

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 PHÉ PHỤ PHẨM NÔNG NGHIỆP
KẾT HỢP BÃI LỌC TRÒNG CÂY ĐỂ XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG Fe, Mn
TRONG NƯỚC THẢI MỎ THAN**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

HÀ NỘI - NĂM 2023

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 PHÉ 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

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- PGS.TS. Bùi Thị Kim Anh
- PGS.TS. Lê Thanh Sơn

HÀ NỘI - NĂM 2023

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan, công trình nghiên cứu này là của riêng tôi và không có sự trùng lặp với các công trình, bài báo khoa học khác đã công bố. Các dữ liệu và kết quả nghiên cứu trong luận án rõ ràng, trung thực, được các đồng tác giả trong các đề tài, bài báo cho phép sử dụng và chúng chưa được dùng để bảo vệ bất kỳ một học vị nào, hay công bố ở công trình nào khác.

Hà Nội, ngày 28 tháng 3 năm 2023

Tác giả luận án

NCS. Đỗ Thị Hải

LỜI CẢM ƠN

Trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu, tôi đã được thầy cô Viện Công nghệ môi trường, Học viện Khoa học và Công nghệ (GUST) - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), Khoa Môi trường, Trường Đại học Mở - Địa chất, gia đình, người thân, bạn bè, đồng nghiệp đồng viên, hỗ trợ và tạo mọi điều kiện tốt nhất để tôi hoàn thành luận án tiến sĩ.

Bằng tấm lòng biết ơn sâu sắc, tôi xin gửi lời cảm ơn đến PGS.TS. Bùi Thị Kim Anh, PGS.TS. Lê Thanh Sơn thuộc Viện Công nghệ môi trường (IET) - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã nhiệt tình hướng dẫn và luôn luôn đồng viên, định hướng cho tôi những hướng nghiên cứu quan trọng trong suốt thời gian làm nghiên cứu sinh tại khoa Công nghệ môi trường, Học viện Khoa học và Công nghệ (GUST).

Tôi xin chân thành cảm ơn các tập thể: Khoa Công nghệ môi trường, Học viện Khoa học và Công nghệ (GUST) - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST); Viện Công nghệ môi trường (IET) - VAST; Bộ môn Địa sinh thái và CNMT, khoa Môi trường, Trường Đại học Mở - Địa chất (HUMG) đã luôn hỗ trợ và tạo mọi điều kiện tốt nhất cho tôi trong suốt quá trình học tập, nghiên cứu và thực hiện luận án.

Và cuối cùng, tôi xin dành những lời cảm ơn sâu sắc nhất tới gia đình, bạn bè và đồng nghiệp đã luôn cổ vũ, đồng viên và hỗ trợ tôi trong suốt quá trình nghiên cứu và hoàn thành luận án của mình.!

Hà Nội, ngày 28 tháng 03 năm 2023

Tác giả luận án

NCS. Đỗ Thị Hải

MỤC LỤC

MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	vi
DANH MỤC BẢNG.....	vii
DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ	viii
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU.....	5
1.1. Tổng quan về nước thải mỏ than và các phương pháp xử lý	5
1.1.1. Tổng quan về nước thải mỏ than.....	5
1.1.2. Phương pháp xử lý nước thải mỏ than	11
1.1.3. Tình hình xử lý nước thải mỏ than trên Thế giới và Việt Nam	15
1.2. Tổng quan về phế phụ phẩm nông nghiệp	23
1.2.1. Nguồn gốc, thành phần và tính chất một số phế phụ phẩm nông nghiệp	23
1.2.2. Quá trình thủy phân phế phụ phẩm nông nghiệp	26
1.2.3. Tình hình nghiên cứu và sử dụng PPP nông nghiệp để xử lý ô nhiễm KLN trong môi trường nước	27
1.3. Công nghệ bãi lọc trồng cây để xử lý nước thải	31
1.3.1. Các loại bãi lọc trồng cây và thực vật trong xử lý nước thải	31
1.3.2. Cơ chế loại bỏ KLN trong nước của bãi lọc trồng cây	37
1.3.3. Tình hình nghiên cứu và ứng dụng CW trong xử lý nước thải chứa KLN	41
1.4. Những tồn tại và hạn chế cần giải quyết	49
CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....	50
2.1. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu.....	50
2.2. Vật liệu, hóa chất và thiết bị sử dụng.....	50
2.2.1. Hóa chất	50
2.2.2. Vật liệu chính trong nghiên cứu.....	51
2.3. Các phương pháp nghiên cứu.....	55
2.3.1. Phương pháp điều tra khảo sát, lấy mẫu	56

2.3.2. Phương pháp phân tích, đánh giá	58
2.3.3. Phương pháp tổng hợp, xử lý số liệu	59
2.4. Các phương pháp thực nghiệm	60
2.4.1. Thí nghiệm lựa chọn PPP nông nghiệp để xử lý Fe, Mn trong nước thải	62
2.4.2. Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của một số loài TVTS.....	64
2.4.3. Nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than	66
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN.....	70
3.1. Hiện trạng chất lượng nước thải mỏ than.....	70
3.1.1. Kết quả khảo sát chất lượng NT tại mỏ than Khánh Hòa	70
3.1.2. Kết quả khảo sát tại một số mỏ than thuộc tỉnh Quảng Ninh	71
3.2. Kết quả lựa chọn phế phụ phẩm nông nghiệp để xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ	76
3.2.1. Đánh giá quá trình thủy phân phế phụ phẩm nông nghiệp	76
3.2.2. Kết quả đánh giá sự biến đổi giá trị COD khi thủy phân các PPP nông nghiệp	80
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	81
3.3. Kết quả đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của thực vật thủy sinh.....	92
3.3.1. Đánh giá khả năng thích nghi của các loài TVTS trong các hệ thí nghiệm....	92
3.3.2. Đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của các loài TVTS.....	94
3.3.3. Lựa chọn loài TVTS phù hợp để xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than	98
3.4. Xây dựng quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than.....	104
3.4.1. Quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than quy mô 250l/ngày	104
3.4.2. Đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn trong các modul.....	111
3.4.3. Đánh giá hiệu quả xử lý của quy trình công nghệ	122
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	128
Kết luận	128

Kiến nghị.....	129
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	130
CÁC HÌNH ẢNH TRONG QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU	144
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ.....	148
DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU, SỐ LIỆU TRONG NGHIÊN CỨU	150

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

TT	Ký hiệu	Tiếng Anh	Tiếng Việt
1	ALD	<i>Anaerobic limestone ditch</i>	Mương đá vôi yếm khí
2	AMD	<i>Acid Mine Drainage</i>	Nước thải axit mỏ
3	BOD	<i>Biochemical Oxygen Demand</i>	Nhu cầu oxy sinh học
4	BTNMT		Bộ Tài nguyên và Môi trường
5	CHSH	<i>Biotransformation</i>	Chuyển hóa sinh học
6	COD	<i>Chemical Oxygen Demand</i>	Nhu cầu oxy hóa học
7	CW	<i>Constructed Wetland</i>	Công nghệ bãi lọc trồng cây
8	ĐNNNT		Đất ngập nước nhân tạo
9	HĐKS		Hoạt động khoáng sản
10	PPP		Phế phụ phẩm
11	KL		Kim loại
12	KLN		Kim loại nặng
13	LATS		Luận án tiến sĩ
14	NT		Nước thải
15	SEM	<i>Scanning Electron Microscope</i>	Kính hiển vi điện tử quét
16	TCVN		Tiêu chuẩn Việt Nam
17	TN		Thí nghiệm
18	TSS	<i>Total Suspended Solid</i>	Tổng chất rắn lơ lửng
19	TVTS		Thực vật thủy sinh
20	PTN		Phòng thí nghiệm
21	QCVN		Quy chuẩn Việt Nam
22	UV-VIS	<i>Ultraviolet-Visible Spectroscopy</i>	Quang phổ tử ngoại khả kiến
23	VSV		Vi sinh vật
24	VLHP		Vật liệu hấp phụ
25	VLSH		Vật liệu sinh học
26	XLNT		Xử lý nước thải

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Chất lượng NT ở một số mỏ than khảo sát tháng 5/2017 [13]	7
Bảng 1.2. Chất lượng NT ở một số mỏ than khảo sát tháng 2/2018 [13]	8
Bảng 1.3. Đặc trưng nước thải mỏ than Đèo Nai và Cọc Sáu [48].....	18
Bảng 1.4. Các thông số đặc trưng tại trạm XLNT Mạo Khê [49]	19
Bảng 1.5. Đặc trưng nước thải mỏ than tại trạm XLNT Tân Lập [50]	20
Bảng 1.6. Chi phí XLNT mỏ than tại một số trạm xử lý ở Việt Nam	22
Bảng 1.7. Thành phần hoá học của một số PPP nông nghiệp [54]	25
Bảng 1.8. Tổng kết một số mô hình bãi lọc trồng cây được nghiên cứu ở Việt Nam	47
Bảng 2.1. Vị trí lấy mẫu nước thải tại các mỏ than	56
Bảng 2.2. Các công thức thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý KLN Fe, Mn của các PPP nông nghiệp thủy phân trong hệ bãi lọc trồng cây	63
Bảng 2.3. Bố trí thí nghiệm hệ 1 (có bổ sung vật liệu đá vôi, vỏ trấu).....	64
Bảng 2.4. Bố trí thí nghiệm hệ 2 (không bổ sung vật liệu đá vôi, vỏ trấu).....	65
Bảng 2.5. Các công thức thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của hệ vật liệu kết hợp đá vôi và vỏ trấu thủy phân.....	67
Bảng 3. 1. Kết quả phân tích chất lượng NT đầu vào (KH1) và NT đầu ra (KH2) của hệ thống XLNT mỏ than Khánh Hòa.....	70
Bảng 3.2. Kết quả quan trắc chất lượng nước thải tại một số mỏ than thuộc tỉnh Quảng Ninh	73
Bảng 3.3. Kết quả phân tích sản phẩm của quá trình trao đổi chất.....	91
Bảng 3.4. Tỷ lệ chết của các loài TVTS ở 02 hệ thí nghiệm	92
Bảng 3.5. Hiệu quả xử lý Fe, Mn của các loại thực vật thủy sinh	100
Bảng 3.6. Thông số ô nhiễm chính trong nước thải mỏ than Tây Lộ Trí, Quảng Ninh	104
Bảng 3.6. Sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) trong các CW theo thời gian	118
Bảng 3.7. Sự biến đổi hàm lượng Mn (mg/l) trong các CW theo thời gian	119
Bảng 3.8. Sự thay đổi hàm lượng các thông số ô nhiễm tại các modul	126
Bảng 3.9. Hiệu suất xử lý của các thông số ô nhiễm tại từng modul.....	126
Bảng 3.10. Hàm lượng và hiệu suất các thông số ô nhiễm tại từng modul	126

DANH MỤC HÌNH VẼ, ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Nước thải mỏ than lộ thiên (mỏ Tây Lộ Trí, tỉnh Quảng Ninh)	5
Hình 1.2. Nước thải hầm lò (mỏ than Núi Nhện, tỉnh Quảng Ninh)	5
Hình 1.3. Hình ảnh mặt cắt ngang một ALD điển hình	15
Hình 1.4. Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải bằng đá vôi	17
Hình 1.5. Sơ đồ công nghệ XLNT mỏ than Cọc Sáu và Đèo Nai	18
Hình 1.6. Sơ đồ công nghệ XLNT mỏ than Mạo Khê	19
Hình 1.7. Sơ đồ công nghệ xử lý XLNT tại trạm Tân Lập	20
Hình 1.8. Hình ảnh một số PPP trong nông nghiệp	24
Hình 1.9. Quá trình thủy phân cellulose [55].....	26
Hình 1.10. Sơ đồ bãi lọc trồng cây dòng chảy ngầm theo chiều ngang.....	31
Hình 1.11. Sơ đồ bãi lọc trồng cây dòng chảy ngầm theo chiều đứng	32
Hình 1.12. Mô hình CW điển hình để xử lý nước thải mỏ	33
Hình 1.13. Mô hình CW xử lý nước thải tại Công ty Formosa Hà Tĩnh và mỏ Pb-Zn Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn	46
Hình 2.1. Hình ảnh một số phế phụ phẩm nông nghiệp trước và sau khi thủy phân	51
Hình 2.2. Cây lan chi (<i>Chlorophytum comosum</i>).....	52
Hình 2.3. Cây phát lộc (<i>Dracaena sanderiana</i>).....	52
Hình 2.4. Cây sậy (<i>Phragmites australis</i>).....	53
Hình 2.5. Cây thủy trúc (<i>Cyperus alternifolius</i>)	53
Hình 2.6. Cây muống nhật (<i>Caladium bicolor</i>)	54
Hình 2.7. Đá vôi được lựa chọn trong nghiên cứu.....	55
Hình 2.8. Kính hiển vi điện tử quét (SEM).....	59
Hình 2.10. Bố trí thí nghiệm xử lý Fe, Mn bằng bãi lọc trồng cây nhân tạo quy mô phòng thí nghiệm.....	68
Hình 2.11. Sơ đồ hệ thống CW kết hợp với vỏ trấu và đá vôi để XLNT mỏ than ...	69
Hình 3.1. Hình ảnh các PPP nông nghiệp sau khi thủy phân.....	76
Hình 3.2. Ảnh SEM của vỏ trấu sau khi thủy phân	77
Hình 3.3. Ảnh SEM của vỏ đỗ sau khi thủy phân.....	77
Hình 3.4. Ảnh SEM của bã mía sau khi thủy phân.....	77
Hình 3.5. Ảnh SEM của lõi ngô sau khi thủy phân	78

Hình 3.6. Ảnh SEM của bã trà sau khi thủy phân.....	78
Hình 3.7. Ảnh SEM của bã cafe sau khi thủy phân	78
Hình 3.8. Ảnh SEM của mùn cưa sau khi thủy phân.....	79
Hình 3.9. Ảnh SEM của xơ dừa sau khi thủy phân.....	79
Hình 3.10. Diễn biến giá trị COD theo thời gian thủy phân các PPP nông nghiệp ..	80
Hình 3.11. Sự thay đổi giá trị pH trong NT ở các thí nghiệm chứa các PPP nông nghiệp khác nhau.....	82
Hình 3.12. Sự biến đổi giá trị COD trong nước thải ở các thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp	83
Hình 3.13. Sự biến đổi giá trị Fe trong NT ở các thí nghiệm chứa các loại PPP nông nghiệp khác nhau.....	84
Hình 3.14. Sự thay đổi hàm lượng Mn trong nước thải trong các thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp khác nhau.....	86
Hình 3.15. Hình ảnh vỏ trấu trước và sau khi thủy phân	89
Hình 3.16. Sự biến động giá trị COD trong các thí nghiệm	90
Hình 3.17. Tỷ lệ cây chết của TVTS trồng trong 02 hệ thí nghiệm.....	93
Hình 3.18. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn trong thí nghiệm với cây muống Nhật (a.Fe, b.Mn).....	94
Hình 3.20. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn theo thời gian trong thí nghiệm với cây phát lộc (a.Fe, b.Mn).....	96
Hình 3.21. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn theo thời gian trong thí nghiệm với cây sậy (a.Fe, b.Mn).....	97
.....	98
Hình 3.22. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn theo thời gian trong thí nghiệm với cây lan chi (a.Fe, b.Mn).....	98
Hình 3.23. Hiệu suất xử lý Fe của các loại TVTS ở hai hệ (a. Hệ 1, b. Hệ 2).....	100
Hình 3.24. Hiệu suất xử lý Mn của các loại TVTS ở hai hệ (a. Hệ 1, b. Hệ 2).....	101
Hình 3.25. Quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than	106
Hình 3.26. Mô hình công nghệ xử lý nước thải mỏ than	107
Hình 3.27. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn khi đi qua VL đá vôi (a. Fe, b. Mn).....	111
Hình 3.28. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn khi đi qua vật liệu vỏ trấu (a. Fe, b. Mn)	113

Hình 3.29. Sự thay đổi giá trị Fe tại các TN có tỉ lệ đá vôi vỏ trấu khác nhau.....	115
Hình 3.30. Sự thay đổi hàm lượng Mn tại các TN có tỉ lệ đá vôi vỏ trấu khác nhau	115
Hình 3.31. Sự biến đổi hàm lượng Mn, Fe theo thời gian (a. Fe, b. Mn)	117
Hình 3.32. Hiệu suất xử lý Fe của bãi lọc trồng cây	119
Hình 3.33. Hiệu suất xử lý Mn của bãi lọc trồng cây	120
Hình 3.34. Giá trị pH trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL.....	122
Hình 3.36. Giá trị COD trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL	123
Hình 3.37. Hàm lượng Fe trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL.....	124
Hình 3.38. Hàm lượng Mn trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL	125

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Khai thác than vẫn đóng một vai trò khá quan trọng ở nhiều quốc gia trên thế giới và Việt Nam, cung cấp nhiên liệu hóa thạch cho các nhà máy luyện kim, nhiệt điện và công nghiệp hoá chất. Đồng thời cũng đem lại những lợi nhuận kinh tế không nhỏ từ việc xuất khẩu, tạo nguồn thu nhập và việc làm cho người dân vùng khai thác mỏ,... Tuy nhiên, hoạt động khai thác than đã và đang gây ra các tác động xấu đến môi trường (đất, nước, không khí) và đời sống của người dân khu vực xung quanh. Mức độ tác động này gần như tỷ lệ thuận với lợi nhuận từ hoạt động khai thác, đặc biệt là ô nhiễm môi trường do nước thải mỏ than gây ra. Do đó, việc đưa ra những giải pháp hữu ích 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). Ngoài ra, còn chứa một số hợp chất hữu cơ, ion sulfat, nitrate, amoni,... mà các phương pháp hóa lý khó loại bỏ được. Đây là những yếu tố gây tác động xấu tới chất lượng nước nguồn tiếp nhận và đời sống sinh hoạt của con người khi nước thải không được xử lý triệt để trước khi xả ra môi trường

Theo Quy hoạch phát triển của ngành than ở Việt Nam đến năm 2020, trong đó có xét đến triển vọng năm 2030 thì việc phát triển của ngành than cần gắn liền với việc cải thiện và bảo vệ môi trường khu vực khai thác than [4]. Việc đầu tư hợp lý cho công tác bảo vệ môi trường và XLNT mỏ đạt quy chuẩn NT công nghiệp được thực hiện từ năm 2005, đến năm 2015 là yêu cầu bắt buộc áp dụng cho tất cả các công ty khai thác than của Tập đoàn CN Than - Khoáng sản Việt Nam (TKV) [5]. Tuy nhiên, đối với những nước đang trong sự phát triển như ở Việt Nam, thì ngành CN khai thác than chủ yếu ở quy mô nhỏ và vừa, nhưng lượng NT mỏ phát sinh lại rất lớn, gây khó khăn trong công tác xử lý, chi phí XLNT cao dẫn đến khả năng đầu tư thấp. Hầu hết các phương pháp xử lý đang được áp dụng để xử lý ô nhiễm Fe, Mn trong NT mỏ than là phương pháp hóa - lý (trao đổi ion, kết tủa hóa học, oxy hóa - khử, keo tụ tạo bông cặn, hấp phụ, xử lý điện hóa, sử dụng màng,...) đều ứng dụng các công nghệ phức tạp. Các công nghệ này xử lý các chất ô nhiễm

nhanh nhưng chi phí xử lý khá tốn kém do phải sử dụng nhiều hóa chất, điện năng, vật liệu đất tiền và cũng tạo ra lượng cặn lớn từ quá trình kết tủa kim loại, các hóa chất tồn dư có thể gây ô nhiễm môi trường thứ cấp.

Ngày nay, một số nhà khoa học trong nước và trên thế giới đã hướng tới các phương pháp XLNT thân thiện với môi trường, chi phí thấp. Phương pháp xử lý ô nhiễm KLN tập trung vào Fe, Mn trong NT mỏ than sử dụng bãi lọc trồng cây (Constructed Wetland - CW) kết hợp với các phế phụ phẩm (PPP) nông nghiệp 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. Đây là phương pháp xử lý được thiết kế đơn giản, dễ triển khai, dễ vận hành và không cần sử dụng nhiều điện năng, hóa chất nên chi phí cho việc XLNT thấp. Phương pháp này đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây [2,6,7] là phù hợp khi áp dụng để XLNT mỏ than ở Việt Nam. Vật liệu sinh học (VLSH) là các PPP nông nghiệp sau thủy phân sẽ đóng vai trò như chất chuyển hóa sinh học (CHSH) các ion KLN 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 (VSV) đặc hiệu tạo ra. Do thành phần chính trong PPP nông nghiệp là cellulose, VSV sẽ chuyển hóa VLSH thành các hợp chất cacbon ngắn hơn như axit axetic, rượu etylic, methanol,... đóng vai trò trong việc cung cấp các điện tử cho các VSV thúc đẩy phản ứng khử sunfat thành sunfua. Ion sunfat phản ứng với ion KLN (Fe, Mn) trong NT mỏ than tạo kết tủa kim loại dưới dạng sulfide và được loại bỏ qua các lớp vật liệu lọc, qua đó KLN (Fe, Mn) được loại bỏ. Thực vật trong CW và VLSH còn có vai trò loại bỏ một số hợp chất của photpho, nitơ, hợp chất hữu cơ, KLN, chất rắn lơ lửng (TSS), đồng thời làm giảm vận tốc của dòng chảy, qua đó tăng cường sự lắng đọng của các chất ô nhiễm [6].

Từ các 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 thực hiện. Nghiên cứu đặt ra trong luận án tập trung vào phương pháp sinh thái, chi phí xử lý thấp, thân thiện với môi trường để xử lý loại NT khá phổ biến tại Việt Nam, do đó có ý nghĩa khoa học và thực tiễn cao.

*** Tính mới của vấn đề nghiên cứu:**

- Nghiên cứu, lựa chọn được vỏ trấu thủy phân có hiệu quả xử lý KLN Fe, Mn cao, hiệu suất loại bỏ Fe và Mn trong nước thải mỏ than Tây Lộ Trí đạt 98,3% và 98,2 % sau 192h.

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

- Thiết lập được quy trình công nghệ XLNT 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.

*** Ý nghĩa khoa học và thực tiễn:**

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

- Quy trình công nghệ XLNT mỏ than có hàm lượng KLN Fe và Mn cao bằng PPP nông nghiệp kết hợp với bãi lọc trồng cây (CW) 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.

2. Mục tiêu, đối tượng nghiên cứu của luận án

a) Mục tiêu nghiên cứu

Thiết lập được quy trình công nghệ XLNT mỏ than có hàm lượng Fe và Mn cao bằng phế phụ phẩm nông nghiệp thủy phân kết hợp với bãi lọc trồng cây.

b) Đối tượng nghiên cứu

- Nước thải giả lập có chứa kim loại nặng Fe, Mn
- Nước thải trước và sau xử lý của một số mỏ than bị ô nhiễm KLN Fe, Mn;
- Phế phụ phẩm nông nghiệp: mùn cưa, rơm rạ, vỏ trấu, bã mía, vỏ đỗ, bã trà, bã cafe, lõi ngô;
- Đá vôi xanh.

- Thực vật thủy sinh: 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*).

3. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

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

(2) Nghiên cứu khả năng xử lý KLN Fe, Mn trong NT của một số phế phụ phẩm nông nghiệp đã thủy phân ở quy mô phòng thí nghiệm:

- Nghiên cứu quá trình thủy phân của một số PPP nông nghiệp PTN;

- Đánh giá khả năng xử lý KLN Fe, Mn của VLSH tự nhiên từ các PPP nông nghiệp;

(3) Nghiên cứu khả năng xử lý KLN Fe, Mn trong NT của một số loài thực vật thủy sinh;

(4) Xây dựng quy trình công nghệ XLNT mỏ than bị ô nhiễm KLN Fe, Mn bằng PPP nông nghiệp thủy phân kết hợp với bãi lọc trồng cây.

Luận án được trình bày theo bố cục với định dạng quy định, đồng thời phản ánh được đầy đủ các nội dung nghiên cứu đã được trình bày ở trên, bao gồm các chương chính sau:

Mở đầu

Chương 1. Tổng quan nghiên cứu

Chương 2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Chương 3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

Kết luận và kiến nghị

Tài liệu tham khảo

Phụ lục

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

1.1.1.1. Sự hình thành nước thải mỏ than

Nước thải mỏ than là loại nước được phát sinh ra trong suốt quá trình khai thác than. Tùy thuộc vào phương thức khai thác, loại hình, địa điểm khai thác than, nước thải mỏ có nguồn gốc phát sinh và thành phần, tính chất khác nhau.

Ở Việt Nam, khai thác khoáng sản than hiện nay đang tiến hành theo 02 phương thức chính là khai thác lộ thiên và khai thác hầm lò [8]. Do vậy, nước thải mỏ than thường phát sinh với lưu lượng lớn và có nguồn gốc hình thành khác nhau:

- Quá trình khai thác lộ thiên thường tạo ra các moong sâu so với bề mặt tự nhiên của khu vực, nước thải chảy vào các moong khai thác bao gồm nước mưa, nước mặt và nước dưới đất thoát ra từ các tầng chứa nước,. Nước thải từ các moong khai thác thường được để lắng tự nhiên rồi bơm về các trạm XLNT tập trung trước khi xả ra môi trường [8];



Hình 1.1. Nước thải mỏ than lộ thiên
(mỏ Tây Lộ Trí, tỉnh Quảng Ninh)



Hình 1.2. Nước thải hầm lò (mỏ than
Núi Nhện, tỉnh Quảng Ninh)

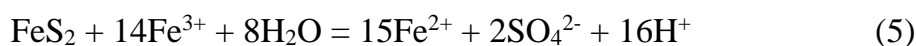
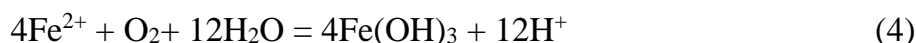
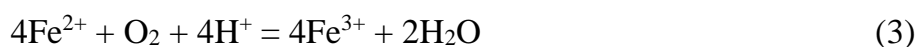
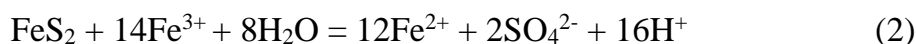
- Quá trình khai thác mỏ hầm lò thường phải đào các đường lò đi sâu vào trong lòng đất, do đó nguồn nước hình thành chính trong mỏ than hầm lò là nước dưới đất thấm ra từ các tầng chứa nước, từ các moong, đường hầm không còn khai thác và từ nguồn nước mặt. Trong các đường hầm khai thác than có các rãnh thu

nước và các máy bơm thu nước về các trạm XLNT tập trung để xử lý trước khi xả thải ra môi trường [9].

1.1.1.2. Đặc điểm nước thải mỏ than

Nước thải mỏ than thường có tính chất, đặc điểm khác nhau, tùy thuộc vào nguồn gốc hình thành, loại hình, phương thức khai thác mỏ, đặc điểm địa hình, khí hậu, địa chất thủy văn (ĐCTV), địa chất khu vực khai thác và quá trình thu gom nước thải. NT mỏ than thường có lưu lượng lớn (từ vài nghìn đến vài chục nghìn m³/ngày) và có sự thay đổi lớn giữa mùa mưa và mùa khô cả về tính chất lẫn lưu lượng. NT mỏ than thường có hàm lượng chất rắn lơ lửng (TSS) và KLN cao (chủ yếu là Fe, Mn), nước có tính axit (pH thấp), ngoài ra còn chứa một số hợp chất hữu cơ, các ion sulfat, nitrate, amoni,... phát sinh trong suốt quá trình khai thác than của con người [2,3]. Những thông số thường vượt quy chuẩn cho phép, cần được xử lý trong NT mỏ than là KLN Fe, Mn, pH và TSS.

Khai thác than làm tăng quá trình phong hóa sunfua bằng do diện tích bề mặt sẵn có của các thành phần phản ứng, cho phép một lượng lớn vật chất chứa sunfua tiếp xúc với không khí và nước [9]. Khoáng chất sunfua chiếm ưu thế trong nhiều mỏ quặng là pyrit (FeS₂) và pyrolusit (MnO₂), nó đóng vai trò chủ yếu trong việc tạo nên dòng thải axit mỏ (AMD) [10]. Tuy nhiên, các khoáng chất sunfua khác cũng có mặt và quá trình oxy hóa của chúng cũng tác động đến thành phần và tính chất hóa học của NT mỏ. Pyrit, pyrotin, marcasit và mackinaw là những sunfua phản ứng mạnh nhất và quá trình oxy hóa của chúng tạo ra nước có độ pH thấp [10]. Khoáng chất sunfua được hình thành trong điều kiện không có oxy ở các mỏ khoáng sản quặng nên chúng được hình thành trong các điều kiện khử và không ổn định khi tiếp xúc với oxy. Trong quá trình khai thác mỏ than, việc tạo ra AMD có thể được giải thích bằng các phương trình (1) - (5) dưới đây.



Pyrit có thể phản ứng trực tiếp với oxy tạo thành dung dịch có tính axit theo phương trình (1) và phản ứng này có thể xảy ra khi có hoặc không có VSV. Sắt Ferric (Fe^{3+}) hòa tan trong nước có thể oxy hóa pyrit theo phương trình (2) và sắt Ferric được bổ sung bởi quá trình oxy hóa sắt hai với sự hiện diện của VK hiếu khí, sẽ xúc tác cho các phản ứng theo phương trình (3). Quá trình oxy hóa và thủy phân Fe^{2+} trong điều kiện hơi axit thành kiềm dẫn đến sự tạo thành một hydroxit không hòa tan theo phương trình (4). Khi phản ứng (1) và (4) diễn ra ở pH trên 4,5 và kết quả ở phương trình (5) cho thấy độ pH giảm gấp đôi so với phản ứng 1 và KLN tăng cao.

Quá trình khai thác than thường phát sinh khoảng 2-10m³ nước thải trên 01 tấn than khai thác, trong đó NT từ hoạt động khai thác mỏ hầm lò khoảng 3-10m³, khai thác mỏ lộ thiên khoảng 2m³ [11,12]. Lượng nước thải này thường biến đổi theo mùa cả về thành phần, tính chất lẫn lưu lượng. Vào mùa mưa, lưu lượng NT lớn hơn nhiều so với mùa khô và có khả năng tăng cao khi xảy ra các sự cố môi trường như gặp túi nước, lỗ hỏng chứa nước trong lòng đất, mưa lũ. NT mỏ than trong khai thác hầm lò có độ pH thấp, TSS cao, chứa nhiều KLN như sắt, mangan, asen...hơn so với nước thải mỏ lộ thiên. Hàm lượng KLN trong NT mỏ than thường có độc tính cao có thể làm ảnh hưởng tới sức khỏe con người và gây ô nhiễm môi trường nếu không được XL. Đặc trưng ô nhiễm NT mỏ than đã được nhiều tác giả nghiên cứu tại vùng than Quảng Ninh như mỏ Quang Hanh, Dương Huy, Hà Lâm, Mạo Khê, Mông Dương. Đây là những mỏ than lớn ở Việt Nam, đại diện cho cả 2 phương thức khai thác là lộ thiên và hầm lò. Chất lượng NT mỏ than được quan trắc và phân tích năm 2017, 2018 thể hiện ở bảng 1.1 và bảng 1.2 [13].

Bảng 1.1. Chất lượng NT ở một số mỏ than khảo sát tháng 5/2017 [13]

TT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Quang Hanh	Dương Huy	Hà Lâm	Mạo Khê	Mông Dương	QCVN 40: 2011/BTNMT (B)
1	pH	-	4,0	4,1	4,2	3,8	4,0	5,5 ÷ 9
2	TSS	mg/l	731	681	641	732	521	100
3	COD	mg/l	251	85,4	137,3	157	251	150

TT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Quang Hanh	Dương Huy	Hà Lâm	Mạo Khê	Mông Dương	QCVN 40: 2011/BTNMT (B)
4	Tổng Fe	mg/l	8,30	12,8	9,6	10,2	7,21	5
5	Mn	mg/l	3,18	2,05	4,8	6,2	4,50	1
6	Tổng Colifom	MPN/100ml	3500	3861	1901	3000	1800	5000

Bảng 1.2. Chất lượng NT ở một số mỏ than khảo sát tháng 2/2018 [13]

TT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Quang Hanh	Dương Huy	Hà Lâm	Mạo Khê	Mông Dương	QCVN 40: 2011/BTNMT (B)
1	pH	-	3,7	3,5	4,7	3,6	3,4	5,5 ÷ 9
2	TSS	mg/l	815	651	768	826	460	100
3	COD	mg/l	135,8	112,5	193,7	175,5	273	150
4	Tổng Fe	mg/l	10,64	8,6	10,3	10,1	8,52	5
5	Mn	mg/l	5,25	2,37	6,2	6,9	5,24	1
6	Tổng Colifom	MPN/100ml	2900	3591	1801	3152	3510	5000

Kết quả phân tích ở các bảng 1.1 và bảng 1.2 cho thấy, NT mỏ than có giá trị pH thấp (3,4÷4,7), TSS cao (460÷815mg/l), vượt QCVN40: 2011/BTNMT từ 4,8÷8,15 lần, hàm lượng sắt tổng (7,21÷12,8mg/l) vượt QCVN40 từ 1,44÷2,56 lần, hàm lượng mangan (2,05÷6,9mg/l) vượt QCVN40 từ 2,05÷5,4 lần. Từ các kết quả quan trắc và phân tích cho thấy, hầu hết các chỉ tiêu ô nhiễm tại các mỏ đã khảo sát là không giống nhau, chúng dao động theo mùa và theo các tháng. Kết quả nghiên cứu trong mùa khô (T2/2018) cho giá trị TSS và pH thấp hơn, trong khi hàm lượng KLN Fe, Mn, COD cao hơn kết quả khảo sát trong mùa mưa (T5/2017). Nguyên nhân chính ở đây là do sự pha loãng của nước mưa làm hàm lượng các chất ô nhiễm

và tính axit trong NT mở giảm. Ngoài ra, do tính axit trong NT mở than thấp, kéo theo sự hòa tan của KLN Fe và Mn trong nước thải càng nhiều.

