

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

ĐỖ THỊ HẢI

**NGHIÊN CỨU, SỬ DỤNG MỘT SỐ PHÉP PHỤ PHẨM NÔNG NGHIỆP
KẾT HỢP BÃI LỌC TRỒNG CÂY ĐỂ XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG Fe, Mn
TRONG NƯỚC THẢI MỎ THAN**

Chuyên ngành: Kỹ thuật môi trường

Mã số: 9 52 03 20

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

Hà Nội - 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Bùi Thị Kim Anh

Người hướng dẫn khoa học 2: PGS.TS. Lê Thanh Sơn

Phản biện 1: ...

Phản biện 2: ...

Phản biện 3:

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi ... giờ ...', ngày ... tháng ... năm 202....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Khai thác than vẫn đóng một vai trò quan trọng ở nhiều quốc gia trên thế giới và Việt Nam, cung cấp nhiên liệu cho các nhà máy nhiệt điện, luyện kim và công nghiệp hoá chất. Tuy nhiên, bên cạnh những lợi ích về mặt kinh tế và xã hội thì hoạt động khai thác than đã và đang gây ra các tác động xấu đến môi trường và đời sống người dân khu vực lân cận. Mức độ tác động này gần như tỉ lệ thuận với lợi nhuận từ hoạt động khai thác, đặc biệt là ô nhiễm môi trường do nước thải mỏ than gây ra. Vì vậy, việc tìm kiếm những giải pháp hiệu quả trong việc phòng ngừa, xử lý và giảm thiểu những tác động của nước thải do hoạt động khai thác than gây ra là rất cần thiết.

Nước thải từ hoạt động khai thác than thường có hàm lượng KLN (Fe, Mn) và TSS cao, trong khi đó lại có pH rất thấp (1÷3). Hầu hết các phương pháp chủ yếu đang được áp dụng để xử lý ô nhiễm Fe, Mn trong nước thải mỏ than là phương pháp hóa lý (kết tủa hóa học, oxy hóa - khử, trao đổi ion, keo tụ tạo bông cặn, hấp phụ, xử lý điện hóa, sử dụng màng,...) đều ứng dụng công nghệ phức tạp. Các công nghệ này có tốc độ xử lý các chất ô nhiễm nhanh nhưng khá tốn kém về kinh phí do sử dụng nhiều hóa chất, vật liệu đắt tiền, đồng thời tạo ra lượng cặn lớn từ kết tủa kim loại và hóa chất tồn dư gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường. Nhiều nghiên cứu gần đây đã hướng tới phương pháp xử lý nước thải với chi phí thấp, thân thiện với môi trường. Phương pháp xử lý ô nhiễm KLN Fe, Mn trong nước thải mỏ than sử dụng vật liệu sinh học (VLSH) tự nhiên từ các phế phụ phẩm nông nghiệp như một chất chuyển hóa sinh học kết hợp bãi lọc trồng cây (Constructed Wetland - CW) là một trong những cách tiếp cận mới, có tính khả thi cao, bởi tính hiệu quả, khả năng thích ứng, thân thiện với môi trường. Phương pháp xử lý này được thiết kế đơn giản, dễ triển khai, dễ vận hành và không cần sử dụng

hóa chất, điện năng nên chi phí xử lý thấp. Phương pháp này đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây [2,6,7] là phù hợp khi ứng dụng để xử lý nước thải mỏ tại Việt Nam. Từ những lý do trên, luận án **“Nghiên cứu, sử dụng một số phế phụ phẩm nông nghiệp kết hợp bãi lọc trồng cây để xử lý kim loại nặng Fe, Mn trong nước thải mỏ than”** được xây dựng và thực hiện.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

Thiết lập được quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than có hàm lượng Fe và Mn cao bằng một số phế phụ phẩm nông nghiệp thủy phân kết hợp với bãi lọc trồng cây (CW).

3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn

- Các kết quả nghiên cứu cung cấp dữ liệu, cơ sở khoa học quan trọng góp phần giải quyết vấn đề ô nhiễm NT mỏ than hiện nay bằng phương pháp thân thiện môi trường, chi phí xử lý thấp, dễ vận hành;

- Quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than có hàm lượng Fe và Mn cao bằng phế phụ phẩm nông nghiệp kết hợp với bãi lọc trồng cây có thể được áp dụng thực tế tại các mỏ than với quy mô khác nhau hoặc đối với một số loại nước thải khác tương tự.

4. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

(1) Điều tra, khảo sát và đánh giá chất lượng nước thải mỏ than tại tỉnh Quảng Ninh và Thái Nguyên;

(2) Nghiên cứu khả năng xử lý kim loại nặng Fe, Mn trong nước thải của một số phế phụ phẩm nông nghiệp đã thủy phân ở quy mô PTN;

(3) Nghiên cứu khả năng xử lý kim loại nặng Fe, Mn trong nước thải của một số loài thực vật thủy sinh;

(4) Xây dựng quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than bị ô nhiễm kim loại nặng Fe, Mn bằng một số phế phụ phẩm nông nghiệp thủy phân kết hợp với bãi lọc trồng cây.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về nước thải mỏ than và các phương pháp xử lý

1.1.1. Tổng quan về nước thải mỏ than

Nước thải mỏ than là loại nước được phát sinh ra trong quá trình khai thác than. Nước thải thường phát sinh với lưu lượng lớn và có nguồn gốc hình thành khác nhau.

Nước thải mỏ than có tính axit (pH thấp), hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) và hàm lượng KLN cao (chủ yếu là Fe, Mn), ngoài ra còn có các hợp chất hữu cơ, các ion sulfat, nitrate, amoni,... phát sinh từ các hoạt động khai thác than của con người [2,3]. Nước thải này nếu không được xử lý có thể gây ảnh hưởng đến đời sống của các sinh vật thủy sinh, sức khỏe của con người thông qua chuỗi thức [14,15].

1.1.2. Phương pháp xử lý nước thải mỏ than

1.1.2.1. Xử lý nước thải bằng phương pháp hóa - lý

Phương pháp hóa-lý hiện đang được áp dụng để XLNT rất rộng rãi. Phương pháp này phân thành 2 dạng: sục khí và sử dụng các hóa chất để trung hòa nước thải mỏ có tính axit và kết tủa kim loại nặng Fe, Mn.

1.1.2.2. Xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học

a) Phương pháp hấp phụ và hấp thụ sinh học

Hấp phụ và hấp thụ kim loại bằng thực vật (tảo, bèo cái, rau muống, rau ngổ...) hay VLSH (sinh khối của nấm, tảo, vi khuẩn và các phế liệu của công nghiệp lên men, chế biến thủy sản, sản xuất nông nghiệp...).

b) Phương pháp chuyển hóa sinh học

Chuyển hóa sinh học (*biotransformation*): là quá trình khử các ion kim loại nặng hóa trị cao, độc hại về dạng muối kim loại bền vững thông qua phản ứng trực tiếp với enzyme hay phản ứng gián tiếp với các sản phẩm trao đổi chất do vi sinh vật đặc hiệu tạo ra [6, 20].

1.1.2.3. Xử lý nước thải bằng hệ thống bãi lọc trồng cây

Sử dụng bãi lọc trồng cây (CW) để cải thiện nước thải mỏ đã có nhiều nghiên cứu trong và ngoài nước. Nước thải đi qua vùng bãi lọc trồng cây cho thấy chất lượng nước được cải thiện rõ rệt, giảm Fe,

Mn, Ca, Mg, SO_4^{2-} và tăng pH. Hệ thống bãi lọc trồng cây có thể phù hợp để xử lý các nước thải mỏ than bị ô nhiễm [28-31].

1.1.2.4. Xử lý nước thải bằng màng đá vôi yếm khí (ALD)

Là phương pháp tiên xử lý và nước thải phải được chảy qua một hệ thống hiếu khí để chuyển hoá kim loại dạng hòa tan. Kiểu dáng và kích thước của hệ thống xử lý tiếp theo phụ thuộc vào kim loại có trong nước, có thể là một ao lắng hoặc CW [31].

