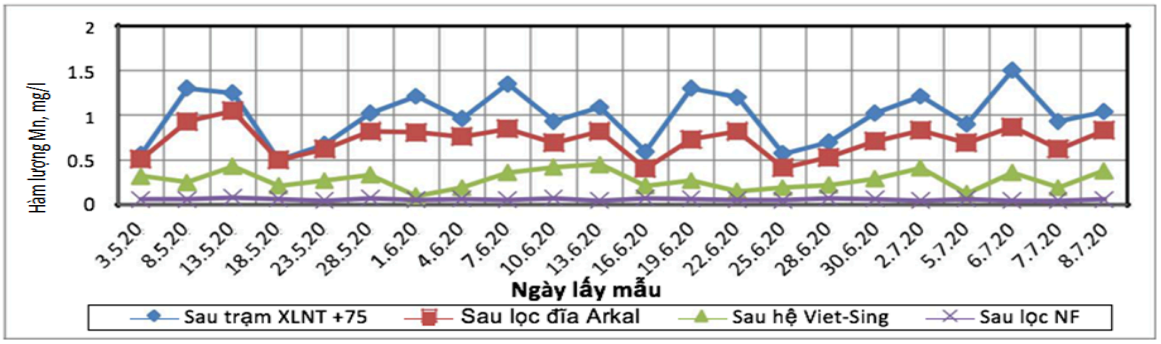
Hình 3.27. Diễn biến độ đục (NTU) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp tục nước thải hầm lò mỏ than Công ty Than Hà Lầm

Theo hình 3.27 sau khi xử lý qua bộ lọc đĩa Arkal để tách các chất rắn không hòa tan phân tán thô còn lại. Độ đục nước thải sau quá trình này giảm rõ rệt, từ 58 -70 NTU trước đĩa giảm xuống còn 10-14 NTU sau đĩa. Độ đục sau khi xử lý trong hệ thống thiết bị công ty đã đầu tư thêm (gồm lọc cát và lọc sợi), giảm xuống còn từ 1,2 đến 4,2 NTU, nằm trong phạm vi cho phép đối với nước cấp cho sinh hoạt (Độ đục: 2 NTU), theo QCVN 01-1:2018/BYT. Sau quá trình NF, độ đục trong nước đầu ra giảm xuống còn từ 1,1 đến 1,8 NTU, đáp ứng quy định đối với nước ăn uống (độ đục: 2 NTU) theo QCVN 01:2009/BYT.



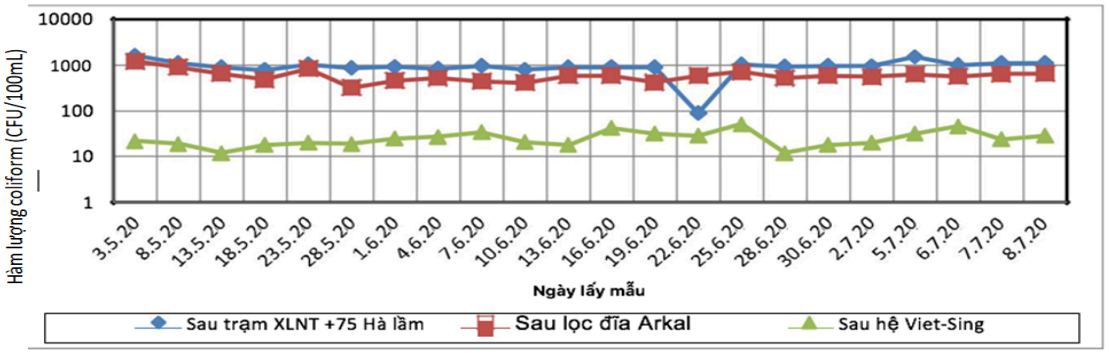
Hình 3.28. Diễn biến hàm lượng sắt (mg/l) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp theo nước thải hầm lò mỏ than Công ty Than Hà Lầm

Hàm lượng Fe qua đĩa lọc Arkan giảm không đáng kể. Sau quá trình lọc cát và lọc sợi, hàm lượng Fe còn lại trong nướ0063 đảm bảo quy định đối với nước sinh hoạt (nhỏ hơn 0,3 mg/L) theo QCVN 01-1:2018/BYT. Các số liệu phân tích cũng cho thấy hiệu quả xử lý sắt của hệ thống đĩa Arkan, hệ thống lọc nâng cao của công ty than Hà Lầm do công ty Môi trường Việt-Sing thi công phụ thuộc rõ rệt vàochất lượng, tải lượng các chất của nước thải đầu vào (Nước thải sau trạm XLNT HLMT tập trung mặt bằng +75 Công ty Than Hà Lầm). Trong khi đó, hàm lượng sắt còn lại trong nước sau khi qua lọc màng NF nằm ở mức ổn định từ 0,03 đến 0,05 mg/L.



Hình 3.29.Diễn biến hàm lượng mangan (mg/l) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp tục nước thải hầm lò mỏ than75 Công ty Than Hà Lầm

Cũng như sắt, hàm lượng Mn qua đĩa lọc Arkan giảm không đáng kể. Sau quá trình lọc cát và lọc sợi, hàm lượng Mn còn lại trong nước ở khoảng giá trị từ 0,05đến 0,45mg/L. Khi qua lọc màng NF thì hàm lượng mangan còn lại ở mức 0,045 đến 0,01 mg/L, hoàn toàn đáp ứng yêu cầu đối với nước ăn uống của chỉ tiêu này theo QCVN 01-1:2018/BYT (nhỏ hơn 0,1 mg/L). Các số liệu phân tích cũng cho thấy hiệu quả xử lý sắt của hệ thống đĩa Arkan, hệ thống lọc sợi và lọc cát của công ty Than Hà lầm đầu tư thêm do Công ty Môi Trường Việt- Sing thi công phụ thuộc rõ rệt vào chất lượng nước thải đầu vào (Nước thải sau trạm XLNT +75 Công ty Than Hà Lầm). Trong khi đó, hàm lượng mangan còn lại trong nước sau khi qua lọc màng NF luôn ở mức ổn định và rất thấp.



Hình 3.30. Diễn biến số lượng coliform (CFU/100mL) trong nước thải qua các quá trình xử lý tiếp tục nước thải hầm lò mỏ than Công ty Than Hà lầm

Số lượng coliform sau quá trình lọc đĩa Arkan giảm không đáng kể, vẫn còn ở mức hàng trăm đến hàng nghìn CFU/100 mL. Sau khi qua các bồn lọc cát và lọc sợi thôcủa hệ thống xử lý công ty Môi trường Việt-Sing thi công, số lượng coliform giảm xuống còn hàng chục (từ 10 đến 50 CFU/100mL).Tuy phần lớn có số lượng coliform còn lại nhỏ hơn 50 CFU/100 mL, nhưng vẫn còn một số mẫu nước sau hệ thống xử lý của Công ty Môi Trường Việt-Sing thi công vẫn vượt quy định cho phép theo QCVN 01-1:2018/BYT.