1.1.1.3. Ảnh hưởng của Fe, Mn trong nước đối với con người và sinh vật

NT mở than sau khi qua hệ thống XLNT thường xả trực tiếp ra môi trường (sông, suối, ao hồ khu vực xung quanh). Trong nước, các KLN (Fe, Mn) được vận chuyển bởi dòng chảy có thể tham gia vào quá trình lắng đọng tự nhiên hoặc tồn tại dưới dạng ion hòa tan. Các KLN có thể được hấp thụ bởi các động thực vật, tham gia vào chu trình sinh địa hóa; ở đây, chúng được chuyển hóa thành các hợp chất hữu cơ kim loại. Các KLN trong HST thủy vực có thể tồn tại dưới 5 dạng: phức vô cơ, ion kim loại tự do, tạo thành lớp vỏ với pha khử, liên kết với các vật chất ở dạng keo và liên kết với các vật chất ở dạng keo dạng hạt. Trầm tích trong các thủy vực có vai trò sự hấp thụ các KLN do sự lắng đọng của các hạt lơ lửng và các quá trình liên quan đến bề mặt các vật chất hữu cơ và vô cơ trong trầm tích. Các KLN trong trầm tích hình thành bởi 5 quá trình sau: liên kết các khoáng chất mịn, có bề mặt hoạt tính; kết tủa của các hợp chất riêng lẻ; đồng kết tủa bởi carbonat và bởi ion hydroxit, oxit mangan; gắn kết các phân tử hữu cơ và liên kết trong các khoáng tinh thể. Khả năng sinh học của các KLN trong trầm tích có thể ảnh hưởng đến sự phân bố và thành phần của các nhóm sinh vật đáy và có liên quan đến hàm lượng lớn KLN có trong các sinh vật. Hàm lượng KLN Fe, Mn trong trầm tích và nước chịu tác động của một số yếu tố: sự tương tác giữa các yếu tố của môi trường, nguồn và hàm lượng các KLN khác, các phản ứng phức chất và các mùa khác nhau trong năm. Trong đó, giá trị pH sẽ ảnh hưởng lớn đến nồng độ và hoạt tính của KLN; nếu pH giảm, một số KLN trở nên dễ hòa tan hơn các loại khác và do đó khả năng hoạt động sinh học cao hơn. Nhìn chung các KLN tập trung trong trầm tích nhiều hơn trong nước và TVTS [14].

Trong môi trường nước, các KLN có thể gây ra ô nhiễm nghiêm trọng do độc tính, khả năng tích lũy sinh học và tính bền vững trong các chuỗi thức ăn của chúng. Sự tích lũy KLN sẽ tác động tới sự sinh sống và tồn tại của các sinh vật thủy sinh, tác động tới sức khỏe của con người thông qua các chuỗi thức ăn của các loài động vật không xương sống khi sử dụng trầm tích làm nguồn thức ăn (cơ thể của chúng sẽ lưu giữ và tích lũy KLN) [15]. Khi các KLN Fe, Mn đi vào chuỗi thức ăn, các

sinh vật phản ứng theo các cách không giống nhau. Sinh vật có khả năng phân biệt được một hoặc nhiều nguyên tố có độc tính và không hấp thụ các nguyên tố đó. Một số khác có thể liên kết với các nguyên tố ở các bộ phận mềm hoặc cứng của chúng. Nếu các sinh vật có thể tiếp nhận một nguyên tố, chúng có thể tích tụ hàm lượng lớn các nguyên tố nhiều hơn mức cần thiết cho sự sinh trưởng mà không có bất kỳ tổn hại nào đến chúng. Nhiều sinh vật có cơ chế tự bảo vệ và có các protein ngăn cản kim loại giúp điều chỉnh hàm lượng KLN trong tế bào của chúng, nhưng khi chúng trở thành thức ăn cho sinh vật ở bậc dinh dưỡng cao hơn, sự khuếch đại sinh học sẽ xảy ra.

Hàm lượng KLN trong thực vật là kết quả của sự hấp thụ và các quá trình chuyển hóa. Mức độ KLN trong thực vật phụ thuộc vào dạng tồn tại của kim loại và khả năng hấp thụ kim loại đó của loài thực vật. Khi thực vật hấp thụ kim loại thì kim loại có thể đi vào động vật thủy sinh thông qua chuỗi thức ăn, do đó tiềm ẩn các ảnh hưởng của KLN đến các động vật bậc cao hơn. TVTS có thể hấp thụ KLN từ nước và trầm tích bị ô nhiễm. Các loài động vật thủy sinh không xương sống sử dụng trầm tích làm nguồn thức ăn có thể bị tổn thương hoặc tạo ra sự tích tụ sinh học của các KLN. Quá trình tích tụ sinh học này có thể đe dọa nhiều loài sinh vật ở các bậc dinh dưỡng cao hơn của chuỗi thức ăn, đặc biệt là cá, chim và con người. Các nghiên cứu về các loài hải sản là nguồn thức ăn cho con người có ý nghĩa và tầm quan trọng đặc biệt trong việc điều tra sự tích lũy KLN ở cơ thể của con người. Tải lượng KLN trong cá được coi là một trong những chỉ thị trong HST nước ngọt đối với việc đánh giá tiềm năng ô nhiễm KLN, bởi vì cá là một trong những nguồn protein chính của con người [14,15].

Một số KLN (Fe, Mn) có thể gây ra độc tính cho một số loài sinh vật thủy sinh, gây tử vong hoặc giảm mức tử vong. Tính độc chủ yếu phụ thuộc vào dạng KLN ô nhiễm và hàm lượng của nó. Trong hầu hết các trường hợp, hàm lượng ở mức thấp gây bệnh mãn tính, vẫn có thể gây chết cho cá cũng như các loài sinh vật sống ở môi trường nước.

Đối với nhiều động vật thủy sinh, KLN được hấp thụ chủ yếu qua bề mặt cơ thể. Tuy nhiên, đối với nhiều động vật thân mềm và giáp xác, sự hấp thụ KLN thông qua thức ăn là chủ yếu. Một số các yếu tố có thể ảnh hưởng đến hàm lượng KLN trong nước, trong trầm tích và khu hệ sinh vật của sông, hồ, chẳng hạn KLN

chủ yếu được hấp thụ thành dạng hạt trong nước ngọt; sự hình thành hóa học đối với các phức kim loại hoàn toàn tan là phổ biến. Một số KLN có thể được sinh vật hấp thụ ở dạng ion, trong khi đó một số khác được vận chuyển qua màng ở dạng phức hữu cơ [14].

Như vậy, nguồn tiếp nhận NT mỏ than bị ô nhiễm KLN (Fe, Mn) có thể làm biến đổi thành phần, cấu trúc loài động, thực vật thủy sinh, gây ảnh hưởng tới sức khỏe con người và động vật thông qua các chuỗi thức ăn; các loài sinh vật có khả năng thích nghi tốt với KLN sẽ tồn tại và gia tăng sinh khối, trong khi đó các loài nhạy cảm sẽ bị hủy diệt hay phải di chuyển đến nơi khác để sinh sống.

Trong môi trường NT, một số hợp chất của KLN Fe, Mn khi gặp các điều kiện thuận lợi, chúng có thể được các thực vật hấp thụ một phần hoặc bị chuyển hoá thành những hợp chất kết tủa và lắng đọng xuống lớp trầm tích. Các sinh vật sống ở môi trường nước bị ô nhiễm KLN (Fe, Mn,...) sẽ tích lũy dần hàm lượng KLN đó. Thức ăn chứa quá nhiều sắt không được hấp thụ hết khi con người ăn vào có thể giải phóng các gốc oxy trong ruột, gây ung thư ruột thừa [14]. Theo Lide, David R. [16] việc thêm sắt có thể là nguyên nhân chính của bệnh động mạch vành và các lớp sắt đọng lại trong tim cho thấy việc tích lũy sắt sẽ làm tăng nồng độ cholesterol trong máu, khiến chúng ta dễ mắc bệnh tim mạch hơn.

Trong nước thải, nếu chứa hàm lượng mangan cao có thể gây hiện tượng nhiễm độc. Khi con người sử dụng nguồn nước bị ô nhiễm mangan trong thời gian dài sẽ làm giảm trí nhớ, khả năng ngôn ngữ, khả năng vận động liên quan đến tay cũng như chuyển động của mắt. Nếu bị nhiễm độc mangan lâu ngày có thể gây ảnh hưởng tới hệ thần kinh, làm ngôn ngữ và dáng đi bất thường. Mangan có thể sẽ không gây bệnh ung thư, nhưng vẫn có tác động xấu tới cơ thể con người [15].

1.1.2. Phương pháp xử lý nước thải mỏ than

NT mỏ than có thể được kiểm soát theo 03 phương diện khác nhau: phòng ngừa, ngăn chặn và khắc phục (xử lý). Mục đích của việc phòng ngừa là tránh sinh ra nước thải axit mỏ (AMD) bằng cách tránh tiếp xúc giữa các khoáng chất chứa sunfua với nước/oxy. Một số phương pháp đang được áp dụng phổ biến là cô lập sunfua kim loại, loại trừ oxy bằng cách sử dụng các lớp phủ khô và ướt và các chất phụ gia kiềm [17]. Mục đích của việc ngăn chặn là để tránh các dòng AMD ra môi

trường. Phương pháp đã được áp dụng là lưu giữ AMD, ngăn cản thẩm thấu và xử lý các chất ô nhiễm trong cấu trúc không thấm nước [17]. Mục đích của việc khắc phục/ XLNT là làm tăng giá trị pH và giảm hàm lượng các chất ô nhiễm như kim loại, TSS và muối có trong AMD, tránh gây ô nhiễm nước mặt và nước ngầm [17]. Phương pháp XLNT được chia ra: xử lý trực tiếp và xử lý gián tiếp. Có nhiều phương pháp khác nhau được áp dụng nhằm làm giảm lưu lượng NT cần xử lý, như xây dựng một số đập ở thượng nguồn để ngăn chặn và chuyển hướng dòng chảy nước mặt, tránh thẩm thấu nước mưa đến các khu vực bị ô nhiễm, tối đa hóa việc tái sử dụng hoặc tái chế nước, tránh quá trình xâm nhập của nước bị ô nhiễm vào nguồn nước ngầm và quản lý thích hợp các chất thải có chứa sunfua [18].

Các phương pháp XLNT khai thác than gồm: các phương pháp sinh học, vật lý và hóa học. Xử lý bằng phương pháp hóa - lý đòi hỏi hệ thống phải hoạt động liên tục và bổ sung thường xuyên hóa chất, trong khi XLNT bằng phương pháp sinh học chỉ cần duy trì thường xuyên [19].

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

Phương pháp này gồm 5 bước chủ yếu sau:

- (1) Điều hòa và kiểm soát đặc tính của NT, lưu lượng NT;
- (2) Sử dụng hóa chất để trung hòa một số chất ô nhiễm;
- (3) Oxi hóa và làm kết tủa một số ion kim loại dưới dạng hòa tan;
- (4) Làm lắng đọng các hydroxit KL và TSS;
- (5) Xử lý các bùn cặn lắng.

Tùy thuộc vào thành phần, tính chất NT mỏ, lưu lượng nguồn NT có thể sử dụng các hệ thống XLNT khác nhau, hóa chất sử dụng khác nhau và chất trợ lắng khác nhau.

Phương pháp xử lý hóa lý hiện đang được áp dụng để XLNT rất rộng rãi. Phương pháp này chia thành 2 dạng: sục khí rồi sử dụng hóa chất để trung hòa tính axit trong NT mỏ 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 KLN bằng nguyên liệu sinh học như TVTS (tảo, bèo cái, rau muống, rau ngổ...) hay VLSH (sinh khối của nấm, tảo, vi khuẩn và các phế liệu

trong công nghiệp lên men, sản xuất nông nghiệp, chế biến thủy hải sản,...). Đây là phương pháp khá hiệu quả về kinh tế, được sử dụng rộng rãi để XLNT chứa một hoặc nhiều chỉ tiêu ô nhiễm, cả khi nồng độ chất ô nhiễm rất thấp.

b) Phương pháp chuyển hóa sinh học

Chuyển hóa sinh học (*biotransformation*): là quá trình khử các ion KLN 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 VSV đặc hiệu tạo ra (ví dụ: ion sunfit được tạo ra trong quá trình khử sunfat) [6, 20].

Trong nghiên cứu này, VLSH tự nhiên từ các PPP nông nghiệp như xơ dừa, lõi ngô, vỏ đỗ, vỏ trấu, bã trà... được sử dụng như chất CHSH. Do thành phần chính của PPP nông nghiệp này là cellulose; VSV sẽ chuyển hóa vật liệu này thành các hợp chất cacbon ngắn hơn như methanol, axit axetic, rượu etylic...; các nguồn cacbon này sẽ đóng vai trò quan trọng nhằm cung cấp điện tử cho các VSV, thúc đẩy sự khử sunfat thành sunfua. Ion sunfat phản ứng với ion KLN (Fe, Mn) trong NT mỏ than và tạo ra kết tủa KL dưới dạng sunfit, chúng được loại bỏ qua các lớp vật liệu lọc tự nhiên, qua đó KLN (Fe, Mn) được loại bỏ [21-25].

Hiện nay, trên thế giới và ở Việt Nam có rất nhiều công trình nghiên cứu ứng dụng các vật liệu hữu cơ biến tính từ các loại PPP nông nghiệp khác nhau làm nguồn cacbon cũng như chất khử trong quá trình XLNT chứa KLN và giàu sunfat.

Các công trình nghiên cứu ở Mỹ và Việt Nam [26, 27] đã công bố, sử dụng VLSH tự nhiên từ PPP nông nghiệp để hấp phụ ion kim loại Cr, Pb, Ni, Co,... Tuy nhiên, để tiến hành quá trình hấp phụ KLN, các nhà nghiên cứu phải tiến hành nghiên cứu thử nghiệm ở những điều kiện nhiệt độ rất cao và chi phí đầu tư các thiết bị khá đắt tiền.

Một số nguồn chất hữu cơ từ PPP nông nghiệp đã được một số nhà nghiên cứu dùng làm nguồn chất khử cho việc xử lý ô nhiễm KLN trong NT thành công là ethanol, toluen, acid lactic, glycerol, đường saccaro,... [28]. Khi dùng các hợp chất hữu cơ trên làm nguồn cacbon và chất khử tạo ra sulfur thì các ion KLN được xử lý khá triệt để. Tuy nhiên, việc sử dụng các hợp chất hữu cơ này khá đắt tiền, dẫn đến chi phí XL khá cao. Ngoài ra, có thể gây ra ô nhiễm môi trường thứ cấp từ việc sử dụng các hợp chất hữu cơ để xử lý ô nhiễm.

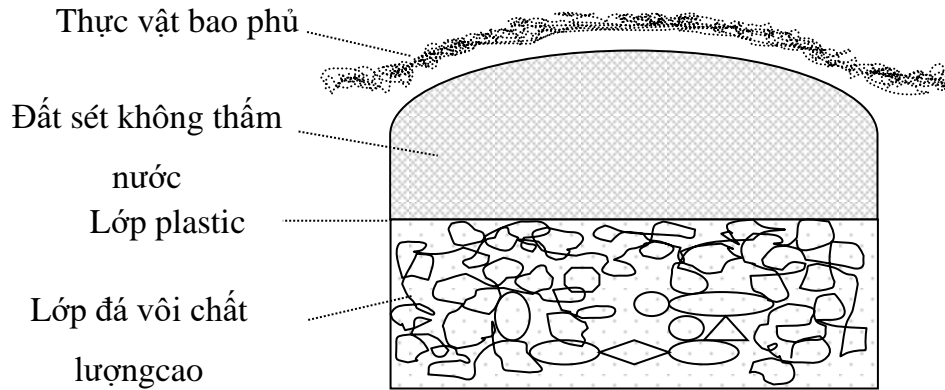
1.1.2.3. Xử lý nước thải bằng hệ thống bãi lọc trồng cây (Construction wetlands)

Việc nghiên cứu sử dụng các bãi lọc trồng cây (CW) để xử lý ô nhiễm nguồn nước đã được tiến hành cách đây nhiều thập kỷ. Một số nghiên cứu sớm được tiến hành ở châu Âu vào những năm 1950 và tiếp tục ở Mỹ vào những năm 1970. Sử dụng CW để cải thiện NT mở đã có trong nhiều nghiên cứu, tập trung vào những tương tác trong CW tự nhiên với nguồn NT mở. Tính chất nguồn nước khi đi chảy qua bãi lọc than bùn được cải thiện ngay lập tức, với việc giảm Fe, Mg, Mn, Ca, SO_4^{2-} và tăng giá trị pH từ 2,5 ÷ 3,5 lên 4 ÷ 6. Các nghiên cứu của các nhà khoa học cho thấy, có thể ứng dụng hệ thống CW để XLNT mỏ than bị ô nhiễm [28-31].

Hệ thống CW thường được tạo thành bởi các loài TVTS và hệ sinh vật có khả năng chống chịu được môi trường NT có tính axit, mặc dù một số hệ thống CW không có thực vật vẫn được thiết kế để XLNT. Những thực vật có khả năng chống chịu sunfat và một số KL ở mức cao đã được lựa chọn trong nghiên cứu để xử lý các chỉ tiêu ô nhiễm. Sự thành công của hệ thống CW là tạo nên một hệ thống tự duy trì và có khả năng chuyên hoá các axit khoáng, KL và sunfat [22].

1.1.2.4. Xử lý nước thải bằng mương đá vôi yếm khí

Theo Vymazal và cs, 1998 [31] mương đá vôi yếm khí (ALD) là phương pháp tiên xử lý trong hệ thống XLNT và NT 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 XLNT tiếp theo phụ thuộc vào sự có mặt của kim loại nào trong NT, có thể là một ao lắng hoặc CW. ALD ở trước một CW hiếu khí có thể cung cấp điều kiện thuận lợi cho CW loại bỏ kim loại [31]. Theo Karin Tonderski và cs, năm 2007 [32], hệ thống CW hoạt động là hiệu quả nhất khi độ pH của NT mỏ <6,0. Các phản ứng khi thủy phân tạo ra H^+ sẽ làm giảm độ pH của NT mỏ trừ khi có lớp đệm bằng kiềm. Tốc độ của quá trình oxy hóa sắt và một số kim loại khác sẽ giảm mạnh khi độ pH thấp. Hình 1.3 thể hiện mặt cắt qua một ALD điển hình.



Hình 1.3. Hình ảnh mặt cắt ngang một ALD điển hình

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

1.1.3.1. Tình hình xử lý nước thải mỏ than trên Thế giới

Nước thải mỏ than được quan tâm XL từ những năm 1990 tại Mỹ bằng việc xây dựng các mương đá vôi ALD, sau đó ở châu Âu và một số nơi khác. Skousen, Jeffrey, năm 1991 [33] thống kê từ năm 1991, có khoảng 50 ALD đã được xây dựng ở vùng Appalachian nước Mỹ. Lars O Hedin và cs, năm 1994 [34] cũng đã trình bày rất chi tiết về xây dựng và các đặc tính chất lượng nước của 21 ALD cụ thể ở khu vực này. Hầu hết các mương cũ đều được xây dựng có cấu trúc dài và hẹp. Ở những vùng không có khả năng xây dựng được các đường mương dài hơn thì đặt các lớp đá vôi yếm khí có chiều rộng từ 10÷20 m. Một ALD hoạt động tốt là một hệ thống loại bỏ được oxy. Hệ thống thường được bịt kín do mương nằm dưới lớp đất sét (loại điển hình chiều sâu >1 m), để dòng vào của oxy từ không khí là nhỏ nhất và sự tích tụ dioxit cacbon trong mương là lớn nhất.

Ngày nay, xử lý hóa học tích cực bằng phương pháp trung hòa đã được ngành công nghiệp khai thác than trên thế giới áp dụng rộng rãi để ngăn ngừa những ảnh hưởng do quá trình xả thải gây ra. Quá trình bao gồm việc bổ sung kiềm nhằm tăng giá trị pH và tạo kết tủa các kim loại hòa tan dưới dạng hydroxit [35-37]. Gần đây, Skousen và cs, năm 2019 [38] đã chỉ ra sáu hóa chất hay được sử dụng trong xử lý AMD: đá vôi - CaCO_3 , vôi ngâm nước - $\text{Ca}(\text{OH})_2$, đá vôi tôi - CaO , tro soda - Na_2CO_3 , xút - NaOH , và amoniac - NH_3 . Theo nghiên cứu của Silveira và cs, năm 2009 [39], khi khảo sát các nhà máy XLNT mỏ có tính axit ở Brazil, hóa chất để trung hòa sử dụng phổ biến nhất là vôi ngâm nước, có khả năng nâng độ pH lên

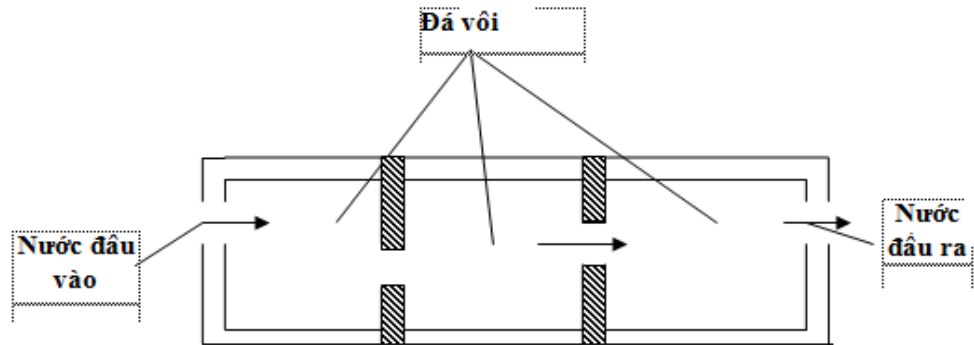
8,7. Canxit được ưa chuộng hơn vì kinh phí thấp và cho phép xử lý một phần ion sunfat có trong môi trường NT [39]. Các nghiên cứu gần đây của Silveira và cs, năm 2009 [39] và Santos và cs, năm 2019 [40] cho thấy, hóa chất thường sử dụng là $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và NaOH ở $\text{pH} = 8,7$ và $\text{pH} = 7,0$ để XLNT mỏ than.

Theo Kefeni và cs, năm 2017 [37], các bước xử lý bổ sung cũng có thể được áp dụng để kiểm soát hiệu quả chất lượng NT mỏ. Các nghiên cứu của Santos, Freitas, Bwapwa cũng đã đề xuất việc sử dụng tảo để loại bỏ các KL còn sót lại từ AMD [41-43]; tảo có thể hoạt động như chất tích tụ kim loại thông qua tích tụ sinh học (cơ chế chủ động) và /hoặc hấp thụ sinh học (cơ chế thụ động). Các loài tảo thuộc các chi *Spirulina*, *Chlorella*, *Scenedesmus*, *Cladophora*, *Oscillatoria*, *Anabaena* và *phaeodactylum tricornpose* có khả năng XL khá tốt các kim loại trong AMD [43]. Ngày nay, xu hướng sử dụng AMD đã qua XL để phục vụ các mục đích khác như sinh hoạt, tưới cây... khá phổ biến. Nhiều nghiên cứu đặt mục tiêu tích hợp các hệ thống xử lý AMD với việc thu hồi các kim loại hòa tan và tổng hợp các sản phẩm [44–46]. Nghiên cứu của Karine Batista và cs, năm 2020 [47] đã đánh giá lợi ích của việc bổ sung tảo *Scenedesmus sp. in vivo* trong việc XLNT mỏ. Khi sử dụng NT từ một mỏ than ở miền nam Brazil để nghiên cứu, thì sau khi xử lý thông thường bằng cách trung hòa/kết tủa với $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ở $\text{pH} 8,7$. NT đã qua khâu xử lý sơ bộ đã đáp ứng sự sinh trưởng và phát triển của tảo cả khi có hay không có bổ sung dưỡng chất. Chất lượng nước sau XL khi sử dụng tảo *Scenedesmus sp.* đạt yêu cầu về độ dẫn điện, KL và hàm lượng sunfat, cũng như về tác dụng độc hại đối với *Allium cepa* và *Daphnia magna*. Sự sinh trưởng và phát triển của tảo có thể được tiến hành ở các vùng NT mỏ đã qua hệ thống xử lý, cung cấp sinh khối tảo và giúp xử lý nước đạt QCVN trước khi xả ra môi trường.

1.1.3.2. Tình hình xử lý nước thải mỏ than ở Việt Nam

Hiện nay, ở Việt Nam công nghệ XLNT mỏ than đã được quan tâm phát triển và ứng dụng ở hầu hết các mỏ. NT trong ngành công nghiệp khai thác than đều được thu gom, dẫn về các moong chứa NT để lắng sơ bộ (đối với mỏ khai thác lộ thiên), sau đó dẫn về các trạm XLNT trước khi xả thải ra nguồn tiếp nhận. NT từ quá trình khai thác than có tính chất, thành phần rất đa dạng, luôn có sự biến động tùy theo điều kiện và phương thức khai thác khác nhau, diện tích khai thác và theo mùa trong các năm.

- **Trong những năm từ 2009 trở về trước:** NT mỏ than hầu như không được xử lý mà xả trực tiếp ra môi trường xung quanh; một số mỏ than có NT bị ô nhiễm nặng thì được xử lý bằng công nghệ tương đối đơn giản như trung hòa bằng sữa vôi rồi lắng, nên hiệu quả xử lý NT thấp. Do đó, chất lượng nước thải mỏ than sau xử lý nói chung chưa đạt các quy chuẩn cho phép trước khi xả ra nguồn tiếp nhận [3, 8, 12].



Hình 1.4. Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải bằng đá vôi

+ Hệ thống xử lý nước thải bằng đá vôi tại lò +200 Cánh Gà - Vàng Danh [8] tuân theo quy trình sau: Bể điều hòa → Bể đá vôi → xả ra môi trường. Hệ thống XLNT được thiết kế gồm nhiều ngăn, chứa đá vôi. NT có tính axit (pH thấp) khi đi qua các lớp đá vôi sẽ có các phản ứng sinh ra $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ khử tính axit trong NT, đồng thời tạo một môi trường tốt để kết tủa KLN Fe và Mn.

+ Hệ thống XLNT này có thể được áp dụng để XLNT có hàm lượng Fe, Mn, trong nước không cao, giá trị pH thấp. Đây là hệ thống XLNT có chi phí xây dựng khá thấp, các vật liệu để XL rẻ tiền và dễ kiếm. Tuy nhiên, khả năng loại bỏ các chất ô nhiễm không cao, do các hạt đá vôi nhanh chóng bị mất tác dụng bởi lớp ngoài kết tủa bao bọc, mất hoạt hoá, nước có tính axit không tiếp xúc được với lớp phía trong.

- **Trong những năm từ 2009 đến nay:** Các công ty khai thác khoáng sản than đã tiến hành xây dựng các trạm XLNT mỏ than và các trạm quan trắc chất lượng NT sau XL trước khi xả vào nguồn tiếp nhận [8]. Một số công nghệ chính đang được sử dụng để XLNT mỏ than ở Việt Nam như sau:

a. Công nghệ xử lý nước thải tại trạm XLNT Cọc sáu

Theo các kết quả quan trắc chất lượng nước thải trước xử lý của Công ty CP Tin học, Công nghệ, Môi trường - Vinacomin (VITE) tại vị trí moong trung tâm và

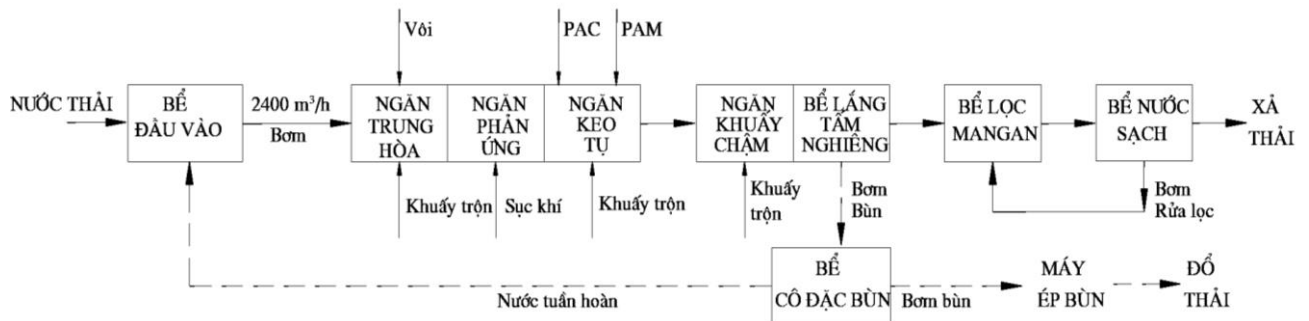
hố bơm trung gian -98 thời gian từ 30/7/2019 đến 06/8/2019 [48], nước thải phát sinh từ hai mỏ dẫn về trạm XLNT Cọc Sáu có chất lượng như sau (Bảng 1.3):

Bảng 1.3. Đặc trưng nước thải mỏ than Đèo Nai và Cọc Sáu [48]

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Nước thải trước xử lý		Nước sau xử lý
			Mỏ Đèo Nai	Mỏ Cọc Sáu	
1	pH	-	3,32 ÷ 6,16	5,13 ÷ 6,95	5,5 - 9,0
2	TSS	mg/l	9 ÷ 318	4 ÷ 119	100
3	Fe	mg/l	3,7 ÷ 13,15	3,29 ÷ 37,9	5
4	Mn	mg/l	2,5 ÷ 8,2	1,1 ÷ 15,3	1
5	Các chỉ tiêu khác	-	Đạt QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B		Đạt QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B

Theo tính chất của NT đầu vào ở hai mỏ than Đèo Nai và Cọc Sáu [48] thì cần phải xử lý 04 chỉ tiêu ô nhiễm đặc trưng là TSS, pH, Mn, Fe với công suất đã thiết kế là 2.400 m³/h. Nước sau khi XL đạt QCVN 40: 2011/BTNMT cột B.

Quy trình công nghệ XLNT mỏ than Cọc Sáu và Đèo Nai tại trạm XLNT Cọc Sáu được thể hiện ở hình 1.5 [48]:



Hình 1.5. Sơ đồ công nghệ XLNT mỏ than Cọc Sáu và Đèo Nai

Quy trình công nghệ XLNT mỏ than chủ yếu dựa trên việc dùng vôi bột để nâng pH trong bể trung hòa lên mức pH = 7 ÷ 8 có kết hợp sục khí để trung hòa tính axit trong nước thải và oxy hóa sắt. Các thành phần cặn lơ lửng và hydroxit sinh ra được keo tụ (PAC và PAM) trong bể keo tụ và lắng trong nhờ bể lắng tấm nghiêng lamella. Thành phần mangan trong nước thải được loại bỏ thông qua bể lọc mangan, nước sạch sau xử lý đạt Quy chuẩn QCVN40:2011/BTNMT cột (B) sẽ được thu gom về bể nước sạch và được kiểm soát chất lượng ở trạm quan trắc NT tự động trước khi xả ra nguồn tiếp nhận.

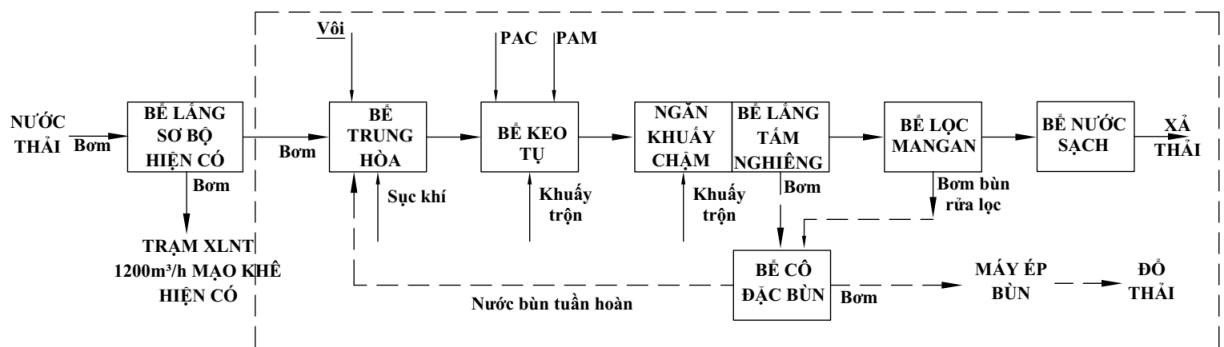
b. Công nghệ xử lý nước thải tại trạm XLNT Mạo Khê

Công nghệ XLNT tại trạm XLNT Mạo Khê dựa trên đặc điểm về chất lượng nguồn nước thải đầu vào với công suất 1200m³/h [49], nước sau khi xử lý đạt QCVN40: 2011/BTNMT cột A.

Bảng 1.4. Các thông số đặc trưng tại trạm XLNT Mạo Khê [49]

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	NT trước xử lý	NT sau xử lý
1	pH	-	4,25 - 7,41	6,0 - 9,0
2	TSS	mg/l	191 - 980	50
3	Fe	mg/l	2,78 - 15,89	1
4	Mn	mg/l	2,64 - 10,99	0,5
5	Các chỉ tiêu khác	-	Đạt QCVN 40: 2011/BTNMT, cột A	Đạt QCVN 40: 2011/BTNMT, cột A

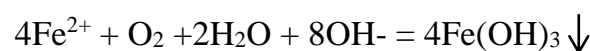
Sơ đồ công nghệ XLNT mỏ than Mạo Khê như sau:



Hình 1.6. Sơ đồ công nghệ XLNT mỏ than Mạo Khê

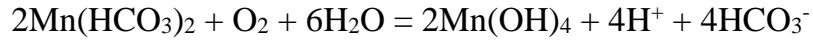
Công nghệ XLNT tại mỏ than Mạo Khê có thể được mô tả như sau [49]: Dùng vôi bột nâng pH trong bể trung hòa lên mức pH=8 ÷ 8,5 có kết hợp với sục khí để trung hòa tính axit trong nước thải và oxy hóa sắt. Các thành phần cặn lơ lửng và hydroxit sinh ra được keo tụ trong bể keo tụ và được lắng trong nhờ bể lắng tấm nghiêng. Thành phần mangan trong nước thải được loại bỏ thông qua bể lọc mangan, cụ thể:

- Quá trình oxy hóa sắt hóa trị II thành sắt hóa trị III và thủy phân sắt hóa trị III thành bông cặn Fe(OH)₃ dễ lắng đọng thể hiện qua phương trình:



Thành phần sắt sẽ được loại bỏ toàn bộ sau quá trình trung hòa, keo tụ và lắng tấm nghiêng.

- Mangan tồn tại song song với sắt ở dạng ion hóa trị II trong nước thải mỏ, do vậy việc khử mangan thường được tiến hành đồng thời với khử sắt. Mangan II hòa tan khi bị oxy hóa sẽ chuyển dần thành mangan (III) và (IV) ở dạng hydroxit kết tủa, quá trình oxy hóa diễn ra như sau:



Theo kết quả quan trắc tại trạm quan trắc NT tự động thì các thông số pH, TSS, sắt, mangan đầu ra đều nhỏ hơn QCVN 40:2011/BTNMT cột A.