1.1.3. Tình hình xử lý nước thải mỏ than trên Thế giới và Việt Nam

Nước thải mỏ than được quan tâm xử lý từ những năm 1990 tại Mỹ bằng việc xây dựng các màng đá vôi ALD, sau đó tăng lên ở châu Âu và một số nơi khác. Skousen, Jeffrey, 1991 [30] thống kê từ năm 1991, có khoảng 50 ALD đã được XD ở vùng Appalachian nước Mỹ.

Tại Việt Nam, giai đoạn từ năm 2009 trở về trước thì hầu như NT mỏ than không qua xử lý và xả trực tiếp ra môi trường, một số mỏ than bị ô nhiễm cao được XL bằng công nghệ đơn giản như trung hòa bằng sữa vôi và lắng nên chất lượng nước sau XL chưa đạt quy chuẩn trước khi xả ra môi trường [3, 8, 12]. Từ năm 2009 trở lại đây, các trạm XLNT mỏ than bằng công nghệ hóa lý đã được xây dựng và có các trạm quan trắc chất lượng nước thải trước khi xả ra môi trường.

1.2. Tổng quan về phế phụ phẩm nông nghiệp

Phế phụ phẩm (PPP) nông nghiệp là các loại chất thải phát sinh trong quá trình hoạt động nông nghiệp. Nguồn gốc phát sinh PPP nông nghiệp từ việc trồng các loại cây công nghiệp, cây lương thực, sản xuất hoa quả, thực phẩm. Các phế phụ phẩm nông nghiệp chủ yếu là lõi ngô, bẹ ngô, xơ dừa, rơm, rạ, vỏ trấu, mùn cưa, bã mía, vỏ đỗ, phân chuồng... [51].

1.2.1. Nguồn gốc, thành phần và tính chất phế phụ phẩm nông nghiệp

Dựa vào nguồn gốc phát sinh, PPP nông nghiệp được chia làm hai loại khác nhau [52]: PPP trực tiếp và PPP sau chế biến. Hầu hết các vật liệu tự nhiên là PPP trong nông nghiệp có hàm lượng chất xơ rất cao ví dụ như rơm rạ chứa 34% chất xơ, lá mía chiếm 43% chất xơ...nên rất khó phân hủy tự nhiên.

1.2.2. Quá trình thủy phân phế phụ phẩm nông nghiệp

Các phế phụ phẩm nông nghiệp có thành phần chính là cellulose, chủ yếu được phân hủy bởi các VSV. Các enzym gắn với tế bào trên vỏ ngoài hay màng tế bào. Các liên kết đặc hiệu và liên kết phối tử (ligand) với cellulose có thể được tạo ra nhờ liên kết tua viền; tâm hoạt động glycosyl hóa của protein gắn với carbohydrate hoặc các phức gắn với carbohydrate và vỏ ngoài tế bào [53]. Trong quá trình phân hủy, vi khuẩn hiếu khí hoạt động nhiều hơn phân cắt cellulose, hemicellulose, lignin tạo thành các chất các bon mạch ngắn dưới dạng hòa tan và được các VSV hiếu khí, kỵ khí và thiếu khí sử dụng để tăng sinh khối.

1.2.3. Tình hình nghiên cứu và sử dụng phế phụ phẩm nông nghiệp để xử lý ô nhiễm kim loại nặng trong môi trường nước

Nhiều công trình nghiên cứu trên thế giới đã được thực hiện khi sử dụng các vật liệu sinh học từ các phế phụ phẩm nông nghiệp để loại bỏ KLN trong nước thải như Srivastava, 2007 [54]., Theo Liu và cs, 2009 [55], El-Said [56], Avinash, 2015 [58], Pablo Garcia, 2020 [61]. Ở Việt Nam, việc sử dụng VLSH thủy phân từ các phụ phẩm nông nghiệp để hấp phụ KLN ứng dụng trong xử lý môi trường còn rất ít được quan tâm nghiên cứu. Chủ yếu sử dụng phương pháp biến tính VLSH để hấp phụ chất ô nhiễm. Một số nghiên cứu sử dụng VLSH để xử lý ô nhiễm như Phan Thị Bình và cs [62,63], Lê Hữu Thiêng và cs [64], Nguyễn Bá Tuấn và cs [65], Từ Thị Cẩm Loan và cs [70].

1.3. Công nghệ bãi lọc trồng cây để xử lý nước thải

1.3.1. Các loại bãi lọc trồng cây và thực vật trong xử lý nước thải

Bãi lọc trồng cây (CW) tận dụng các quá trình tự nhiên kết hợp với hệ thống vật liệu lọc, thảm thực vật và hệ VSV để xử lý nước thải [73, 74]. Cách phân loại CW được sử dụng rộng rãi nhất là dựa trên hướng dòng nước và loại thảm thực vật được sử dụng. Ngoài ra, còn dựa trên đường dẫn dòng chảy qua hệ thống CW. Theo Vymazal, 1998 [75], CW được phân theo loại dòng chảy gồm 02 loại chính là (i) loại dòng chảy mặt; và (ii) loại dòng chảy ngầm.

1.3.2. Cơ chế loại bỏ KLN trong nước của bãi lọc trồng cây

Khi các kim loại nặng hòa tan trong nước thải chảy vào hệ thống bãi lọc trồng cây nhân tạo, các cơ chế loại bỏ chúng, bao gồm:

- Kết tủa và lắng ở dạng hydroxit không tan trong vùng hiếu khí, ở dạng sunfit kim loại trong vùng kỵ khí của lớp vật liệu;
- Hấp phụ lên các kết tủa oxyhydroxit Fe, Mn trong vùng hiếu khí;
- Kết hợp lẫn với thực vật chết và đất;
- Hấp thụ vào rễ, thân và lá của thực vật trong hệ thống CW.

1.3.3. Tình hình nghiên cứu và ứng dụng bãi lọc trồng cây trong xử lý nước thải chứa KLN

CW được thực hiện đầu tiên tại Đức vào những năm 1950, tại Mỹ vào những năm 1960, 1970 và sau đó phổ biến trên toàn thế giới. Tại Việt Nam, CW đã và đang được quan tâm nghiên cứu để xử lý chất ô nhiễm trong rất nhiều loại nước thải khác nhau. Nghiên cứu của Trần Hiếu Nhuệ, Vi Thị Mai Hương, Bùi Thị Kim Anh, Lê Sỹ Chính, Vũ Thị Phương Thảo, Nguyễn Việt Anh [89-96].

1.4. Những tồn tại và hạn chế cần giải quyết

Nước thải mỏ than là loại nước phát sinh trong quá trình khai thác than với lưu lượng lớn (từ vài trăm đến vài nghìn m³/h). NT thường có tính axit (pH thấp), TSS và Fe, Mn cao. Công nghệ chính để xử lý nước thải mỏ than bị ô nhiễm Fe, Mn là phương pháp hóa – lý, thường có tốc độ xử lý các chất ô nhiễm nhanh, nhưng khá tốn kém về kinh phí do sử dụng nhiều hóa chất, vật liệu đắt tiền, đồng thời tạo ra lượng cặn lớn từ kết tủa kim loại và hóa chất tồn dư gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường. Phương pháp xử lý KLN Fe, Mn trong NT mỏ than sử dụng một số PPP nông nghiệp kết hợp CW là một trong những giải pháp quan trọng, có tính khả thi cao, bởi tính hiệu quả, khả năng thích ứng, thân thiện với môi trường. Ngoài ra còn tận dụng được nguồn chất thải nông nghiệp, cải thiện cảnh quan và môi trường sinh thái khu vực. Tuy nhiên, hệ thống XLNT bằng CW có nhược điểm chính là cần diện tích khá lớn để XD nên cần nghiên cứu, cân nhắc áp dụng cho từng vùng cụ thể.

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

- Nước thải mỏ than chưa xử lý, bị ô nhiễm kim loại nặng Fe, Mn ở tỉnh Thái nguyên và Quảng Ninh;

- Nước thải giả định được pha chế trong PTN;

- Phế phụ phẩm nông nghiệp bao gồm: vỏ trấu, xơ dừa, bã mía, lõi ngô, mùn cưa, bã trà, bã cafe, vỏ đỗ;

- Vật liệu vô cơ: Đá vôi xanh có kích thước 2x3cm

- TVTS bao gồm: cây lan chi (*Chlorophytum bicheti*), cây phát lộc (*Dracaena sanderiana*), cây sậy (*Phragmites australis*), cây thủy trúc (*Cyperus involucratus*) và cây muống Nhật (*Caladium bicolor*).