Nước đầu ra tiếp tục cần thiết phải khử trùng tiếp tục để đảm bảo an toàn cho công nhân khi tắm rửa, ăn uống.

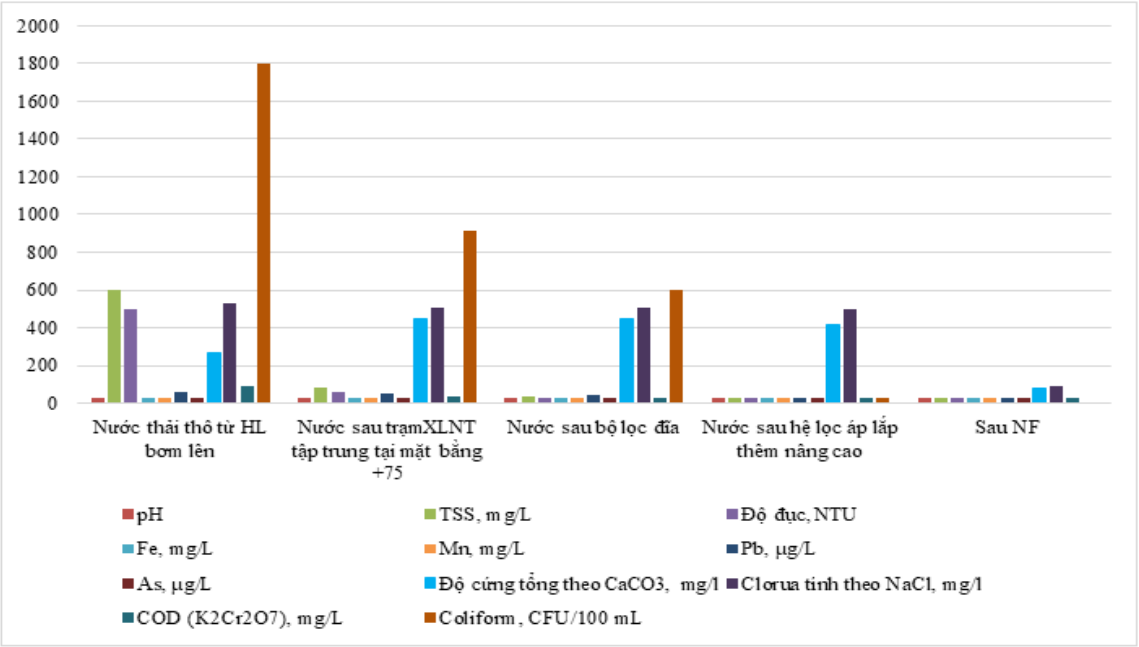
Đối với màng NF, về nguyên tắc quá trình siêu lọc đã giữ lại hầu hết các loại vi khuẩn. Tuy nhiên trong nước sau lọc số coliform còn lại từ 1 đến 20 CFU/100 mL. Việc lấy và bảo quản mẫu không hoàn toàn theo đúng quy trình hoặc sự nhiễm khuẩn trong nước sau lọc là những yếu tố có thể làm xuất hiện coliform trong nước.

Ngoài các chỉ tiêu đã nêu, các mẫu nước theo quá trình xử lý cũng được lấy để phân tích một số chỉ tiêu kim loại nặng và đặc biệt là chỉ tiêu Cloruatính theo NaCl và độ cứng của nước sau qua lọc màng để so sánh với QC nước ăn uống của BYT, trong đó sẽ tổng hợp số liệu phân tích và so sánh với các quy chuẩn QCVN 40:2011/BTNMT và QCVN 01-1:2018/BYT được nêu trong bảng *Bảng 3.10* sau đây.

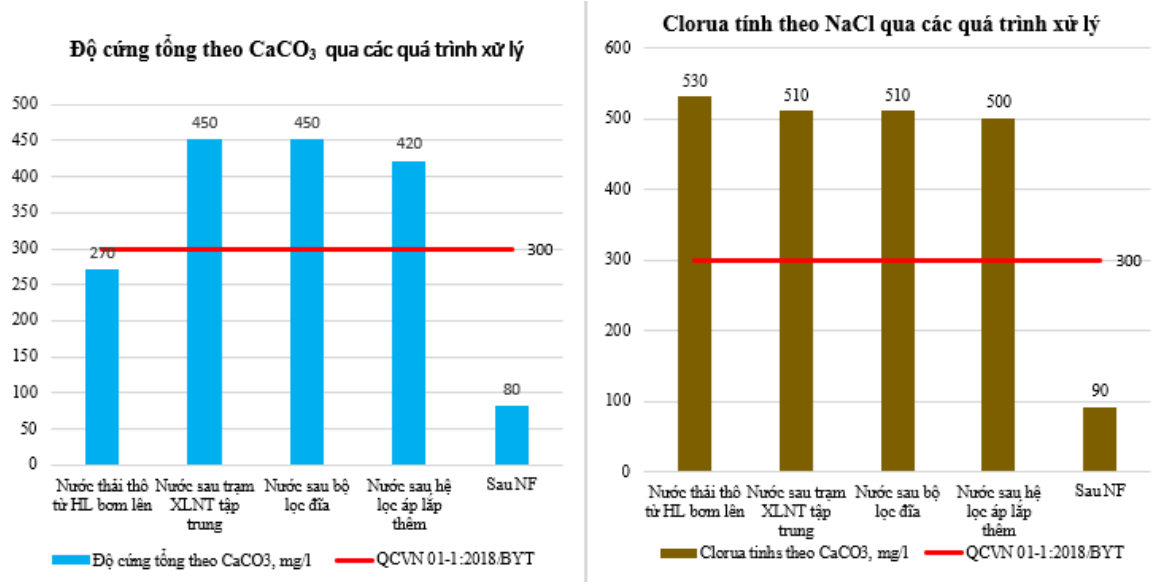
Bảng 3.10.Tổng hợp chất lượng nước thải HLMT bị nhiễm Mặt bằng +75 Công ty Than Hà lầm theo các quá trình xử lý

Thông số	Nước thải thô từ HL bơm lên	Nước sau trạmXLNT tập trung tại mặt bằng +75	Nước sau bộ lọc đĩa	Nước sau hệ lọc áp lắp thêm nâng cao	Sau NF	QCVN 40:2011	QCVN 01-1:2018/BYT
pH(1)	4,32	7,3	7,3	7,31	7,25	5,5-9	6,0-8,5
TSS, mg/L(1)	598	82	40	23	2	100	
Độ đục, NTU(1)	495	63	12	3	1		2
Fe, mg/L(1)	2,95	0,92	0,645	0,2	0,04	5	0,3
Mn, mg/L(1)	3,77	0,99	0,718	0,27	0,05	1	0,1
Pb, µg/L(2)	60	50	48	20	8	500	10
As, µg/L(2)	9	7	7	5	4	100	10
Độ cứng tổng theo $CaCO_3$, mg/l(1)	270	450	450	420	80		300
Clorua tính theo NaCl, mg/l(1)	530	510	510	500	90		300
COD ($K_2Cr_2O_7$), mg/L(1)	89	38,5	24,8	14,5	1,9	150	
Coliform, CFU/100 mL(1)	1800	914	600	26	≤2	5000	<3