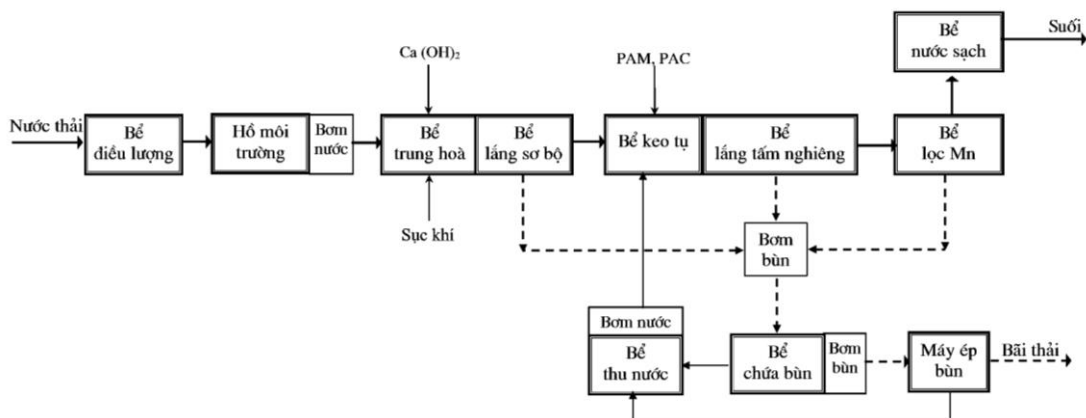
c. Công nghệ xử lý nước thải tại trạm XLNT Tân Lập

Đặc trưng chất lượng nguồn NT đầu vào của trạm XLNT Tân Lập, công suất 600m³/h [50] được trình bày tại Bảng 1.5. Nước sau XL đạt QCVN04: 2011 /BTNMT cột B.

Bảng 1.5. Đặc trưng nước thải mỏ than tại trạm XLNT Tân Lập [50]

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	NT trước xử lý	NT sau xử lý
1	pH	-	3 - 4.5	5,5 - 9,0
2	TSS	mg/l	100 - 700	100
3	Fe	mg/l	5 - 25	5
4	Mn	mg/l	1 - 5	1
5	Các chỉ tiêu khác	-	Đạt QCVN 40: 2011/BTNMT	Đạt QCVN 40: 2011/BTNMT

Sơ đồ công nghệ XLNT tại trạm Tân Lập như sau:



Hình 1.7. Sơ đồ công nghệ xử lý XLNT tại trạm Tân Lập

NT trước xử lý được bơm về bể trung hòa, tại đây sẽ bơm bổ sung dung dịch sữa vôi Ca(OH)_2 vào để trung hòa hàm lượng axit H_2SO_4 có trong NT, nâng giá trị pH lên khoảng 7-7,5, đồng thời sục thêm khí vào bể trung hòa, nhằm tạo điều kiện cho quá trình oxy hoá Fe, Mn và hỗ trợ quá trình hòa trộn sữa vôi, so đó NT từ bể trung hòa sẽ tự chảy sang bể keo tụ. Đáy của ngăn lắng sơ bộ có lắp đặt các ống hút bùn để dẫn sang bể phơi bùn. Ở bể keo tụ và lắng tấm nghiêng, dung dịch keo tụ PAM, PAC được dẫn vào hoà trộn với NT nhờ máy khuấy, sau đó NT tự chảy sang bể lắng tấm nghiêng. Ở ngăn lắng tấm nghiêng, các cặn lơ lửng sẽ kết thành bông có kích thước hạt lớn, chuyển động từ dưới lên trên va chạm vào các tấm nghiêng rồi lắng đọng dần xuống đáy bể. Tại đáy của ngăn lắng tấm nghiêng cũng lắp đặt các ống để hút bùn sang bể chứa bùn và chúng được bơm hút định kỳ sang bể chứa bùn. NT từ ngăn lắng tấm nghiêng tiếp tục tự chảy sang bể lọc mangan. Ở bể lọc mangan, NT được dẫn từ dưới đáy bể lọc, được lọc qua các lớp cát, sỏi hoạt tính có phủ mangan oxit để ô xy hóa và lọc mangan, cũng như hàm lượng cặn còn lại. Nước sau xử lý được dẫn sang bể chứa nước sạch. Một phần NT sẽ được tái sử dụng, bơm cấp cho hệ thống XL thành nước sinh hoạt (với công suất $350\text{m}^3/\text{ngày.đêm}$), NT còn lại sẽ được xả ra ngoài môi trường [50].

d. So sánh chi phí XLNT tại một số mỏ than và công ty ở Việt Nam

Thành phần và tính chất nguồn NT mỏ than đóng vai trò quan trọng trong việc lựa chọn các công nghệ XL khác nhau. Tuy nhiên, công suất xử lý NT và điều kiện kinh tế - kỹ thuật tại các trạm XLNT cũng có những ảnh hưởng đáng kể đến chi phí XLNT mỏ tại Việt Nam. Theo thống kê, chi phí XLNT mỏ than tại một số trạm XLNT mỏ ở Việt Nam cho thấy, chi phí cho việc XLNT 1m^3 NT mỏ than dao động trong khoảng **2.829,07 – 4.741,93VNĐ/m³** khi sử dụng các phương pháp hóa lý [48-51]. Trong khi đó, chi phí XLNT khi áp dụng công nghệ bãi lọc trồng cây (CW) theo thiết kế tính toán là khá thấp, chỉ khoảng **1.750VNĐ/m³** [52]. Chi phí XLNT mỏ than tại một số trạm XLNT được thống kê ở bảng 1.6 dưới đây:

Bảng 1.6. Chi phí XLNT mỏ than tại một số trạm xử lý ở Việt Nam

TT	Mỏ than	Thông số ô nhiễm	Công nghệ xử lý	Công suất xử lý (m ³ /h)	Chi phí xử lý (VNĐ/m ³)	Nguồn TK
1	Cọc sáu	pH, TSS, Fe, Mn	Hóa - lý	2.400	3.564,00	48
2	Mạo Khê	pH, TSS, Fe, Mn	Hóa - lý	1.200	2.829,07	49
3	Tân Lập	pH, TSS, Fe, Mn	Hóa - lý	600	2.875,33	50
4	Núi Nhện	pH, TSS, Fe, Mn	Hóa - lý	1.200	4.741,93	51
5	Tây Lộ Trí (Thiết kế)	pH, TSS, Fe, Mn	Sinh thái (CW)	300	1.750.00	52

Như vậy, đặc trưng các thông số ô nhiễm chính trong NT mỏ than tại các mỏ khai thác ở Việt Nam là pH, TSS, Fe, Mn; lưu lượng NT xả ra môi trường là rất lớn (từ vài trăm đến vài nghìn m³/h), trung bình mỗi năm xả ra môi trường 120 - 150 triệu m³ nước thải [48-52]. Hàm lượng các chỉ tiêu ô nhiễm trong NT đầu vào tại các trạm XLNT mỏ than dao động rất lớn, pH = 3÷7,41; TSS = 100÷980 mg/l; Fe = 2,78÷25 mg/l; Mn = 1÷10,94 mg/l. Đây là cơ sở để NCS lựa chọn các dải nồng độ các thông số ô nhiễm trong các nghiên cứu của luận án. Tại Việt Nam, phương pháp chính đang được áp dụng để XLNT mỏ than bị ô nhiễm KLN Fe, Mn đạt QCVN40: 2011/BTNMT, cột B trước khi xả ra nguồn tiếp nhận chủ yếu áp dụng phương pháp vật lý kết hợp với hóa học và hóa lý (kết tủa hóa học, oxy hóa - khử, trao đổi ion, keo tụ tạo bông cặn, hấp phụ). Các công nghệ này thường có khả năng xử lý các chất ô nhiễm nhanh, hiệu quả nhưng khá tốn kém do phải dùng nhiều hóa chất, điện năng, vật liệu đắt tiền, đồng thời tạo ra lượng cặn lớn từ kết tủa kim loại và hóa chất tồn dư sẽ gây ô nhiễm thứ cấp cho môi trường [53]. Do vậy, việc nghiên cứu, đưa ra công nghệ XLNT bị ô nhiễm KLN Fe, Mn trong NT mỏ than với chi phí xử lý thấp, vận hành đơn giản và thân thiện môi trường là cần thiết, khắc phục bài toán về kinh tế hiện nay tại các công ty khai thác mỏ than.

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 lương thực, cây công nghiệp, sản xuất hoa quả, thực phẩm... Các PPP nông nghiệp chủ yếu là bẹ ngô, xơ dừa, rơm, rạ, vỏ trấu, mùn cưa, bã mía, vỏ đỗ, phân chuồng... [54].

Hiện nay, việc dùng các vật liệu sinh học (VLSH) tự nhiên từ các PPP nông nghiệp như vỏ trấu, mùn cưa, rơm rạ, xơ dừa, vỏ đỗ... được nhiều tác giả trong và ngoài nước quan tâm và nghiên cứu, ứng dụng để xử lý các thông số ô nhiễm trong NT. Tuy nhiên, các nghiên cứu chủ yếu áp dụng phương pháp biến tính VLSH làm các chất hấp phụ để xử lý các chất ô nhiễm trong NT. Quá trình thủy phân VLSH tự nhiên từ các PPP nông nghiệp như mùn cưa, vỏ trấu, xơ dừa mới được nghiên cứu và ứng dụng trong XLNT công nghiệp ngành xi măng, ngành thép và nước thải chăn nuôi, còn ứng dụng để XLNT mỏ than chưa được quan tâm và nghiên cứu nhiều.

Việc sử dụng VLSH tự nhiên thủy phân từ các PPP nông nghiệp đóng vai trò như chất CHSH các ion KLN 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 VSV đặc hiệu tạo ra. Do thành phần chính của VLSH tự nhiên là cellulose, VSV sẽ chuyển hóa vật liệu này thành các hợp chất cacbon ngắn hơn như axit axetic, rượu etylic, methanol,... các nguồn cacbon trên đóng vai trò trong việc cung cấp điện tử cho các VSV thúc đẩy các quá trình khử sunfat thành sunfua. Ion sunfat phản ứng với ion KLN (Fe, Mn) trong nước thải mỏ tạo kết tủa kim loại dưới dạng sunfit và được loại bỏ qua các lớp vật liệu lọc, qua đó KLN (Fe, Mn) được loại bỏ. Một số nghiên cứu đã sử dụng VLSH với cả hai mục đích là hấp phụ và chuyển hóa sinh học KLN trong NT, là đối tượng nghiên cứu khá mới ở Việt Nam và trên thế giới [54].

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

1.2.1.1. Nguồn gốc phế phụ phẩm nông nghiệp

VLSH trong nghiên cứu để xử lý ô nhiễm NT thường là các PPP nông nghiệp. Đây là các vật liệu khá rẻ tiền, dễ kiếm sau khi thu hoạch nông sản hoặc sau khi sử dụng [54].



a. Rơm rạ



b. Bã mía



c. Xơ dừa



d. Lõi ngô

Hình 1.8. Hình ảnh một số PPP trong nông nghiệp

Theo nguồn gốc phát sinh, PPP nông nghiệp được chia thành hai loại khác nhau [54]:

- *PPP nông nghiệp trực tiếp* là những chất hữu cơ được phát sinh trực tiếp trên các đồng ruộng như: thân, rễ và lá cây trồng khi già cỗi hoặc sau mùa thu hoạch. Các PPP này thường được tái sử dụng trực tiếp trên các cánh đồng để trả lại một phần chất hữu cơ cho môi trường đất, bao gồm lá bắp, thân, rễ, rơm rạ ... Tuy nhiên, đất khó có thể hấp thu hết tất cả các chất dinh dưỡng từ các PPP. Các chất bã thải này không được tận dụng tối đa và khi bị mục rữa sẽ làm thất thoát năng lượng;

- *PPP sau chế biến* là những PPP phát sinh sau thu hoạch hoặc sau khi sử dụng, bao gồm: lõi ngô, vỏ trấu, bã sắn, bã mía, bã cafe, mùn cưa, xơ dừa ... loại PPP này được sử dụng chủ yếu để ủ làm phân bón, làm chất đốt, một phần nhỏ khác được sử dụng cho các mục đích làm vật liệu xây dựng hay xử lý môi trường ... Tuy nhiên, do sự phát triển của kinh tế - xã hội việc sử dụng các PPP nông nghiệp làm chất đốt đã hạn chế rất nhiều so với trước đây, chúng thường bị vứt bừa bãi hoặc đốt bỏ đi, gây ô nhiễm môi trường thứ cấp và gây lãng phí tài nguyên.

1.1.2.2. Thành phần và tính chất PPP nông nghiệp

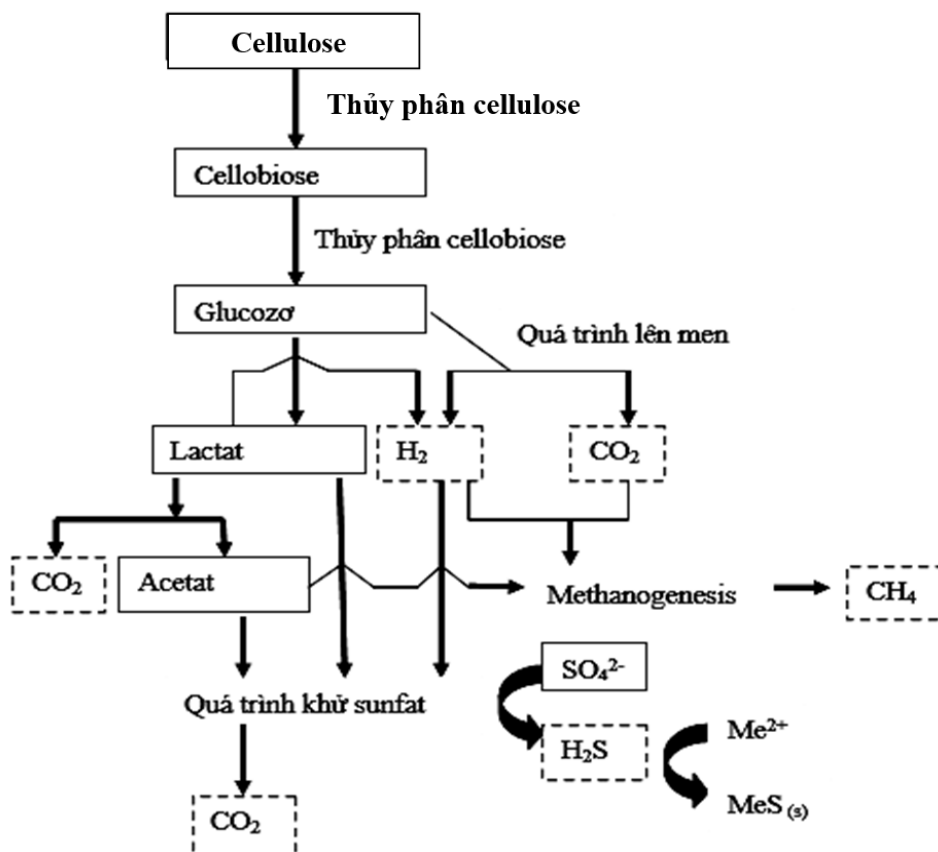
Hầu như các PPP trong nông nghiệp có hàm lượng các chất xơ rất cao, trong đó lá mía chứa 43% chất xơ, rơm rạ chứa 34% chất xơ,... nên rất khó để phân hủy tự nhiên. Ngoài ra, một số PPP nông nghiệp lại rất khó để chế biến và dự trữ sau thu hoạch đồng loạt như ngọn lá sắn, lá mía, cây lạc, dây lang, ... Do đó, người nông dân chỉ sử dụng được một phần nhỏ các loại PPP này ở dạng tươi làm thức ăn cho gia súc, gia cầm. Trong nghiên cứu về PPP nông nghiệp của Bùi Huy Hiền, năm 2013 [54] cho thấy, thành phần hóa học chủ yếu của một số PPP nông nghiệp là các nguyên tố nitơ, cacbon, photpho, oxy, silic (Bảng 1.7). Đặc biệt, nguyên tố silic không chỉ chiếm tỷ lệ rất lớn trong thành phần tươi của các PPP nông nghiệp, mà còn trong cả thành phần tro của chúng.

Bảng 1.7. Thành phần hoá học của một số PPP nông nghiệp [54]

TT	Loại tro	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	K ₂ O	% tan trong nước	% tan trong HCl
1	Cây sậy	3,3	1,08	2,79	73,1	5,1	5,4	9,5	26,9
2	Cói	3,3	1,34	1,49	43,0	6,4	22,2	37,0	57,0
3	Rạ mùa	1,2	0	3,29	81,8	3,8	4,1	6,8	18,2
4	Rạ chiêm	0,9	2,04	3,19	86,7	2,6	2,0	3,2	13,3
5	Rạ nếp	0,6	0,3	1,29	89,0	1,7	3,5	5,9	11,0
6	Bã mía	8,4	0,2	1,29	60,9	3,8	9,9	16,5	39,1
7	Mùn cưa	2,0	2,2	3,69	45,4	20,6	3,8	6,4	54,6
8	Cây vừng	7,9	0	1,19	7,0	24,4	21,4	35,7	93,0
9	Thân ngô	9,5	0	2,09	63,8	5,2	8,3	13,7	36,2
10	Lá mía	2,3	0	1,49	80,7	5,5	5,0	8,1	19,3
11	Tàu dừa	6,4	0	1,49	23,8	11,2	21,0	35,0	76,2
12	Dâu tằm	8,8	0,4	1,59	29,9	25,1	12,2	20,4	70,1

1.2.2. Quá trình thủy phân phế phụ phẩm nông nghiệp

Theo nghiên cứu của Krause R và cs, năm 2003 [55], trong tự nhiên, các PPP 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. Những liên kết đặc hiệu và những liên kết phối tử (*ligand*) với các *cellulose* được tạo ra nhờ các liên kết tua viền (*fimbrial connection*) và tâm hoạt động *glycosyl* hóa của protein gắn với *carbohydrate* hay các phức gắn với *carbohydrate* và vỏ ngoài tế bào (*glycocalyx*). Một số loài VSV không phát triển cơ chế bám dính vào các chất xơ cellulose, nhưng lại tiết ra enzyme xả ra môi trường. Trong quá trình phân hủy, VSV hiếu khí hoạt động mạnh mẽ hơn, phân cắt lignin, cellulose, hemicellulose tạo thành các chất cacbon mạch ngắn hơn dưới dạng hòa tan và được các VSV thiếu khí, hiếu khí và kỵ khí sử dụng nhằm tăng sinh khối.



Hình 1.9. Quá trình thủy phân cellulose [55]

- Quá trình phân hủy cellulose diễn ra như sau: cellulose là một polysaccharide tạo ra glucose sử dụng cho quá trình phân giải. Các phân tử glucose phải được phân cắt bởi các enzyme ngoại bào. Những phân tử này được chuyển vào

trong tế bào tạo ra năng lượng (quá trình dị hóa-catabolism) hoặc tạo ra sinh khối (quá trình đồng hóa – anabolism). Động học của các quá trình phân hủy đang được nghiên cứu và sự biến thiên giữa cơ chất hoặc các chất ức chế được đưa ra để miêu tả các phản ứng động lực học quan sát được. Nhiều loài nấm và vi khuẩn sản xuất ra enzyme cellulose và chuyển qua màng tế bào vào môi trường bên ngoài.

- *Hemicellulose* là nguồn cacbon phổ biến thứ 2 trong VLSH. Sự phân hủy hemicellulose cơ bản giống với quá trình phân hủy cellulose, chỉ khác một chút là quá trình phân cắt thành phân tử nhỏ hơn diễn ra bên ngoài tế bào và đường tạo ra sẽ vận chuyển vào tế bào cho việc đồng hóa hoặc dị hóa. Mặc dù sự phân hủy hemicellulose nhanh hơn sự phân hủy cellulose, các tế bào vẫn sử dụng các đường đơn như cơ chất, sau đó mới đến các phân tử hemicellulose.

Quá trình phân cắt lignin cũng tương tự như cellulose, hemicellulose, tuy nhiên quá trình phân hủy khó hơn.

1.2.3. Tình hình nghiên cứu và sử dụng PPP nông nghiệp để xử lý ô nhiễm KLN trong môi trường nước

1.2.3.1. Các nghiên cứu trên Thế giới

Trên thế giới, có nhiều nhà khoa học thực hiện việc nghiên cứu, sử dụng các VLSH từ các PPP nông nghiệp để loại bỏ KLN trong nước thải.

Srivastava và cs, năm 2007 [56] đã nghiên cứu về khả năng hấp phụ của tro bay bã mía và tro trấu đối với các ion kim loại Cd^{2+} , Ni^{2+} và Zn^{2+} trong nước có hàm lượng ion kim loại tương ứng trong khoảng 50 - 500 mmol/dm³ ở những điều kiện khác nhau về nhiệt độ (từ 293 - 323°K). Tro bay bã mía và tro trấu đều có diện tích bề mặt không đồng nhất; tuy nhiên, tro bay làm từ bã mía có diện tích bề mặt lớn hơn tro trấu. Cả tro bã mía và tro trấu đều có thể sử dụng làm chất hấp phụ rẻ tiền để loại bỏ các ion kim loại ra khỏi nước.

Nghiên cứu của Liu và cs, năm 2009 [57], khi sử dụng than chế tạo từ vật liệu sinh học chuyển đổi từ sinh khối thủy nhiệt, hiệu suất hấp phụ KLN cao hơn nhiều so với than sinh học tổng hợp từ quá trình biến tính bằng nhiệt phân chậm; với than sinh học được biến tính từ gỗ thông và vỏ trấu thì hiệu quả hấp phụ lần lượt là 4,25 và 2,4 mg và hiệu suất cân bằng đạt được sau 5 giờ.

El-Said và cs, năm 2010 [58] đã tiến hành thử nghiệm đánh giá hiệu về suất hấp phụ của tro trấu với các ion kim loại Cd^{2+} và Hg^{2+} trong NT và nhận được sự hấp phụ cao nhất đối với cả ion kim loại Hg^{2+} và Cd^{2+} khi ở pH ~6. Ái lực của tro trấu đối với ion Cd^{2+} cao hơn đối với ion Hg^{2+} .

Theo Regmi và cs, năm 2012 [59] bằng quá trình sản xuất thủy nhiệt, than sinh học thu được từ vỏ khô có hiệu quả hấp thụ cao hơn than sinh học hoạt tính dạng bột thông thường và có khả năng loại bỏ được Cu và Cd khỏi nước với hiệu quả hấp phụ là 40 mg/l ở pH = 5 sau 24 giờ. Các cơ chế hấp phụ bao gồm tương tác tĩnh điện, trao đổi ion, kết tủa hóa học và tạo phức với các nhóm chức trên bề mặt than sinh học.

Avinash và cs, năm 2015 [60] đã thử nghiệm khi sử dụng vật liệu bã mía tại Ấn Độ để biến tính VL hấp phụ nhằm loại bỏ As^{3+} và As^{5+} ra khỏi môi trường nước. Dung lượng hấp phụ lớn nhất của As^{3+} là 28,57mg/gVL, As^{5+} là 34,48mg/g.

Khaled Abbas Abdou và cs, năm 2018 [61] đã sử dụng mùn cưa và vỏ trấu để xử lý Pb và Cd trong NT. Kết quả nghiên cứu thể hiện, khả năng xử lý KLN từ nguồn NT nông nghiệp và nước ngọt khi sử dụng vỏ trấu cao hơn so với mùn cưa.

Waheed Tariq và cs, năm 2019 [62] đã nghiên cứu, sử dụng một số PPP nông nghiệp như trấu và vỏ trứng để xử lý KLN (Cr, Pb) trong NT công nghiệp dệt nhuộm. Hiệu suất XL tối đa của vỏ trấu đối với crom là 95%, còn với Ni tổng hợp là 100%; hiệu suất loại bỏ kim loại Pb của vỏ trứng là 61%. Nghiên cứu đã chỉ ra rằng, vỏ trấu là chất hấp thụ sinh học có hiệu quả xử lý KLN tốt hơn so với việc sử dụng vỏ trứng.

Pablo Garcia-Chevesich và cs, năm 2020 [63] đã sử dụng các vật liệu hữu cơ có sẵn tại địa phương, chi phí thấp để xử lý các KLN như Cr, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn và Ni trong nước mặt ở Peru và các nước đang phát triển khác. Tổng cộng, gần 200 vật liệu đã được nghiên cứu, như sinh khối tảo, vỏ sò, vi khuẩn, nấm, các vật liệu là PPP nông nghiệp và một số vật liệu sau chế biến. Việc đánh giá khả năng loại bỏ KLN qua các PPP nông nghiệp cũng hứa hẹn về sự kết hợp giữa quá trình hấp thụ với quá trình trao đổi chất gián tiếp của VSV như tạo phức hợp sunfua sinh học. Tuy nhiên, những vật liệu lựa chọn để ứng dụng trên quy mô lớn trong thực tế cần được xem xét và hoàn thiện hơn nữa.

1.2.3.1. Các nghiên cứu ở Việt Nam

Việc sử dụng VLSH thủy phân từ các PPP nông nghiệp tại Việt Nam để hấp phụ các KLN, ứng dụng trong XL ô nhiễm môi trường còn ít được quan tâm và nghiên cứu. Các tác giả chủ yếu sử dụng giải pháp biến tính VLSH là vật liệu hấp phụ. Các nghiên cứu của Phan Thị Bình và cs, năm 2007 [64, 65] đã nghiên cứu, tổng hợp VL composit polyanilin bằng vô đồ để hấp phụ ion Cu^{2+} trong NT, polyanilin ở một số VLSH tự nhiên có kích thước nano để hấp phụ ion Cr^{6+} .

Lê Hữu Thiêng và cs, năm 2010 [66] đã nghiên cứu phương pháp biến tính bã mía để xử lý KLN Cu^{2+} , Ni^{2+} . Bã mía được rửa sạch rồi cắt nhỏ, sau đó cho vào nước cất rồi đun sôi khoảng 30 phút nhằm loại bỏ đường hòa tan, tiếp sau đó được sấy khô ở nhiệt độ 80°C trong 24h; bã mía sau khi được sấy khô sẽ được nghiền thành nhỏ dưới dạng bột mịn. Sau đó được trộn với axit H_2SO_4 đặc 98% để than hóa bã mía theo tỉ lệ 1:1 rồi nung ở nhiệt độ 150°C trong 24h. Vật liệu sau khi sấy khô sẽ được rửa sạch bằng nước cất 2 lần, rồi được ngâm trong dung dịch NaHCO_3 1% trong 24 giờ để loại bỏ axit dư, tiến hành lọc, rồi sấy khô ở 150°C và rây trên rây có kích thước $\leq 0,02\text{mm}$. Kết quả đạt được là vật liệu (VL) có khả năng hấp phụ KLN Cu^{2+} , Ni^{2+} ; dung lượng hấp phụ cực đại của Cu^{2+} là $54,1\text{mg/gVL}$, Ni^{2+} là $44,8\text{mg/gVL}$.

Trong nghiên cứu của Nguyễn Bá Tuấn, năm 2012 [67], tác giả đã ứng dụng phương pháp quang học để thử nghiệm khả năng hấp phụ Cr^{6+} và Cr^{3+} của vỏ trấu đã biến tính. Nghiên cứu của Bùi Thị Kim Anh và cs, năm 2016 [68] cũng đã xử lý thành công hỗn hợp Cr, Ni với hàm lượng $50\div 100$ ppm bằng một số VLSH tự nhiên (mùn cưa, vỏ trấu...) kết hợp với CW.

Đinh Thị Thúy Hằng và cs, năm 2016 [69] đã nghiên cứu, chế tạo VL hấp phụ KLN Zn, Cd, Cu, Pb trong NT bằng mùn cưa và đánh giá khả năng hấp phụ các KLN của VL. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, VL hấp phụ được chế tạo từ mùn cưa có thời gian đạt giá trị cân bằng hấp phụ đối với Zn, Cu, Pb, Cd dao động trong khoảng $20\div 30$ phút; giá trị pH hấp phụ tối ưu trong khoảng $4,5\div 5,5$ tải trọng hấp phụ cực đại của VL đạt $83,33\text{ mgZn/g}$; $79,37\text{mgCu/g}$; $32,57\text{ mgCd/g}$; $28,01\text{ mgPb/g}$. VL sau quá trình hấp phụ được giải hấp bằng $400\div 500\text{ml}$ axit HNO_3 0,2M cho $4,7\text{gVL}$.

Bùi Thị Kim Anh và cs, năm 2017 đã có bằng sáng chế số 17174 và một số công trình công bố trong nước và quốc tế về sử dụng mùn cưa thủy phân để xử lý KLN trong nước thải [70].

Đặng Kim Tại và cs, năm 2019 [71] đã nghiên cứu và điều chế VL từ vỏ trấu biến tính (RHA-M) và sử dụng làm VL hấp phụ ion Cu^{2+} trong NT. Với lượng VL hấp phụ là 0,3g và hàm lượng Cu^{2+} là 50 mg/l đã cho hiệu suất loại bỏ Cu^{2+} trong nước khá cao (trên 90%). Thời gian phản ứng hấp phụ Cu^{2+} đạt cân bằng là 90 phút, ở $\text{pH}=7\div 8$.

Từ Thị Cẩm Loan và cs, năm 2020 [72] đã nghiên cứu, sử dụng sét kaolin trộn với vỏ trấu nhằm chế tạo thiết bị lọc nước bị ô nhiễm Mn^{2+} . Hỗn hợp vỏ trấu và kaolin được thiết lập ở dạng chậu lọc với tỷ lệ vỏ trấu/sét kaolin là 25/75 và nhiệt độ nung là 1.000°C . Kết quả thí nghiệm ở các hàm lượng Mn^{2+} đầu vào là 5,0 và 0,5 mg/l cho thấy: khi đi qua lớp VL lọc, hàm lượng Mn^{2+} đã giảm xuống còn 0,32mg/l. Kết quả nghiên cứu đã minh chứng được, khả năng xử lý ô nhiễm Mn^{2+} của thiết bị lọc làm từ vỏ trấu kết hợp với sét kaolin là rất tốt, có thể áp dụng để XL các nguồn nước dưới đất bị ô nhiễm Mn^{2+} .

Nghiên cứu của Huỳnh Phương Thảo, năm 2021 [73] về khả năng hấp phụ một số ion KLN ($\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{As}^{5+}/\text{As}^{3+}$, Pb^{2+} , Cd^{2+}) trong môi trường NT bởi VL lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) tại TP. Đà Lạt cho thấy, VL hấp phụ từ lá thông ba lá có kích thước $125\mu\text{m} < d \leq 212\mu\text{m}$ có khả năng hấp phụ tốt các KLN trong nước. Dung lượng hấp phụ cực đại của Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} và Cr^{6+} , As^{3+} và As^{5+} của VL lá thông theo thứ tự là 28,49; 21,10; 9,46; 10,78; 3,19 và 3,33 mg/g.

Ngô Thị Thanh Diễm và cs, năm 2021 [74] đã nghiên cứu, sử dụng vỏ trấu làm VL hấp phụ, được hoạt hoá bằng H_2SO_4 với quy mô PTN để xử lý Cr, Ni trong NT xi mạ. Kết quả khảo sát cho thấy, khả năng hấp phụ của VL đạt giá trị lớn nhất với Ni là 90,7%, đối với Cr là 82,8%, ở các điều kiện ban đầu hàm lượng Cr, Ni lần lượt là 35,73 mg/l và 54,27 mg/l, pH là 6, thời gian hấp phụ tối ưu là 60 phút và liều lượng của chất hấp phụ là 3 g/50ml. Tuy hàm lượng Cr, Ni sau XL vẫn cao so với QCVN 40: 2011/BTNMT, tuy nhiên hiệu quả xử lý hàm lượng Ni, Cr ban đầu đạt hơn 80%; điều đó cho thấy phương pháp hấp phụ bằng các VL hấp phụ có nguồn gốc từ các PPP nông nghiệp có thể XL khá tốt KLN trong nước.

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

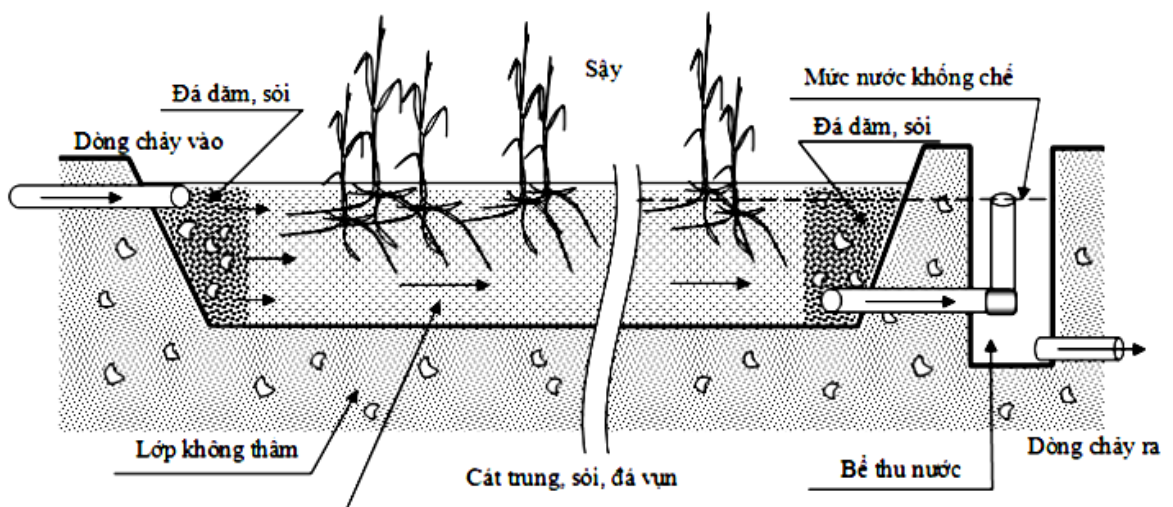
1.3.1. Các loại bãi lọc trồng cây và thực vật trong xử lý nước thải

1.3.1.1. Các loại bãi lọc trồng cây

Bãi lọc trồng cây (CW) là các bãi đất đã được quy hoạch sẵn, sau đó phân thành từng ô, thửa. Con người cũng có thể thay đổi đất trong các ô, thửa này bằng các loại vật liệu lọc tự nhiên như cát, sỏi, đá dăm,..., có khả năng hấp thụ và lọc các chất ô nhiễm. Hệ thống thu và phân phối nước được bố trí để phù hợp với khả năng thấm lọc tự nhiên của từng loại VL lọc và diện tích của các ô, thửa. Quá trình làm việc của hệ 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 NT [75, 76].