Phạm vi nghiên cứu: Các TN được thực hiện ở quy mô PTN và Pilot tại Viện công nghệ môi trường và trường Đại học Mỏ - Địa chất.

2.2. Vật liệu, hóa chất và thiết bị sử dụng

2.2.1. Hóa chất, thiết bị

- Hóa chất dùng chính trong nghiên cứu gồm: H_2SO_4 , $AgNO_3$; $FeSO_4 \cdot 7H_2O$; $MnSO_4 \cdot H_2O$; $K_2S_2O_8$, HCl, $K_2Cr_2O_7$, NaOH; Axit Citric là các hóa chất có độ tinh khiết > 99%, nguồn gốc từ hãng Merck (Đức) và của hãng Sigma-Aldrich (Mỹ).

- Sử dụng các thiết bị trong PTN để phân tích và đánh giá các kết quả nghiên cứu.

2.2.2. Vật liệu chính trong nghiên cứu

2.2.2.1. Một số phế phụ phẩm nông nghiệp

VLSH tự nhiên được sử dụng trong nghiên cứu là các phế phụ phẩm nông nghiệp bao gồm: xơ dừa, bã mía, vỏ trấu, vỏ đỗ, lõi ngô, mùn cưa, bã trà và bã cafe. Các phế phụ phẩm nông nghiệp này được lấy chủ yếu ở thành phố Hà Nội và tỉnh Hưng Yên.

2.2.2.2. Thực vật thủy sinh

Năm TVTS được nghiên cứu là cây lan chi (*Chlorophytum bicheti*), cây phát lộc (*Dracaena sanderiana*), cây sậy (*Phragmites australis*), cây thủy trúc (*Cyperus involucratus*) và cây muống Nhật (*Caladium*

bicolor) có khả năng sinh trưởng và phát triển trong môi trường nước bị ô nhiễm KLN, nghèo chất dinh dưỡng.

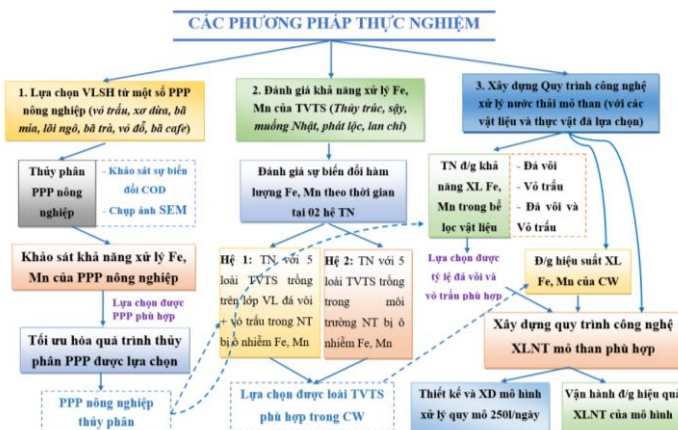
2.2.2.3. Đá vôi

Đá vôi được sử dụng trong nghiên cứu có kích cỡ là 2x3cm [19], đây là loại đá màu xanh, thường được dùng trong xây dựng, khai thác ở mỏ đá vôi Quang Hanh, thành phố Cẩm Phả, tỉnh Quảng Ninh.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu



2.4. Các phương pháp thực nghiệm



Hình 2.9. Sơ đồ bố trí các phương pháp thực nghiệm

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiện trạng môi trường nước thải mỏ than

Chất lượng nước thải mỏ than Khánh Hòa, tỉnh Thái Nguyên trước xử lý (NT1) có các chỉ tiêu phân tích hầu hết đạt Quy chuẩn Việt Nam cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp. Chỉ có các chỉ tiêu pH = $5,14 \pm 0,4$, TSS = $145 \pm 5,2$ mg/l, Fe = $10,72 \pm 1,4$ mg/l, Mn = $2,83 \pm 0,7$ mg/l vượt QCVN cho phép.

Tại một số mỏ than của Quảng Ninh, kết quả quan trắc cho thấy nước thải có giá trị pH thấp, hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS), sắt tổng (Fe), mangan (Mn) hầu hết đều vượt giới hạn cho phép được quy định trong cột B của QCVN 40:2011/BTNMT đối với chất lượng nước thải công nghiệp.

3.2. Kết quả lựa chọn phế phụ phẩm nông nghiệp để xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ

3.2.1. Đánh giá quá trình thủy phân phế phụ phẩm nông nghiệp

VLSH từ các PPP nông nghiệp như xơ dừa, bã mía, vỏ trấu, vỏ đỗ, lõi ngô, mùn cưa, bã trà, bã cafe sau khi thủy phân có sự biến đổi về màu sắc, tính chất một cách rõ rệt.



Xơ dừa

Bã mía

Vỏ trấu

Vỏ đỗ



Lõi ngô

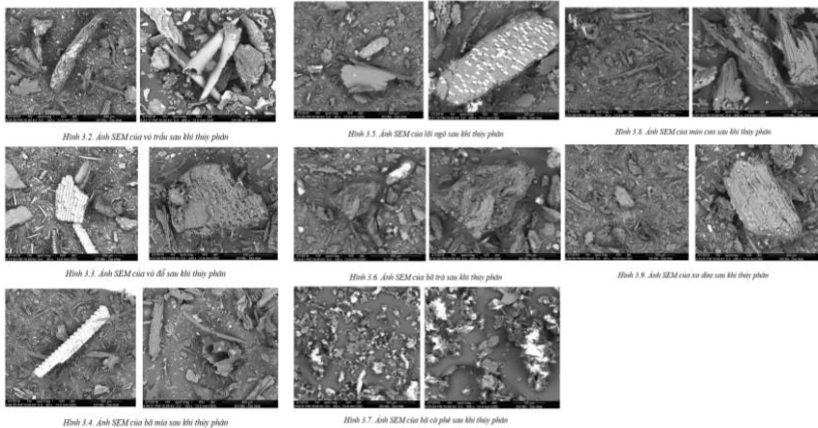
Mùn cưa

Bã trà

Bã cafe

Hình 3.1. Hình ảnh các vật liệu sau khi thủy phân

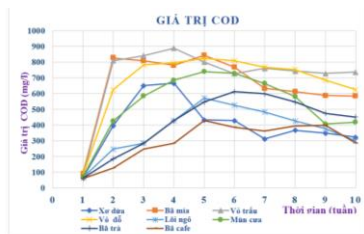
Kết quả ảnh chụp SEM 08 loại VLSH từ các PPP nông nghiệp sau thủy phân cho thấy, đặc trưng về hình thái bề mặt của các PPP nông nghiệp đã thủy phân có nhiều lỗ xốp, phân bố không đồng đều giữa các loại VL vỏ trấu, mùn cưa với lõi ngô và vỏ đỗ, độ nhám bề mặt và mật độ lỗ xốp giữa các loại VL cũng có sự khác nhau nên khả năng chuyên hóa sinh học và hấp phụ KLN Fe, Mn của các VLSH cũng khác nhau.



Hình 3.2. Hình ảnh SEM của các vật liệu sau khi thủy phân

3.2.2. Kết quả đánh giá sự biến đổi giá trị COD khi thủy phân các PPP nông nghiệp

Giá trị COD tăng mạnh ở 2 tuần đầu, sau đó có xu hướng giảm dần ở các khoảng thời gian tiếp theo. Sau 4 tuần, giá trị COD tăng đạt cực đại và có xu hướng dao động giảm nhẹ trong các tuần tiếp theo. TN thủy phân với vỏ trấu, bã mía và vỏ đỗ ghi nhận tốc độ phân hủy diễn ra nhanh nhất. Cụ thể, ở vỏ trấu giá trị COD đạt cao nhất sau 4 tuần thí nghiệm đạt 888mg/l; bã mía, vỏ đỗ và mùn cưa sau 5 tuần có giá trị COD cao nhất lần lượt là 842mg/l, 824mg/l và 686mg/l.