Ghi chú:(1)-Giá trị trung bình nhiều đợt phân tích;(2)-Giá trị một đợt phân tích



Hình 3.31. Tổng hợp chất lượng nước thải HLMT bị nhiễm mặn Mặt bằng +75 Công ty Than Hà lầm theo các quá trình xử lý



Hình 3.32. Diễn biến Độ cứng tổng và Clorua trong nước thải HLMT bị nhiễm mặn Mặt bằng +75 Công ty Than Hà lầm theo các quá trình xử lý

Các giá trị biểu thị trong *Hình 3.31* và *Hình 3.32*cho thấy, khi xử lý tiếp tục nước thải đầu ra của trạm XLNT HLMT +75 Công ty Than Hà Lầm hầu hết các chỉ tiêu chất lượng nước đều đảm bảo các quy định của Bộ Y tế đối với nước sinh hoạt. Tuy nhiên đối với độ cứng của nước thải và độ mặn NaCl do đặc điểm khai thác

xuống sâu vùng ven biển thì không đáp ứng được. Một phần do QCVN Nước thải công nghiệp không quy định chỉ tiêu về độ cứng và độ mặn nên vẫn đủ điều kiện thải ra môi trường.

Tuy nhiên nếu để tiếp tục cấp cho sản xuất và sinh hoạt thì phải xử lý bằng công nghệ màng.

Kết quả nghiên cứu trên mô hình hiện trường cũng cho thấy, khi xử lý bậc cao bằng màng lọc NF các thông số chất lượng nước có thể đảm bảo yêu cầunước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt theo QCVN 01-1:2018/BYT.

3.5.Đề xuất công nghệ xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn để cấp nước cho sinh hoạt và ăn uống

3.5.1. Các số liệu đầu vào và các tiêu chí lựa chọn công nghệ XLNT

a.Mục đích và yêu cầu chất lượng nước thải sau xửlý

Mục đích xây dựng hệ thống xử lý triệt để nước thải HLMT bị nhiễm mặn như sau:

-Hoàn thiện hệ thống XLNT HLMT để đảm bảo QCVN 40:2011/BTNMT-A - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp phục vụ cho mục đích dập bụi hầm lò, rửa sàn, tưới đường,…

- Xử lý tăng cường bằng phương pháp lọc màng (MF hoặc UF)để nước đảm bảo các quy định của QCVN 01-1:2018/BYT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt.

- Hoàn thiện công nghệ xử lý nâng cao nước thải HLMT khi nước thải khai thác than ở độ sâu lớn và bị nhiễm mặn để loại bỏ muối, độ cứng và vi sinh vật gây bệnh bằng màng lọc NF.

b. Các yêu cầu khi lựa chọn công nghệ XLNT HLMT bị nhiễm mặn.

Công nghệ XLNT HLMT được lựa chọn trên cơ sở các yếu tố sau đây:

- Công suất trạm đảm bảo xử lý tập trung được nước thải thu gom từ các HLMT cũng như các loại nước thải sản xuất khác hình thành trên bề mặt khu vực;

- Chất lượng nước thải sau các quá trình xử lý phải đảm bảo các yêu cầu xả thải cũng như mục đích sử dụng;

- Lượng hóa chất và điện năng tiêu thụ trong quá trình XLNT hợp lý, đảm bảo cho chi phí vận hành bảo dưỡng không cao;

- Các công trình và thiết bị XLNT dễ vận hành và có thể tự động hóa điều khiển hoạt động cũng như kiểm soát hiệu quả các quá trình xử lý;

- Các công trình và thiết bị XLNT có thể hoạt động ổn định khi đột biến về số lượng cũng như dao động chất lượng nước thải thu gom;

- Hệ thống XLNT có thể phát triển mở rộng khi có yêu cầu phát triển sản xuất;

- Kinh phí đầu tư xây dựng cũng như các chi phí vận hành và bảo dưỡng cáccông trình XLNT hợp lý;

3.5.2. Đề xuất sơ đồ dây chuyền công nghệ XLNT HLMT bị nhiễm mặn để cấp nước sinh hoạt, ăn uống

Trên cơ sở nghiên cứu đặc điểm về số lượng và chất lượng nước thải, các sơ đồ công nghệ và loại công trình xử lý nước thải hầm lò mỏ than ở Việt Nam và trên thế giới đã trình bày trong chương 1 tổng quan và kết quả nghiên cứu trên mô hình (PTN và hiện trường). Với mục đích xả nước thải ra nguồn nước mặt (moong, suối, sông,…) và tái sử dụng nước thải cho mục đích cấp nước sản xuất, sinh hoạt của công nhân khu vực HLMT bị nhiễm mặn, quá trình xử lý nước thải được đề xuất theo sơ đồ công nghệ và tiến hành theo 4 bước nêu sau đây.

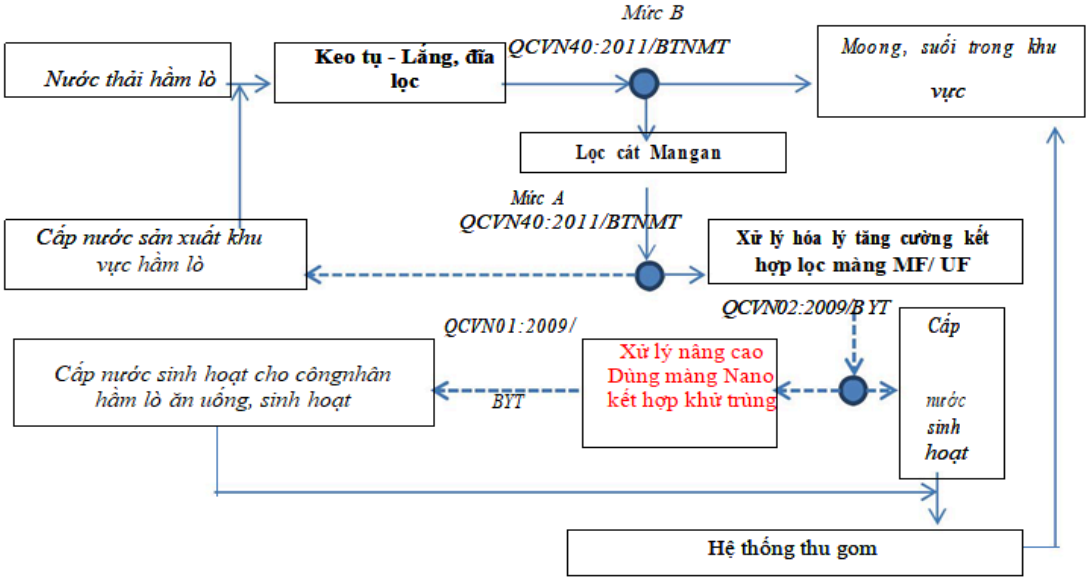
Quá trình xử lý nước thải tái sử dụng lại để cấp cho sinh hoạt qua 4 bước như sau:

-Bước 1: Xử lý nước thải bằng phương pháp keo tụ - lắng để nước thải có thể xả ra môi trường bên ngoài;

-Bước 2: Xử lý tiếp tục bằng lọc cát mangan hoặc vật liệuODM 3F để tái sử dụng nước thải cho quá trình sản xuất khu vực hầm lò;

-Bước 3: Xử lý tăng cường bằng phương pháp màng vi lọc MF/ siêu lọc UF để tách các phần tử kim loại tồn tại dưới dạng các hydroxit không hòa tan, các hợp chất hữu cơ phân tán tinh kích thước nhỏ,… để nước đảm bảo tiêu chuẩn sử dụng cho mục đích tắm rửa và giặt giũ của công nhân khu vực HLMT chung.

-Bước 4: Tiếp tục xử lý nâng cao bằng màng lọc NF đối với các điểm mỏ bị nhiễm mặn hoặc bằng thiết bị khử trùng đối với nước thải không bị nhiễm mặn để cấp nước sinh hoạt, ăn uống theo quy định của QCVN 01-1:2018/BYT.



Hình 3.33. Sơ đồ quá trình xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn để cấp nước sản xuất, sinh hoạt

3.5.3. Tính toán hiệu quả kinh tế kỹ thuật hệ thống xử lý và tái sử dụng nước thải HLMT bị nhiễm mặn theo số liệu Công ty Than Hà lầm

***Mục đích thiết kế**:

- Xác định các loại công trình và thiết bị để xử lý nước thải đảm bảo các yêu cầu xả ra môi trường bên ngoài và tái sử dụng cho các mục đích sản xuất, sinh hoạt và ăn uống tại khu vực hầm lò theo số liệu của mỏ than Hà Lầm mặt bằng +75 Hà lầm, Hạ Long, Quảng Ninh.

- Xác định các chỉ tiêu kinh tế: Kinh phí đầu tư, chi phí vận hành bảo dưỡng để làm cơ sở so sánh đánh giá hiệu quả kinh tế kỹ thuật của công nghệ XLNT bị nhiễm mặn đề xuất.

Các số liệu để thiết kế:

Thiết kế hệ thống xử lý nước thải HLMT bị nhiễm mặn và tái sử dụng nước sinh hoạt và ăn uống cho Công ty Than Hà Lầm với số lượng 1700 - 2000 người làm việc trực tiếp tại khu vực mỏ. Nhu cầu nước sinh hoạt (tắm rửa, giặt giũ)và ăn

uống xác định theo chất lượng nước thải sau các quá trình xửlý phải đảm bảo các yêu cầu:

+ Xả ra suối: Theo mức B của QCVN 40:2011;

+ Dập bụi và rửa sàn, vệ sinh công nghiệp: theo mức A của QCVN 40:2011;

+ Tắm rửa và giặt giũ: theo QCVN 01-1:2018/BYT;

+ Ăn uống trực tiếp: theo QCVN 01-1:2018/BYT;

TT	Thông số	Đầu vào	Xả ra suối	Dập bụi	Tắm giặt	Ăn uống
1	Lưu lượng, m^3/ngày	2450	1800	550	80	20
2	pH	4,1	6,5-8		6,0-8,5	6,0-8,5
3	TSS, mg/L (Độ đục, NTU)	520	100	50	2NTU	2NTU
4	Hàm lượng COD, mg/L					
	- theo $K_2Cr_2O_7$	85	150	75	-	-
	- theo $KMnO_4$	19	-	-	-	-
5	SO_4^{2-}, mg/L	320			-	-
6	Fe, mg/	5,7	5	1	0,3	0,3
7	Mn, mg/L	4,3	1	0,5	0,1	0,1
8	Pb, µg/L	105	500	100	10	10
9	As, µg/L	42	100	50	10	10
10	Coliform, MPN/100 mL	3900	3000	3000	<3	<3

Trên cơ sở các số liệu trong *Bảng 3.10* và kết quả nghiên cứu xây dựng công nghệ, xác định các thông số thiết kế, vận hành các công trình XLNT ở mục 3.5.1 và 3.5.2, đề xuất công nghệ xử lý và tái sử dụng nước thải HLMT theo sơ đồ nêu trên *Hình 3.3.1.*

Nước thải HLMT với lưu lượng trung bình 2450 m^3/ngày được bơm về bể tiếp nhận kết hợp lắng sơ bộ để tách đất, cát và các chất rắn vô cơ khác, sau đó qua ngăn

trộn với vôi sữa và hóa chất keo tụ PAC. Quá trình phản ứng tạo bông diễn ra trong bể keo tụ khuấy trộn cơ khí. Các bông cặn hình thành và các phần tử rắn khác được lắng trong bể lắng lamen. Nước thải sau quá trình này được lọc qua bể lọc cát đen(phủ MnO_2) để khử sắt, mangan và các các chất rắn không hòa tan khác. Nước thải đáp ứng theo QCVN 40:2011/BTNMT-Ađược xả ra suối (Q1= 1800 m^3/ngày),

sử dụng dập bụi trong hầm lò và đường giao thông cũng như vệ sinh nhà xưởng (Q2= 550 m^3/ngày) và xử lý nâng cao bằng hệ thống màng lọc (Q3= 100m^3/ngày). Quá trình lọc màng gồm hai bước: bước 1 - lọc màng MF đảm bảo chất lượng nước sinh hoạt. Sau quá trình lọc màng MF, một lượng nước Q4= 30 m^3/ngày được xử lý triệt để bằng màng lọc NF để cấp nước ăn uống cho công nhân mỏ với chất lượng nước đảm bảo QCVN 01-1:2018/BYT.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Kết luận

1.1. Tại Quảng Ninh, trước đây các mỏ than khai thác lộ thiên, hiện nay chủ yếu là khai thác hầm lò. Trong quá trình khai thác than một lượng lớn nước thải hình thành. Kết quả khảo sát cho thấy pH thấp (2-4), SS lớn (498 mg/l), hàm lượng Fe, Mn cao (5,06 mg/l). Ngoài ra tại một số mỏ than hầm lò sâu gần biển nước thải có hàm lượng muối cao (3%), có thể ảnh hưởng đến các thiết bị cũng như khó khăn cho tái sử dụng khi cần thiết.

1.2. Các công trường khai thác than nằm ở vùng núi hiếm các vực nước tự nhiên, xa hệ thống cấp nước tập trung, khan hiếm nước cho sinh hoạt công nhân (tắm rửa, ăn uống,…) cũng như để sản xuất (dập bụi, tưới cây,…). Vì vậy cần thiết phải tái sử dụng nước thải tại các mỏ để đáp ứng nhu cầu nước sinh hoạt và sản xuất tại chỗ.