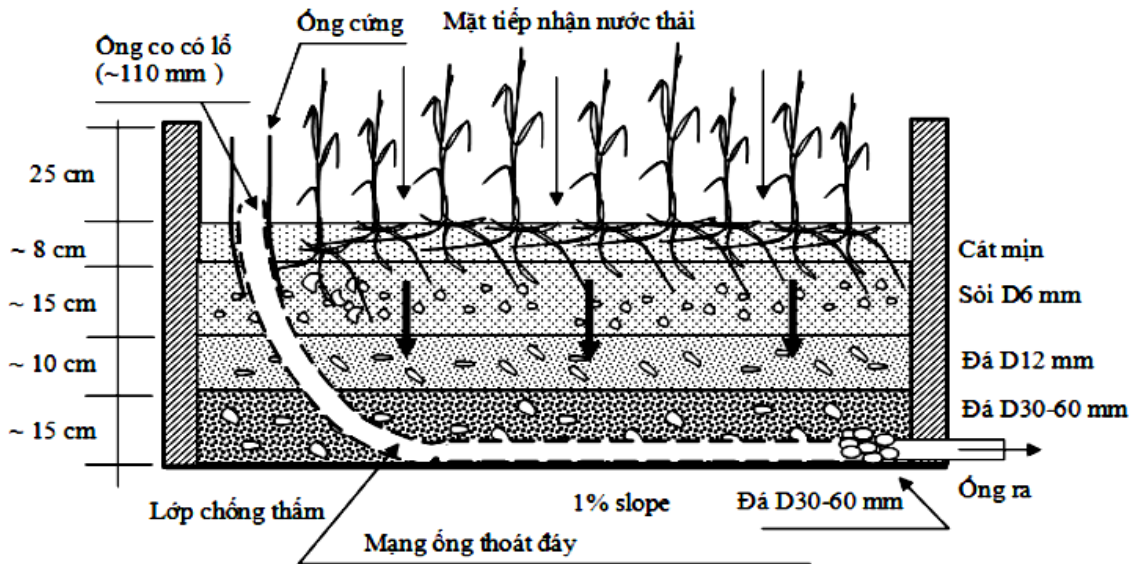
Việc phân loại CW đang được áp dụng rộng rãi nhất là dựa trên hướng dòng nước và loại thảm thực vật được sử dụng. Ngoài ra, còn dựa trên đường dẫn dòng chảy qua hệ thống CW. Theo Vymazal, 1998 [77], CW được phân theo loại dòng chảy gồm 02 loại CW chính là (i) loại dòng chảy mặt; và (ii) loại dòng chảy ngầm.

- Loại dòng chảy mặt thường ít tốn kém khi xây dựng và có khả năng điều hòa nhiệt độ khu vực tốt hơn loại dòng chảy ngầm nhưng hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm lại kém hơn, phải sử dụng nhiều diện tích đất hơn và có khả năng phải giải quyết thêm vấn đề về côn trùng và muỗi phát sinh. Hầu hết các hệ thống CW hiệu quả được thiết kế để XLNT mở than đều chứa các thực vật nổi khác mọc trên lớp đất sét hoặc đất bùn [77];



Hình 1.10. Sơ đồ bãi lọc trồng cây dòng chảy ngầm theo chiều ngang

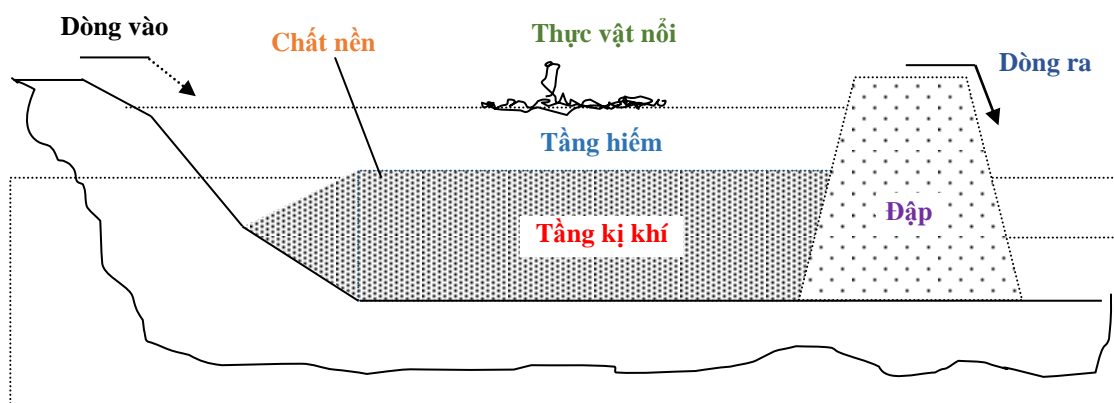
- Loại dòng chảy ngầm được phân ra làm 2 loại chính: dòng chảy ngang và dòng chảy thẳng đứng. Việc thiết kế kiểu dáng CW tùy thuộc vào địa hình và công suất của máy bơm, đôi khi phải có sự phối hợp của cả hai loại.



Hình 1.11. Sơ đồ bãi lọc trồng cây dòng chảy ngầm theo chiều đứng

Trong thực tế, việc áp dụng loại công nghệ CW phụ thuộc vào chất lượng của NT, đặc trưng ô nhiễm trong NT,... nên các hệ thống CW có thể được thiết kế riêng hoặc phối hợp. Trong CW dòng chảy ngầm, NT chảy qua VL lọc sẽ không tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng; VL để trồng cây thường là đá, cuội, sỏi hoặc cát chứ không sử dụng đất. Hệ thống CW dòng chảy ngầm thường có một số ưu điểm hơn so với CW dòng chảy mặt là tốn ít diện tích đất hơn, giảm được mùi hôi thối và các sinh vật. TVTS trong hệ thống CW dòng chảy ngầm cũng tương tự như trong CW dòng chảy mặt, có thể sử dụng thủy trúc, muống Nhật, cỏ nến, sậy, cói,... Nhìn chung, các CW đạt hiệu quả XL tốt nhất khi NT có độ pH trung tính [77].

CW nhân tạo được xây dựng gồm một hoặc nhiều hố nông, hoặc các ô, mỗi ô có diện tích bề mặt nhỏ hơn 1 hecta. Kích thước và hình dạng của bãi lọc phụ thuộc vào vị trí địa hình, địa chất thủy văn và giá trị sử dụng đất (hình 1.12) [77].



Hình 1.12. Mô hình CW điển hình để xử lý nước thải mủ

- Thực vật trong bãi lọc: thường có ba hợp phần chủ yếu, gồm loại thích nghi với nước ở điều kiện yếm khí đã bão hòa và có khả năng chống chịu chất ô nhiễm có nồng độ cao; chất nền để nuôi dưỡng thực vật; vi khuẩn hiếu khí và yếm khí. Loài nổi bật nhất là cỏ nến (*Typha latifolia*) chiếm ưu thế nhất đầm lầy. Chúng được sử dụng nhiều trong đầm lầy nhân tạo ở Mỹ nhờ có khả năng chống chịu tốt với NT mủ có độ pH thấp và hàm lượng sắt cao.

- Các chất nền: đóng vai trò cung cấp các vật chất nuôi dưỡng thực vật trong đầm lầy. Chúng bao gồm bùn đất, cát và sỏi hoặc các khối kết hợp khác như tro bay từ việc đốt than và bùn đất nạo vét mủ. Các chất nền sét và đất hữu cơ thường diễn ra hoạt động trao đổi ion lớn hơn so với một số loại VL khác.

Việc thiết lập hệ thống CW để XLNT đã được áp dụng và phát triển tốt trong lĩnh vực kỹ thuật sinh thái trong thế kỷ 20 bởi hai lý do chính. Thứ nhất, trong gần một thế kỷ qua, việc XLNT ở các khu vực phát triển đã được thực hiện tốt thông qua các trạm xử lý tập trung. Mặt khác, các khu vực chậm phát triển hoặc đang phát triển thường không đủ khả năng xây dựng trạm XLNT tập trung hoặc không đáp ứng chuyên môn kỹ thuật để vận hành. Do đó, ở cả các khu vực phát triển và đang phát triển, thì việc đưa ra giải pháp kỹ thuật để XLNT phù hợp về chi phí cũng như hiệu quả trong xử lý chất ô nhiễm là cần thiết. Bởi vậy, các hệ thống XLNT tự nhiên sử dụng CW là một giải pháp đáp ứng các yêu cầu thực tế này. Các CW được thiết lập để XLNT đã chứng minh được khả năng XL tốt các chỉ tiêu ô nhiễm, thân thiện với môi trường, vận hành đơn giản, tiết kiệm điện năng, hóa chất và là phương pháp xử lý sinh thái. Ngoài ra, khi ứng dụng TVTS để XL các chất ô nhiễm trong NT luôn được coi là đổi mới và có tính khả thi cao [77].

Một số hệ thống XLNT thông thường và tự nhiên phục vụ cùng một mục tiêu là xử lý ô nhiễm trong NT. Nhưng theo một cách tiếp cận khác, các hệ thống XLNT tự nhiên thường xử lý tốt các loại chất thải không tập trung, nên thường được ứng dụng để XLNT tại nguồn hoặc gần nguồn. Cách tiếp cận này cũng đáp ứng sự phát triển bền vững, chi phí thấp, tiết kiệm năng lượng và thân thiện môi trường. Các công nghệ xử lý thông thường có khả năng xử lý NT hiệu quả, nhưng thường đi kèm với một số tác động không mong muốn như: cần phải có mạng lưới cống rãnh để thu gom NT về trạm XLNT tập trung, điều này gây ảnh hưởng về môi trường cũng như kinh phí để xây dựng.

Mặt khác, CW được coi là một công nghệ XLNT hiệu quả về mặt kinh tế với chi phí xây dựng thường thấp hơn hoặc tương tự các công nghệ khác, nhưng chi phí bảo dưỡng và vận hành thì thấp hơn hẳn so với các phương pháp xử lý thông thường. Kinh nghiệm trong XLNT của nhiều nước trên thế giới cho thấy, chi phí để vận hành các hệ thống CW có thể thấp hơn tới 90% so với các trạm XLNT thông thường khác. Hơn nữa, CW hoạt động không cần phải bổ sung thêm các chất hóa học, trong khi các trạm xử lý nước thông thường phải sử dụng một lượng hóa chất lớn. Có thể sử dụng các nguồn lực sẵn có tại địa phương để xây dựng hệ thống CW, nên các hệ thống XLNT này thường được xây dựng dễ dàng, đơn giản, cả trong điều kiện không có cơ sở hạ tầng lớn và địa hình phức tạp. Năng lượng tiêu hao cho hệ thống xử lý là rất thấp (thường chỉ sử dụng một vài đèn chiếu sáng và máy bơm dẫn nước về hệ thống xử lý). Ngoài ra, không cần nhân viên chuyên trách vận hành hệ thống XLNT mà chỉ cần kiểm tra định kỳ. Hơn nữa, chúng có thời gian sử dụng kéo dài đến 30 năm hoặc lâu hơn. Xử lý nước thải ở các CW được xây dựng trên thực tế không tạo ra các sản phẩm phụ. Bùn có thể được tích tụ và khử trong hệ thống. Trong các trạm XLNT thông thường, hàng ngày sẽ phát sinh một khối lượng lớn bùn dư thừa, mặc dù khối lượng bùn chỉ chiếm một tỷ lệ nhỏ (1–3%) so với tổng lượng NT đã qua xử lý. Việc quản lý vận hành và chi phí XL có thể lên đến 50% tổng chi phí cơ sở [78]. Tuy nhiên, việc loại bỏ bùn định kỳ (1-2 lần/năm) nên được thực hiện trong hệ thống CW nếu có giai đoạn tiền xử lý, nhưng chi phí này thường ít hơn so với việc xử lý bùn thải trong các hệ thống XLNT thông thường. Sản phẩm duy nhất có thể được coi là sản phẩm phụ trong các hệ thống CW là sinh khối thực vật. Thông thường, sinh khối của thực vật thường được thu hoạch hoặc

cắt tỉa hàng năm hoặc vài năm một lần. Tuy nhiên, sinh khối này có thể được khai thác làm nhiên liệu sinh học cho năng lượng hoặc sản xuất phân trộn, tro hóa làm gạch lát đường, v.v...

Hạn chế chính của công nghệ CW là yêu cầu một diện tích lớn để xây dựng và không thể thay thế hoàn toàn các công trình xử lý thông thường. Do đó, chúng có thể được xem như hệ thống bổ sung cho các hệ thống xử lý thông thường, đóng vai trò là giảm số lượng và công suất cần thiết của các trạm xử lý tập trung thông thường bằng cách xây dựng một số hệ thống XLNT tại chỗ dựa trên công nghệ CW. Tuy nhiên, CW được xây dựng thích hợp để xử lý nhiều loại NT với quy mô không giống nhau. Được thiết kế linh hoạt, nên chúng dễ dàng được xây dựng ở hầu hết các khu vực để XLNT sinh hoạt phát sinh từ các hộ dân hoặc cho một khu dân cư đơn lẻ. Ở các vùng nông thôn, vùng sâu, vùng xa, nơi thường không có hệ thống công rãnh và khó xây dựng các trạm XLNT tập trung, công nghệ CW là một giải pháp thay thế hiệu quả về cả quan điểm kinh tế lẫn môi trường. Chúng có thể áp dụng để XLNT hiệu quả cho các khu định cư vừa và nhỏ với quy mô vài nghìn dân, ở vùng nông thôn và các thành thị [78]. CW là một giải pháp lý tưởng, có thể sử dụng để XLNT tại chỗ cho nhiều cơ sở công nghiệp.

1.3.1.2. Các loại thực vật thủy sinh trong xử lý nước thải

Thực vật thủy sinh (TVTS) là những sinh vật sống trong nước; quá trình phát triển và sinh trưởng của chúng gắn liền với môi trường nước [75]. Trong bãi lọc trồng cây, TVTS đóng vai trò khá quan trọng đối với việc xử lý Fe, Mn trong NT. Những TVTS được nghiên cứu nhiều có sức chống chịu và tích lũy KLN là sậy, thủy trúc, cỏ, cỏ nến....

TVTS có những đặc điểm hình thái thích nghi với việc sống trong môi trường nước. Thường thì TVTS là các loài có lá và bộ rễ khá lớn, đặc biệt bộ rễ chính là bộ phận hấp thụ chất hữu cơ cũng như KLN có trong NT. Sau khi được rễ hấp thụ, các chất này sẽ được truyền lên lá. TVTS là thực vật làm sạch môi trường và không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp khi dùng để XLNT. Thực vật thích hợp khi lựa chọn để xử lý nước thải sẽ tạo nên một hệ sinh thái có năng suất sơ cấp cao, có nhiều ánh sáng, nước và chất dinh dưỡng [79]. TVTS được phân chia thành các nhóm sau:

- *TVTS ngoi lên mặt nước* là những loài thực vật có bộ rễ mọc trong bùn đất và một phần cơ thể vươn lên khỏi mặt nước. Vì thích nghi với việc mọc trong vùng ngập nước nên chúng có số lượng lỗ khí nhiều hơn so với cây ở cạn. Cây ở cạn có khoảng $100 \div 300$ lỗ khí/mm², trong khi riêng mặt lá của TVTS có $400 \div 600$ lỗ khí/mm², giúp dễ dàng vận chuyển ôxy đến rễ, còn các cơ quan sinh dưỡng ở trên mặt nước thì mang đặc tính của cây ưa ẩm [60]. Một số TVTS tiêu biểu trong nhóm này là sậy (*Phragmites australis*), thủy trúc (*Cyperus involucratus*), muống Nhật (*Caladium bicolor*), cỏ nến (*Typha spp.*) hay lưỡi đồng (*Iris spp.*).

- *TVTS sống trôi nổi* là những loài thực vật có rễ chìm trong bùn và lá trải nổi trên mặt nước. Trong tế bào biểu bì của lá và cuống có các tế bào đặc biệt khác với tế bào biểu bì và có vách dễ thấm nước hơn được gọi là tế bào “chân nước”. Trong thân và lá có các tế bào đa phân nhánh làm nhiệm vụ nâng đỡ; ngoài ra trong thân nhóm này có chứa các mô khí phát triển, khoang gian bào lớn để thu nhận không khí trên mặt nước, truyền đến rễ. Các loài thực vật thủy sinh trong nhóm này là bèo tấm (*Lemna minor*), bèo lục bình (*Eichhornia crassipes*), bèo tai tượng hay bèo cái (*Pistia stratiotes*), bèo ong (*Salvinis spp.*).

- *TVTS sống chìm* trong nước có đặc điểm thân dài, mảnh, lá mỏng, dài, phiến hẹp. Vì cơ thể thực vật ở nhóm này được nâng đỡ trong môi trường nước nên mô cơ phát triển yếu và thường tập trung ở phần trung tâm để chịu được sự uốn lượn của dòng chảy; độ dày của lá mỏng vì mô dậu của lá không phân hóa hoặc phân hóa kém do ánh sáng yếu. Ngoài ra, một số loài có các sắc tố phụ đặc biệt để có thể hấp thu được ánh sáng chiếu sâu xuống nước, ví dụ như tia vàng, lục, hồng ngoại... Thực vật sống chìm sinh trưởng phía dưới mặt nước suốt cả vòng đời của nó. Thực vật sống chìm hấp thu oxy hòa tan trong môi trường nước (ban đêm - quá trình hô hấp) và carbonic trong nước (ban ngày - quá trình quang hợp); nhiều loài còn có thể sử dụng các bicarbonate hòa tan cho quá trình quang hợp. TVTS tiêu biểu thường thấy ở nhóm này là rong đuôi chồn (*Hydrilla verticillata*), rong xương cá (*Myriophyllum spicatum*), cây cỏ tranh (*Blyxa aubertii*), họ rong xương cá (*Myriophyllum spp.*).

Có 3 nhóm thực vật chính hiện nay dùng cho xử lý KLN trong nước là [75]:

(i) *Nhóm thực vật thông thường* gồm những loài thực vật không có khả năng tích lũy KLN trong cơ thể của chúng. Khi hàm lượng KLN trong nước tăng cao sẽ xuất hiện các cơ chế không cho KLN có khả năng xâm nhập vào bộ rễ để đi vào cơ thể thực vật, như việc thay đổi tính thấm của màng tế bào, thay đổi khả năng liên kết KL của màng tế bào hay rỉ ra nhiều chất tạo phức với KL. Chỉ đến khi hàm lượng KLN trong nước vượt quá ngưỡng chịu đựng của chúng thì nồng độ KLN trong cơ thể thực vật mới tăng lên;

(ii) *Nhóm thực vật chỉ thị* là những loài thực vật có khả năng chủ động tích tụ KL bên trong cơ thể chúng và nồng độ KL trong cơ thể chúng thường phản ánh hàm lượng kim loại có trong nước;

(iii) *Nhóm thực vật tích tụ kim loại* là những loài thực vật có khả năng tích tụ KL với hàm lượng lớn hơn nhiều hàm lượng của chúng trong đất, nước.

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

Để tính toán, thiết kế mô hình XL các chất ô nhiễm sử dụng hệ thống CW được chính xác và đạt hiệu quả tốt nhất, cơ chế XLNT của hệ thống CW cần được khảo sát, nghiên cứu chi tiết. Các cơ chế xử lý bao gồm quá trình hấp phụ hóa học, trao đổi chất của VSV, lắng, kết tủa và sự hấp thụ của thực vật... Các chỉ tiêu ô nhiễm có thể được xử lý nhờ nhiều cơ chế khác nhau và có thể được xử lý đồng thời CW [75, 80]. Khi các KLN được hòa tan trong NT, khi chảy vào hệ thống CW, một số cơ chế loại bỏ KLN bao gồm:

- Quá trình kết tủa và lắng đọng dưới dạng hydroxit không tan trong khu vực hiếu khí và ở dạng sunfit KL trong khu vực kỵ khí của lớp VL;
- Quá trình hấp phụ lên bề mặt của các kết tủa oxihydroxit sắt, mangan ở vùng hiếu khí;
- Sự kết hợp KLN lẫn với đất và các thực vật chết;
- Sự hấp thụ KLN vào lá, thân rễ của các thực vật trong CW.

Các nghiên cứu trước đây cũng chưa đưa ra được cơ chế xử lý nào trong các cơ chế nói trên đóng vai trò là lớn nhất, nhưng nhìn chung thực vật có khả năng hấp thụ hàm lượng KL chỉ chiếm một lượng nhất định.

Khả năng hấp thụ KLN của các loài thực vật là rất khác nhau. Các loài thực vật sống trong đầm lầy cũng sẽ gây tác động gián tiếp đến quá trình XL hoặc khả năng tích lũy các KLN khi chúng chịu ảnh hưởng của chế độ thủy lực, các phản ứng hóa học trong lớp trầm tích và các hoạt động của VSV. Các VL lọc là nơi lưu giữ chủ yếu các KLN. Khi khả năng lưu giữ các KLN của các VL đạt tới giới hạn thì cần phải nạo vét bùn và thải bỏ để đưa KLN ra ngoài hệ thống XL.

Sự chuyển hoá chất ô nhiễm trong hệ thống CW diễn ra theo một quá trình dài. Các cơ chế sau đây là rất quan trọng để làm giảm hoặc giữ ổn định các thông số ô nhiễm trong CW:

- Chuyển hoá theo địa hóa học (kết tủa) và lọc;
- Sự biến đổi sinh học (điển hình bằng vi khuẩn);
- Sự hấp phụ (trao đổi ion);
- Sự tiêu huỷ (thực vật hấp thụ).

1.3.2.1. Chuyển hoá theo địa hóa học

Ion sắt tồn tại nhiều trong NT mở chủ yếu ở dưới dạng Fe(II), mặc dù một số Fe(III) cũng sẽ đồng thời tồn tại. Nếu nước thải mở được làm thoáng khí thì các oxit Fe(II) chuyển thành Fe(III). Tốc độ phản ứng này được điều chỉnh bằng pH của nước và hoạt động của vi khuẩn oxy hóa sắt. Tốc độ oxy hoá rất chậm dưới điều kiện axit (pH 2,0 ÷ 3,0), nhưng ở mức pH kiềm hơn (pH >5,0) và có sự khuấy thì tốc độ oxy hóa nhanh hơn nhiều. Thông thường, các hệ thống CW ưa khí được xây dựng để làm tăng các quá trình oxy hóa. Các kết tủa tạo thành thường thấy ở dạng vẩn màu hoàng thổ trong nhiều nguồn nước bị nhiễm bởi nước thải mở axit. Một số kết tủa được tích lại như bông kết và chúng được tách ra khỏi nước khi chảy qua các lớp đất và lớp thực vật trong hệ thống CW. Kết quả của các phản ứng hydroxit này là tạo nên ion H^+ và làm giảm độ pH của NT mở, do vậy tốc độ oxy hóa giảm nhanh ở pH thấp [80].

Sự phân huỷ CO_2 dạng hòa tan trong chất nền của hệ thống CW sẽ cộng thêm kiềm cho nước. Khí CO_2 hòa tan trong nước sẽ kết hợp với ion H^+ làm tăng pH. Tuy nhiên, CO_2 chỉ hòa tan ít trong nước và tốc độ hoạt động nhỏ hơn so với kết tủa sắt. Kiềm cũng có thể tạo thành bằng cách hòa tan hợp chất cacbonat. Điều này có thể xảy ra trong tự nhiên, như nước thải mở chảy qua các lớp đá vôi hoặc đá vôi có thể

dùng như một lớp phía dưới chất hữu cơ cho đường mương thoát. Dưới những điều kiện oxy hóa, đá vôi nhanh chóng bị các hydroxit sắt, các oxy hydroxit bọc lại và không tan. Khi đá vôi được đặt ở môi trường yếm khí thì sự bao bọc sẽ không xuất hiện, có điều kiện để Fe tạo thành Fe(II) và sự hoà tan có thể xảy ra. Như vậy, có thể hòa tan đá vôi ở trong điều kiện yếm khí để tăng kiềm cho xử lý [80].

1.3.2.2. Chuyển hoá sinh học

Hiện nay, các nhà khoa học đã thừa nhận tảo và vi khuẩn là những thành phần quan trọng trong CW. Các loài VSV có thể là: vi khuẩn, nấm, tảo và một số động vật nguyên sinh. Chúng có thể tích lũy và lọc sạch KL trong nước, nhưng quan trọng hơn là có thể giảm bớt được các chất ô nhiễm nhằm thu được nitơ hoặc năng lượng như một phần trong vòng đời của chúng và đẩy mạnh sự kết tủa do làm biến đổi tính chất hoá học của NT. Nhiều khoáng chất tự nhiên được tạo thành trong nước do các phản ứng hóa học được xúc tác bằng vi khuẩn.

VSV được dùng để chuyển hoá kim loại trong dung dịch ở cả hai điều kiện hiếu khí và yếm khí. Wildeman và cs, năm 1993 [81], cho rằng điều kiện hiếu khí ảnh hưởng đến việc chuyển hoá kim loại với dạng oxit không tan như: Fe(III), Mn(IV). Quá trình yếm khí có thể chuyển hoá các kim loại thành các sunfit không tan, như Fe(II) và nhiều KLN khác. Cả hai quá trình yếm khí và hiếu khí có thể trung hòa axit và tăng kiềm cho nước tạo thành bicacbonat (HCO_3^-), thuận lợi cho việc chuyển hoá một số kim loại như hydroxit và cacbonat.

Sự kết tủa của Fe và Mn ở dạng hợp chất hydroxit là quá trình chuyển hoá chủ yếu dưới điều kiện hiếu khí. Ví dụ, sự oxy hóa của Fe được xúc tác bởi vi khuẩn *Thiobacillus* trong suốt quá trình hình thành axit trong nước thải mỏ. Quá trình này đồng thời xuất hiện ở vùng hiếu khí của hệ thống CW. Các chủng vi sinh khác bao gồm *Sulfolobus sp*, *Metallogenium sp*, *Leptothrix sp*, *Gallionella sp* và *Siderocapsa sp*, đều gây xúc tác cho việc oxy hóa sắt [81].

Hệ thực vật là yếu tố cần thiết bởi vì sự quang hợp giúp tăng pH của hệ thống, cấp thêm oxy vào nước và cung cấp nitơ hữu cơ. Thêm nữa, sự quang hợp cũng được thực hiện do tảo lục và các vi khuẩn khác theo phương trình:



Trong điều kiện yếm khí, thực vật không có, hoạt động vi sinh chiếm ưu thế. Dưới điều kiện oxy hóa sunfat (SO_4^{2-}) thì các dạng sunfit chiếm ưu thế, vật chất hữu cơ trong chất nền hữu cơ nhưng nhanh chóng phân rã, giải phóng nhanh oxy. Vi khuẩn có thể làm giảm sunfat dưới các điều kiện này nhờ một quá trình giảm sunfat dị hóa. Điều này tạo nên một môi trường khá thuận lợi cho việc sinh ra sunfit (S^{2-}), HCO_3^- , OH^- , tất cả đều là sản phẩm của hoạt động vi khuẩn. Hydrosunfit có thể kết tủa các sunfit Fe, biến đổi dần dần thành pyrit (FeS_2). Các sunfit Fe có thể kết tủa thêm các sunfit kim loại khác, bao gồm CuS, ZnS, PbS, CdS. Các Hydroxit như $\text{Al}(\text{OH})_3$ và cacbonat như MnCO_3 có thể đồng thời được kết tủa [81].

Để duy trì một môi trường tối ưu cho vi khuẩn khử sunfat, cần phải có một chất nền với nồng độ chất hữu cơ cao. Trong CW, sự sinh trưởng, phát triển của thực vật bề mặt và tảo lục và làm tăng pH của nước và cung cấp chất hữu cơ, đó là yếu tố cần thiết cho sự chuyển hóa của vi khuẩn khử sunfat ở lớp dưới bề mặt. Hiện tượng giảm sunfat chỉ xuất hiện khi nước thải mủ chảy qua phần yếm khí của hệ thống CW. Trong hệ thống CW tự nhiên, điều kiện yếm khí chủ yếu xuất hiện trong phạm vi vài cm của nước/trên bề mặt nền [81].

1.3.2.3. Sự hấp phụ

Chất hữu cơ nói chung thường có khả năng trao đổi cation và hấp phụ các ion kim loại phụ thuộc vào hệ mao quản và diện tích bề mặt của VL hấp phụ. Các axit humic và fulvic được tạo thành do chất hữu cơ đóng vai trò chuyển hoá các kim loại bằng phản ứng axit - bazơ. Sự trao đổi được thực hiện chính bằng các nhóm cacboxyl. Sự hấp phụ KL bằng trao đổi cation kim loại giảm theo thời gian như sự thay đổi vị trí trong chất hữu cơ trở nên bão hoà với các kim loại. Tuy nhiên, chất hữu cơ được bổ sung thường xuyên như một phần của vòng đời hoạt động khối sinh học. Lá khô và xác của một số thực vật khác sẽ chìm xuống và tích tụ trong môi trường chất nền. Những vật liệu này không chỉ làm thay đổi vị trí cation mà còn cung cấp các bon hữu cơ cho hoạt động vi khuẩn [79, 81].

Các KL có thể được xử lý bằng cách hấp phụ lên trên bề mặt của VL. Quá trình này được thực hiện do tính chất bề mặt, sự tích điện và kích thước ion hydrat cần có. Dấu hiệu và cường độ tích điện bề mặt phụ thuộc vào pH. Bề mặt có vẻ âm hơn ở pH cao, vì thế hút các cation, nhưng lại trở nên dương khi ở pH thấp.

Các oxyhydroxit Fe(III) có thể hấp phụ các cation khi pH của hệ thống tiến tới điểm trung hoà. Klusman và Macherer cho rằng, quá trình hấp phụ là quá trình động lực học. Các oxyhydroxit Fe(III) được kết tủa có thể dễ dàng hấp phụ các cation, cũng như Ca hoặc Mn. Các oxyhydroxit Fe(III) được kết tủa liên tục trong CW khi có dòng NT mở đi vào liên tục, vì vậy các bề mặt mới cho sự hấp phụ liên tục được tạo ra [79].

1.3.2.4. Sự hấp thụ

Một số loài thực vật có vai trò quan trọng trong việc CHSH những KL có khả năng tập trung trên các rễ cây cũng như các phần khác của thực vật. Một số KL có khả năng được giữ lại trong sinh khối, khi thực vật chết đi sẽ bị lắng dần và tích tụ trong lớp trầm tích. Tuy nhiên, các loài thực vật khác nhau thì khả năng hấp thụ các KL cũng rất khác nhau. Vivek Rana và cs, năm 2018 [82] đã công bố trong một vài nghiên cứu cho rằng < 2% các KL được chuyển hoá trong một hệ thống CW là nằm trong các tế bào đang sống. Các KL cũng thường được tuần hoàn trong môi trường nước khi thực vật chết [82].

1.3.3. Tình hình nghiên cứu và ứng dụng CW trong xử lý nước thải chứa KLN

1.3.3.1. Tình hình nghiên cứu và ứng dụng CW trên thế giới

CW là một hệ thống kỹ thuật, chúng được thiết kế, xây dựng để tận dụng những phương pháp tự nhiên bao gồm đất đá, thực vật và tổ hợp vi khuẩn, nhằm hỗ trợ việc XLNT [75, 84]. Trên thế giới, công nghệ CW cũng được đánh giá là một giải pháp hữu hiệu để XLNT do có hiệu suất XL cao, chi phí đầu tư thấp, dễ dàng vận hành và ổn định. Ngoài ra, đây là công nghệ XLNT trong điều kiện tự nhiên nên thân thiện môi trường và tăng cường tính đa dạng sinh học, cải thiện cảnh quan môi trường sinh thái. Phương pháp này có ưu điểm là không tốn nhiều công sức thiết bị, hiệu suất XL ổn định. Việc trồng cây và đưa chúng vào hệ thống XL tương đối đơn giản, chỉ việc hướng dẫn cách trồng, cách chăm sóc chúng là có thể áp dụng được ngay. Việc chăm sóc hệ thực vật trong CW là khá quan trọng trong thời gian ban đầu, vì cây mới bắt đầu phát triển, nên cần được chăm sóc chu đáo nhằm tránh cho cây bị chết do thiếu chất dinh dưỡng. Sau khi cây đã sinh trưởng và phát triển tốt, có thể sử dụng để XLNT thì không cần chăm sóc nhiều nữa.

Việc ứng dụng CW để XLNT trên thế giới đã được thực hiện từ những năm

1950 ở Đức, những năm 1960, 1970 ở Mỹ, rồi sau đó phát triển khá mạnh mẽ trên toàn thế giới. Công nghệ CW được ứng dụng lần đầu trong XLNT là sử dụng CW ngập nước nhưng có sự thay đổi mạnh mẽ về kích thước, từ nhỏ hơn 1ha đến lớn hơn 1000ha. Các công nghệ CW lớn được ứng dụng như là một công nghệ nhằm kiểm soát chất lượng để xử lý NT đổ vào các thủy vực, như hệ thống CW dòng chảy mặt (FWS) có diện tích lớn hơn 16.000ha được thiết kế và xây dựng ở Bắc Florida nhằm loại bỏ hàm lượng P từ nguồn NT tưới tiêu trong nông nghiệp chảy vào các CW [84, 85]. Hệ thống FWS thường được thiết kế để XLNT đô thị, nông nghiệp và nước mưa chảy tràn. Hiệu quả XL các chất ô nhiễm phụ thuộc vào kích thước CW, vị trí và cấu trúc dòng NT đầu vào và đầu ra. Nhiều CW còn là nơi trú ẩn và sinh sống của VSV cũng như một số loài động vật hoang dã và có thể là nơi du lịch, giải trí của con người. Bãi lọc FWS ở Bắc Mỹ được sử dụng khá phổ biến để XLNT sinh hoạt cho cư dân trên 100 người và cũng xây dựng những bãi lọc FWS lớn ở các thành phố đông dân cư với số dân lớn hơn 1 triệu người.

Các hệ thống CW dòng chảy ngầm (SSF) ở Châu Âu sử dụng chất nền là đất và sỏi đã được ứng dụng rất phổ biến. Có trên 500 hệ thống SSF được sử dụng để xử lý bậc hai cho nguồn NT sinh hoạt phát sinh từ các khu vực nông thôn có dân số khoảng 4.400 người. Còn ở khu vực Bắc Mỹ hệ thống SSF thường được ứng dụng để XL bậc ba đối với NT sinh hoạt ở các khu vực có dân số đông [85].