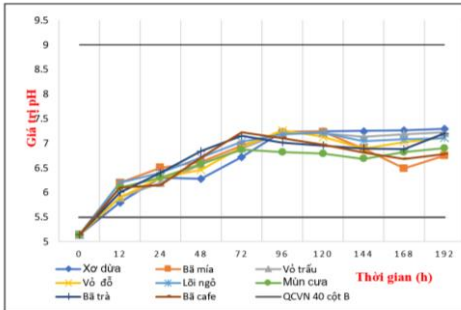


Hình 3.10. Diễn biến giá trị COD theo thời gian thủy phân các PPP nông nghiệp

Các TN với VLSH còn lại ghi nhận hiệu quả thủy phân kém hơn với giá trị COD dao động chỉ từ 380÷650mg/l (Hình 3.10).

3.2.3. Kết quả đánh giá khả năng xử lý chất ô nhiễm của các PPP nông nghiệp thủy phân trong hệ bãi lọc trồng cây

3.2.3.1. Khảo sát sự thay đổi pH của nước thải



Hình 3.11. Sự thay đổi giá trị pH trong nước thải ở các thí nghiệm chứa VLSH khác nhau

Với giá trị pH ban đầu là 5,13 không đạt QCVN 40: 2011/BTNMT cột B, thì chỉ sau 12 giờ thí nghiệm, giá trị pH ở tất cả các thí nghiệm (pH = 5,6 ÷ 6,4) đã đạt QCVN. Sau 192h, giá trị pH nước thải đầu ra đã tăng lên rõ rệt từ 6,7÷7,2. Giữa các TN với các loại VLSH khác

nghau không có sự chênh lệch đáng kể và đều đạt QCVN40. Các loại PPP nông nghiệp ít tác động đến phản ứng trung hòa pH trong NT.

3.2.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của PPP nông nghiệp đến giá trị COD trong nước thải

Giá trị COD ban đầu là 145mg/l. Sau khi đi qua CW có bổ sung 08 loại PPP nông nghiệp khác nhau (xơ dừa, bã mía, vỏ trấu, vỏ đỗ, lõi ngô, mùn cưa, bã trà và bã cafe) đã thủy phân và đá vôi, giá trị COD đã có sự thay đổi rõ rệt. Xu hướng chung trong các TN là có sự gia tăng giá trị COD trong khoảng thời gian từ 12 - 24 giờ đầu và sau đó giảm dần. Điều này có thể lý giải do việc bổ sung các PPP nông làm gia tăng hàm lượng hữu cơ trong NT. Ở khoảng thời gian tiếp theo, do không có nguồn bổ sung, các quá trình XL diễn ra trong hệ CW làm giá trị COD giảm dần theo thời gian. Các TN có chứa vỏ trấu, bã mía và vỏ đỗ có hiệu suất và tốc độ xử lý cao hơn hẳn so với các TN khác.

3.2.3.3. Kết quả đánh giá khả năng xử lý Fe của các PPP nông nghiệp

Kết quả TN cho thấy, giá trị Fe giảm mạnh trong khoảng thời gian từ 24 giờ đầu. Hàm lượng KL bị loại bỏ chủ yếu thông qua cơ chế kết tủa, hấp thụ và hấp phụ vào vật liệu lọc.

Hiệu quả của quá trình này khá cao đạt từ 51÷69% và giá trị Fe đã đạt QCVN40 ở tất cả TN. Tuy nhiên, 3 loại VL vỏ trấu, xơ dừa và mùn cưa cho thấy hiệu quả xử lý tốt hơn hẳn. TN với vật liệu vỏ trấu có hiệu quả XL cao nhất đạt 69% sau 24 giờ TN với VL xơ dừa, mùn cưa thì hiệu quả XL thấp hơn, hiệu suất xử lý ghi nhận lần lượt là 62 % và 61% tương ứng. Hiệu suất xử lý Fe tăng lên 87÷98% sau 192 giờ.

Như vậy, có thể sắp xếp sự phù hợp của phế phụ phẩm nông nghiệp trong việc xử lý Fe theo thứ tự như sau:

Vỏ trấu, xơ dừa, mùn cưa > Vỏ đỗ, bã trà, lõi ngô > Bã mía, bã cafe

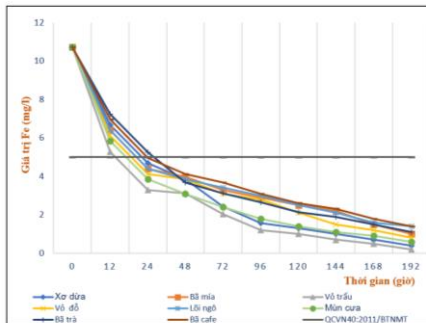
Đây là cơ sở để lựa chọn VLSH từ các phế phụ phẩm nông nghiệp để xử Fe trong nước thải mỏ bằng CW trong các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.3.4. Kết quả đánh giá khả năng xử lý Mn của các PPP nông nghiệp

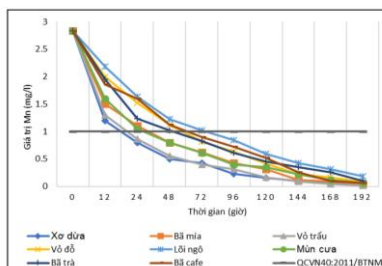
Hàm lượng Mn ban đầu trong NT mỏ than Tây Lộ Trí là 2,83mg/l cao hơn quy chuẩn cho phép (QCVN40: 2011/BTNM) vượt 2,83 lần.

Sau khi qua hệ thống xử lý bằng CW có bổ sung thêm các loại VLSH tự nhiên từ các PPP nông nghiệp đã thủy phân và đá vôi, hàm lượng Mn trong nước thải đầu ra giảm đáng kể.

Từ kết quả hình 3.14 cho thấy, xu hướng chung của sự thay đổi hàm lượng Mn trong các thí nghiệm là



Hình 3.13. Sự thay đổi giá trị Fe trong nước thải ở các TN chứa PPP nông nghiệp khác nhau



Hình 3.14. Sự thay đổi hàm lượng Mn trong nước thải trong các thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp khác nhau

giảm nhanh trong thời gian ban đầu, sau đó giảm chậm dần. Tại thí nghiệm sử dụng PPP nông nghiệp là xơ dừa và vỏ trấu có hiệu quả loại bỏ nhanh hàm lượng Mn trong 24h thí nghiệm, hiệu suất xử lý đạt lần lượt đạt 71,3% và 69,6%, hàm lượng Mn đầu ra đã đạt QCVN40: 2011/BTNMT cột B. Các VL bã mía và mùn cưa đạt quy chuẩn cho phép sau 48 giờ, các vật liệu còn lại hầu hết đã đạt quy chuẩn sau 72h ngoại trừ TN sử dụng vật liệu lõi ngô. Sau 192h, VL vỏ trấu, xơ dừa đã thủy phân có thể loại bỏ hàm lượng Mn trong NT với hiệu suất cao đạt 98,2% và 98,9%. Như vậy, có thể sắp xếp sự phù hợp của vật liệu trong xử lý Mn theo thứ tự như sau:

Xơ dừa, vỏ trấu > Bã mía, vỏ đỗ, mùn cưa, bã trà, bã cafe > Lõi ngô

Đây là cơ sở để lựa chọn VLSH từ các phế phụ phẩm nông nghiệp để xử Mn trong nước thải mỏ bằng bãi lọc trồng cây nhân tạo.

3.2.3.5. *Lựa chọn phế phụ phẩm nông nghiệp phù hợp để xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than*

Việc lựa chọn VLSH từ các phế phụ phẩm nông nghiệp bổ sung vào hệ thống CW để xử lý KLN Fe, Mn trong nước thải cần đáp ứng các tiêu chí sau: PPP nông nghiệp phù hợp với đặc điểm nguồn thải; hiệu quả xử lý cao; ít phải thay thế; không gây ô nhiễm thứ cấp; là chất nền thuận lợi cho thực vật và vi sinh vật; chi phí vật liệu thấp.

Đối với các PPP nông nghiệp được lựa chọn trong nghiên cứu đều là những vật liệu rẻ tiền, dễ kiếm và thân thiện với môi trường.