1.3. TKV cũng như Công ty Đông Bắc đã xây dựng các trạm XLNT tuy nhiên với công nghệ xử lý truyền thống, kết quả nghiên cứu của đề tài cho thấy các thông số chất lượng nước thải sau xử lý chủ yếu đạt mức B của QCVN 40:2011, trong đó các giá trị TSS, Fe, Mn,.. còn tương đối cao. Với phương pháp trung hòa bằng vôi, nước thải sau xử lý độ cứng còn lớn. Mặt khác với một số hầm lò sâu, nước thải sau xử lý có hàm lượng muối tương đối lớn. Những vấn đề này cản trở việc xả nước thải ra nguồn loại A cũng như tái sử dụng nước thải cho các mục đích sinh hoạt và sản xuất tại các mỏ than.

1.4. Đề tài đã nghiên cứu trên mô hình thử nghiệm để hoàn thiện công nghệ XLNT tại các trạm XLNT hiện nay bằng phương pháp keo tụ lắng – lọc kết hợp với nâng pH để tăng khử sắt và mangan trong các bể lọc cát – ODM3F- cát đen. Kết quả cho thấy các chỉ tiêu chất lượng nước đều đạt mức A của QCVN 40:2011. Đặc biệt TSS giảm xuống dưới 50 mg/l, Fe từ 0.3 mg/l, Mn từ 0.3 mg/l. Nước thải sau xử lý có thể xả vào nguồn nước mặt loại A, dễ sử dụng cho các mục đích dập bụi trong hầm lò và trên đường vận chuyển than, tưới cây,… và tạo điều kiện để tiếp tục xử lý nâng cao cho các mục đích sinh hoạt và ăn uống của công nhân trên công trường.

1. Nghiên cứu trên mô hình thực nghiệm quá trình xử lý tăng cường đối với nước thải HLMT sau khi đạt QCVN 40:2011/BTNMT- A bằng lọc màng vi lọc

MF/ siêu lọc UF, thấy rằng phần lớn các thông số chất lượng nước (pH, độ đục, Fe, Mn, các kim loại nặng,…) đạt quy định của QCVN 01-01:2018/BYT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước sinh hoạt. Sau quá trình xử lý tăng cường này nước thải có thể tái sử dụng cho mục đích sinh hoạt: tắm rửa, giặt giũ, vệ sinh nhà cửa,… của công nhân trên công trường. Nguy cơ tắc màng MF/ UF với nước đầu vào đã được xử lý theo mức độ hoàn thiện được giảm rõ rệt.

2. Nghiên cứu trên mô hình hiện trường quá trình xử lý bậc cao bằng màng lọc NF sau xử lý tăng cường thấy rằng hầu hết thông số chất lượng nước đều đạt quy định của QCVN 01:2018/BYT để nước có thể sử dụng ăn uống. Đặc biệt đối với nước thải HLMT bị nhiễm mặn, sau quá trình này hàm lượng muối trong nước (thính theo Cl^-) giảm xuống dưới 250 mg/l, độ cứng giảm xuống dưới 300mg $CaCO_3$/l. Do nước thải đã được xử lý qua bước tăng cường, nguy cơ tắc màng NF giảm rõ rệt. Để an toàn cho cấp nước ăn uống, luận án còn khuyến nghị tiếp tục loại bỏ hoàn toàn nguy cơ phát tán vi sinh vật gây bệnh bằng lắp đặt thiết bị khử trùng UV trước khi sử dụng nước.

3. Trên cơ sở các kết quả khảo sát và nghiên cứu thực nghiệm tại hiện trường, luận án xây dựng quy trình xử lý nước thải HLMT để cho các mục đích tái sử dụng tại chỗ gồm 4 bước như sau:

- Xử lý nước thải theo công nghệ truyền thống tại các trạm XLNT hiện có đảm bảo theo QCVN 40:2011/BTNMT-B.

- Xác định liều lượng PAC, CaO phù hợp và bổ sung công trình lọc ODM3F kết hợp cát đen khử Mn để hoàn thiện công nghệ và nước thải sau xử lý đáp ứng QCVN 40:2011/BTNMT-A để xả ra nguồn nước mặt loại A cũng như tái sử dụng để tưới cây, dập bụi, rửa đường trên khu vực công trường khai thác than.

- Xử lý tăng cường bằng màng lọc MF hoặc UF để tái sử dụng nước thải cho mục đích sinh hoạt của công nhân tại công trường: tắm rửa, giặt giũ, lau dọn và vệ sinh nhà cửa, lán trại,…

- Xử lý nâng cao bằng màng lọc NF nhằm loại bỏ muối (đối với nước thải các HLMT bị nhiễm mặn) và vi sinh vật gây bệnh, đảm bảo các thông số chất nước theo

quy định của QCVN 01:2018/BYT – Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước sinh hoạt, nhằm đảm bảo nước cung cấp cho sinh hoạt và ăn uống tại công trường.

2. Kiến nghị

2.1. Luận án được nghiên cứu trên cơ sở lý thuyết và nghiên cứu mô hình thực nghiệm trong điều kiện khai thác và địa chất thủy văn hiện tại các khu mỏ khu vực Quảng ninh. Đặc biệt trong điều kiện xuống sâu. Trong các điều kiện khai thác và độ sâu khai thác khác nhau thì một số thành phần tính chất nước thải có thể thay đổi, đặc biệt là các thành phần kim loại nặng, hàm lượng muối, độ cứng, cần phải kiểm soát chặt chẽ quá trình tiền xử lý (xử lý bậc 1) để đảm bảo hiệu quả cho quá trình xử lý nâng cao bằng màng lọc phục vụ cho mục đích cấp nước sinh hoạt.

2.2. Sau lọc màng NF trên mô hình thử nghiệm hiện trường thấy rằng các thông số chất lượng nước phân tích đều nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 01:2009/BYT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước ăn uống, đặc biệt hiệu quả trong xử lý độ mặn NaCl do địa tầng xuống sâu, vì vậy nên tiếp tục nghiên cứu, đánh giá khả năng loại bỏ các chất ô nhiễm trong nước thải HLMT bằng màng lọc NF hoặc kết hợp màng lọc NF với các biện pháp xử lý nâng cao khác để phục vụ cho mục đích cấp nước ăn uống. trên quy mô lớn.

2.3. Màng lọc NF hoàn toàn có chức năng khử mặn trong nước và hoàn toàn xử lý triệt để các kim loại hóa trị 2 có trong nước thải HLMT và khử được cả độ cứng của nước do quá trình nâng pH để ô xy hóa tại các Trạm XLNT bậc 1 gây ra để triệt để cấp nước cho sản xuất không ăn mòn và bám cáu cặn và hoàn toàn đạt tiêu chuẩn cấp nước cho sinh hoạt. Lắp đặt sử dụng với quy mô công nghiệp được để góp phần giải quyết tình trạng thiếu nước sạch tại các vùng mỏ đồng thời là mắt xích phát triển kinh tế trong cả một quá trình khai thác khoáng sản.