Nghiên cứu của Cheng. S và cs, năm 2002 [86], khu vực CW được xây dựng có cấu tạo kép bao gồm một ngăn dòng chảy thẳng đứng (dòng chảy vào) trồng cây thủy trúc (*Cyperus alternifolius*), tiếp theo là một ngăn dòng chảy ngược chiều dọc (dòng chảy ra) với cây trồng là *Villarsia exaltata*, để XLNT bị ô nhiễm KLN. Sau khi bổ sung thêm hàm lượng Cd, Cu, Pb, Zn cho 150 ngày thí nghiệm và Al, Mn trong 114 ngày, các thông số ô nhiễm trong NT đầu ra không còn chứa KLN nào ngoại trừ Mn. Khoảng một phần ba hàm lượng Cu và Mn trong môi trường nước được hấp thụ chủ yếu do rễ của *C. alternifolius*. Các KLN khác được hấp thụ ít hơn: Zn (5%), Cd (6%), Al (13%) và Pb (14%). Hàm lượng KLN Cd, Cu, Mn và Zn trong lớp đất nền cao nhất ở lớp trên cùng, trong khi Al và Pb phân bố đều trong toàn bộ lớp đất nền. Các KLN tích tụ chủ yếu ở lớp trên cùng được loại bỏ nhờ

phương pháp cơ học. Sử dụng CW dòng chảy đứng kết hợp với *C. alternifolius* là giải pháp hữu hiệu trong việc sử dụng thực vật để XLNT bị ô nhiễm KLN [87].

Nghiên cứu của J.T. Spangler và cs, năm 2019 [88] đã đưa ra dữ liệu về việc xử lý chất ô nhiễm bằng các thực vật nổi trong CW, hỗ trợ việc loại bỏ các chất ô nhiễm từ nguồn NT nông nghiệp. F. García-Ávila và cs, năm 2019 [89] đã sử dụng cây thủy trúc và sậy để XLNT đô thị bằng CW dòng chảy thẳng đứng dưới bề mặt đất ngập nước.

Nghiên cứu mới nhất của García-Ávila F và cs, năm 2020 [90] đã đánh giá được hiệu suất XL của sậy (*Phragmites australis*) và thủy trúc (*Cyperus papyrus*) trong việc XLNT đô thị bằng CW dòng chảy ngầm và dòng chảy thẳng đứng (VSS-FCW). Nghiên cứu được thực hiện ở mô hình thí điểm để XLNT sinh hoạt cho thấy, *Cyperus papyrus* đã loại bỏ tốt hơn tổng lượng phot pho (50%), nitro amoniac (69,69%), BOD₅ (69,87%), COD (80,69%), tổng số coliform (98,08%) và coliforms (95,61%); trong khi đó, sậy (*Phragmites australis*) loại bỏ TSS tốt hơn (62,85%).

1.3.3.2. Tình hình nghiên cứu, ứng dụng CW ở Việt Nam

Tại Việt Nam, CW đã và đang được quan tâm và nghiên cứu để XL các chất ô nhiễm trong nhiều loại NT khác nhau.

Nghiên cứu của Trần Hiếu Nhuệ và cs, năm 2003 [91], đã thiết lập các mô hình XLNT phân tán, sử dụng mô hình bể tự hoại (BASTAF) kết hợp với CW để XLNT sinh hoạt và đô thị. NT sau xử lý đạt quy chuẩn về nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp, cột A theo QCVN 14: 2008/BTNMT và QCVN 40: 2011/BTNMT có thể tái sử dụng NT hoặc xả nguồn tiếp nhận.

Theo nghiên cứu của Trần Văn Tựa cs, năm 2007 [92], khi sử dụng các loài TVTS điển hình để XLNT công nghiệp chứa KLN và NT ngành công nghiệp chế biến thực phẩm cho thấy: quy trình XLNT có chứa Cr và Ni theo phương pháp sử dụng vùng rễ hay dòng dưới mặt sử dụng cỏ vetiver và cây sậy ở quy mô pilot đạt hiệu suất khá cao. NT chứa 3,5 đến 4mg/l Ni, 2mg/l Cr⁶⁺ và 4mg/l Cr³⁺ sau khi xử lý đạt quy chuẩn QCVN 40: 2011/BTNMT, loại B.

Theo nghiên cứu của Đồng Thị Minh Hậu và cs, năm 2008 [93], 05 loại thực vật là cây bắp (*Zea mays L.*), cỏ nến (*Typha angustifolia L.*), cây sậy (*Phragmites vallisneria*), cây so đũa (*Sesbania grandiflora L.*) và cỏ voi (*Pennisetum purpureum*)

đã được dùng để nghiên cứu, đánh giá khả năng hấp thụ các KL là Cd, Cu và Zn trong mẫu bùn của kênh mương Tân Hóa, TP. Hồ Chí Minh. Qua kết quả nghiên cứu cho thấy, cả năm loại thực vật đều có khả năng xử lý tốt KLN và cây cỏ voi (*Pennisetum purpureum*) có khả năng xử lý tốt nhất, cây bắp (*Zea mays L.*) là thấp nhất ở cả ba bộ phận thân, lá, rễ.

Trong nghiên cứu của Bùi Thị Kim Anh và cs, năm 2011 [94] cho thấy, loài sậy (*Phragmites australis*) có khả năng phát triển tốt trong môi trường NT chứa KLN. Sau khoảng thời gian 7 tháng, cây sậy (*Phragmites australis*) phát triển mạnh mẽ trong toàn bộ hệ thống CW. Với những tính năng trên, cây sậy được ứng dụng để xử lý ô nhiễm KLN trong môi trường nước và đất tại những vùng khai thác các khoáng sản.

Nghiên cứu của Thái Vân Anh và cs, năm 2012 [95] về “Xây dựng mô hình CW để XLNT sinh hoạt ở các xã Bến Gót, Minh Nông, Việt Trì” đã cho thấy, hệ thống CW dòng chảy ngầm, phương thẳng đứng (V-SFS) có khả năng xử lý tốt NT sinh hoạt. Các nghiên cứu được thiết lập với 03 mô hình CW chứa 03 loài TVTS gồm sậy, vetiver, cỏ nến và được vận hành cùng nhau theo các tải trọng thủy lực (HAR) tương ứng là (176, 132, 88 và 44 mm/ngày). Các chỉ tiêu ô nhiễm được đánh giá gồm BOD₅, TSS, N-NH⁺₄, NNO₃⁻, P-PO₄³⁻ và coliform. Hiệu quả xử lý các chất ô nhiễm là BOD₅ 96%, TSS 96,9%, P-PO₄³⁻ 47,6%, N-NH⁺₄ 60,5% và coliform 97,7%. Trong đó, hiệu quả XL tốt nhất là mô hình CW có tải trọng thủy lực (HAR) thấp nhất cũng như thời gian lưu nước XL dài nhất. Hiệu quả XL các chất ô nhiễm giữa các loài TVTS khác nhau không có sự khác biệt đáng kể.

Trong nghiên cứu của Ngô Thụy Diễm Trang và cs, năm 2012 [96] cho thấy, hệ thống CW sử dụng cây sậy (*Phragmites australis*) quy mô nhỏ có vai trò rất quan trọng của trong việc XLNT sinh hoạt không tập trung ở khu vực đồng bằng S. Cửu Long. Hệ thống CW sử dụng cây sậy trồng trên nền cát, loại dòng chảy ngầm, hướng ngang (HSSF-CW) được thiết kế tại khu 1, trường ĐH Cần Thơ. Mô hình được thực hiện theo hai mức tải trọng thủy lực (HLRs) là 31 mm/ngày và 62 mm/ngày. Hiệu suất xử lý các thông số TSS, (PO₄-P) đạt được rất cao, với giá trị tương ứng là 94,99% và 99%.

Nguyễn Hoàng Nam, Đỗ Khắc Uẩn, năm 2014 [2] trong nghiên cứu “So sánh

hiệu quả xử lý KLN trong NT mở axit ở các hệ thống làm trong nước bằng thực vật” cho thấy khả năng xử lý tốt nhất là trong hệ thống dòng chảy ngầm (SSF); tiếp đến là hệ thống dòng chảy trên bề mặt của vật liệu nền (SF) và sau cùng là hệ thống dòng chảy ngang và chảy từ trên xuống (HP). Vào mùa hè thì hiệu quả xử lý KLN cao hơn mùa đông. Ở những độ sâu khác nhau thì khả năng xử lý KLN và sunfat cũng khác nhau, ví dụ ở độ sâu 15cm khả năng xử lý tốt hơn ở độ sâu 25cm. Để nâng cao hiệu quả xử lý KLN, cần cung cấp đầy đủ nguồn chất khử, kích thích quá trình khử sunfat bằng VSV trong các hệ thống CW, như bổ sung đá vôi, hợp chất hữu cơ và đặc biệt là khí hydro.

Bùi Thi Kim Anh và cs, năm 2014 [97] đã nghiên cứu, sử dụng thực vật để xử lý ô nhiễm KLN trong môi trường đất và nước tại Việt Nam. Kết quả nghiên cứu đã cho thấy, một số loài thực vật có khả năng tích lũy tốt KLN trong nước như *Vetiveria zizanioides*, *Phragmites australis*, *Eichhornia crassipes*, *Pistia stratiotes*, *Ipomoea aquatica*, *Nypa fruticans* và *Enhydra fluctuans*. Sự tích lũy hấp thụ KLN ở phần trên mặt đất và rễ của 33 loài thực vật bản địa tại tỉnh Thái Nguyên cũng đã được xác định. *Pteris vittata* và *Pityrogramma calomelanos* là những loài thực vật siêu tích lũy As, chứa hơn 0,1% As trong phần trên mặt đất của cây. *Eleusine indica*, *Cynodon dactylon*, *Cyperus rotundus* và *Equisetum ramosissimum* tích lũy Pb (0,15÷0,65%) và Zn (0,22÷1,56%) rất cao trong rễ.

Nguyễn Đức Trung, năm 2016 [98] đã nghiên cứu và đưa ra quy trình của việc chế tạo vật liệu hấp phụ tự nhiên từ sét, sau đó kết hợp vật liệu với hệ thống CW để XLNT tại khu mỏ chì kẽm Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn. Nghiên cứu đã chỉ ra được 4 loại thực vật bản địa có khả năng XLNT khu mỏ chì kẽm Chợ Đồn là mọc tặc trải (*Equisetum diffusum* D. Don), ráng sẹ gà dải (*Pteris vittata* L.), sậy (*Phragmites australis*) và vỏ chít (*Thysanolaena maxima*). Trong đó, *E. diffusum* D. Don là thực vật có hiệu suất xử lý KLN cao nhất, *Pteris vittata* L. có hiệu suất xử lý As tốt nhất và *P. australis* có hiệu khả năng lý Fe, Pb cao nhất.

Nghiên cứu của Vũ Thị Phương Thảo, năm 2018 [79] về đánh giá vai trò XL ô nhiễm của một số loài TVTS như thủy trúc, rau muống và ngổ trâu nhằm cải thiện chất lượng nước sông Nhuệ, cho thấy các loài TVTS trên đều có khả năng hấp thụ tốt các chất ô nhiễm như tổng P, tổng N và KLN. Sau quá trình XL thử nghiệm,

chất lượng nước của sông Nhuệ có các chỉ tiêu ô nhiễm hầu hết đạt quy chuẩn về nước mặt QCVN 08-MT: 2015/BTNMT, cột B.

Nghiên cứu của Vi Thị Mai Hương, năm 2019 [99] về “Khả năng XLNT phân tán theo mô hình CW - hồ sinh học cho khu dân cư và đô thị thuộc tỉnh Thái Nguyên” cho thấy, mô hình CW được xây dựng để XL nước mưa và nước thải ở điều kiện tự nhiên. Chất lượng nước sau XL tại mô hình đạt hiệu quả khá cao, hiệu suất XL nitrat hóa là 90% và hiệu suất xử lý BOD đạt tới 95%. Hệ thống XL này còn có khả năng XL tốt một số KLN trong nước, nằm dưới giới hạn gây độc cho VSV và hệ thực vật.



Hình 1.13. Mô hình CW xử lý nước thải tại Công ty Formosa Hà Tĩnh và mỏ Pb-Zn Chợ Đồn, tỉnh Bắc Kạn

Khai thác than là một ngành công nghiệp phát sinh NT với lưu lượng rất lớn, thường có tính axit và chứa nhiều KLN. Năm 2018, nhóm tác giả B.T.K. Anh và cs [53] đã nghiên cứu, ứng dụng mô hình CW nhằm XLNT mỏ than. Đây là phương pháp xử lý khá đơn giản, chi phí xây dựng và vận hành thấp, thân thiện môi trường và hiệu quả XL khá cao. Cũng trong nghiên cứu tương tự của B.T.K. Anh và cs năm 2016 [100] cho thấy, nhóm tác giả đã XL thành công hỗn hợp Cr, Ni với hàm lượng 50 ÷ 100 ppm bằng một số VLSH tự nhiên kết hợp với hệ thống CW.

Lê Sỹ Chính, năm 2017 [101] đã áp dụng mô hình sử dụng CW để XLNT chứa KLN tại mỏ Pb-Zn làng Hích, tỉnh Bắc Kạn. Nghiên cứu của N.V. Anh và cs, năm 2017 [102] tại Công ty Formosa Hà Tĩnh khi sử dụng mô hình CW để XLNT công nghiệp ngành gang thép cũng cho kết quả khá khả quan: nước thải sau XL của hệ thống XLNT luôn đạt quy chuẩn NT công nghiệp QCVN40: 2011/BTNMT, cột

B; một số chỉ tiêu còn đáp ứng được tiêu chuẩn nước uống như độ màu, pH, TSS, TN, TP,...

Bùi Thị Kim Anh, năm 2016 [53] đã nghiên cứu, thử nghiệm quy trình công nghệ CW kết hợp đá vôi để xử lý Fe, Mn, Zn trong NT mỏ than. Kết quả nghiên cứu ban đầu cho thấy, việc sử dụng đá vôi tích hợp với CW sử dụng cây sậy (*Phragmites australis*) có khả năng XLNT bị ô nhiễm kim loại Fe, Mn và Zn là khá tốt. NT sau khi được XL bằng hệ thống XL trên đều đạt QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B. Đồng thời, kết quả nghiên cứu cũng cho thấy, hệ thống XLNT kết hợp giữa đá vôi và CW dòng chảy ngầm có khả năng XL tốt các KL hơn kết hợp đá vôi với CW dòng chảy trên mặt.

Bảng 1.8. Tổng kết một số mô hình bãi lọc trồng cây được nghiên cứu ở Việt Nam

TT	Các yếu tố	Mô hình XL theo Nguyễn Việt Anh [102]	Mô hình XL theo Nguyễn Thị Loan [103]	Mô hình XL theo Bùi Thị Kim Anh [53]
1	Đặc tính nguồn thải	NT sinh hoạt	NT sản xuất giấy	NT mỏ than
2	Loại hệ thống CW	CW dòng vào chảy đứng từ trên xuống	CW dòng vào chảy đứng từ trên xuống	CW dòng chảy mặt - dòng chảy ngầm
3	Chất nền	Gạch vỡ	Sỏi các kích cỡ khác nhau	Đá vôi
4	Thực vật	Cỏ nền	Sậy	Sậy
5	Hiệu quả xử lý			
	<i>COD (mg/l)</i>	<80	96%	-
	<i>BOD₅ (mg/l)</i>	<50	95%	-
	<i>N_{Ts} (mg/l)</i>	<60	-	-
	<i>Mn (mg/l)</i>	-	-	90 ÷ 94%
	<i>Zn (mg/l)</i>	-	-	88 ÷ 94%
	<i>Fe(mg/l)</i>	-	-	86 ÷ 92%

Các mô hình CW đã được nghiên cứu ứng dụng ở Việt Nam tổng hợp tại Bảng 1.8 thể hiện, việc sử dụng CW cho xử lý các chất ô nhiễm các chỉ tiêu đặc trưng như KLN, COD, BOD₅, N_{TS} là rất khả quan. Hiệu suất xử lý đối với COD là từ 80÷96%, đối với BOD₅ là từ 50÷95%, đối với N_{TS} từ 60÷85,5%, Mn từ 90÷94%, Zn từ 88 ÷ 94%, Fe từ 86 ÷ 92% [102, 103, 53].

Trong các nghiên cứu trên, việc sử dụng các loài thực vật để xử lý ô nhiễm một cách thuận tiện thì khi xử lý sinh khối sau hấp thụ dễ gây ô nhiễm môi trường thứ cấp vì toàn bộ chất ô nhiễm sẽ được chuyển vào sinh khối của thực vật. Do đó, cần tro hóa và đóng bánh để hạn chế gây ô nhiễm thứ cấp. Việc nghiên cứu cần sử dụng kết hợp TVTS với một số vật liệu khác như chất mang, giá đỡ và hấp phụ và CHSH các chất ô nhiễm, tuy nhiên chưa được tập trung nghiên cứu nhiều. Thành phần chính của đá vôi là CaCO₃, nên khả năng trung hòa axit là rất tốt, đồng thời đá vôi đóng vai trò là VL mang cho VSV bám dính và sinh trưởng, phát triển. Các VLSH sử dụng là các PPP nông nghiệp với mục đích là cung cấp nguồn cacbon cho thực vật sinh trưởng và phát triển thông qua các VSV phân hủy cellulose; đồng thời VLSH cũng đóng vai trò là giá thể để lọc các cặn lắng và là chất hấp phụ, giúp các VSV tham gia XL các chất ô nhiễm trong môi trường nước [53].

Như vậy, CW có khả năng xử lý KLN Fe, Mn trong NT mỏ than với hiệu suất xử lý khá cao, đạt QCVN 40: 2011/BTNMT loại B. Việc sử dụng PPP nông nghiệp kết hợp với CW nhằm xử lý KLN Fe, Mn trong NT mỏ than được thiết kế khá đơn giản, dễ triển khai, dễ vận hành và không cần sử dụng điện năng, hóa chất, chi phí vận hành và XL thấp. Đồng thời, phương pháp này cũng đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây là phù hợp khi ứng dụng CW để XLNT tại Việt Nam. Thực vật trong CW và VLSH còn có vai trò loại bỏ các hợp chất của photpho, hợp chất của nitơ, hợp chất hữu cơ và các KLN khác, cũng như hàm lượng TSS ra khỏi nước, ngoài ra chúng còn làm vận tốc của dòng chảy giảm đi, qua đó sẽ giúp quá trình lắng đọng, kết tủa của các chất ô nhiễm vào trầm tích tốt hơn. Do đó, công nghệ CW có thể được ứng dụng để XL nhiều loại NT khác có thành phần, tính chất nước tương tự; ngoài ra, chúng còn đóng vai trò cải thiện cảnh quan cũng như môi trường sinh thái khu vực. Tuy nhiên, đối với hệ thống XLNT bằng CW có nhược điểm chính là phải cần một diện tích khá lớn để xây dựng, nên cần nghiên cứu, cân nhắc để áp dụng cho từng vùng cụ thể.

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 khoáng sản than theo hai phương thức chính là khai thác hầm lò và khai thác lộ thiên, với lưu lượng lớn (từ vài trăm đến vài nghìn m³/h). NT thường có tính axit, hàm lượng TSS và KLN cao (chủ yếu là Fe, Mn). Hiện nay ở Việt Nam cũng như trên thế giới đang sử dụng một số công nghệ chính để XLNT mỏ than bị ô nhiễm Fe, Mn đạt quy chuẩn cho phép trước khi xả ra nguồn tiếp nhận, trong đó sử dụng chủ yếu là phương pháp hóa học, vật lý và hóa lý (kết tủa hóa học, oxy hóa - khử, trao đổi ion, keo tụ tạo bông cặn, hấp phụ...) sử dụng các công nghệ phức tạp. Các công nghệ này có khả năng xử lý nhanh các chất ô nhiễm, nhưng chi phí xử lý khá tốn kém, do phải 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 giải pháp quan trọng, có tính khả thi cao, bởi tính hiệu quả, khả năng thích ứng, thân thiện với môi trường. Đây là phương pháp được thiết kế đơn giản, triển khai và vận hành dễ dàng và chi phí xử lý thấp. Đồng thời, phương pháp này cũng đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây [2, 6] là khá phù hợp khi sử dụng để XLNT tại Việt Nam. Việc sử dụng một số PPP nông nghiệp kết hợp với CW có thể loại bỏ KLN Fe, Mn trong NT mỏ than với hiệu suất xử lý cao và có thể ứng dụng để xử lý nhiều loại nước thải khác có các thành phần, tính chất tương tự, ngoài ra còn tận dụng được các chất thải nông nghiệp, góp phần cải thiện cảnh quan cũng như môi trường sinh thái khu vực. Tuy nhiên, hệ thống XLNT bằng CW có nhược điểm chính là cần một diện tích khá lớn để xây dựng nên cần nghiên cứu, cân nhắc để 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 qua xử lý và bị ô nhiễm bởi KLN Fe, Mn ở một số mỏ than trên địa bàn tỉnh Thái nguyên và Quảng Ninh;

- Nước thải giả định được pha chế trong PTN bằng cách hòa tan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong nước máy để đạt được hàm lượng Fe và Mn mong muốn trong các thí nghiệm. Điều chỉnh độ pH của NT để tương tự với điều kiện ngoài thực tế bằng Axit sulfuric;

- PPP nông nghiệp gồm: bã mía, vỏ trấu, xơ dừa, 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 thí nghiệm chính được thực hiện ở quy mô PTN và Pilot tại Trường Đại học Mỏ - Địa chất và Viện công nghệ môi trường.

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

2.2.1. Hóa chất

2.2.1.1. Hóa chất phân tích

Hóa chất sử dụng trong nghiên cứu gồm: H_2SO_4 , AgNO_3 ; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, HCl, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Axit Citric... là các hóa chất có độ tinh khiết > 99%, nguồn gốc từ hãng Merck (Đức) và của hãng Sigma-Aldrich (Mỹ).

K_2HPO_4 (Merck), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck), Congo Red (Merck), yeast extract (Án Độ), Carboxylemethyl Cellulose (CMC) (Merck), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Merck), Tris-HCl (Sigma), NaOH (Merck), NaCl, pepton, cao nấm men, Agar,...

2.2.1.2. Thiết bị sử dụng

Các thiết bị được sử dụng chính trong quá trình nghiên cứu, bao gồm:

- Máy cát nước 2 lần A4000D (Anh);

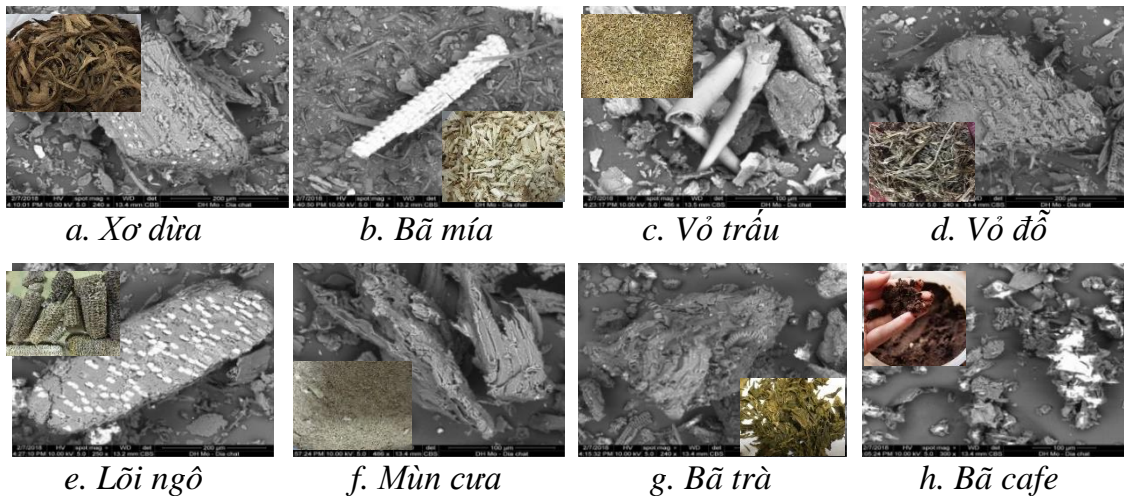
- Tủ sấy điện tử UNB 400 (Đức);

- Nồi hấp tiệt trùng có sấy khô SA300VF (Đài Loan);
- Tủ hood khí độc ADC3B1 (Singapor);
- Cân phân tích AY220 (Nhật), cân tối đa 210gam, độ chính xác 10^{-4} g;
- Máy đo pH để bàn HANA (Đài Loan);
- Máy quang phổ kế UV-VIS 2450 (Shimadzu, Nhật);
- Hệ thống phân tích vết kim loại ICP-MS
- Kính hiển vi điện tử quét (SEM)
- Bộ phá mẫu COD Hanna HI839800-02

2.2.2. Vật liệu chính trong nghiên cứu

2.2.2.1. Phế phụ phẩm nông nghiệp

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



Hình 2.1. Hình ảnh một số phế phụ phẩm nông nghiệp trước và sau khi thủy phân

2.2.2.2. Thực vật thủy sinh

Năm loại 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 phát triển và sinh trưởng tốt trong môi trường nước bị ô nhiễm KLN, nghèo chất dinh dưỡng.

a) Cây lan chi (*Chlorophytum Bichetii*)

Cây lan chi còn có tên gọi khác là cây dây nhện hoặc lục thảo trở, cỏ mệnh môn, luyến khách... có tên khoa học là *Chlorophytum Bichetii* [104].

Cây lan chi là thực vật thân thảo, phần thân bị bao phủ bởi nhiều lớp lá chồng lên nhau. Thân cây ngắn nhưng ngược lại lá cây rất dài, nhọn và tỏa ra xung quanh. Lá cây màu xanh



hơi nhạt, mép lá viền màu trắng. Cánh lá mỏng nhưng cứng và giòn. Cây được mua sẵn trên thị trường và trồng thủy canh tại PTN Trường Đại học Mở - Địa chất và Viện Công nghệ môi trường để nghiên cứu, thử nghiệm.

b) Cây phát lộc (*Dracaena sanderiana*)

Cây phát lộc (tên tiếng Anh là lucky bamboo). Tên khoa học là *Dracaena sanderiana*, có nguồn gốc từ châu Phi, là loài cây trồng trong nhà dễ chăm sóc, sinh trưởng tốt trong ánh sáng yếu và gián tiếp [105].



Phát lộc thường được nhân giống từ việc giâm cành, chồi được mọc ra từ cành hoặc thân cây, chúng mọc rất nhanh, khỏe và rất dễ mọc, đâm chồi nhiều từ các mắt cắt của cành. Phát lộc là loại thực vật dễ dàng sinh trưởng, phát triển tại nơi đất có chất lượng thấp [105].

Cây phát lộc được mua từ trung tâm giống cây Việt Nam, trồng thủy canh tại PTN Trường Đại học Mở - Địa chất và Viện Công nghệ môi trường để nghiên cứu, thử nghiệm.

Hình 2.3. Cây phát lộc (*Dracaena*

c) Cây sậy (*Phragmites australis*)

Sậy có nguồn gốc ở những vùng đầm lầy, đất trũng thuộc cả khu vực ôn đới và nhiệt đới của thế giới. Sậy thuộc họ hòa thảo (*Poaceae*), có tên khoa học là *Phragmites australis*. Chúng thường phát triển tạo nên những bãi sậy dày đặc, rộng tới hàng 100 hecta hoặc lớn hơn. Cây sậy khi có điều kiện sinh trưởng và phát triển thích hợp, chiều cao của sậy có thể tới 5m hoặc cao hơn trong một năm. Cây sậy sinh sản bằng cách thân cây mọc thêm theo chiều thẳng đứng và mọc ra các rễ cây theo các khoảng đều đặn [106]. Các thân cao khoảng 2÷6m, phát triển tốt hơn ở những khu vực có mùa hè nóng ẩm và đất đai màu mỡ. Lá của sậy thường rộng hơn các loài cỏ, chiều dài từ 20÷50cm và chiều rộng 2÷3cm. Hoa của chúng có dạng chùy, màu tím sẫm mọc chi chít, chiều dài bông sậy khoảng 20÷50cm.



Hình 2.4. Cây sậy (*Phragmites australis*)

Sậy có bộ rễ phát triển rất mạnh, chúng mọc cắm sâu vào trong lòng đất tạo điều kiện cho hệ VSV xung quanh phát triển mạnh mẽ. Sậy thích nghi với pH rộng, rất phù hợp trong điều kiện khí hậu nhiệt đới, nóng ẩm như ở Việt Nam [106]. Cây sậy sử dụng trong thí nghiệm được lấy từ bãi bồi ven đê sông Hồng, được trồng thủy canh tại PTN Trường Đại học Mở - Địa chất và Viện Công nghệ môi trường để nghiên cứu, thử nghiệm.

d) Cây thủy trúc (*Cyperus alternifolius*)

Cây thủy trúc hay được gọi là cây trúc ngược, lác dù. Có tên khoa học là *Cyperus involucratus* thuộc họ cói - *Cyperaceae*, xuất xứ từ Madagasca - châu Phi. Cây thủy trúc thuộc loại thân thảo, có chiều cao từ 40÷70cm, sinh



Hình 2.5. Cây thủy trúc (*Cyperus alternifolius*)

trưởng, phát triển tốt ở môi trường nước nên chúng được trồng làm cây thủy sinh. Thân thủy trúc màu xanh đậm và bóng, tròn. Lá màu xanh ở gốc biến đổi thành các bẹ, lá bắc trên đỉnh lớn rồi xếp vòng cong xòe, vòng xuống phía dưới, trông toàn cây thủy trúc giống như một cây cau tí hon. Hoa mọc thành cụm, khi non màu trắng, về già chuyển nâu [107].

Cây có tốc độ sinh trưởng nhanh và là loài cây ưa bóng râm, ưa sáng. Cây còn là loài thực vật sống bán cạn nên chúng phát triển rất tốt ở môi trường nước ngập úng qua bộ rễ, dễ dàng thích nghi trong các điều kiện đất, nước và khí hậu khác nhau, chịu hạn, chịu úng tốt và không cần chăm sóc cầu kì [107].

Cây thủy trúc được thu mua từ trung tâm giống cây Việt Nam, trồng thủy canh tại PTN Trường Đại học Mở - Địa chất và Viện Công nghệ môi trường để nghiên cứu, thử nghiệm.

đ) Cây muống Nhật (*Caladium bicolor*)

Cây muống Nhật hay gọi là cây môn trắng hoặc cây môn đóm. Tên khoa học là *Caladium bicolor* thuộc họ *Araceate*. Thân thuộc cây thân thảo, lá mọc thấp có hình tim hoặc mũi tên, màu xanh, có đóm trắng, hoa có màu trắng [108].

Cây dễ dàng sinh trưởng, phát triển nhanh trong mọi điều kiện khác nhau. Nhân giống bằng cách tách bụi, cây có tốc độ sinh trưởng nhanh, phù hợp với môi trường khí hậu nóng ẩm, nhiều ánh sáng [108].

Cây muống Nhật được mua từ Trung tâm giống cây Việt Nam, trồng thủy canh tại PTN Trường Đại học Mở - Địa chất và Viện Công nghệ môi trường để nghiên cứu, thử nghiệm.

Tất cả các cây khi sử dụng trong các thí nghiệm đều lựa chọn cây bánh tẻ, sức sống tốt, không bị sâu bệnh.





Hình 2.7. Đá vôi được lựa chọn trong nghiên cứu

2.2.2.3. Đá vôi

Đá vôi là loại một trong những loại đá trầm tích, có thành phần hóa học chủ yếu là canxit và aragonit (là các dạng kết tinh khác nhau của cacbonat canxi CaCO_3).

Đá vôi thường ít khi ở dạng tinh khiết, chúng hay bị lẫn các tạp chất như silica, đá phiến silic và đá mácma và một số đất sét, cát, bitum, bùn... nên có màu sắc

từ trắng đến xanh nhạt, màu tro, vàng, hồng sẫm và cả màu đen. Độ cứng của đá vôi là 3, khối lượng riêng của đá vôi là $2.600 \div 2.800 \text{ kg/m}^3$, độ hút nước $0,2 \div 0,5\%$, cường độ chịu nén $1700 \div 2600 \text{ kg/cm}^2$ [6, 22].

Đá vôi được sử dụng trong nghiên cứu có kích thước là $2 \times 3 \text{ cm}$ [22], đây là loại đá vôi có màu xanh, chúng thường được sử dụng trong ngành xây dựng. Đá vôi được khai thác tại mỏ đá vôi Quang Hanh, TP. Cẩm Phả, tỉnh Quảng Ninh. Trước khi đưa vào hệ thống thử nghiệm, đá vôi được rửa sạch và để khô.

2.3. Các phương pháp nghiên cứu

Trong quá trình nghiên cứu, NCS thực hiện các phương pháp nghiên cứu chính theo sơ đồ dưới đây.

1. Phương pháp điều tra, khảo sát, lấy mẫu

- Điều tra, khảo sát
- Lấy mẫu

2. Phương pháp phân tích, đánh giá

- Phân tích các chỉ tiêu môi trường đặc trưng
- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)
- Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-VIS)

3. Phương pháp tổng hợp, xử lý số liệu

- Tổng hợp
- Xử lý số liệu

4. Các phương pháp thực nghiệm

- Nghiên cứu, lựa chọn VLSH tự nhiên từ một số PPP nông nghiệp để xử lý Fe, Mn trong nước thải
- Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của một số loài TVTS
- Xây dựng quy trình công nghệ xử lý nước thải mỏ than

2.3.1. Phương pháp điều tra khảo sát, lấy mẫu

- Phương pháp điều tra, khảo sát: Tiến hành việc điều tra, khảo sát nguồn NT của mỏ than Khánh Hòa (KH), tỉnh Thái Nguyên và một số mỏ tại tỉnh Quảng Ninh bao gồm: Mỏ than Mạo Khê (MK), Núi Nhện (NN), Tân Lập (TL), Cọc Sáu (CS), Tây Lộ Trí (TLT) và Uông Bí (UB);

- Phương pháp lấy mẫu và bảo quản mẫu được thực hiện theo các tiêu chuẩn: TCVN 6663-1: 2011 (ISO 5667-1:2006) - Hướng dẫn cách lập chương trình lấy mẫu và kỹ thuật lấy mẫu [109]; TCVN 6663-3:2008 (ISO 5667-3:2003) - Hướng dẫn cách bảo quản và xử lý mẫu [110];

- Vị trí lấy mẫu: các loại mẫu NT được lấy tại vị trí các moong chứa NT, tại nơi chứa NT đầu vào, đầu ra của hệ thống XLNT ở một số mỏ than thuộc tỉnh Quảng Ninh và Thái Nguyên.