Từ các nghiên cứu trên có thể thấy, vỏ trấu có khả năng xử lý tốt các loại ô nhiễm, đặc biệt là ô nhiễm KLN. Đây là vật liệu rẻ tiền, dễ kiếm tại Việt Nam và hoàn toàn phù hợp để ứng dụng trong hệ CW xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than. Do vậy, cần tối ưu hóa quá trình thủy phân vỏ trấu cho các nghiên cứu sau này.

3.2.3.6. *Nghiên cứu quá trình thủy phân vỏ trấu bằng các chế phẩm sinh học sẵn có hoặc phân bò trong PTN*

Kết quả tại Bảng 3.3 chỉ ra rằng một số sản phẩm chính được tạo ra sau quá trình thủy phân vỏ trấu như glucozơ, lactate, acetate, methanol,

ethanol, các sản phẩm này đóng vai trò làm nguồn cacbon cung cấp cho VSV hoạt động cũng như là nguồn chất khử trong quá trình khử sunfat.

Bảng 3.3. Kết quả phân tích sản phẩm của quá trình trao đổi chất

Mẫu	Hàm lượng trước thủy phân (mg/ml)					Hàm lượng sau thủy phân (mg/ml)				
	Đ/C	TN1	TN2	TN3	TN4	Đ/C	TN1	TN2	TN3	TN4
Glucose	-	-	-	4,35	6,12	-	-	-	-	4,8
Lactate	-	-	5,29	5,83	8,35	-	-	-	2,07	1,12
Acetate	-	-	1,49	1,02	7,73	-	-	-	-	1,08
Methanol	-	-	-	1,25	1,40	0,27	1,29	1,42	-	3,03
Ethanol	-	-	4,77	5,29	0,00	1,58	7,67	6,27	8,02	6,69
Tổng	-	-	11,55	17,74	23,6	1,85	8,96	7,69	10,09	16,72

Việc sử dụng các nguồn VSV khác nhau để thủy phân vỏ trấu như chế phẩm Sagi-bio, VSV thủy phân cellulose phân lập từ vỏ trấu, phân bò và VSV từ vỏ trấu + phân bò cho thấy, trong số các sản phẩm cacbon mạch ngắn thu được sau khi thủy phân vỏ trấu thì hàm lượng của ethanol là chủ yếu, giá trị cao nhất của nó đạt được khoảng 8,02 mg/ml khi sử dụng phân bò là nguồn cung cấp VSV. Việc sử dụng chế phẩm VSV cho quá trình thủy phân vỏ trấu cho hiệu quả cao hơn so với việc không sử dụng chế phẩm. Tổng một số hợp chất cacbon mạch ngắn thu được cao nhất khi sử dụng đồng thời cả chế phẩm VSV phân lập được và phân bò (giá trị cao nhất đạt khoảng 16,72 mg/ml tại thí nghiệm TN4). Từ các kết quả thí nghiệm, lựa chọn được công thức thủy phân vỏ trấu là: 300g vỏ trấu + 2 lít nước + 15ml hỗn hợp VSV phân hủy từ vỏ trấu và 15g phân bò (TN4) cho quá trình thủy phân vỏ trấu trong quy mô lớn hơn.

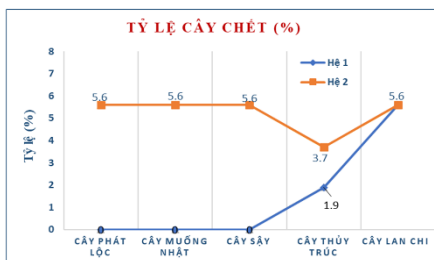
3.3. Kết quả đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của TVTS

3.3.1. Đánh giá khả năng thích nghi của các loài TVTS trong các hệ thí nghiệm

Sau 2 tháng thí nghiệm cho thấy, TVTS được trồng trong 02 hệ hầu hết đều thích nghi tốt với môi trường và điều kiện thí nghiệm, có khả

năng chống chịu tốt trong môi trường nước thải với hàm lượng KLN cao (Fe = 15mg/l và Mn = 5mg/l).

Ở hệ 2, tỷ lệ chết cao nhất là cây sậy, cây muống nhật, lan chi, phát lộc (5,6%) và tỷ lệ chết thấp nhất là cây thủy trúc (3,7%). Tuy nhiên ở hệ 1, tỷ lệ chết thấp đi rất nhiều, cây phát lộc, muống nhật và sậy có sự thích nghi tốt nhất khi được



Hình 3.17. Tỷ lệ cây chết của TVTS trồng trong 02 hệ thí nghiệm

trồng trên lớp vật liệu lọc có bổ sung VLSH tự nhiên nên không có cây nào bị chết trong quá trình TN, tỷ lệ số cây chết là 0%, còn tỷ lệ cây chết của thủy trúc là 1,9%, lan chi có tỷ lệ cây chết cao nhất (5,6%). Điều này cho thấy việc lựa chọn TVTS là cây sậy, muống Nhật và phát lộc trồng trong môi trường NT bị ô nhiễm KLN trên nền vật liệu lọc và VLSH tự nhiên thủy phân (hệ 1) là rất phù hợp trong nghiên cứu để xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than.

3.3.2. Đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của các loài TVTS

Hiệu quả xử lý Fe, Mn của 5 loại TVTS trong các hệ thí nghiệm (hệ 1- trồng TVTS trong CW trên lớp vật liệu lọc và hệ 2 - trồng TVTS trong môi trường thủy canh thuần túy, có bổ sung thêm hàm lượng Fe = 15mg/l, Mn = 5mg/l) được tổng hợp tại Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Hiệu quả xử lý Fe, Mn của các loại thực vật thủy sinh

TT	Loại cây	Hiệu suất xử lý (sau 168 giờ)				Thời gian đạt quy chuẩn cho phép (giờ)			
		Fe		Mn		Fe		Mn	
		Hệ 1	Hệ 2	Hệ 1	Hệ 2	Hệ 1	Hệ 2	Hệ 1	Hệ 2
1	Cây phát lộc (<i>Dracaena sanderiana</i>)	94,3%	52,6%	94,7%	54,4%	72h	-	96h	-
2	Cây muống Nhật (<i>Caladium bicolor</i>)	96,8%	54,9%	97,9%	59,6%	48h	-	96h	-
3	Cây sậy (<i>Phragmites australis</i>)	96,5%	61,0%	96,5%	57,9%	48h	-	96h	-
4	Cây thủy trúc (<i>Cyperus involucratus</i>)	94,8%	42,8%	95,1%	59,1%	72h	-	96h	-
5	Cây lan chi (<i>Chlorophytum bicheti</i>)	88,1%	44,2%	87,4%	44,2%	72h	-	96h	-

Từ hình 3.23 ta thấy, hiệu suất xử lý Fe ở hệ 1 (a) của cây Sậy và muống Nhật là 96,5% và 96,8 sau 168h thí nghiệm và đạt QCVN 40 chỉ sau 48h với hiệu suất xử lý là 68,7% và 67%.

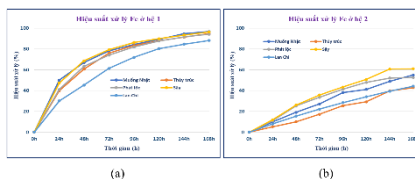
Trong khi đó, hiệu suất xử lý Fe của lan chi, thủy trúc, phát lộc thấp hơn, đạt 88,1 - 94,8% sau 168h thí nghiệm và đạt QCVN sau 72h. Khả năng xử lý Fe ở hệ 2 (b) khi trồng TVTS trong môi trường nước thải thuần túy cho thấy, ở tất cả các thí nghiệm nghiên cứu, hiệu suất xử lý Fe, Mn thấp, chỉ đạt từ 44,2 đến 61% sau 168 thí nghiệm, hàm lượng Fe chưa đạt quy chuẩn cho phép.

Từ Hình 3.24 ta thấy, hiệu suất xử lý Mn ở hệ 1 và hệ 2 cũng có sự khác biệt rất lớn, hiệu suất xử lý Mn của tất cả các loại TVTS sau 168h thí nghiệm ở hệ 1 đạt từ 87,4 đến 97,9%, trong khi đó ở hệ 2 chỉ đạt 44,2 đến 59,6%. Hiệu suất XL Mn ở hệ 1 tốt nhất là muống Nhật và sậy, đạt 97,9% và 96,5%, còn hiệu suất xử lý Mn kém hơn là lan chi, đạt 87,4%. Ở hệ 2, hiệu quả xử lý Mn tốt nhất là muống Nhật, thủy trúc, sậy và cuối cùng là lan chi, nhưng đều không đạt quy chuẩn cho phép sau 168h thí nghiệm.