2.4. Cần có thêm nghiên cứu bài bản chuyên sâu thêm về sự tắc ngẽn màng khi lọc, tính toán các ship hóa chất để chống cáu cặn bám dính trên bề mặt màng nhằm kéo dài tuổi thọ của màng và quy trình rửa màng.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ

1. Đặng Xuân Thường, Đỗ Thị Lan (2022), "Nghiên cứu, đánh giá giá hiện trạng chất lượng nước thải của một số mỏ than hầm lò khu vực tỉnh Quảng Ninh", *Tạp chí tài Nguyên Môi trường - Bộ TNMT* số 10 (384) tháng 5/2022, tr 39 - 41.
2. Đặng Xuân Thường, Đỗ Thị Lan (2022), "Nghiên cứu xử lý tiếp tục nước thải hầm lò mỏ than bằng công nghệ lọc màng để cấp nước cho sinh hoạt tại mỏ than Hà Lầm, mỏ than 790 ở Quảng Ninh", *Tạp chí tài Nguyên Môi trường - Bộ TNMT* số 11 tháng 6, tr 38 - 40.
3. Đặng Xuân Thường, Đỗ Thị Lan (2022), "Nghiên cứu ứng dụng công nghệ màng lọc Nano cho việc tái sử dụng nước thải hầm lò mỏ than bị nhiễm mặn tại Quảng Ninh", *Tạp chí Cấp Thoát Nước - Bộ Xây Dựng* số tháng 6, tr 23-27.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

I.Tiếng Việt

1. Báo cáo kết quả quan trắc môi trường định kỳ năm 2018, Công ty cổ phần Than Hà Lầm - TKV.
2. Báo cáo kết quả quan trắc môi trường định kỳ năm 2019, Công ty cổ phần Than Hà Lầm - TKV.
3. Báo cáo kết quả quan trắc môi trường định kỳ năm 2020, Công ty cổ phần Than Hà Lầm - TKV.
4. Nguyễn Phước Dân (2011),"Tiềm năng phục hồi nước thải để giảm căng thẳng nước ngọt ở TP. Hồ Chí Minh - Việt Nam", *Tạp chí Bền vững nước*, Tập 1, Số 3 năm 2011, 279-287.
5. Đề tài NCKH cấp Bộ " Xây dựng mô hình công nghệ để xử lý nước thải hầm lò mỏ than tái sử dụng lại cấp cho sản xuất và sinh hoạt trong điều kiện tại Việt Nam thí điểm tại tỉnh Quảng Ninh năm 2019", Viện Kỹ thuật và Công nghệ Môi Trường.
6. Đề tài nghiên cứu khoa học cấp Liên hiệp các hội khoa học kỹ thuật Việt Nam, (Nghiên cứu ứng dụng công nghệ màng lọc Nano cho việc tái sử dụng nước thải hầm lò mỏ than cấp cho dân cư sống xung quanh cá mỏ than Tỉnh Quảng Ninh),Viện Kỹ thuật và công nghệ môi trường năm 2016 - 2019.
7. Trần Đức Hạ (2017),"Các biện pháp kỹ thuật tổng hợp xử lý ô nhiễm nước để cải thiện môi trường cảnh quan sông Tô Lịch", *Tạp chí* Cấp thoát nước *Việt Nam*, Số 1+2 (111+112) năm 2017, 74-80
8. Trần Đức Hạ (2019), *Hồ Môi trường*, NXB kỹ thuật.
9. Trần Đức Hạ, Trần Đức Minh Hải (2020), "Nghiên cứu xử lý nâng cao một số loại nước thải bằng màng siêu lọc (UF) để tái sử dụng cho các mục đích cấp nước sinh hoạt không dùng cho ăn uống", *Tạp chí Môi trường, chuyên đềIII,* tháng 9 năm 2020, 79 - 85.
10. Trần Đức Hạ, Trần Thị Việt Nga, Đặng Thị Thanh Huyền, Trần Thị Hiền Hoa (2017), *Kỹ thuật màng lọc trong xử lý nước cấp và nước thải,* NXB Xây dựng.

11. Trần Đức Hạ, Trần Thị Việt Nga (2017) Công nghệ lọc màng, NXB Kỹ thuật.
12. Trịnh Xuân Lai (2002)*Cấp nước*, Tập 2: Xử lý nước. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
13. Trịnh Xuân Lai (2002) *Tính toán kỹ thuật xử lý nước thải,* Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
14. Trịnh Xuân Lai (2002), *Cấp nước,* Tập 1: Xử lý nước. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
15. Trần Thị Việt Nga, Trần Đức Hạ, Dương Thu Hằng, Nguyễn Đức Cảnh, Nguyễn Thúy Liên, Trần Thị Hiền Hoa (2016),"Nghiên cứu phát triển và ứng dụng công nghệ màng trong xử lý nước thải phù hợp điều kiện của Việt Nam: Kết quả đạt được và triển vọng",*Tạp chíCấp thoát nước Việt Nam, Số 6* (110) 2016, 54-57.
16. Trần Hiếu Nhuệ (1998),*Thoát nước và xử lý nước thải công nghiệp,* Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật.
17. Lương Đức Phẩm, Lê Văn Cát và những người khác(2009), *Cơ sở khoa học trong công nghệ bảo vệ môi trường*. Tập ba: *Các quá trình hóa học trong công nghệ môi trường,* Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam.
18. Nguyễn Hữu Phú (2001). *Cơ sởvà lý thuyết công nghệxử lý nước tựnhiên.*NXB Khoa học và Kỹ thuật.
19. QCVN 01-1:2018/BYT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước sạch sinh hoạt.
20. QCVN 40:2011/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.
21. QCVN08-MT:2015/BTNMT-Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước mặt.
22. Tám Trương Quang Tám (1991),*Các chỉ tiêu phân tích tài chính và kinh tế các dự án đầu tư,* Bộ Nông nghiệp và Công nghiệp thực phẩm, Hà Nội.
23. Tập đoàn công nghiệp than và khoáng sản Việt Nam - TKV (2010), Quy hoạch phát triển than vùng Hòn Gai đến năm 2020, có xét triển vọng đến năm 2030.