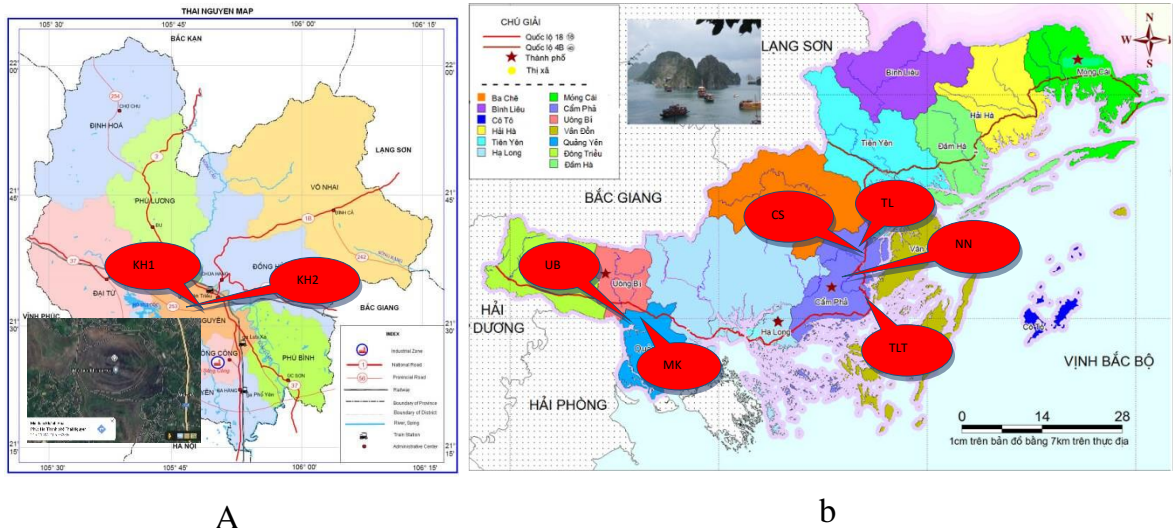
Bảng 2.1. Vị trí lấy mẫu nước thải tại các mỏ than

TT	KH mẫu	Vị trí lấy mẫu	Tọa độ		Ghi chú
			X	Y	
1	KH1	Nước thải mỏ than chưa xử lý tại mỏ Khánh Hòa, thôn Cẩm Sơn, xã Phú Lương, TP. Thái Nguyên	106 ⁰ 46'56,5"	21 ⁰ 36'42,2"	Trạm XLNT hoạt động bình thường
2	KH2	Nước thải mỏ sau xử lý tại trạm XLNT Khánh Hòa, thôn Cẩm Sơn, xã Phú Lương, TP. Thái Nguyên	106 ⁰ 36'40,5"	21 ⁰ 04'08,5"	
3	MK	Nước thải mỏ chưa xử lý trạm XLNT Mạo Khê, TX. Đông Triều, Quảng	106 ⁰ 36'52,6"	21 ⁰ 05'17,6"	Trạm XLNT hoạt động bình thường

		Ninh			
4	NN	Nước thải mỏ chưa xử lý tại trạm XLNT Núi Nhện, P. Cẩm Đông, Cẩm Phả, Quảng Ninh	107 ⁰ 18'04,5"	21 ⁰ 00'38,9"	Trạm XLNT hoạt động bình thường
5	TL	Nước thải mỏ chưa xử lý tại trạm XLNT Tân Lập, P. Cẩm Đông, Cẩm Phả, Quảng Ninh	106 ⁰ 36'40,5"	21 ⁰ 04'08,5"	Trạm XLNT hoạt động bình thường
6	CS	Nước thải mỏ chưa xử lý tại trạm XLNT Cọc Sáu, P. Cẩm Phú, Cẩm Phả, Quảng Ninh	107 ⁰ 19'32,1"	21 ⁰ 01'05,3"	Trạm XLNT hoạt động bình thường
7	TLT	Nước thải mỏ chưa xử lý tại mỏ than Tây Lộ Trí, P. Cẩm Đông, H. Cẩm Phả, Quảng Ninh	107 ⁰ 17'22,7"	21 ⁰ 01'13,9"	Chưa có trạm XLNT
8	UB	Nước thải mỏ chưa xử lý tại công ty than Uông Bí, tổ 17, khu 3, TP. Uông Bí, Quảng Ninh	106 ⁰ 47'18,0"	21 ⁰ 02'01,5"	Trạm XLNT hoạt động bình thường

- Thời gian lấy mẫu: Tháng 12/2018 và tháng 7/2019

- Các mẫu NT sau khi lấy sẽ được bảo quản ở nhiệt độ 4⁰C trong thùng giữ mẫu chuyên dụng và vận chuyển về để phân tích ngay trong 24h tại PTN của Trường Đại học Mỏ - Địa chất và Viện Công nghệ môi trường. Các phương pháp phân tích các thông số môi trường được tiến hành theo các tiêu chuẩn, quy chuẩn hiện hành.



Hình 2.8. Sơ đồ các vị trí lấy mẫu nước thải mỏ than tại tỉnh Thái Nguyên (a) và tỉnh Quảng Ninh (b)

2.3.2. Phương pháp phân tích, đánh giá

- Phân tích các chỉ tiêu môi trường đặc trưng trong nước thải mỏ than gồm: pH, BOD₅, COD, TSS, Amoni, As, Cd, Pb, Hg, Mn, Fe tổng, SO₄²⁻, Cl⁻, Dầu mỡ khoáng, Coliform. Các phương pháp phân tích được thực hiện theo tiêu chuẩn Việt Nam hiện hành hoặc phương pháp nội bộ PTN đã được đánh giá liên phòng. Các thiết bị chủ yếu trong phân tích gồm máy đo pH để bàn của Hana, máy quang phổ kế UV-VIS, máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS của hãng PERKIN ELMER.

- Các chỉ tiêu nhiệt độ, hàm lượng oxy hòa tan, pH, TDS, DO, độ đục, độ dẫn điện...được quan trắc trực tiếp bằng máy đo nhanh đa chỉ tiêu TOA (Model WQC24 - Nhật Bản), thiết bị đo giá trị pH 320 WTW-Đức và thiết bị đo nhiệt độ (HANA 211). Thông số TSS được phân tích bằng phương pháp cân khối lượng. Các thông số Fe, Mn được phân tích chủ yếu trên máy quang phổ (UV-Vis Spectrometer Shimadzu UV-2450 của hãng Shimadzu) sử dụng phương pháp trắc quang.

Các chỉ tiêu môi trường được thực hiện đảm bảo theo QA/QC, có sử dụng thêm các mẫu trắng, mẫu lặp nhằm tăng độ tin cậy của các kết quả nghiên cứu.

2.3.2.1. Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM)

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM (*Scanning Electron Microscope*) được sử dụng để xác định hình thái bề mặt và cấu trúc của các loại vật liệu sinh học tự nhiên. Kính hiển vi điện tử quét SEM quét bề mặt mẫu bằng một chùm tia điện tử hội tụ cao trong chân không, thu thập thông tin (tín hiệu) từ mẫu phát ra, tái tạo

thành một hình ảnh lớn hơn cấu trúc bề mặt của mẫu thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu [111, 112]. Các phân tích SEM cấu trúc các loại PPP nông nghiệp của luận án này được thực hiện trên thiết bị S4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản) tại Trung tâm Phân



Hình 2.8. Kính hiển vi điện tử quét

tích, thí nghiệm công nghệ cao của Trường Đại học Mở - Địa chất.

2.3.2.2. Phương pháp phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến (UV-VIS)

Phổ hấp thụ tử ngoại và khả kiến UV-VIS (*Ultraviolet-Visible*) là loại phổ electron, ứng với mỗi electron chuyển mức năng lượng thu được một vân phổ rộng. Đây là phương pháp phân tích định lượng dựa trên hiệu ứng hấp thụ ánh sáng của dung dịch xảy ra khi các phân tử vật chất tương tác với các bức xạ điện tử và được sử dụng nhiều trong kiểm tra sản xuất hoá học, luyện kim, nghiên cứu hoá sinh, môi trường và nhiều lĩnh vực khác [112].

Trong các nghiên cứu của NCS, hàm lượng Fe, Mn chủ yếu được phân tích trên máy máy UV-VIS 2450 (Shimadzu, Nhật) ở PTN Viện Công nghệ Môi trường.

- Hàm lượng Fe_{ts} được xác định bằng phương pháp trắc quang theo TCVN 6177: 1996 [113], khi cho NT phản ứng với thuốc thử 1.10 - phenantrolin trong MT trường axit, hợp chất của chúng có màu đỏ cam, cường độ hấp thụ cực đại được thực hiện ở bước sóng 510nm;

- Hàm lượng Mn_{ts} được xác định bằng phương pháp trắc quang theo TCVN 6002: 1995 [114], khi cho NT phản ứng với thuốc thử fomaldoxim ở môi trường kiềm, hợp chất sẽ có màu nâu đỏ, cường độ hấp thụ cực đại ở bước sóng 450nm.

- Độ pH được đo bằng máy đo pH (pH 320 WTW, Đức), thực hiện theo TCVN 6492: 2011 (ISO 1052:2008) [115].

2.3.3. Phương pháp tổng hợp, xử lý số liệu

- Tổng hợp các số liệu, tài liệu, tạp chí, các báo cáo khoa học, tham luận ngành để tìm kiếm, thu thập thông tin có liên quan đến đề tài nghiên cứu như: Tổng

quan về NT mỏ than; tổng quan về PPP nông nghiệp, công nghệ CW; các tài liệu khoa học sách, báo, tạp chí về phương pháp sử dụng lọc sinh học, những ứng dụng CW trong xử lý nước thải. v.v...

- Xử lý số liệu chủ yếu sử dụng một số phần mềm Word và Excel, autocad để thiết kế và xử lý các số liệu, thông tin đã thu thập được. Kết quả về chất lượng NT ở các mô hình thử nghiệm được trình bày dưới các dạng bảng, biểu, biểu đồ, sơ đồ,... và sau đó tiến hành phân tích, tổng hợp và đánh giá kết quả. Các mô hình thí nghiệm, quy trình công nghệ XLNT được vẽ bằng phần mềm Autocad.

- Việc đánh giá sự khác biệt đáng kể giữa các phương tiện và độ lệch chuẩn được thực hiện bằng cách sử dụng ANOVA một chiều, sau đó là kiểm tra Tukey, với $p < 0,05$ để đánh giá sự sai khác có ý nghĩa.

- Hiệu suất xử lý được xác định bằng hiệu số của hàm lượng đầu vào và hàm lượng đầu ra của các thông số ô nhiễm chia cho hàm lượng đầu vào nhân với 100% (Theo N.T.D. Trang và Hans Brix, 2012) [7].

$$\text{Công thức tính toán hiệu suất: } H (\%) = \frac{(C_0 - C_e)100\%}{C_0}$$

Trong đó: H - là hiệu suất (%);

C_0 - là hàm lượng đầu vào của chất ô nhiễm (mg/l);

C_e - là hàm lượng đầu ra của chất ô nhiễm (mg/l).

2.4. Các phương pháp thực nghiệm

Để đạt được các mục tiêu nghiên cứu, dựa trên việc kế thừa một số kết quả nghiên cứu trước đây của các nhà khoa học, NCS thực hiện rất nhiều thí nghiệm thực nghiệm khác nhau, trong đó tập trung 03 nhóm phương pháp thực nghiệm chính:

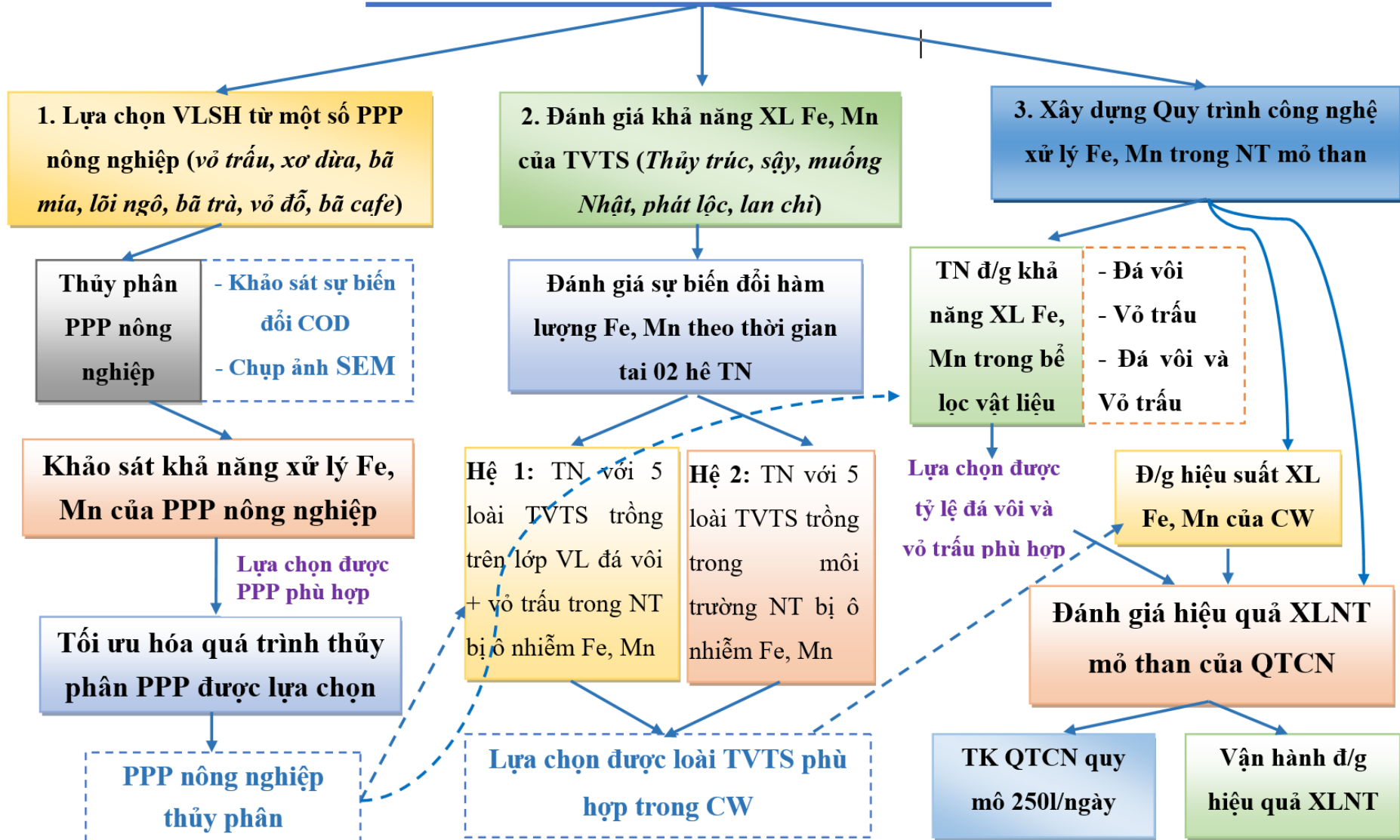
- Thí nghiệm lựa chọn VLSH tự nhiên từ các PPP nông nghiệp để xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than;

- Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của một số loài TVTS;

- Xây dựng quy trình công nghệ XLNT mỏ than bị ô nhiễm KLN Fe, Mn.

Các phương pháp nghiên cứu thực nghiệm được bố trí và tổng hợp theo sơ đồ hình 2.9. dưới đây.

CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM



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

2.4.1. Thí nghiệm lựa chọn PPP nông nghiệp để xử lý Fe, Mn trong nước thải

2.4.1.1. Thí nghiệm thủy phân PPP nông nghiệp trong phòng thí nghiệm

Các VLSH từ các PPP nông nghiệp như: vỏ đỗ, xơ dừa, vỏ trấu, bã trà, lõi ngô, bã mía, mùn cưa và bã cafe được lấy về, rửa sạch. Các PPP nông nghiệp hầu hết được sử dụng theo kích thước ban đầu của vật liệu, riêng vật liệu xơ dừa và bã mía, lõi ngô được cắt nhỏ (có chiều dài 3-5cm, chiều rộng 1-2cm). Vật liệu được phơi khô tự nhiên, sau đó cân mỗi loại vật liệu 300g ngâm trong bình có dung tích 3lít, bổ sung 2 lít nước và 15g phân bò, thời gian thủy phân 10 tuần. Khảo sát sự thay đổi hàm lượng COD theo thời gian (các mẫu được lấy và phân tích 1 tuần 1 lần trong khoảng thời gian 10 tuần) và tiến hành chụp ảnh SEM của các loại vật liệu khi kết thúc quá trình thủy phân để đánh giá khả năng thủy phân của từng loại VLSH.

2.4.1.2. Thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý Fe, Mn của PPP nông nghiệp trong hệ bãi lọc trồng cây (CW)

CW được thiết kế trong phòng thí nghiệm là các chậu nhựa riêng biệt, có kích thước ($D \times R \times C = 50 \times 35 \times 20$ cm). Cây sậy được sử dụng trong TN, trồng trên lớp vật liệu đá vôi có bổ sung các loại VLSH đã thủy phân khác nhau. Mỗi chậu phân thành 6 ô, mỗi ô trồng 01 khóm cây sậy có chiều cao TB 30cm (mỗi khóm có 3÷5 cây).

Mật độ trồng cây trung bình 100÷170 cây/m² (trước khi tiến hành thí nghiệm, cây được trồng ổn định và phát triển ổn định trong các chậu thí nghiệm từ tháng 2 đến tháng 3/2018). Lớp vật liệu trong từng chậu dày 20cm gồm đá vôi (kích thước 2x3cm) được bổ sung thêm các loại VLSH (vỏ trấu, xơ dừa, vỏ đỗ, lõi ngô, mùn cưa, bã trà, bã mía và bã cafe) đã thủy phân (bảng 2.2). Nước thải được lấy từ mỏ than khai thác lộ thiên Tây Lộ Trí, tỉnh Quảng Ninh và đưa vào hệ nghiên cứu với thể tích là 10lít/1chậu (chứa hàm lượng Fe = 11,58 mg/l và Mn = 4,35 mg/l). Lấy mẫu theo các khoảng thời gian là 12h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h, 192h để phân tích và đánh giá. Bổ sung lượng nước mất đi bằng nước cất, mỗi TN lặp lại 3 lần. Sau quá trình thí nghiệm sẽ đánh giá được khả năng xử lý Fe, Mn của từng loại PPP nông nghiệp đã thủy phân khi bổ sung vào hệ CW.

Bảng 2.2. Các công thức thí nghiệm khảo sát khả năng xử lý KLN Fe, Mn của các PPP nông nghiệp thủy phân trong hệ bãi lọc trồng cây

TT	Ký hiệu	Hàm lượng KLN		Mô hình thí nghiệm	Ghi chú
		Fe (mg/l)	Mn(mg/l)		
1	Xơ dừa (XD)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm xơ dừa	Hệ thống bãi lọc trồng cây (CW) gồm cây sậy trồng trên lớp nền là đá vôi trong chậu kích thước (50x35x20cm) và bổ sung thêm các PPP nông nghiệp đã thủy phân trong từng mô hình thí nghiệm
2	Bã mía (BM)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm bã mía	
3	Vỏ trấu (VT)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm vỏ trấu	
4	Vỏ đỗ (VĐ)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm vỏ đỗ	
5	Lõi ngô (LN)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm lõi ngô	
6	Mùn cưa (MC)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm mùn cưa	
7	Bã trà (BT)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm bã trà	
8	Bã cafe (BC)	11,58	4,35	CW bổ sung thêm bã cafe	

2.4.1.3. Nghiên cứu quá trình thủy phân PPP nông nghiệp bằng các chế phẩm sinh học sẵn có hoặc phân bò trong PTN

Sau quá trình khảo sát khả năng xử lý KLN Fe, Mn của các PPP nông nghiệp thủy phân, vỏ trấu đã được lựa chọn là có khả năng xử lý Fe, Mn là tốt nhất. Nghiên cứu quá trình thủy phân vỏ trấu bằng các chế phẩm sinh học sẵn có hoặc phân bò trong PTN là bước tiếp theo để tìm kiếm chế phẩm phù hợp nhất, giúp đẩy nhanh quá trình thủy phân. Các TN được tiến hành trên 15 bình có dung tích là 3 lít. Mỗi một công thức TN được lặp lại 03 lần. Thí nghiệm gồm 05 công thức như sau:

- Đối chứng: 300g vỏ trấu + 2 lít nước;
- Thí nghiệm 1: 300g vỏ trấu + 2 lít nước + 30g chế phẩm sagi-bio;
- Thí nghiệm 2: 300g vỏ trấu + 2 lít nước + 30ml hỗn hợp VSV vỏ trấu;
- Thí nghiệm 3: 300g vỏ trấu + 2 lít nước + 15g phân bò dạng nước;

- Thí nghiệm 4: 300g vỏ trấu + 2 lít nước + 15ml VSV vỏ trấu + 7,5g phân bò.

Tiến hành phân tích quá trình biến động giá trị COD trong vòng 10 tuần liên tục (mỗi tuần lấy mẫu 1 lần). Sản phẩm sau khi thủy phân được lấy mẫu, phân tích các thành phần tạo ra sau quá trình thủy phân vỏ trấu như glucozơ, lactate, acetate, methanol, ethanol. Từ các kết quả thí nghiệm sẽ lựa chọn được điều kiện thủy phân vỏ trấu phù hợp nhất để áp dụng cho các thí nghiệm tiếp theo.

2.4.2. Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của một số loài TVTS

Các thí nghiệm đánh giá khả năng loại bỏ Fe, Mn của một số loài TVTS được thiết kế ở quy mô pilot. Hai hệ thí nghiệm được thiết lập theo các bước trình bày trong bảng 2.3 (hệ 1) và bảng 2.3 (hệ 2) như sau:

- **Hệ 1:** Năm loại thực vật được trồng trong các chậu riêng có kích thước (50x35x20cm) chia làm 6 ô, khoảng cách mỗi ô là 15cm, mỗi ô trồng 01 khóm (01 khóm có 1-3 cây) và một chậu nước đối chứng (không trồng TVTS) (bảng 2.3). TVTS sử dụng cho thí nghiệm là những cây được trồng ổn định và phát triển tốt từ tháng 3 đến tháng 5/2019). Lớp vật liệu trong từng chậu dày 20cm gồm đá vôi (kích thước 2x3cm) và vỏ trấu đã thủy phân. Nước thải được pha chế từ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong PTN (hàm lượng Fe = 15mg/l, Mn = 5mg/l) và đưa vào hệ nghiên cứu với thể tích là 10 lít/1chậu.

Bảng 2.3. Bố trí thí nghiệm hệ 1 (có bổ sung vật liệu đá vôi, vỏ trấu)

	TT Ký hiệu	Hàm lượng kim loại		Mô hình thí nghiệm	Ghi chú
		Fe (mg/l)	Mn (mg/l)		
1	H1-MN	15	5	Trồng cây muống Nhật	Trồng thực vật trong chậu trên lớp vật liệu đá vôi và vỏ trấu
2	H1-TT	15	5	Trồng cây thủy trúc	
3	H1-PL	15	5	Trồng cây phát Lộc	
4	H1-S	15	5	Trồng cây sậy	
5	H1-LC	15	5	Trồng cây lan chi	
6	H1-ĐC	15	5	Mẫu đối chứng (không trồng cây)	

Thực hiện việc lấy mẫu và phân tích NT trong các chậu thí nghiệm sau các khoảng thời gian 0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h để phân tích, đánh giá hàm lượng Fe, Mn trong NT của từng thí nghiệm. Đồng thời theo dõi tình trạng sinh trưởng và phát triển của cây thông qua chỉ số về số lượng cây chết sau quá trình thí nghiệm. Mỗi TN được lặp lại 3 lần. Sau quá trình thí nghiệm sẽ đánh giá được khả năng thích nghi và xử lý Fe, Mn của từng loài thực vật thủy sinh đã được lựa chọn trong nghiên cứu của hệ 1.

- **Hệ 2:** Thực vật được trồng theo phương pháp thủy canh (không chứa vật liệu lọc) trong chậu có kích thước (50x35x20cm) chia làm 06 ô, khoảng cách mỗi ô là 15cm, mỗi ô trồng 01 khóm (01 khóm có 3 cây) (bảng 2.4). Nước thải được pha chế từ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ và $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trong PTN (hàm lượng Fe = 15mg/l, Mn = 5mg/l) và đưa vào hệ nghiên cứu với thể tích là 10lít/1chậu.

Bảng 2.4. Bố trí thí nghiệm hệ 2 (không bổ sung vật liệu đá vôi, vỏ trấu)

TT	Ký hiệu	Hàm lượng kim loại		Mô hình thí nghiệm	Ghi chú
		Fe (mg/l)	Mn (mg/l)		
1	H2-MN	15	5	Trồng cây muống Nhật	Trồng thực vật trong môi trường nước thải (không có vật liệu đá vôi và vỏ trấu)
2	H2-TT	15	5	Trồng cây thủy trúc	
3	H2-PL	15	5	Trồng cây phát lộc	
4	H2-S	15	5	Trồng cây sậy	
5	H2-LC	15	5	Trồng cây lan chi	
6	H2- ĐC	15	5	Mẫu đối chứng (không trồng cây)	

Thực hiện việc lấy mẫu và phân tích NT trong các chậu thí nghiệm sau các khoảng thời gian TN là 0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h để phân tích hàm lượng Fe, Mn trong nước thải của từng thí nghiệm. Đồng thời theo dõi tình trạng sinh trưởng và phát triển của cây thông qua chỉ số về số lượng cây chết sau quá trình thí nghiệm. Mỗi TN được lặp lại 3 lần. Sau khi thực hiện các thí nghiệm sẽ đánh giá được khả năng thích nghi và xử lý Fe, Mn của từng loài TVTS đã được lựa chọn trong nghiên cứu ở hệ 2.

2.4.3. Nghiên cứu xây dựng quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than

2.4.3.1. Thí nghiệm bố trí vật liệu trong bể lọc

a. Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của đá vôi

Mục đích của TN này nhằm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của đá vôi trong NT theo thời gian ở quy mô PTN. Thiết kế các thí nghiệm với đá vôi ĐC, ĐV1, ĐV2, ĐV3, ĐV4, ĐV5 được bố trí như sau: cân lần lượt các khối lượng đá vôi (kích thước 2x3cm) 0kg, 5kg, 10kg, 15kg, 20kg, 25kg cho vào từng xô thí nghiệm. Bổ sung 10 lít nước thải có chứa hàm lượng Fe và Mn = 10mg/l vào từng xô có khối lượng đá vôi khác nhau. Tiến hành thí nghiệm theo mẻ, lấy mẫu để phân tích theo các thời gian 0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h. Sau khi thí nghiệm sẽ xác định được khối lượng đá vôi nào là phù hợp để đưa vào hệ CW.

b. Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của vỏ trấu thủy phân

Thí nghiệm được thiết lập nhằm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của vỏ trấu thủy phân trong NT theo thời gian trong PTN. Các thí nghiệm với vỏ trấu ĐC, VT1, VT2, VT3, VT4, VT5 được bố trí như sau: cân lần lượt 0kg, 0,5kg, 1kg, 1,5kg, 2,0kg, 2,5kg vỏ trấu đã được thủy phân. Sau đó bổ sung 10 lít NT có hàm lượng Fe, Mn = 10mg/l vào từng xô có khối lượng vỏ trấu đã thủy phân khác nhau. Tiến hành thí nghiệm theo mẻ, lấy mẫu TN theo các khoảng thời gian 0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h. Sau quá trình thí nghiệm sẽ lựa chọn được khối lượng vỏ trấu phù hợp để bổ sung vào hệ CW.

c. Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của hệ vật liệu kết hợp giữa đá vôi và vỏ trấu thủy phân

Thí nghiệm này nhằm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của hệ vật liệu kết hợp đá vôi và vỏ trấu thủy phân theo các tỷ lệ khác nhau ở quy mô phòng thí nghiệm. Các công thức thí nghiệm được trình bày trong bảng 2.5.

Bổ sung thêm 10lít NT có hàm lượng Fe và Mn là 15mg/l vào từng xô có vỏ trấu và đá vôi với khối lượng khác nhau. Lấy các mẫu TN theo các khoảng thời gian 0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h. Mỗi thí nghiệm tiến hành lấy mẫu lặp lại 3 lần.

Sau quá trình thử nghiệm sẽ lựa chọn được tỷ lệ khối lượng đá vôi và vỏ trấu phù hợp để kết hợp với hệ CW trong xử lý Fe, Mn trong NT.

Bảng 2.5. Các công thức thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của hệ vật liệu kết hợp đá vôi và vỏ trấu thủy phân

TT	Ký hiệu các công thức TN	Khối lượng vỏ trấu đã thủy phân (kg)	Khối lượng đá vôi (kg)
1	TN1	0,0	5,0
2	TN2	0,5	5,0
3	TN3	1,0	5,0
4	TN4	1,5	5,0
5	TN5	2,0	5,0
6	TN6	2,5	5,0
7	TN7	2,5	0,0

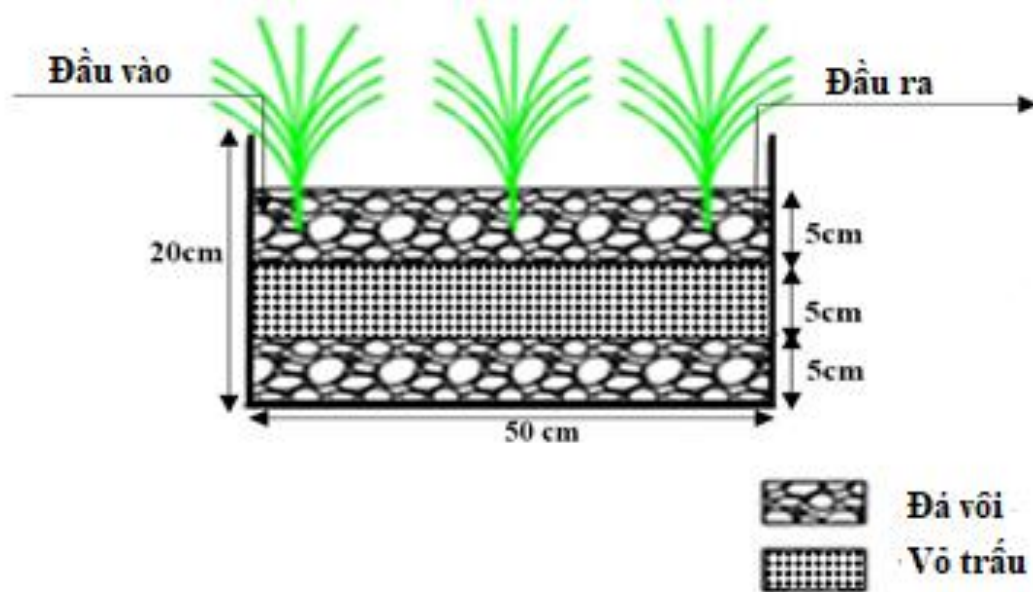
d. Thí nghiệm đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn của bể lọc

Thí nghiệm được thiết lập nhằm đánh giá hiệu quả xử lý Fe và Mn trong NT của bể lọc quy mô PTN. Bể lọc được thiết kế 3 lớp phân bố như sau: lớp dưới cùng là đá vôi, lớp thứ hai là trấu thủy phân, trên cùng là đá vôi. Tỷ lệ đá vôi/vỏ trấu là tỷ lệ phù hợp tìm được trong thí nghiệm 2.4.3.1c ở trên. Bổ sung 10 lít nước thải có hàm lượng Fe và Mn bổ sung trong NT là 5 mg/l, 10 mg /l, 15 mg/l, 20 mg/l và 25 mg/l với các ký hiệu thí nghiệm tương ứng như sau BL1, BL2, BL3, BL4, BL5. Việc lấy mẫu được tiến hành trong các thời gian 0h, 24h, 48h, 72h, 96h, 120h, 144h, 168h. Mỗi thí nghiệm được tiến hành lặp lại 3 lần. Sau khi thí nghiệm sẽ đánh giá được hiệu suất xử lý Fe, Mn trong bể lọc vật liệu với các dải hàm lượng Fe và Mn khác nhau.

2.4.3.2. Thí nghiệm đánh giá hiệu suất xử lý Fe, Mn của hệ bãi lọc trồng cây

Thí nghiệm được thực hiện nhằm đánh giá khả năng xử lý Fe và Mn trong NT của hệ CW. Sơ đồ mô hình CW thí nghiệm được thể hiện ở Hình 2.10. Hệ thống CW bao gồm đá vôi và trấu thủy phân. CW được thiết kế gồm 3 lớp: lớp trên cùng là đá vôi dày 5 cm, lớp giữa là vỏ trấu thủy phân dày 5 cm, lớp dưới cùng là đá vôi dày 5 cm. Các loại TVTS trong thí nghiệm là loại TVTS tìm được sau thí nghiệm

2.3.2 ở trên được trồng trong hệ thống với 6 cụm cây ban đầu. Bổ sung 10 lít nước thải có nồng độ Fe và Mn bổ sung trong NT lần lượt là 5 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l, 20 mg/l và 25 mg/l với các ký hiệu mô hình bãi lọc trồng cây tương ứng như sau CW1, CW2, CW3, CW4 và CW5. Việc lấy mẫu được tiến hành trong các thời gian 0h, 24 h, 48h, 72h, 96h, 120h và 144h, 168h. Mỗi thí nghiệm được thực hiện lặp lại 3 lần. Sau khi thí nghiệm sẽ lựa chọn được dải nồng độ Fe và Mn phù hợp nhất cho xử lý bằng CW.

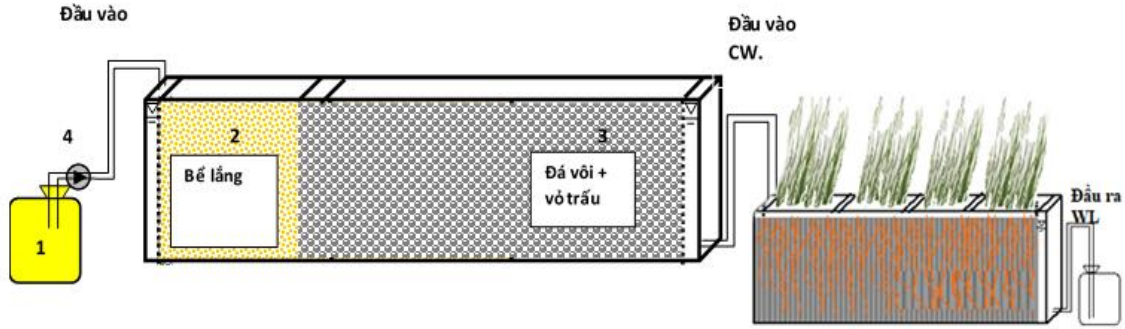


Hình 2.10. Bố trí thí nghiệm xử lý Fe, Mn bằng bãi lọc trồng cây nhân tạo quy mô phòng thí nghiệm

2.4.3.3. Thí nghiệm đánh giá hiệu quả xử lý NT mỏ than của quy trình công nghệ

a. Thiết kế mô hình xử lý nước thải mỏ quy mô 250l/ngày

Dựa vào các kết quả nghiên cứu trong PTN, tiến hành thiết lập mô hình xử lý Fe, Mn với quy mô pilot 250l/ngày. Hệ thống xử lý được thiết lập bao gồm 3 bể: bể 1 là bể lắng, bể 2 chứa vỏ trấu thủy phân và đá vôi được kết nối với bể 3 là hệ thống CW (Hình 2.11). Nước thải đầu vào của mô hình xử lý là NT mỏ than với chỉ số hàm lượng kim loại Fe từ 10-20mg/l và Mn từ 5-10mg/l.