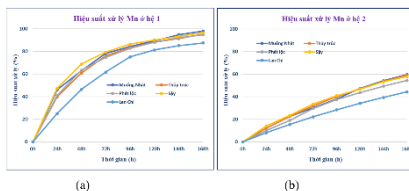
Quan phân tích, đánh giá cho thấy, cây sậy và cây muống Nhật có hiệu suất XL Fe, Mn là tốt nhất trong nước thải ở cả hai hệ 1 và 2.

3.3.3. Lựa chọn loài TVTS phù hợp để xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than

Trong CW sử dụng TVTS kết hợp giá thể là đá vôi và vỏ trấu đã thủy phân cho thấy, cây sậy (*Phragmites australis*) và muống Nhật (*Caladium bicolor*) trong hệ CW có tính chống chịu tốt trong môi trường nước thải bị ô nhiễm KLN Fe, Mn và khả năng loại bỏ chất ô nhiễm như Fe, Mn với hiệu suất cao, thời gian XL ngắn và hoàn toàn



Hình 3.23. Hiệu suất xử lý Fe của các loại TVTS ở hai hệ (a. Hệ 1, b. Hệ 2)



Hình 3.24. Hiệu suất xử lý Mn của các loại TVTS ở hai hệ (a. Hệ 1, b. Hệ 2)

có thể áp dụng mô hình này để XL ô nhiễm Fe và Mn trong NT mỏ than, còn cây thủy trúc, lan chi, phát lộc cũng có sức chống chịu tốt trong môi trường nước bị ô nhiễm nhưng hiệu quả xử lý Fe, Mn chưa cao nên không được lựa chọn để XL ô nhiễm trong nước thải mỏ than.

3.4. Xây dựng quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than

3.4.1. Quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than quy mô 250l/ngày

Dựa trên những kết quả khảo sát, phân tích chất lượng NT mỏ than tại một số mỏ ở tỉnh Thái Nguyên và tỉnh Quảng Ninh cho thấy, đặc trưng ô nhiễm chính trong NT mỏ than là pH thấp, hàm lượng Fe, Mn, TSS, cao. Việc sử dụng PPP nông nghiệp kết hợp CW được đánh giá là phù hợp với các tiêu chí đề ra, xử lý triệt để các thông số ô nhiễm nên được lựa chọn để áp dụng trong quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than có hàm lượng Fe, Mn cao. Lưu lượng nước thải thiết kế 250l/ngày để tiếp cận gần với điều kiện thực tế hơn

Bảng 3.6. Thông số ô nhiễm NT mỏ than Tây Lộ Trí, Quảng Ninh

TT	Thông số	Đơn vị	Phương pháp phân tích	Kết quả Phân tích	QCVN 40: 2011
1	pH	-	TCVN 6492:2011	4,23±0,3	5,5 ÷ 9
2	TSS	mg/l	TCVN 6625:2000	172±14	100
3	Fe	mg/l	TCVN 6177:1996	14,6±3,6	5
4	Mn	mg/l	TCVN 6002:1995	8,4±2,4	1

Sơ đồ quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than được thể hiện trên sơ đồ tại Hình 3.25 gồm 3 modul chính (bể điều hòa, bể vật liệu lọc gồm đá vôi và vỏ trấu, bãi lọc trồng cây):

- Modul 1. Bể điều hòa;
- Modul 2. Bể VL lọc gồm hỗn hợp đá vôi và vỏ trấu đã thủy phân;
- Modul 3. Bãi lọc trồng cây (CW) với công nghệ dòng chảy ngầm, hướng ngang (trồng cây sậy, muống Nhật trên lớp vật đá vôi và vỏ trấu).

Tính toán thiết kế các modul trong hệ với hàm lượng Fe (25mg/l), Mn (15mg/l). Bể lắng có thời gian lưu là 12 giờ; bể lọc được kỳ vọng loại bỏ được 60-80% lượng Fe, Mn, NT sau khi xử lý tại bể VL lọc có COD ≤ 300 mg/l; Mn và Fe ≤ 10mg/l; bể CW xử lý các chất ô nhiễm tồn dư, NT sau xử lý QCVN 40 cột B. Trên cơ sở tính toán, xác định được kích thước các bể như sau:

- Bể điều hòa (bể 1) có thể tích $V_1 = 0,25m^3$
- Bể vật liệu lọc (bể 2): $V_2 = 1,66m^3$
- Bể bãi lọc trồng cây (CW): $V_3 = 1,875m^3$

3.4.2. Đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn trong các modul

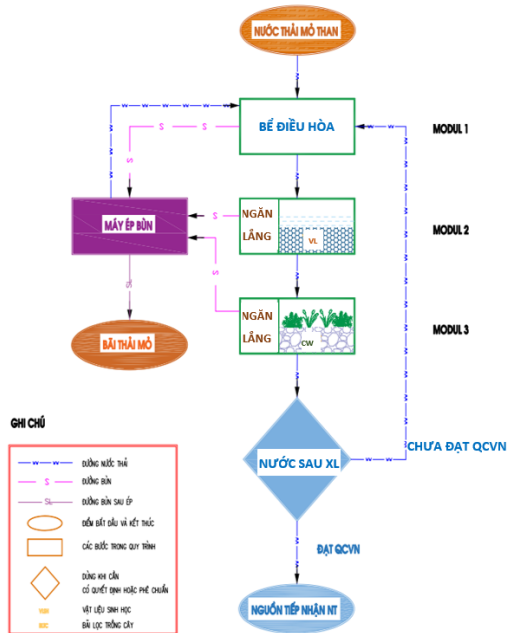
3.4.2.1. Hiệu quả xử lý Fe, Mn của modul bể lọc (đá vôi và vỏ trấu)

a. Đánh giá hiệu quả xử lý Fe, Mn của đá vôi

Sử dụng đá vôi với khối lượng khác nhau (0kg, 5kg, 10kg, 15kg, 20kg, 25kg) để xử lý Fe, Mn. Ở TN1 chứa 5kg đá, hiệu quả xử lý thấp nhất, sau 144h hiệu suất xử lý chỉ đạt 42%. Trong khi đó, ở các thí nghiệm chứa khối lượng đá lớn hơn: 10kg, 15kg, 20kg, 25kg hiệu suất xử lý đạt hơn 80%. Đặc biệt khi khối lượng đá là 25kg, hiệu suất lên đến 95%, hàm lượng Mn đạt QCVN 40 cột B chỉ sau 24h.

b. Khả năng loại bỏ Fe, Mn của hệ vật liệu vỏ trấu

Nước thải chứa KLN Fe, Mn có cùng hàm lượng ban đầu (10mg/l) được đưa vào hệ TN chứa khối lượng vỏ trấu có khối lượng khác nhau (0kg, 0,5kg, 1kg, 1,5kg, 2,0kg, 2,5kg). Quá trình loại bỏ Fe diễn ra



Hình 3.25. Quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than

nhanh trong khoảng 24h giờ, giá trị Fe còn lại trong nước thải <0,3 mg/l, ở tất cả các TN Fe gần như đã bị loại bỏ hoàn toàn. Hiệu suất loại bỏ Mn của TN1 chứa 0,5kg vỏ trấu là thấp nhất chỉ đạt 76,2% trong 24h. Ở các TN có khối lượng vỏ trấu lớn hơn, hiệu suất loại bỏ cao hơn. Tại TN5 có khối lượng vỏ trấu là 2,5kg, hiệu suất cao nhất, Sau thời gian TN 24 giờ, hiệu suất loại bỏ Mn luôn >85%. Có thể thấy, vỏ trấu thủy phân có khả năng loại bỏ Fe tốt hơn, tuy nhiên Mn cũng bị loại bỏ đáng kể trong quá trình TN.