24. Tập đoàn công nghiệp than và khoáng sản Việt Nam - TKV (2010), Quy hoạch phát triển than vùng Uông Bí đến năm 2020, có xét triển vọng đến năm 2030.
25. Tập đoàn công nghiệp than và khoáng sản Việt Nam - TKV (2010). Báo cáo Đánh giá môi trường chiến lược (ĐMC) Quy hoạch phát triển ngành than đến năm 2020, có xét đến năm 2030.
26. Tập đoàn công nghiệp than và khoáng sản Việt Nam - TKV (2010). Quy hoạch phát triển than vùng Cẩm Phả đến năm 2020, có xét triển vọng đến năm 2030.
27. Tập đoàn công nghiệp than và khoáng sản Việt Nam - TKV (2015). Báo cáo tổng kết công tác BVMT của Tập đoàn giai đoạn 2010-2015.
28. Tập đoàn công nghiệp than và khoáng sản Việt Nam - TKV (2020). Báo cáo tổng kết công tác BVMT của Tập đoàn giai đoạn 2015-2020.
29. Nguyễn Thị Anh Thu, Lê Xuân Định (2011),*Báo cáo dự án trình diễn đã hoàn thành: Xây dựng hệ thống xử lý nước thải và bụi tại mỏthan Khánh Hòa. Chương trình Kiểm soát Ô nhiễmtại các khu vực đông dân nghèo (PCDA),* Bộ Tài nguyên và Môi trường.
30. Trần Hùng Thuận (2012),*Thuyết minh đề tài nghiên cứu khoa học và phát triển công nghệ Nghiên cứu chế tạo modul màng lọc polyme hợp khối phục vụ xử lý nước thải chăn nuôi*, Viện Ứng Dụng Công Nghệ - Hà Nội.
31. Tổng công ty Than Đông Bắc (2016), Báo cáo tổng kết công tác BVMT của Tổng Công ty giai đoạn 2010-2015.
32. Tổng công ty Than Đông Bắc (2020), Báo cáo tổng kết công tác BVMT củaTổngCông ty giai đoạn 2015-2020.
33. Trung tâm Phát triển, ứng dụng kỹ thuật và công nghệ môi trường (2013), BCKTKT - Hệ thống phu sương dập bui và xử lý nước chảy tràn bãi than Uông Bí

34. Trung tâm phát triển, ứng dụng kỹ thuật và phát triển công nghệ môi trường.(2015), Báo cáo kinh tế kỹ thuật trạm xử lý nước thải công ty 790.
35. Trung tâm phát triển, ứng dụng kỹ thuật và phát triển công nghệ môi trường (2014). Báo cáo xả nước thải Công ty TNHH 790 vào nguồn nước.
36. Viện KHCN Mỏ (2015) Tổng hợp báo cáo quan trắc môi trường giai đoạn 2010-2015.
37. Viện KHCN Mỏ (2015), Tổng hợp báo cáo quan trắc môi trường giai đoạn 2015-2020.

II. Tiếng Anh

38. Adhikara Resosudarmo, Yun Ye, Pierre Le-Clec h, Vicki Chen (2013). Analysis of UF membrane fouling mechanisms caused by organic interactions in seawater.Wat erresearch 4 7 (2 0 1 3), pp. 9 1 1-9 2 1.
39. An Q, Li F, Ji Y, Chen H, (2011). "Influenceofpolyvinylalcoholon thesurfacemorphology, separationandanti-foulingperformanceof the compositepolyamidenanofiltrationmembranes*", J. MembraneSci.* 367, 158-165.
40. Dalwani M, BenesN.E, Bargeman G, Stamatialis D, Wessling M (2011). "EffectofpHon the performanceofpolyamide/polyacrylonitrilebased thin filmcompositemembranes", *J. MembraneSci.* 372, 228 - 238.
41. Fathizadeh M, Aroujalian A, Raisi A (2011). "EffectofaddedNaXnano-zeoliteintopolyamideas a top thin layerofmembraneonwaterfluxandsaltrejection in a reserveosmosisprocess" *J. MembraneSci.* 375, 88 - 95
42. GE Water & Processs Technologies. (2020). GE technology turns mine water into auseful resource, Membrane Technol.
43. Georger Belfort (1984). Synthetic membrane processes - Fundamentals and water applications. Acad. Press, Inc., New York.
44. Han R. (2013). "Formationandcharacterizationof (melamine-TMC) based thin filmcompositeNFmembranesforimprovedthermalandchlorineresistance" *J. MembraneSci.* 425-426, 176-181

45. INAP (2020). The global axit rock drainage guide, s.l: International networkfor acid preventation (INAP).
46. Institute of Mining Technology Report, 2020.
47. Jacco L. Huisman, Gerard Schouten, Carl Schultz (2016). Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry, Hydrometallurgy 83 (2006), pp. 106-113.
48. JeongB.H, HoekE.M.V, Yan Y, Subramani A, Huang X, Hurwitz G, GhoshA.K, Jawor A (2007). "Interfacialpolymerizationof thin filmcomposites: a newconceptforreserveosmosismembranes" *J. MembraneSci.* 294, 1-7.
49. Ji Y, An Q.F, Zhang Q, Sun W.D, LeeK.R, Chen H.L, Gao C.J, (2012). "Novelcompositenanofiltrationmembranescontainingzwitterionswithhighpermeatefluxandimprovedanti-foulingperformance", *J. MembraneSci.* 390 - 391, 243 - 253.
50. Jones, A. J. Membrane and Separation Technology (1987). The Australian Perspective. Australian Government Publishing Service. Canberra.
51. Jönsson J., Lövgren L. (2016). Precipitation of secondary Fe(III) minerals from acid mine drainage. Applied Geochemistry. 21,pp. 437-445.
52. Kim E, Hwang G, El-dinM.G, Liu Y (2012). "Developmentofnanosilverandmultiwalledcarbonnanotubes thin filmnanocompositemembraneforenhancedwatertreatment" *J. MembraneSci.* 394-395, 37-48
53. Kulsky L.A., Goronovsky Y.T., Koganovsky A.M., Shevtrenko M.A (1980). *Spravotrnik po Svoistvam, Metodu Analiza i Otristke Vodu,* Tom 1, NaukovaDumka, Kiiev, (Tiếng Nga).
54. KuyucakN(2016).SelectingSuitainablemethodsfortreatingminingefluents. "PerCan Mine Closure" Course, Lima, Peru, July, pp. 13-23.
55. Kuyucak N., (2016). Selecting suistainable methods for treating mining effluent, Ontario, Canada: Golder Asociates.