Hình 2.11. Sơ đồ hệ thống CW kết hợp với vỏ trấu và đá vôi để XLNT mỏ than

Trước khi NT dẫn vào hệ thống CW, cần bố trí thêm ngăn lắng với mục đích phân phối và điều hòa chất lượng NT theo chiều ngang của bể vật liệu, ngoài ra còn sử dụng để lắng, làm giảm hàm lượng TSS đưa vào hệ thống CW, mật độ trồng TVTS trong CW là 15cm×15cm. Trước khi tiến hành thử nghiệm, TVTS (muống Nhật và sậy) được trồng ở môi trường nước tự nhiên trong khoảng 1 tháng giúp cây sinh trưởng, phát triển tốt và thích ứng dần với mô hình thử nghiệm.

b. Vận hành thử nghiệm và đánh giá khả năng xử lý chất ô nhiễm của mô hình

Sau khi hoàn thiện tính toán, thiết kế, mô hình xử lý được xây dựng và vận hành trong vòng 3 tháng. Nước thải được lấy tại mỏ Tây Lộ Trí, dòng NT mỏ được liên tục đưa vào hệ bằng bơm định mức với công suất 250l/ngày. Định kỳ lấy mẫu phân tích (1 tuần/lần x 13 lần). Phân tích các chỉ tiêu pH, TSS, COD, Fe, Mn các mẫu NT đầu vào và NT đầu ra của mô hình. Mỗi TN được tiến hành lặp lại 3 lần. Sau quá trình thử nghiệm sẽ đánh giá được hiệu quả xử lý và vận hành của mô hình đã thiết kế thông qua hiệu suất xử lý, tính ổn định và các chỉ số pH, TSS, COD, Fe, Mn sau xử lý có đáp ứng QCVN 40: 2011/BTNMT hay không.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiện trạng chất lượng nước thải mỏ than

3.1.1. Kết quả khảo sát chất lượng NT tại mỏ than Khánh Hòa

Chất lượng NT mỏ than Khánh Hòa, tỉnh Thái Nguyên được đánh giá dựa theo các kết quả phân tích mẫu NT tại đầu vào (KH1) và NT đầu ra (KH2) của hệ thống XLNT mỏ than Khánh Hòa tại thôn Sơn Cẩm, xã Phú Lương, TP. Thái Nguyên. Kết quả phân tích chất lượng NT được thể hiện ở Bảng 3.1.

Bảng 3. 1. Kết quả phân tích chất lượng NT đầu vào (KH1) và NT đầu ra (KH2) của hệ thống XLNT mỏ than Khánh Hòa

STT	Thông số	Đơn vị	Kết quả		QCVN 40: 2011/BTNMT Cột B
			KH1	KH2	
1	pH	-	5,14±0,4	6,8±0,6	5,5 - 9
2	BOD ₅ (20°C)	mg/l	16±1,1	18±1,5	50
3	COD	mg/l	27±2,3	24±3,3	150
4	TSS	mg/l	145±5,2	85±4,1	100
5	PO ₄ ³⁻ (P)	mg/l	0,008±0,003	0,007±0,003	-
6	Amoni(N)	mg/l	0,11±0,01	0,11±0,01	10
7	As	mg/l	0,004±0,001	0,004±0,001	0,1
8	Cd	mg/l	<0,0005	<0,0005	0,1
9	Pb	mg/l	0,008±0,001	0,006±0,001	0,5
10	Hg	mg/l	<0,0008	<0,0008	0,01
11	Mn	mg/l	2,83±0,7	0,57±0,1	1
12	Fe tổng	mg/l	10,72±1,4	3,42±0,2	5
13	Tổng N	mg/l	15,18±2,1	18,61±2,4	40
14	Tổng P	mg/l	0,32±0,1	0,31±0,1	6
15	S ²⁻	mg/l	<0,005	<0,005	0,5
16	SO ₄ ²⁻	mg/l	1074±3,5	271±5,3	-
17	Cl ⁻	mg/l	20,9±1,5	7,3±0,5	1000

STT	Thông số	Đơn vị	Kết quả		QCVN 40: 2011/BTNMT Cột B
			KH1	KH2	
18	Clo dư	mg/l	<0,3	<0,3	2
19	Coliform	MPN/ 100ml	1500	1300	5000

Ghi chú: QCVN40: 2011/BTNMT - Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp.

Từ các kết quả quan trắc và phân tích trong Bảng 3.1 cho thấy, chất lượng NT mỏ than Khánh Hòa trước xử lý (KH1) có các chỉ tiêu quan trắc và phân tích hầu hết đạt quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp QCVN 40:2011/BTNMT, cột B. Chỉ có các chỉ tiêu pH = 5,14 ±0,4, TSS = 145±5,2 mg/l, Fe = 10,72±1,4 mg/l, Mn = 2,83±0,7 mg/l vượt quy chuẩn cho phép. Kết quả thu được khá tương đồng với các báo cáo quan trắc môi trường định kỳ của công ty than Khánh Hòa [116] cũng như thể hiện rõ tính đặc trưng ô nhiễm trong NT mỏ than là pH thấp, hàm lượng TSS, Fe, Mn cao [1, 2, 48-52]. Chất lượng NT đã qua hệ thống xử lý (KH2) của công ty than Khánh Hòa có các chỉ tiêu quan trắc và phân tích đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B.

3.1.2. Kết quả khảo sát tại một số mỏ than thuộc tỉnh Quảng Ninh

Nồng độ các chất ô nhiễm trong NT mỏ than luôn có sự khác nhau, phụ thuộc vào thời điểm lấy mẫu, vị trí lấy mẫu và đặc điểm khai thác của các mỏ khai thác than. Trong quá trình nghiên cứu, NCS tiến hành khảo sát chất lượng NT tại các moong chứa nước thải và NT tại các hào dẫn NT mỏ về trạm XLNT của 6 mỏ than trên khu vực tỉnh Quảng Ninh bao gồm mỏ than Mạo Khê (MK), Núi Nhện (NN); Tân Lập (TL); Cọc Sáu (CS); Tây Lộ Trí (TLT) và Uông Bí (UB).

Kết quả phân tích chất lượng NT mỏ được thể hiện ở Bảng 3.2. Từ kết quả quan trắc và phân tích cho thấy: NT ở các mỏ than thường có giá trị pH thấp, hàm lượng Fe, Mn và TSS hầu hết đều vượt quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước thải công nghiệp QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B. Tuy nhiên, mức độ ô nhiễm các thông số môi trường tại các mỏ than là không giống nhau, thể hiện rõ sự biến đổi theo mùa và theo từng khu vực nghiên cứu. Kết quả phân tích các chỉ tiêu môi trường trong NT mỏ than cụ thể như sau:

Giá trị pH: Tại các mỏ than có sự dao động khá lớn từ 3,82÷5,34 thấp hơn giới hạn cho phép cột B theo QCVN40 từ 1,03÷1,44 lần, tùy thuộc vào NT lấy ở các mỏ khác nhau và theo từng thời điểm lấy mẫu. Trong 6 mỏ than được nghiên cứu, đánh giá thì giá trị pH tại mỏ than Mạo Khê (MK) là thấp nhất là 3,82±0,5; giá trị pH cao nhất tại mỏ Cọc Sáu (CS) đạt 5,4, tuy nhiên vẫn chưa đạt QCVN cho phép (5,5-9).

Hàm lượng TSS: Tùy thuộc vào NT lấy ở các mỏ than khác nhau và theo từng thời điểm lấy mẫu, hàm lượng TSS trong NT tại các mỏ than dao động trong khoảng 125÷248mg/l, vượt giới hạn cho phép QCVN40, cột B khoảng 1,25÷2,5lần. Hàm lượng chất lơ lửng TSS cao nhất tại mỏ than Núi Nhện (NN).

Kim loại: Hầu hết hàm lượng các kim loại tại các mẫu phân tích đều có hàm lượng Fe và Mn cao, các giá trị phân tích xấp xỉ bằng hoặc vượt giới hạn cho phép theo QCVN40, cột B trong đó hàm lượng Fe dao động từ 7,4 ÷ 139,4 mg/l, vượt giới hạn cho phép rất nhiều lần; còn hàm lượng Mn cũng có sự dao động rất lớn, trong khoảng 4,9 ÷ 88,2 mg/l, vượt giới hạn cho phép từ 4,9 ÷ 88,2 lần. Đặc biệt kết quả khảo sát tại mỏ than Núi Nhện (NN) có hàm lượng Fe cao lên đến 139,4 mg/l do đây là mỏ than khai thác hầm lò, thành phần địa chất tại vùng mỏ có chứa nhiều magnetit và hematit. Khi hàm lượng Fe trong NT cao cũng dẫn đến độ pH trong NT thấp hơn so với các mỏ than khác.

Bảng 3.2. Kết quả quan trắc chất lượng nước thải tại một số mỏ than thuộc tỉnh Quảng Ninh

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	MK	NN	TL	CS	TLT	UB	QCVN40: 2011/BTNMT Cột B
1	pH	-	3,82±0,5	4,35±0,6	5,34±0,3	5.4±0,7	4,23±0,3	4,28±0,5	5,5 ÷ 9
2	TSS	mg/l	203±17,4	248±13,2	206±13,7	205±12,4	172±14	125±6,6	100
3	BOD ₅ (20°C)	mg/l	42,24±4,2	65,31±11,4	31,4±0,7	41,8±5,3	35,6±3,2	28,2±5,2	50
4	COD	mg/l	175±11,2	193,83±14,2	150,9±13,1	170,5±7,4	275±10,3	71±8,3	150
5	Pb	mg/l	0,0057	0,0047	0,003	0,007	0,0066	0,07	0,5
6	Cu	mg/l	0,561±0,1	0,539±0,4	0,08	0,7±0,1	0,50±0,12	0,7±0,12	2
7	Fe tổng	mg/l	9,14±1,5	139,4±1,3	7,4±1,7	11,2±2,1	14,6±3,6	10,36±0,9	5
8	Cd	mg/l	-	-	-	-	-	-	0,1
9	Mn	mg/l	6,49±0,7	16,27±1,1	88,2±0,8	6,7±0,7	8,4±2,4	4,9±0,7	1

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	MK	NN	TL	CS	TLT	UB	QCVN40: 2011/BTNMT Cột B
10	As	mg/l	-	-	-	-	-	-	0,1
11	Hg	mg/l	-	-	-	-	-	-	0,01
12	Amoni	mg/l	0,68±0,1	0,56±0,3	2,10±0,5	3,9±0,4	2,4±0,2	1,7±0,2	10
13	Tổng Photpho	mg/l	0,5±0,2	0,5±0,1	0,70±0,2	0,33±0,11	0,40±0,1	0,7±0,2	6
14	Tổng coliform	MPN/ 100ml	2800	1220	1520	2400	2200	2075	5000

Ghi chú: - QCVN40: 2011/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp;

- *MK: mỏ than Mạo Khê; NN: mỏ than núi nhện; TL: Mỏ than Tân Lập; CS: mỏ than Cọc Sáu; TLT: mỏ than Tây Lộ Trí;
UB: mỏ than Ưông Bí.*

Chỉ tiêu vi sinh: Để đánh giá sự ô nhiễm trong NT mỏ than do VSV, tiến hành phân tích chỉ tiêu Coliform trong các mẫu NT tại các mỏ than nghiên cứu. Kết quả phân tích cho thấy, Coliform trong các mẫu NT đều nằm trong giới hạn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT về chất lượng NT công nghiệp, cột B. Điều này có thể khẳng định NT của các mỏ được khảo sát chưa có dấu hiệu bị ô nhiễm VSV.

Các chất hữu cơ: Giá trị COD trong NT của 6 mỏ than là khá thấp, dao động trong khoảng 71-275mg/l. Kết quả phân tích NT ở các mỏ than đều cho giá trị Amoni, tổng photpho và BOD₅ nhỏ hơn giới hạn cho phép theo QCVN 40: 2011/BTNMT về chất lượng NT công nghiệp, cột B.

Từ các kết quả quan trắc và phân tích chất lượng NT mỏ than cho thấy, đặc trưng các thông số ô nhiễm chính trong NT tại các mỏ than nghiên cứu là TSS, KLN Fe, Mn, trong khi đó NT có tính axit (pH thấp), vượt quy chuẩn cho phép theo QCVN 40:2011/BTNMT, cột B. Các kết quả nghiên cứu trong luận án cũng tương đồng với các kết quả quan trắc và phân tích môi trường của Tập đoàn than và khoáng sản Việt Nam (Vinacomin) [117] tại các trạm XLNT Cọc Sáu, Mạo Khê, Tân Lập [48-50]. Như vậy, cần có phương pháp xử lý phù hợp để ứng dụng để xử lý NT tại các mỏ than.

Qua quá trình khảo sát, nghiên cứu chất lượng tại một số mỏ than ở Việt Nam, cũng như các điều kiện có thể ứng dụng ngoài thực tế để XLNT mỏ than đạt QCVN 40: 2011/BTNMT cột B trước khi xả ra nguồn tiếp nhận (thể hiện rõ đặc trưng NT mỏ than bị ô nhiễm KLN Fe, Mn cao, diện tích bố trí hệ thống XLNT phù hợp, hiện chưa có trạm XLNT và có nhu cầu áp dụng công nghệ xử lý thân thiện môi trường và chi phí xử lý thấp). Trên cơ sở đó, NCS đã lựa chọn được mỏ than Tây Lộ Trí thuộc Công ty than Khe Sim, tỉnh Quảng Ninh là địa điểm phù hợp nhất cho nghiên cứu sâu hơn, đặc trưng các thông số ô nhiễm trong NT mỏ Tây Lộ Trí là pH = 4,23±0,3; TSS = 172±14 mg/l; Fe = 14,6±3,6 mg/l; Mn = 8,4±2,49 mg/l. NT mỏ than Tây Lộ Trí có thành phần, đặc trưng ô nhiễm tương đồng với nhiều mỏ than khác ở Việt Nam [13, 48-52, 116, 116-118] và được lựa chọn trong nghiên cứu, thiết kế các thí nghiệm để đánh giá khả năng xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than sử dụng PPP nông nghiệp, CW và thiết kế quy trình công nghệ XLNT mỏ than.

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

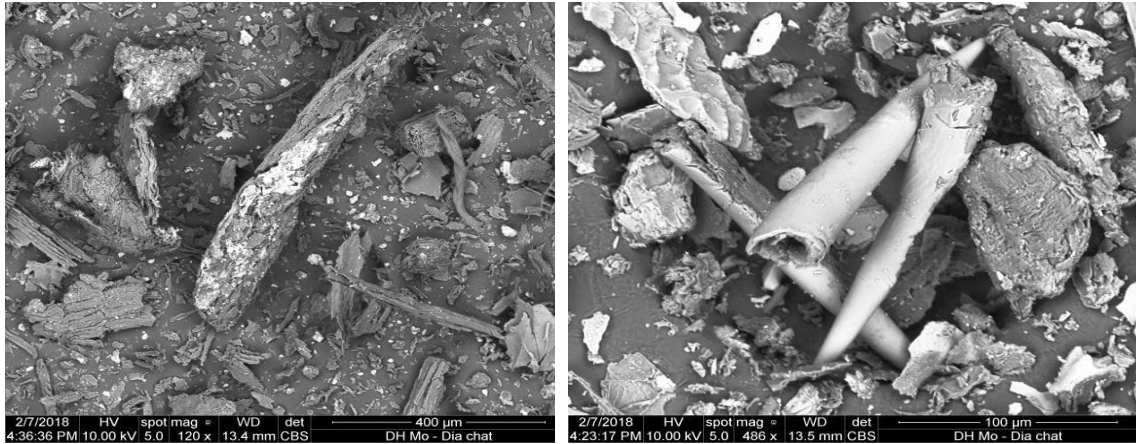
Để nghiên cứu, lựa chọn VLSH phù hợp từ các PPP nông nghiệp cho xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than, 8 loại PPP nông nghiệp phổ biến và dễ kiếm đã được lựa chọn để tiến hành các thí nghiệm thủy phân gồm: bã mía, xơ dừa, vỏ trấu, vỏ đỗ, lõi ngô, bã trà, mùn cưa, bã cafe. Hình ảnh các PPP nông nghiệp sau khi thủy phân được thể hiện ở Hình 3.1. Từ các kết quả thu được cho thấy, sau khi thủy phân các PPP nông nghiệp có sự biến đổi về màu sắc, tính chất một cách rõ rệt. Sau khi thủy phân, vật liệu chuyển sang màu vàng đậm hoặc nâu đen, điều này chứng tỏ sự phân hủy các hợp chất hữu cơ đã xuất hiện trong các PPP nông nghiệp nghiên cứu. Màu của các vật liệu đậm hơn và có độ bông, tơi xốp hơn so với các vật liệu ban đầu nên khả năng hấp thu và chuyển hóa sinh học KLN Fe, Mn của các PPP nông nghiệp sẽ cao hơn.



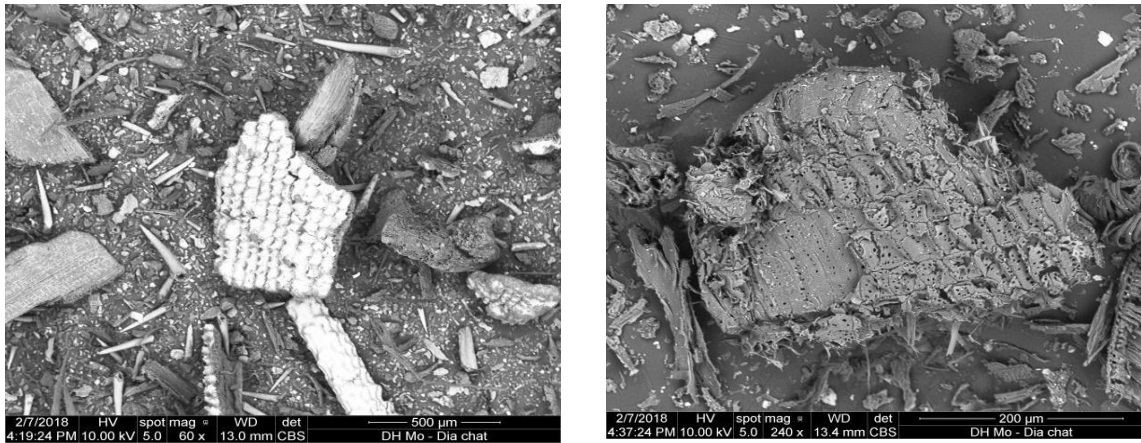
Hình 3.1. Hình ảnh các PPP nông nghiệp sau khi thủy phân

Để quan sát sự thay đổi về đặc trưng cấu trúc, hình thái của các loại PPP nông nghiệp đã được phân tích bằng kỹ thuật hiển vi điện tử quét ảnh (SEM). Kết quả chụp SEM các mẫu PPP nông nghiệp được tiến hành tại Trung tâm Phân tích

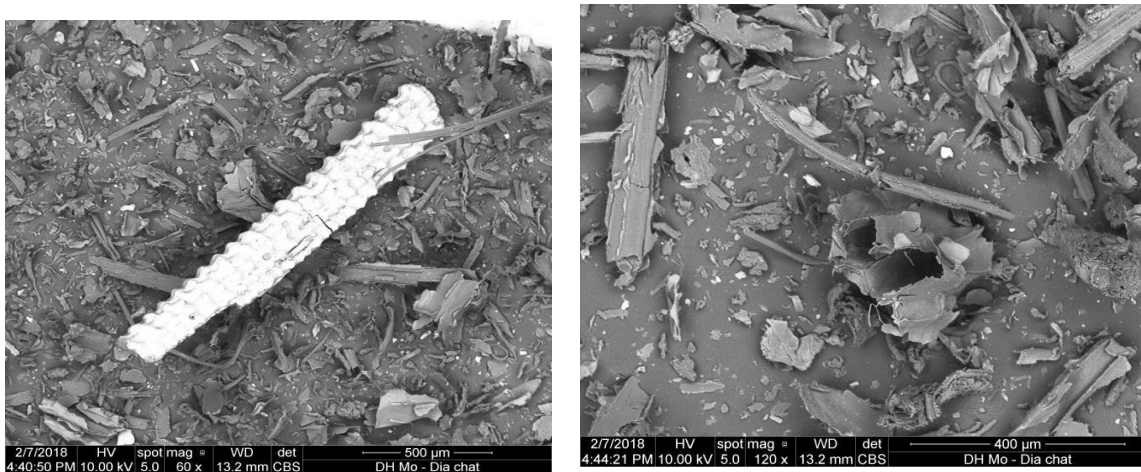
công nghệ cao của Trường Đại học Mở - Địa chất và được thể hiện trong các Hình 3.2 đến 3.9 (tháng 7/2018).



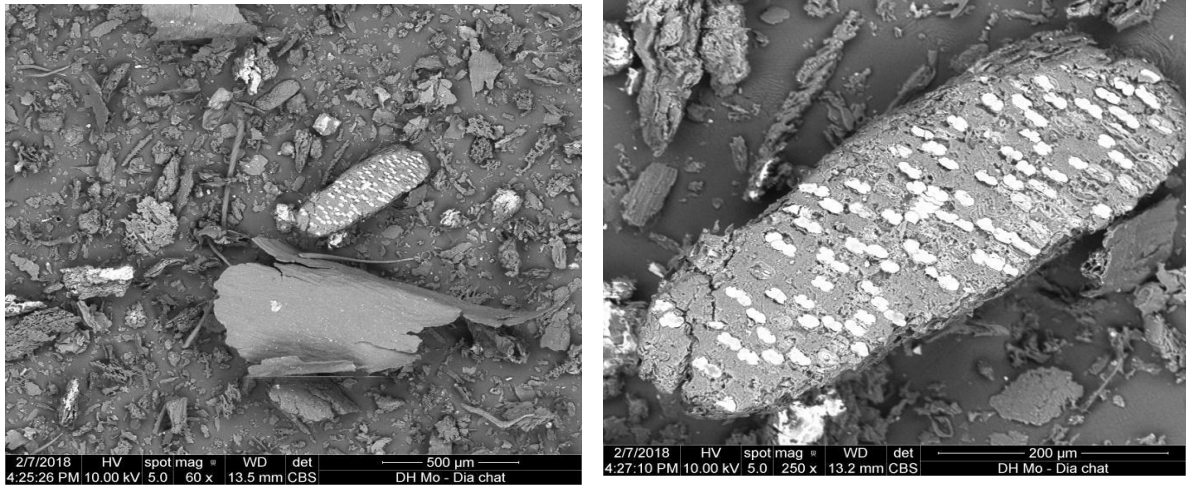
Hình 3.2. Ảnh SEM của vỏ trấu sau khi thủy phân



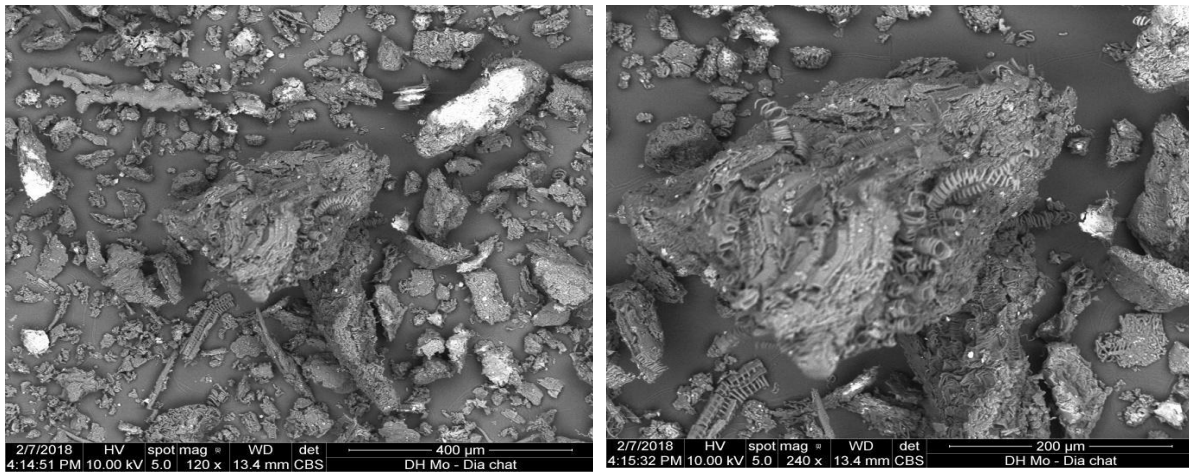
Hình 3.3. Ảnh SEM của vỏ đống sau khi thủy phân



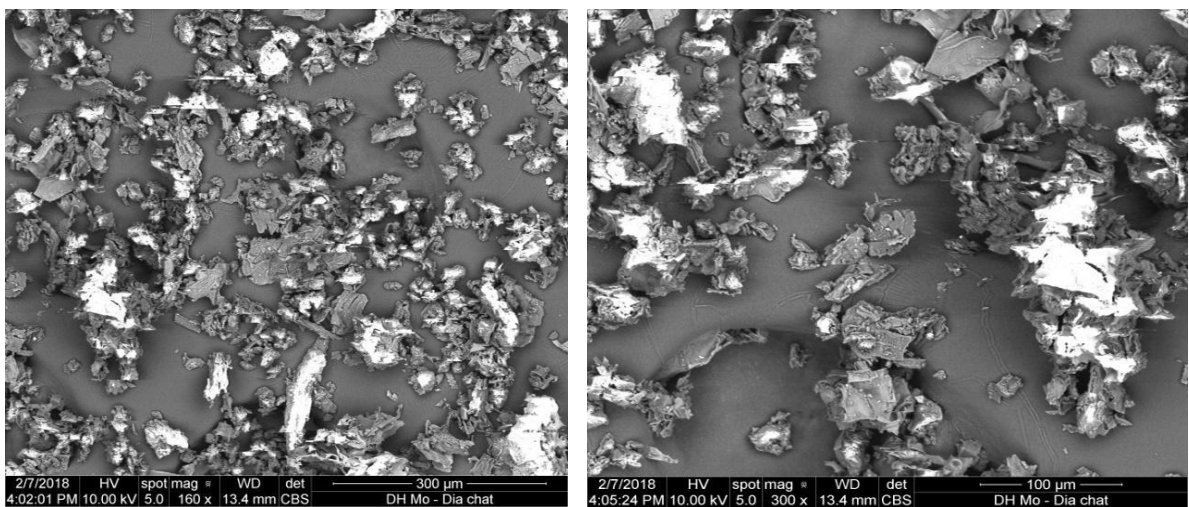
Hình 3.4. Ảnh SEM của bã mía sau khi thủy phân



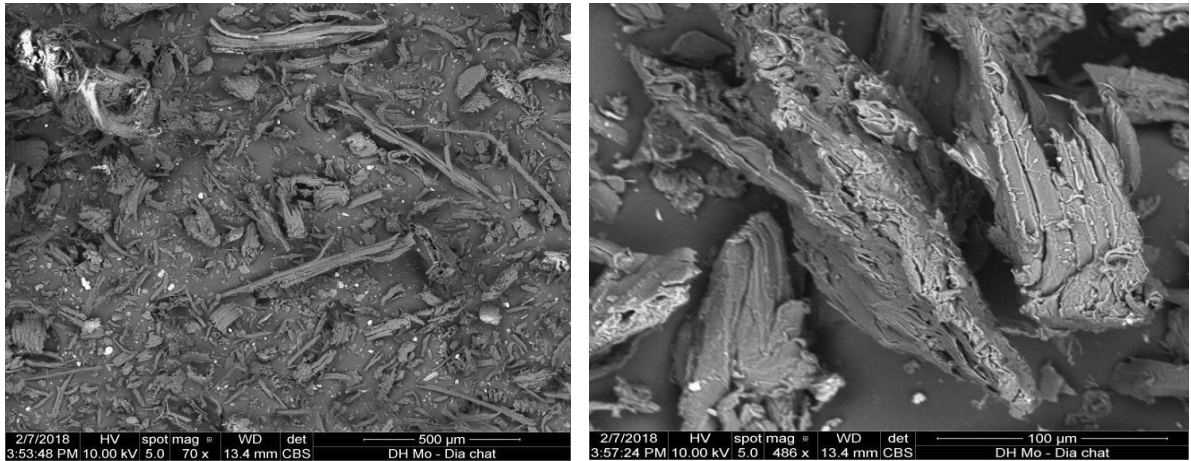
Hình 3.5. Ảnh SEM của lõi ngô sau khi thủy phân



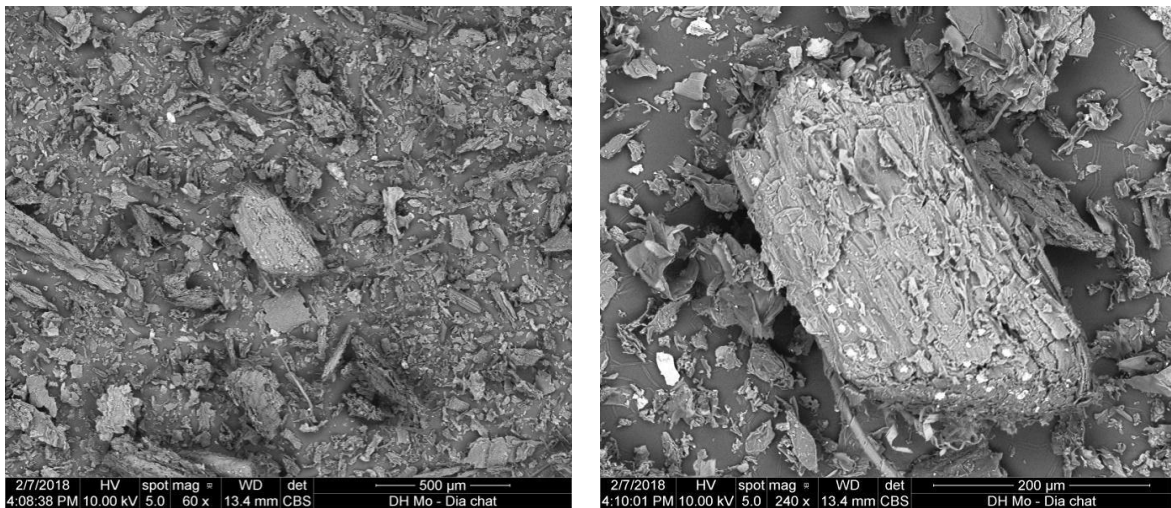
Hình 3.6. Ảnh SEM của bã trà sau khi thủy phân



Hình 3.7. Ảnh SEM của bã cafe sau khi thủy phân



Hình 3.8. Ảnh SEM của mủn chuối sau khi thủy phân



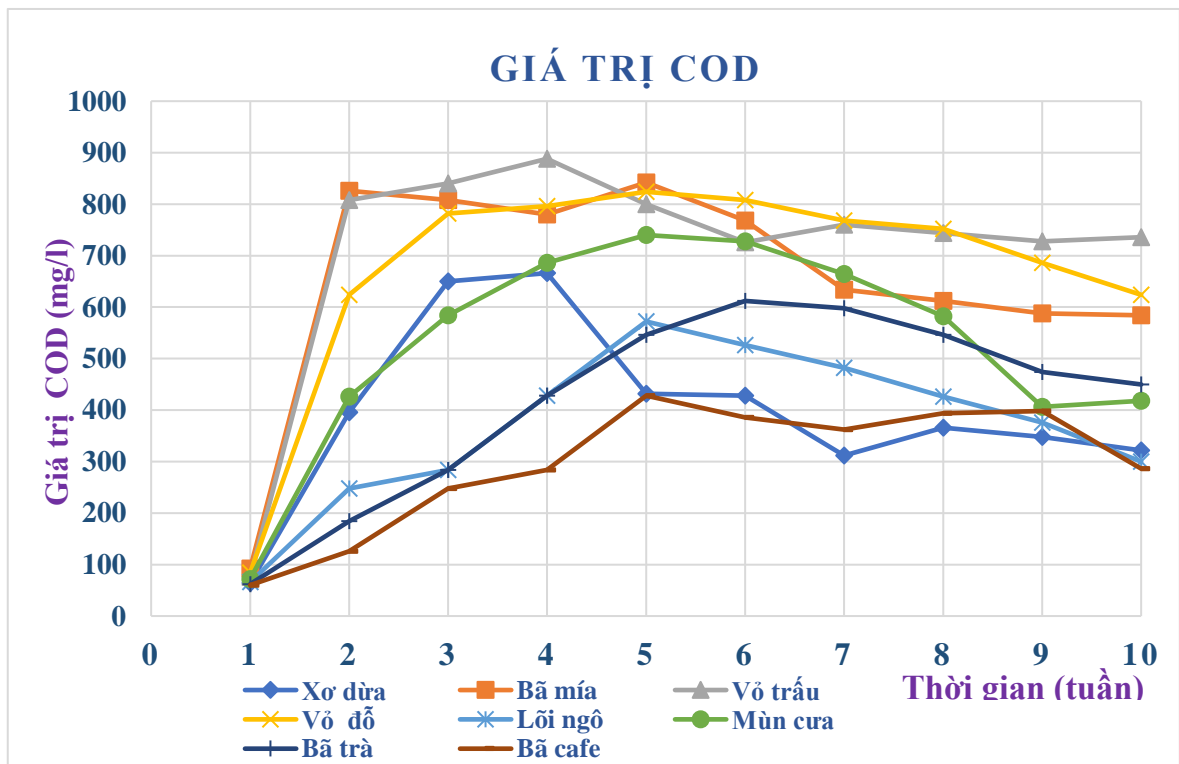
Hình 3.9. Ảnh SEM của xơ dừa sau khi thủy phân

Kết quả ảnh chụp SEM 08 loại vật liệu từ các PPP nông nghiệp sau thủy phân (bã mía, vỏ trấu, lõi ngô, vỏ đỗ, bã cafe, bã trà, mủn chuối, xơ dừa) cho thấy, đặc trưng về hình thái bề mặt của các loại VLSH đã thủy phân có nhiều lỗ xốp, phân bố không đồng đều giữa các loại vật liệu vỏ trấu, mủn chuối với lõi ngô và vỏ đỗ, độ nhám bề mặt và mật độ lỗ xốp giữa các loại vật liệu cũng có sự khác nhau nên khả năng hấp thụ, CHSH và hấp phụ KLN Fe, Mn của các VLSH cũng khác nhau. Đối với các vật liệu hữu cơ, thành phần chính là các cellulose và các polymer hữu cơ mạch dài nên khó có khả năng hấp phụ kim loại ở trạng thái tự nhiên. Trong quá trình thủy phân đã phân tách các polymer mạch dài thành các dạng hợp chất mạch ngắn giúp phân cực và tăng diện tích bề mặt vật liệu. Điều này nâng cao khả năng CHSH, hấp phụ ion kim loại và lưu giữ chúng trong vật liệu [6, 53].