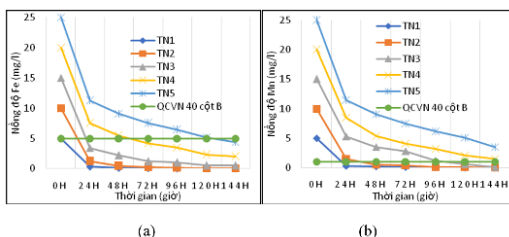
c. Đánh giá hiệu quả xử lý Fe, Mn của mô đun bể vật liệu lọc

Hiệu quả xử lý Fe và Mn sau 144h cao nhất ở TN6 (khoảng 99,8%). Hiệu suất xử lý Fe và Mn của hệ thống TN7 (chỉ chứa vỏ trấu) cao hơn nhiều so với hệ thống TN1 (chỉ chứa đá vôi). Sau 144h, hàm lượng Fe và Mn giảm khoảng 93% ở TN7 và 75% ở TN1. Độ pH ban đầu ở tất cả các mô hình thí nghiệm là 4, khi kết thúc thí nghiệm, giá trị pH của đầu ra ở TN7 (không có đá vôi) là 6,7, trong khi giá trị pH nằm trong khoảng 7,1 - 7,3 ở tất cả các mô hình thí nghiệm khác (TN1-TN6).

Kết quả nghiên cứu là cơ sở để lựa chọn tỷ lệ vật liệu phù hợp cho bể lọc chứa đá vôi, vỏ trấu trong hệ thống xử lý nước thải mỏ than theo TN6 (chứa 5kg đá vôi+ 2,5kg vỏ trấu).

3.4.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng kim loại đến hiệu quả xử lý Fe, Mn của bể lọc

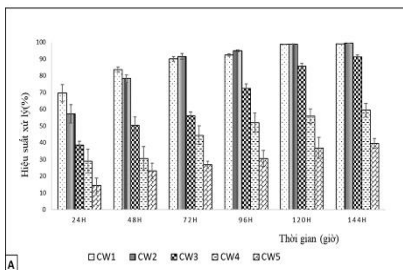
Trong khoảng thời gian 24h hàm lượng Mn giảm mạnh, hiệu quả xử lý đạt 54÷94%. Hàm lượng Mn đạt QCVN40 sau 24h tại TN1, trong khi đó sau 48h tại TN2 hàm lượng Mn mới đạt QCVN 40. Tại các hàm lượng cao hơn từ 20÷25mg/l. Sau 144h thí nghiệm hàm lượng Mn chỉ còn 1,5÷3,5 mg/l, hiệu suất loại bỏ đạt 86÷92,5%, tuy nhiên chất lượng NT vẫn chưa đạt QCVN 40/2011/BTNMT cột B.



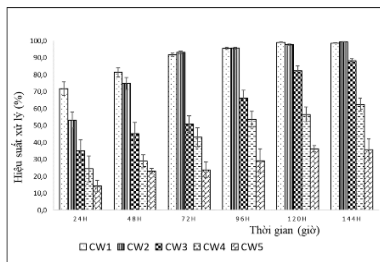
Hình 3.31. Sự thay đổi hàm lượng Mn, Fe theo thời gian (a. Fe, b. Mn)

Từ kết quả nghiên cứu cho thấy bể lọc có thể xử lý được hàm lượng Fe lên đến 15 mg/l và hàm lượng Mn là 10 mg/l sau 2 ngày đạt quy chuẩn cho phép.

3.4.2.3. Hiệu quả xử lý Fe, Mn của hệ thống bể lọc trồng cây



Hình 3.32. Hiệu suất xử lý Fe của bể lọc trồng cây



Hình 3.33. Hiệu suất xử lý Mn của bể lọc trồng cây

Kết quả nghiên cứu cho thấy các mô hình CW đã xử lý Fe và Mn một cách hiệu quả. Hiệu suất loại bỏ Fe (99%) và Mn (98,8%) cao nhất được ghi nhận trong CW1 với hàm lượng ban đầu của Fe và Mn là 5 mg/l sau 144 giờ. Trong CW2 với hàm lượng Fe và Mn ban đầu 10 mg/l, tỷ lệ loại bỏ Fe và Mn là khoảng 99,5% sau 144h. Khi hàm lượng ban đầu của Fe và Mn là 15 mg/l (trong CW3), hiệu quả loại bỏ Fe và Mn đạt lần lượt khoảng 91,1% và 88,4% sau 144 h. Tuy nhiên, khi hàm lượng Fe và Mn ban đầu tăng lên 20 mg/l (trong CW4), hiệu quả loại bỏ Fe và Mn giảm xuống còn 59,5% và 62,5% và khi hàm lượng ban đầu tăng lên 25 mg/l (trong CW5), hiệu suất loại bỏ Fe và Mn lần lượt chỉ là 39,5% và 35,9% sau 144 h. Như vậy, hệ CW trồng muống Nhật và sậy trên chất nền sử dụng đá vôi và vỏ trấu thủy phân đã xử lý hiệu quả KLN Fe và Mn trong nước thải, có thể xử lý hàm lượng Fe là 15mg/l đạt quy chuẩn sau 96h hàm lượng Mn là 10 mg/l đạt quy chuẩn sau 72h. Đây là cơ sở để lựa chọn các thông số thiết kế bể lọc trồng cây cho các mô hình xử lý nước thải ngoài thực tế.

3.4.3. Đánh giá hiệu quả xử lý của quy trình công nghệ

Giá trị pH của mẫu nước đầu vào (nước thải mỏ than Tây Lộ Trĩ) là 3,8 - 5,2 và không đạt QCVN. Sau khi đi hệ thống xử lý, giá trị pH của NT đầu ra trong khoảng 6,7 - 7,5 đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B.

Giá trị TSS đầu vào dao động trong khoảng 153,2-176,4 mg/l vượt QCVN40 từ 1,5-1,8 lần. Sau khi qua hệ thống xử lý giá trị TSS bị loại bỏ qua quá trình lắng ở bể lắng, sau đó được lọc và lắng ở bể lọc và bể CW. Giá trị TSS trong nước thải đầu ra là 38,2-46,3 mg/l, đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B.

Giá trị COD có trong nước thải tại đầu vào của HTXL khoảng 200÷280mg/l. Sau khi đi qua HTXL giá trị COD giảm chỉ còn khoảng gần 50÷80 mg/l đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B.

Kết quả cho thấy, ở đầu ra của hệ thống hàm lượng của ion Fe chỉ còn lại khoảng 0,004÷0,1mg/l, hàm lượng Fe trong nước thải đầu ra của hệ thống xử lý đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột A.

Kết quả NC cho thấy, hàm lượng đầu vào của Mn dao động từ 8,2÷9,1mg/l, sau khi qua hệ xử lý lượng Mn còn lại trong nước thải gần như không đáng kể. Hiệu quả loại bỏ Mn của hệ thống xử lý đạt khoảng 97÷99%.

Nước thải mỏ than sau khi đi qua HTXL đã thiết kế, các chỉ tiêu ô nhiễm môi trường như pH, TSS, Fe, Mn đã được loại bỏ dần qua từng modul. Hiệu suất xử lý các chất ô nhiễm qua 3 modul chính được thể hiện trong Bảng 3.9 dưới đây.

Bảng 3.9. Hiệu suất xử lý của các thông số ô nhiễm tại từng modul

TT	Thông số	Hiệu suất xử lý các thông số qua từng modul (%)			
		Modun 1	Modun 2	Modun 3	Đầu ra
1	pH	7,3	13,9	49,9	62,4
2	TSS	3,5	27,0	60,5	76,5
3	COD	1,1	-25,9	33,0	72,1
4	Fe	8,2	18,5	82,5	98,8
5	Mn	6,9	14,0	85,2	98,6

Như vậy, sau 3 tháng vận hành thử nghiệm hệ thống XLNT theo quy trình công nghệ đã thiết kế cho thấy, chất lượng NT đầu ra của hệ thống XL luôn đạt QCVN 40: 2011/BTNMT cột B đối với COD, TSS và đạt QCVN 40 cột A đối với KLN Fe, Mn. Hệ thống xử lý vận hành ổn định, không có hiện tượng tắc nghẽn ở bể lọc, CW; thực vật trong CW phát

triển tốt trong suốt quá trình TN. Kết quả TN là cơ sở để ứng dụng quy trình công nghệ XLNT mỏ than trên quy mô lớn hơn.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Kết luận

Một số kết luận được rút ra trong quá trình nghiên cứu:

1. Kết quả phân tích chất lượng nước thải tại một số mỏ than ở tỉnh Quảng Ninh và tỉnh Thái Nguyên cho thấy, nước thải mỏ than có các thông số ô nhiễm đặc trưng chính là pH, TSS, Fe, Mn, vượt QCVN 40:2011/BTNMT (cột B) nhiều lần. Hàm lượng các thông số dao động như sau: $\text{pH} = 3,82 \div 5,34$; $\text{TSS} = 125 \div 248\text{mg/l}$; $\text{Fe} = 7,4 \div 139,4\text{mg/l}$; $\text{Mn} = 4,9 \div 88,2\text{mg/l}$.