56. La Y, Sooriyakumaran R, MillerD.C, Fujiwara M, Terui Y, Yamanaka K, McCloskeyB.D, FreemanB.D, AllenR.D, (2010). "Novel thin filmcompositemembranecontainingionizablehydrophobes: pH-dependentreserveosmosisbehaviorandimprovedchlorineresistance", *J. Material Chem.* 20, 4615-4620
57. Laine J.M., Campos C., Baudin I. And Janex M.L. (2013), Understanding membrane fouling: a review of over a decade of research. Water Science and Technology: Water Supply, 3(5-6), pp. 155-164.
58. Lau W.J, AhmadF.I (2017), "NanofiltrationMembranes: Synthesis, characterization, andapplications*",* CRCPressofTaylor&FrancisGroup.
59. Lau W.J, IsmailA.F, Misdan N, KassimM.A (2012). "A recentprogress in thin filmcompositemembrane: A review", *Desalination* 287, 190-199
60. Liu M, Yao G, Cheng Q, Ma M, Yu S, Gao C (2012a). "Acidstable thin-filmcompositemembranefornanofiltrationpreparedfromnaphthalene-1,3,6-trisulfonylshloride (NTSC) andpiperazine (PIP)" *J. MembraneSci.* 415-416, 122-131
61. Liu M, Zheng Y, Shuai S, Zhou Q, Yu S, Gao C (2012b). "Thin-filmcompositemembraneformedbyinterfacialpolymerizationofpolyvinyl amine (PVAm) andtrimesoylcholide (TMC) fornanofiltration", *Desalination*, 288, 98-107.
62. Lonsdale, H. K (1982). The Growth of Membrane Technology. J. Membrane Science. Elsevier, Armsterdam.
63. Magdziorz, A.& Sewerynsky, J.,(2000). The use of membrane technique in mineralized water treatment for drinking and domestic purposes at Pakoj coalmine district under liquidation. Central minning institute, Department of water protection.
64. Mekle P.B, Knocke W.R (1997). Method for coating filter media with synsthetic manganes oxide, J.Environ. Eng. Vol.123, No 3, 642-649.
65. Menezes, J.C.S.S., Silva, R.A., Arce, I.S., Schneider, I.A.H. (2009). Production of a polyferric sulphate chemical coagulant by selective

precipitation of iron from acidic coal mine drainage. Mine Water and the Environment 28 (4), pp.311-314.

66. Misdan N, Lau W.J, IsmailA.F (2012), "Seawaterreserveosmosis (SWRO) desalinationby thin-filmcompositemembrane - Currentdevelopment, challengesandfutureprospects", *Desalination* 287, 228 - 237
67. Misdan N, Lau W.J, IsmailA.F (2015). "Physicochemicalcharacteristicsofpoly(piperazine-amide)TFCnanofiltrationm embranepreparedatvariousreactiontimesanditsrelation to the performance", *J. PolymerEngineer.* 35(1), 71-78.
68. Mulder M (1991). Basic principle of membrance techonology. Kluwer Aca, Publ. Dordrech- Boston- London.
69. Mulder M (1996). Basic principles of membrane technology. Kluwer Academic pulishers, The Netherlands.
70. Oncel M.S., Muhcu A., Demirbas E., andKobya M.. (2013).A comparative study ofchemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainagewastewater. J. of Env. Chem. Engineering, 1, pp.989-995.
71. Ong C.S, Lau W.J, IsmailA.F, (2012). "TreatmentofdyeingsolutionbyNFmembranefordecolorizationandsaltreduction", *DesalinationandWaterTreatment* 50, 245 - 253.
72. Padaki M, IsloorA.M, Kumar R, IsmailA.F, Matsuura T (2013). "Synthesis, characterizationanddesalinationstudyofcompositeNFmembranesofnovelpoly[(4-aminophenyl)sulfonyl]butanediamine (PASB) andmethyalatedpoly[(4-aminophenyl)sulfonyl]butanediamine (mPASB) withpolysulfone (PSf)" *J. MembraneSci.* 428, 489-497.
73. Rao S.R,Finch J.A andKukucakN (1995). Technical note: Ferrous-Ferric oxidation in acidic mineral process effluents: Comparison of methods, Minerals Engineering, Vol. 8, No. 8. pp. 905-911.
74. Richard W.Baker (2004). Membrane Technology and Applications. Joln Wiley & Sons, Ltd.

75. Richard W.Baker (2004). *Overview of Membrane Science & Technology*, in*MembraneTechnology and Applications, 2nd ed.;* John Wiley, Chichester, England.

76. Shao E., Wei J., Yo A. and Levy R. (2009). Application of Ultrafiltration and Reverse Osmosis for Mine Waste Water Reuse, Proceedings, Water in Mining Conference, Perth, IWA.

77. Silvas, F. P. C. (2010). Biotecnologia aplicada a drenagem ácida de minas, São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

78. Sivakumar, M., Ramezanianpour, M. & O Halloran, G. (2013). Mine water treatment using a vacuum membrane distillation system.

79. Søren Prip Beier (2007). Pressure Driven Membrane Processes, In Zusammenarbeit mit.

80. Stumm & Morgan (1962) Chemical aspect of coagulation. *J. AWWA* 54, p.971-14.

81. Tang HX. and Luan ZK. (1996) The differences of behaviour and coagulating mechanism between inorganic polymer flocculants and traditional flocculants. In: *Chem. Water and WW Treatment* (Eds. Hahn HH., Hoffmann E. and Odegaard H.), 7th Gothenburg Symposium 1996, Edinburgh, Scotland.

82. Trumn, D (2010). Selection of active and passive treatment system for AMD-flo chart for New Zealand conditions. New Zealand journal of geology and geophysics, pp. 53,2,195-210.

83. Walsh M.E. and Gagnon G.A (2006). Evaluating Membrane Processes for Drinking water treament Design, Dept. of Civil and Resources Engineering Dalhousie University Halifax, Nova Scotia, Canada.

84. Wenten, IG (2002). Recent development in membrane science and its industrial applications. Membrane Sci. & Tech., Vol. 24 (Suppl.), (1109 - 1024).

85. Xuwen H.E., Huimin Y., Yong H.E. (2010). Treatment of mine water high in Fe andMn by modified manganese sand, Mining Sci. and Technol. (China), 20, 571-575.

86. Yong, L, Yao jun, S and Men, W. (2007). Characteristics and pollution of mine water, Clean Coal Technology, 13:3

87. Zipper, C., Skousen, J. Jage,c. (2009). Passive treatment of acid mine drainage. Virgnia Tech, Isue Reclamation guidelines for surface mined land.

MỘT SỐ HÌNH ẢNH HOẠT ĐỘNG QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU

Lắp đặt mô hình thí nghiệm có màng lọc UF tại hiện trường hầm lò mỏ than Công ty 790

Lắp đặt mô hình UF quy mô phòng thí nghiệm tại trạm XLNT công ty 790

Lắp đặt mô hình NF quy mô phòng thí nghiệm tại trạm XLNT +75

Công ty Cổ phần Than Hà Lầm

HỆ THỐNG XLNT HẦM LÒ TẠI MỘT SỐ MỎ THAN KHẢO SÁT

Trạm XLNT hầm lò -80 mỏ than Mạo Khê Trạm XLNT mỏ than Hồng Thái

Trạm XLNT Công ty 790 - Trạm XLNT hầm lò Mỏ than Đông Bắc đang thi công

Cụm màng lọc cho việc tái sử dụng nước thải hầm lò mỏ than tại Công ty Than Hà Lầm - Quảng Ninh (Do Cty Môi Trường Việt-Sing thi công lắp đặt năm 2018-2019)

Bộ tiền lọc trước màng lọc