2. Đã đánh giá và lựa chọn được VLSH tự nhiên là vỏ trấu từ 08 loại phế phụ phẩm nông nghiệp (vỏ trấu, xơ dừa, bã mía, lõi ngô, mùn cưa, bã trà, bã cafe, vỏ đỗ) được lựa chọn trong nghiên cứu, hiệu suất loại bỏ Fe và Mn sau 24h của vỏ trấu đạt 69 và 69,6% sau 192h, hiệu suất loại bỏ Fe, Mn đạt giá trị cao nhất, tương ứng là 98,3% và 98,2 %.

3. Đã nghiên cứu, lựa chọn được 02 loài TVTS là cây sậy (*Phragmites australis*) và cây muống Nhật (*Caladium bicolor*) trong 05 loài TVTS (lan chi, phát lộc, sậy, thủy trúc và muống Nhật) có khả năng xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than và sinh trưởng, phát triển tốt trong môi trường nước bị ô nhiễm KLN, nghèo chất dinh dưỡng. Cả 2 loại cây được lựa chọn đều có khả năng chống chịu tốt trong môi trường nước có hàm lượng Fe, Mn cao. Tỷ lệ sống sót của cây đạt xấp xỉ 100% ở hệ 1 và từ 94,6 đến 100% ở hệ 2. Hiệu quả xử lý Fe, Mn tốt nhất là muống Nhật (96,8% và 97,9%) rồi đến sậy (96,5% và 96,5%) sau 168h, đạt QCVN40: 2011/BTNMT cột B sau 48h. Khả năng xử lý Fe, Mn kém hiệu quả hơn là thủy trúc, lan chi và phát lộc.

4. Quy trình công nghệ xử lý Mn, Fe trong nước thải mỏ than với lưu lượng 250l/ngày gồm có 3 modul chính: modul 1 là bể lắng/điều hòa; modul 2 là bể vật liệu lọc gồm hỗn hợp vỏ trấu đã được thủy phân và đá vôi; modul 3 là bể bãi lọc trồng cây (CW). Hiệu quả xử lý các thông số ô nhiễm đặc trưng của nước thải mỏ than theo quy trình công nghệ này đạt từ 62,4÷98,8%. Mô hình thử nghiệm vận hành ổn định trong 3 tháng, chất lượng nước thải luôn đạt QCVN 40:2011/BTNMT

cột B đối với COD và QCVN 40:2011/BTNMT cột A đối với Fe, Mn và TSS. Quy trình công nghệ trên có tiềm năng ứng dụng thực tế để xử lý nước thải mỏ than.

Kiến nghị

Kết quả nghiên cứu của luận án cần được nhân rộng về quy mô trong XLNT mỏ than lộ thiên. Tuy nhiên, đối với mỗi địa điểm ứng dụng cần có đánh giá tổng thể để lựa chọn thiết kế phù hợp. Đặc biệt, đối với CW cần có những đánh giá sơ bộ về khả năng thích nghi của loài TVTS đối với nguồn nước thải và điều kiện môi trường.

Ngoài nghiên cứu xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ cần có những nghiên cứu bổ sung về các chỉ tiêu khác. Mô hình xử lý của đề tài có thể xem xét áp dụng xử lý các nguồn nước thải có tính chất tương tự.

NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

- Nghiên cứu, lựa chọn được VLSH vỏ trấu có hiệu quả xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than tốt nhất trong 08 loại phế phụ phẩm nông nghiệp phổ biến tại Việt Nam (vỏ trấu, mùn cưa, xơ dừa, bã mía, vỏ đỗ, bã trà, bã cafe, lõi ngô).

- Nghiên cứu, lựa chọn được TVTS là sậy (*Phragmites australis*) và muống Nhật (*Caladium bicolor*) có khả năng xử lý tốt các thông số Fe, Mn trong nước thải mỏ than. 02 loài TVTS trên có khả năng sinh trưởng, phát triển tốt trong môi trường nước thải mỏ bị ô nhiễm KLN, nghèo chất dinh dưỡng.

- Thiết lập được quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than có chứa hàm lượng Fe và Mn cao, độ pH thấp bằng phế phụ phẩm nông nghiệp đã thủy phân, kết hợp với bãi lọc trồng cây.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Do Thi Hai**, Bui Thi Kim Anh, Le Thanh Son, 2018. *Current status of wastewater in some coal mines in Vietnam. Solutions for management and treatment of mine wastewater through biological methods*. Proceeding & directory Vietnam international water week, VACI. Vietnam Cooperation Highlights. ISBN: 978-604-67-1059-2, 1.

2. **Đỗ Thị Hải**, 2018. *Nghiên cứu ảnh hưởng của một số vật liệu sinh học tự nhiên đến việc xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ bằng công nghệ Wetland*. Hội nghị toàn quốc khoa học Trái đất và Tài nguyên với phát

triển bền vững (ERSD 2018). NXB Giao thông vận tải, ISBN: 978-604-76-1753-1, trang 22-35.

3. **Hai Thi Do**, Anh Thi Kim Bui, Mai Hoa Nguyen, Quan Tran Anh, Thao P.T. Vu, Ha K.T. Tran, 2019. *The treatment efficiency of Iron and Manganese in wastewater by Phragmites australis combines limestone and rice husk. Innovative Water Solutions for Vietnam and Region.* Vietnam National University Press, Ha Noi. ISBN 978-604-67-1216-9.

4. Viet Anh Nguyen, Minh Phuong Nguyen, Karin Tonderski, **Hai Do Thi** and Anh Thi Kim Bui, 2019. *Design and performance of a coarse media, high hydraulic load polishing wetland for steel industry wastewater.* Water Science & Technology, IWA Publishing, UK, Vol 80, Issue 1, July. ISSN 0273-1223

5. **Hai Thi Do**, Anh Thi Kim Bui, Mai Hoa Nguyen, Quan Tran Anh, Thao P.T. Vu, Ha K.T. Tran, 2019. *Study on the capability of treating Fe, Mn in the wastewater of several aquatic plant species.* Journal of Mining and Earth Sciences, ISSN 1859-1469.

6. Bùi Thị Kim Anh, Nguyễn Văn Thành, **Đỗ Thị Hải**, 2020. *Nghiên cứu ứng dụng hệ bãi lọc trồng cây cải tiến để xử lý kim loại nặng sắt, mangan trong nước thải.* Hội nghị khoa học Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Tháng 10/2020.

7. Bùi Thị Kim Anh, **Đỗ Thị Hải**, Nguyễn Hồng Chuyên, 2020. **Bằng độc quyền “Giải pháp hữu ích”** số 2541 về Quy trình xử lý nước thải Mỏ được Cục sở hữu trí tuệ cấp theo Quyết định số 17778w/QĐ-SHTT ngày 13/11/2020.

8. **Đỗ Thị Hải**, Bùi Thị Kim Anh, Nguyễn Văn Thành, Nguyễn Văn Bình, 2021. *Nghiên cứu ứng dụng hệ bãi lọc trồng cây nhân tạo để xử lý kim loại nặng sắt, mangan trong nước thải.* Tạp chí Môi trường, chuyên đề số 1, tháng 3/2021. ISSN: 2615-9597, trang 52-55.

9. **Do Thi Hai**, Nguyen Minh Phuong, Nguyen Van Thanh, Bui Thi Kim Anh, 2022. *Iron and Manganese Removal from Wastewater by Constructed Wetlands Planted with Caladium bicolor.* VNU Journal of Science: Earth and Environmental Sciences, Vol. 38 (2022), 111-118.