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

Quá trình thủy phân các VLSH từ các PPP nông nghiệp được tiến hành trong 10 tuần, giá trị COD trong môi trường thủy phân các loại PPP nông nghiệp ghi nhận kết quả khác nhau, thay đổi theo thời gian và phụ thuộc vào quá trình phân hủy cellulose và các hợp chất hữu cơ có trong từng loại PPP.

Kích thước và màu sắc của các PPP nông nghiệp khi thủy phân có sự khác biệt so với vật liệu ban đầu đặt thí nghiệm, dung dịch ngậm chiết vật liệu chuyển từ màu trắng sang màu đen. Điều này chứng tỏ đã xảy ra sự phân hủy các vật liệu trong quá trình thủy phân. Kết quả khảo sát giá trị COD trong các dung dịch khi thủy phân các vật liệu được thể hiện trong Hình 3.10.



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

Từ Hình 3.10 cho thấy, giá trị COD không ổn định trong suốt quá trình thí nghiệm khi thủy phân các PPP nông nghiệp khác nhau. Giá trị COD tăng mạnh ở 2 tuần đầu tiên ở hầu hết các thí nghiệm và sau đó có xu thế giảm dần ở các bước thời gian tiếp theo.

Quá trình thủy phân PPP nông nghiệp diễn ra nhờ các VSV phân hủy cellulose từ phân bò và vật liệu hữu cơ. Chúng sẽ phân cắt hemicellulose, cellulose, lignin ra môi trường bên ngoài tạo ra các chất hữu cơ mạch ngắn hoặc có thể chúng phân cắt và sử dụng cellulose để tạo ra các sản phẩm của các quá trình trao đổi chất [6, 22, 53]. Sau thời gian khoảng 4 tuần, giá trị COD tăng đạt cực đại trong các thí nghiệm và có xu hướng dao động giảm nhẹ trong các tuần tiếp theo. Thí nghiệm 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. Các thí nghiệm 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). Kết quả nghiên cứu thu được phù hợp với nghiên cứu của Bùi Thị Kim Anh và cs, năm 2016 khi thủy phân mùn cưa để xử lý Cr và Ni trong NT [100].

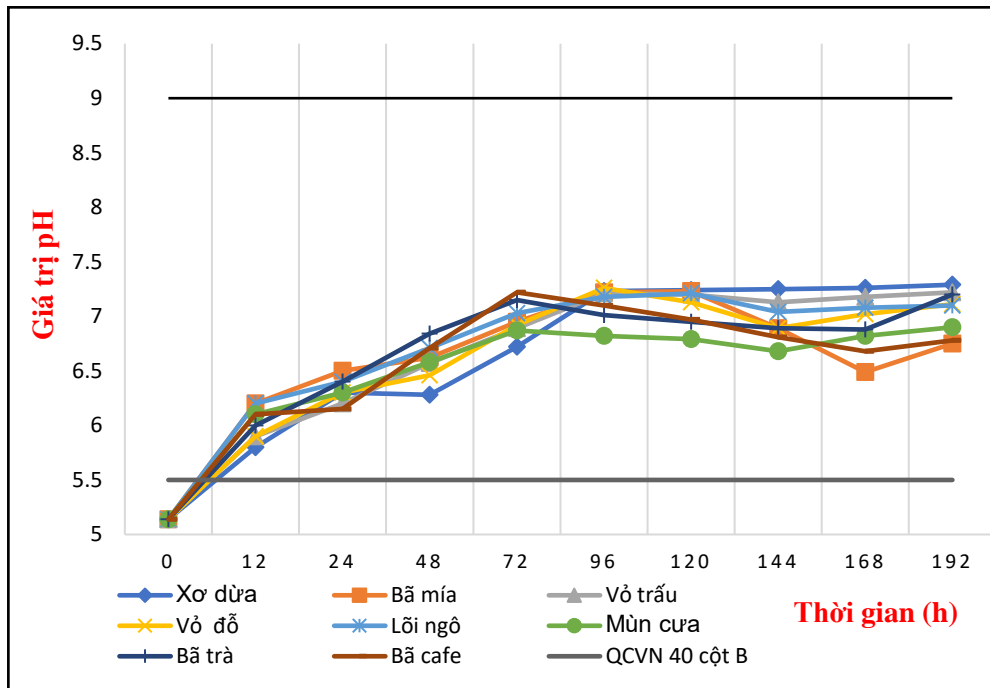
Kết quả khảo sát sự biến đổi giá trị COD khi thủy phân các PPP nông nghiệp chỉ ra rằng, hoạt động phân hủy cellulose của các vật liệu có nguồn gốc phát sinh khác nhau trong các thí nghiệm là khác nhau và có sự chênh lệch khá lớn giữa các loại PPP nông nghiệp, sự khác biệt lớn nhất là giữa vỏ trấu và bã cafe.

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

Để đánh giá sự biến đổi của giá trị pH trong NT khi chảy qua hệ thống CW có bổ sung từng loại PPP nông nghiệp đã được thủy phân khác nhau (xơ dừa, bã mía, vỏ trấu, vỏ đỗ, lõi ngô, mùn cưa, bã trà và bã cafe). Trong bãi lọc, các loại PPP nông nghiệp này được trộn đều với đá vôi theo tỷ lệ thể tích đá vôi: vật liệu là 2:1.

Nước thải mỏ than thường có tính axit, pH thấp nên khi chảy qua hệ bãi lọc trồng cây (CW), giá trị pH có sự tăng đáng kể. Các kết quả khảo sát sự biến đổi của giá trị pH trong NT mỏ than Tây Lộ Trí (TLT) theo từng mốc thời gian (từ 0 – 192h) khi chảy qua CW có chứa từng loại vật liệu là các PPP nông nghiệp khác nhau được thể hiện trong Hình 3.11.



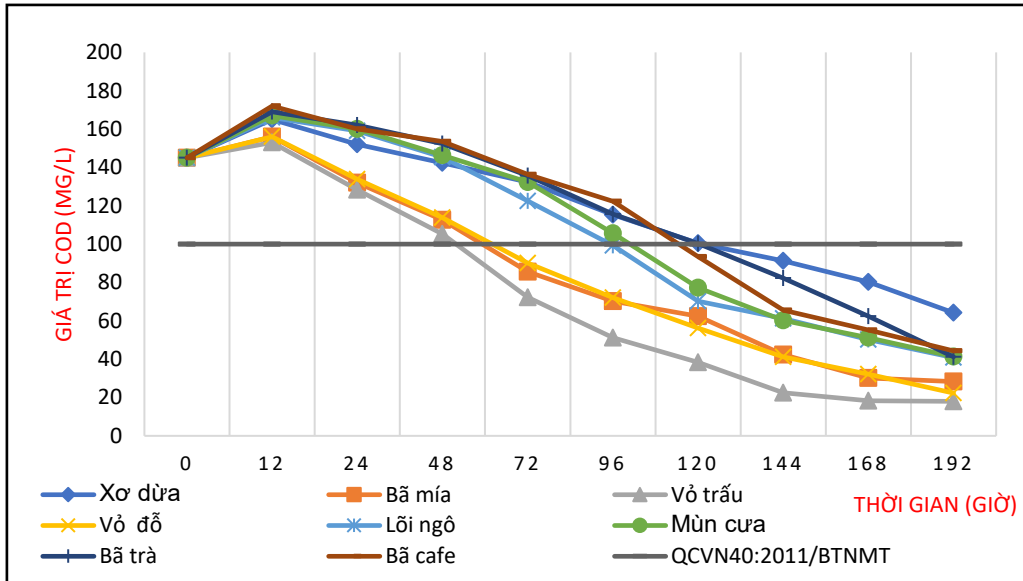
Hình 3.11. Sự thay đổi giá trị pH trong NT ở các thí nghiệm chứa các PPP nông nghiệp khác nhau

Từ Hình 3.11 cho thấy, giá trị pH trong các mô hình thí nghiệm có sự thay đổi rõ rệt và có xu thế tăng dần theo thời gian. 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 ($pH = 5,6 \div 6,4$) đã đạt quy chuẩn cho phép. Sau thời gian thí nghiệm 192h, giá trị pH của NT đầu ra đã tăng lên rõ rệt từ $6,7 \div 7,2$, giữa các thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp khác nhau, giá trị pH không có sự chênh lệch đáng kể và đều đạt QCVN40: 2011/BTNMT, cột B. Giá trị pH của NT có khác nhau theo thời gian ở tất cả các thí nghiệm và không có sự chênh lệch về pH ở cùng thời điểm giữa các thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp có thể được giải thích là do sự có mặt của đá vôi trong các CW đã trung hòa dần độ pH của các mẫu nước thải theo thời gian và bản chất khác nhau của các loại PPP nông nghiệp này ít tác động đến phản ứng trung hòa pH trong nước thải [9, 68].

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

Giá trị COD trong NT mỏ than Tây Lộ Trí lúc đầu là 145mg/l, sau khi đi qua CW có bổ sung 08 loại VLSH từ các PPP nông nghiệp đã thủy phân khác nhau (xơ dừa, vỏ trấu, bã mía, vỏ đỗ, mùn cưa, lõi ngô, bã trà và bã cafe) và đá vôi, giá trị

COD đã có sự biến đổi rất rõ rệt theo thời gian. Các kết quả thử nghiệm được trình bày cụ thể tại Hình 3.12.



Hình 3.12. Sự biến đổi giá trị COD trong nước thải ở các thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp

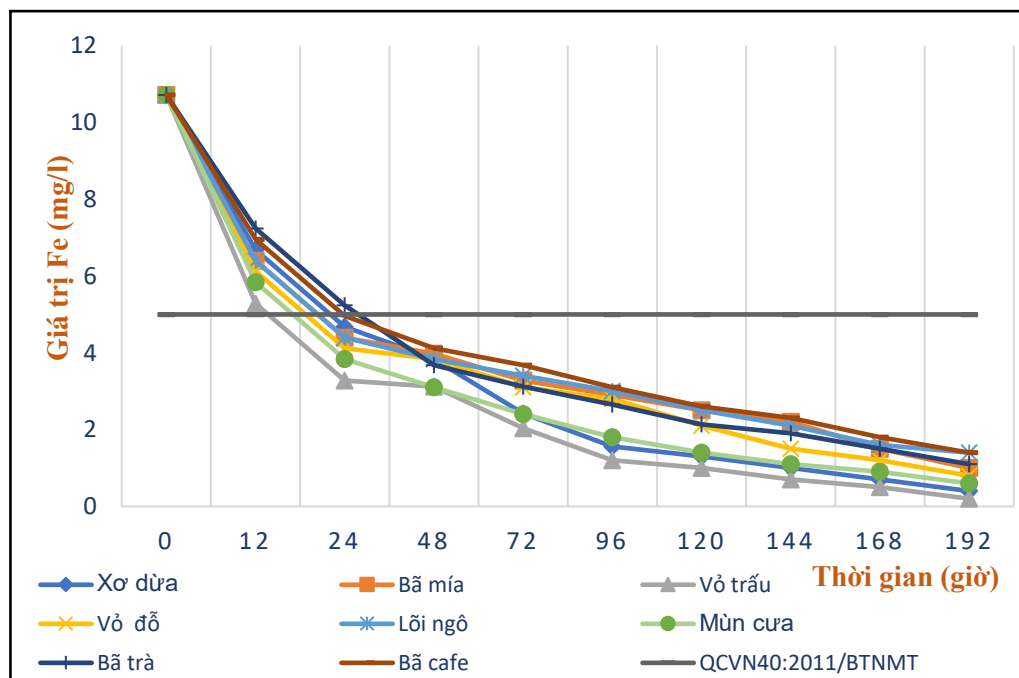
Từ các kết quả khảo sát cho thấy, xu hướng chung trong các thí nghiệm là có sự gia tăng giá trị COD trong khoảng thời gian từ 12 - 24 giờ đầu tiên và sau đó giảm dần. Điều này được giải thích do việc bổ sung các PPP nông nghiệp (vỏ trấu, xơ dừa, vỏ đỗ...) làm gia tăng hàm lượng hữu cơ trong nước thải. Ở khoảng thời gian tiếp theo, do không có nguồn bổ sung, các quá trình xử lý vẫn diễn ra trong hệ CW làm giá trị COD giảm dần theo thời gian.

Nhìn chung, COD đã được xử lý hiệu quả ở tất cả các thí nghiệm. Tuy nhiên, có sự khác biệt về tốc độ và hiệu quả xử lý COD ở các thí nghiệm với vật liệu khác nhau. Các thí nghiệm có chứa vỏ trấu, bã mía và vỏ đỗ có hiệu suất và tốc độ xử lý cao hơn hẳn so với ở các thí nghiệm khác. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu về hiệu quả thủy phân trước đây khi các vật liệu vỏ trấu, bã mía và vỏ đỗ có khả năng thủy phân tốt hơn trong cùng điều kiện [71]. Quá trình thủy phân diễn ra hoàn toàn sẽ hạn chế lượng chất hữu cơ từ vật liệu bổ sung vào NT. Đối với các vật liệu còn lại, khi bổ sung vào hệ xử lý, quá trình thủy phân vẫn chưa hoàn toàn đã dẫn đến lượng COD bổ sung cao, quá trình bổ sung hữu cơ diễn ra đồng thời với quá trình loại bỏ do các cơ chế trong CW. Tốc độ loại bỏ diễn ra nhanh hơn, tuy nhiên có sự bổ sung COD từ vật liệu nên hiệu quả xử lý sẽ bị giảm đáng kể.

Trong số các PPP nông nghiệp được lựa chọn để thí nghiệm thì vật liệu vỏ trấu có hiệu quả cao nhất, hiệu suất xử lý COD đã đạt quy chuẩn cho phép (QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B) sau 72h thí nghiệm với giá trị đạt 87,5%. Như vậy, để xử lý COD trong NT mỏ than, sử dụng vỏ trấu là phù hợp nhất, ngoài ra có thể xem xét sử dụng các vật liệu khác như vỏ đỗ và bã mía.

3.2.3.3. Kết quả đánh giá khả năng xử lý Fe của các phế phụ phẩm nông nghiệp

Kết quả nghiên cứu cho thấy, với việc sử dụng CW kết hợp với hỗn hợp vật liệu đá vôi và VLSH từ các PPP nông nghiệp (vỏ trấu, xơ dừa, vỏ đỗ...) để xử lý NT chứa kim loại Fe đạt hiệu suất rất cao. Nhờ có đá vôi, quá trình loại bỏ của Fe chủ yếu là do hình thành các kết tủa hydroxit các muối khó tan như $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$,... Một phần kim loại được loại bỏ thông qua sự hấp thu của thực vật và một phần lắng đọng vào trầm tích. Một lượng lớn kim loại Fe bị loại bỏ khỏi NT do cơ chế CHSH nhờ việc bổ sung VLSH từ các PPP nông nghiệp vào CW, tạo điều kiện cho VSV khử sulphat hoạt động, đẩy nhanh quá trình kết tủa Fe trong nước thải [53]. Hiệu quả xử lý Fe trong NT của từng thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp khác nhau được trình bày cụ thể trong Hình 3.13 dưới đây.



Hình 3.13. Sự biến đổi giá trị Fe trong NT ở các thí nghiệm chứa các loại PPP nông nghiệp khác nhau

Kết quả thí nghiệm cho thấy, giá trị Fe giảm mạnh trong khoảng thời gian từ 24 giờ đầu tiên. Trong khoảng thời gian này, 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 tương đối cao đạt từ 51÷69% và giá trị Fe đã đạt QCVN40: 2011/BTNMT cột B ở tất cả thí nghiệm. Tuy nhiên, 3 vật liệu vỏ trấu, xơ dừa và mùn cưa cho thấy hiệu quả loại bỏ Fe tốt hơn hẳn. Thí nghiệm với vật liệu vỏ trấu có hiệu quả xử lý cao nhất đạt 69% sau 24 giờ thí nghiệm với vật liệu xơ dừa, mùn cưa thì hiệu quả xử lý 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 thí nghiệm, một số nghiên cứu đã công bố cũng cho kết quả tương tự (Khaled và cs, năm 2018; Waheed Tariq, năm 2019) [61, 62]. Khaled và cs, năm 2018 đã chứng minh được việc sử dụng vỏ trấu đã biến tính có khả năng hấp phụ cao hơn hẳn so với mùn cưa biến tính trong việc xử lý các chất gây ô nhiễm KLN (Pb và Cd) từ cả nguồn nước ngọt và NT nông nghiệp và giúp cải thiện các chỉ tiêu về chất lượng nước trong trang trại nuôi cá được khảo sát. Vỏ trấu biến tính có hiệu quả rõ rệt đối với các giá trị trung bình của độ kiềm, amoniac, nitrit, độ cứng tổng, kim loại nặng như Pb và Cd với $p < 0,01$ trong nước thải nông nghiệp ao nuôi cá so với mùn cưa biến tính. Hơn nữa, hiệu quả của trấu biến đổi trên cùng một thông số chất lượng nước trong ao nước ngọt cao hơn đáng kể so với trấu và mùn cưa [61]. Công bố của Waheed và cs., (2019) chỉ ra rằng khi sử dụng PPP nông nghiệp là vỏ trấu và vỏ trứng gà tiên xử lý để loại bỏ các KLN (Cr, Pb và Ni) từ NT đạt hiệu suất khá cao. Vỏ trấu được tiên xử lý bằng formaldehyde để loại bỏ crom, vỏ trứng được nung ở 800°C trong 2 giờ. Chất hấp thụ sinh học được ứng dụng với nhiều liều lượng khác nhau như 1g, 2g ở nhiệt độ từ 25°C và 28°C. Hiệu quả tối đa của vỏ trấu đối với crom là 95% và 100% đối với Nickle khi bổ sung 1g vào nước thải. Do đó, vỏ trấu được ghi nhận là chất hấp thụ sinh học hiệu quả hơn và có tiềm năng để XL các chất ô nhiễm [62].

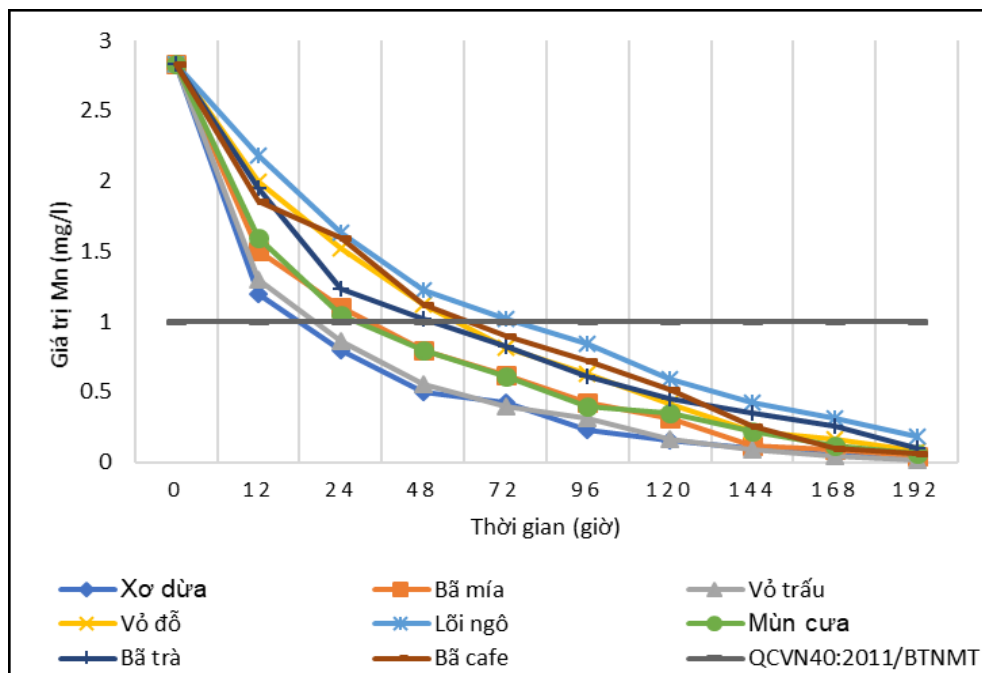
Nhìn chung, các PPP nông nghiệp sử dụng trong nghiên cứu đều có khả năng xử lý Fe trong NT mỏ than. Qua các kết quả nghiên cứu cho thấy, các VLSH như vỏ trấu, xơ dừa và mùn cưa phù hợp hơn so với các VLSH bã trà, bã mía, bã cafe... trong việc xử lý Fe trong NT mỏ than. Như vậy, có thể sắp xếp sự phù hợp của phế phụ phẩm nông nghiệp trong việc xử lý Fe theo thứ tự như sau:

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

Đây là cơ sở để lựa chọn VLSH từ các PPP 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) 2,83 lần. Sau khi được xử lý bằng CW có bổ sung thêm các loại VLSH tự nhiên từ các PPP nông nghiệp đã thủy phân và đá vôi thì hàm lượng Mn trong NT đầu ra có sự giảm đáng kể. Từ các kết quả phân tích hàm lượng Mn tại các hệ thống thí nghiệm theo từng mốc thời gian khác nhau khi bổ sung các loại PPP nông nghiệp được thể hiện tại hình 3.14.



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

Từ hình 3.14 cho thấy, xu hướng chung của sự biến đổi hàm lượng Mn trong các thí nghiệm là 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 vật liệu 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 thí nghiệm sử dụng vật liệu lõi ngô. Sau 192h thí

nghiệm, vật liệu vỏ trấu, xơ dừa đã thủy phân có thể xử lý 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 PPP nông nghiệp để xử Mn trong NT mở bằng hệ thống CW.

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

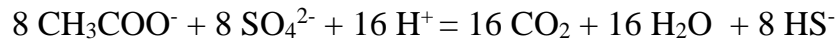
Việc lựa chọn VLSH từ các PPP nông nghiệp bổ sung vào hệ thống CW để xử lý KLN Fe, Mn trong NT cần đáp ứng các tiêu chí sau:

- PPP nông nghiệp phù hợp với đặc điểm nguồn thải; có hiệu quả xử lý cao; ít phải thay thế; không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp; là chất nền thuận lợi cho thực vật và VSV; chi phí vật liệu thấp.

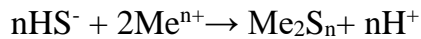
- Đối với các PPP nông nghiệp được lựa chọn trong nghiên cứu đều là những vật liệu rẻ tiền, dễ kiếm và thân thiện với môi trường. Qua các thử nghiệm cho thấy, các vật liệu được lựa chọn có khả năng xử lý pH, Fe, Mn hiệu quả, đặc biệt là vỏ trấu và xơ dừa. Tuy nhiên, quá trình thủy phân diễn ra không triệt để đối với vật liệu xơ dừa, làm tăng lượng COD trong nước thải và hạn chế khả năng xử lý của hệ thống và quá trình sơ chế xơ dừa trước khi thủy phân tốn nhiều thời gian hơn (do phải băm chặt thành khúc nhỏ 2-3cm) so với sử dụng vỏ trấu. Do vậy, vật liệu vỏ trấu được lựa chọn làm vật liệu cho hệ CW tạo để xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than.

Vỏ trấu chứa một hàm lượng đáng kể cellulose (33,71%), đây là một loại polyme tự nhiên được làm từ các đơn vị glucose với các nhóm hydroxyl sơ cấp và thứ cấp phổ biến [53]. Vỏ trấu cũng chứa 19,3% hàm lượng lignin, loại này có mạng lưới cấu trúc là methoxy và các nhóm hydroxyt tự do. Cả hai hợp chất này đều có khả năng hấp thụ các ion KLN. Quá trình thủy phân vỏ trấu phân cắt cấu trúc của cellulose, lignin và hemicellulose tạo thành các sản phẩm có cấu trúc nhỏ hơn như glucose, lactate, rượu... nhờ sự hoạt động của các enzyme của hệ vi sinh vật. Các phân tử mạch ngắn tham gia quá trình loại bỏ theo các cơ chế liên kết với ion kim loại và các quá trình CHSH. Đối với nguồn NT mỏ, quá trình CHSH được thực hiện nhờ vi khuẩn khử sulfate. Các vi khuẩn tạo ra sulfua nhanh có thể lưu trữ năng

lượng bằng phản ứng khử sulfate và chúng được gọi là vi khuẩn khử sulfate (sulphate-reducing bacteria - SRB).



Phản ứng trên làm giảm ion H^+ , dẫn đến làm tăng pH lên tới $7,0 \div 7,5$. Các kim loại trong nước thải có thể được kết tủa dưới dạng sunfit kim loại sau phản ứng với H_2S (H_2S được tạo ra bằng phương pháp sinh học). Diện tích bề mặt tiếp xúc càng lớn giúp cho vi khuẩn hoạt động mạnh và làm cho các phản ứng sinh học giảm sunfat càng cao. Những kim loại trong NT sẽ phản ứng với sulfua hòa tan để tạo thành dạng metal sulfua không tan theo phản ứng:



Các PPP nông nghiệp thường được sử dụng trong các hệ thống xử lý để tận dụng cơ chế nêu trên vừa xử lý với hiệu quả cao, vừa giảm được chi phí và thân thiện môi trường. Nhiều nghiên cứu trước đây đã tận dụng vỏ trấu trong các hệ thống XLNT và có hiệu quả khả quan. Một nghiên cứu khác của Viện Công nghệ quốc gia Rourkela, Ấn Độ về đặc tính và ứng dụng của vỏ trấu để loại bỏ KLN từ PTN trong nghiên cứu của Evvie Chockalingam và cs, năm 2006 [119] cho thấy vỏ trấu có thể xử lý đến 90% hàm lượng Fe có trong NT. Từ các nghiên cứu trên, có thể thấy vỏ trấu và chế phẩm từ 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 thống CW để xử lý Fe, Mn trong NT 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

Trong quá trình thủy phân vỏ trấu, có bổ sung thêm VSV theo các công thức gồm có bổ sung thêm chế phẩm Sagi-bio; VSV thủy phân cellulose phân lập từ vỏ trấu; phân bò; VSV từ vỏ trấu + phân bò đã cho thấy, thí nghiệm có bổ sung thêm VSV diễn ra nhanh hơn so với thí nghiệm không bổ sung vi sinh được thể hiện ở hình thái, màu sắc đậm hơn. Kích thước của vỏ trấu sau thủy phân lớn hơn so với lúc ban đầu, màu sắc của dung dịch ở các thí nghiệm thì khó có thể phân biệt, chỉ có thể phân biệt được ở thời điểm ban đầu thí nghiệm và sau thời gian thí nghiệm.

Từ hình 3.15 cho thấy, vỏ trấu trước và sau khi thủy phân có màu sắc khác nhau, màu sắc của vỏ trấu có sự chuyển biến từ màu vàng sang màu đen là do vi khuẩn đang phân hủy chất hữu cơ diễn ra bên trong vật liệu. Hệ vi khuẩn này được lấy từ 3 nguồn khác nhau: chế phẩm phân hủy rác sagi bio, phân bò dạng nước, chế phẩm VSV phân lập từ phân hủy vỏ trấu [6, 22]. Theo quan sát ban đầu, vỏ trấu nổi trên bề mặt, sau khi ngâm nước vỏ trấu bắt đầu chìm dần xuống. Vỏ trấu sau thủy phân có kích thước lớn hơn kích thước vỏ trấu thông thường, cụ thể, trước khi thủy phân vỏ trấu có kích thước khoảng 0,2x0,8cm, sau thủy phân kích thước là 0,22x0,81cm. Kích thước của vỏ trấu tăng lên là do vỏ trấu ngâm nước, kết hợp với các vi sinh vật hiếu khí và thiếu khí phân cắt cấu trúc của vỏ trấu (thành phần lignin, cellulose, hemicellulose) làm liên kết này lỏng lẻo và kích thước tăng lên [53].



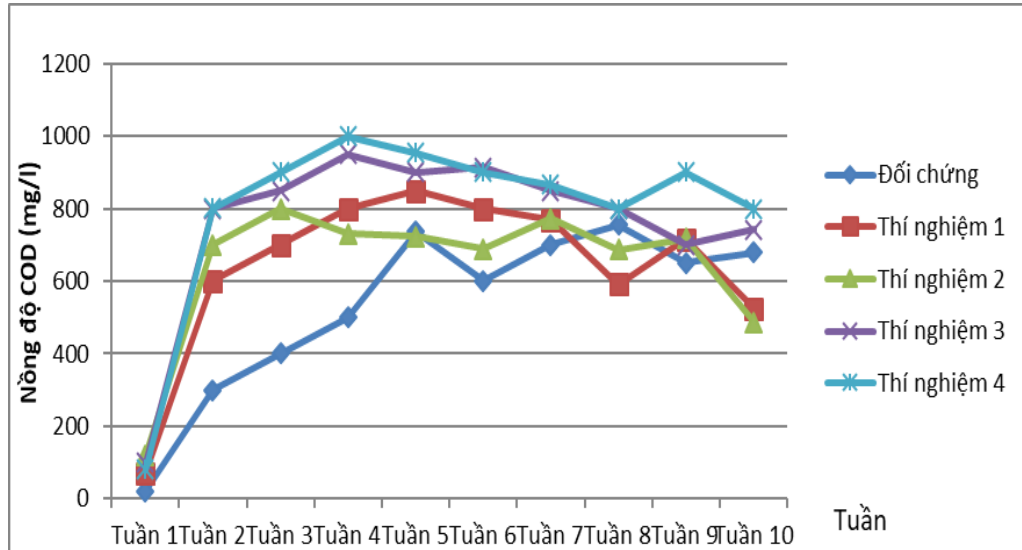
Hình 3.15. Hình ảnh vỏ trấu trước và sau khi thủy phân

Màu sắc của dung dịch thủy phân vỏ trấu có sự khác xa so với màu sắc ban đầu đặt thí nghiệm, dung dịch từ màu trắng của nước chuyển dần sang màu đen. Điều này cho thấy có sự phân hủy vỏ trấu trong suốt quá trình thực nghiệm. Như vậy, từ sắc thái của vỏ trấu trong quá trình thủy phân có thể rút ra được một số điểm như sau:

- Trong quá trình thủy phân vỏ trấu có xảy ra sự phân cắt cellulose;
- Ở thí nghiệm 4 (TN4) khi thủy phân vỏ trấu trong môi trường nước có bổ sung thêm VSV vỏ trấu và phân bò thì quá trình phân hủy diễn ra nhanh hơn so với TN1, TN2, TN3 khi thủy phân vỏ trấu chỉ trong môi trường nước và bổ sung thêm chế phẩm sagi-bio hoặc VSV bỏ trấu hoặc phân bò. Như vậy có thể thấy, do trong dung dịch thủy phân có các loại VSV từ các nguồn khác nhau, thì trong quá trình

phân hủy chúng sẽ cộng sinh với nhau làm cho quá trình phân hủy nhanh hơn hẳn so với các thí nghiệm ĐC, TN1, TN2, TN3.

Để đánh giá khả năng phân hủy của vỏ trấu, tiến hành phân tích và đánh giá sự biến đổi của giá trị COD trong dung dịch thủy phân theo hàng tuần. Sự biến đổi giá trị COD theo các tuần được thể hiện ở hình 3.16.



Hình 3.16. Sự biến động giá trị COD trong các thí nghiệm

Hình 3.16 thể hiện sự biến động giá trị COD trong các thí nghiệm Đ/C, TN1, TN2, TN3, TN4 khi tiến hành thủy phân vỏ trấu trong môi trường nước có sử dụng các nguồn VSV khác nhau. Qua biểu đồ hình 3.16 cho thấy, giá trị COD trong các thí nghiệm đều không ổn định trong suốt quá trình thử nghiệm, sau đó có xu thế giảm dần theo thời gian. Ở thí nghiệm đối chứng (ĐC), giá trị COD ban đầu khá thấp ở mức dưới 200(mg/l), điều này khá phù hợp vì ban đầu sử dụng nước máy làm mẫu đối chứng để thủy phân vỏ trấu, sau đó giá trị COD tăng dần và đạt lớn nhất khoảng 780 (mg/l) trong 5 tuần đầu. Đối với các TN khác (TN1, TN2, TN3, TN4), thời gian COD đạt giá trị lớn nhất nhanh hơn thí nghiệm ĐC do có sự bổ sung VSV phân hủy trong quá trình thủy phân, ở TN1 giá trị COD đạt cao nhất ở tuần thứ 5 khoảng 850 mg/l, TN2 giá trị COD đạt cao nhất ở tuần 3 khoảng 800 mg/l, TN3 giá trị COD ở tuần 4 đạt khoảng 900mg/l, cao nhất là ở TN4 giá trị COD đạt khoảng 1120 mg/l. Các VSV (từ nước, không khí, vỏ trấu) cần thời gian thích nghi trong môi trường mới và tiếp đó chúng sẽ phân cắt hemicellulose, cellulose, có thể có lignin ra môi trường bên ngoài tạo ra các chất hữu cơ mạch ngắn, hoặc có thể

chúng phân cắt và sử dụng cellulose để tạo ra các sản phẩm của các quá trình trao đổi chất [6, 22]. Sau khoảng thời gian 8-9 tuần giá trị COD tăng đạt cực đại, sau đó ở tất cả các thí nghiệm, giá trị COD lại có xu hướng dao động giảm nhẹ trong các tuần tiếp theo. Cụ thể, ở ĐC và TN2 thì COD khoảng 500 mg/l, các thí nghiệm còn lại đều dưới hoặc bằng 800 mg/l. Các giá trị COD có sự dao động giảm là do hệ VSV sử dụng nguồn các bon mạch ngắn phát triển mạnh trong quá trình thủy phân vỏ trấu nên hàm lượng COD giảm nhẹ.

Kết quả biến động giá trị COD trong các thí nghiệm (ĐC, TN1, TN2, TN3, TN4) cho thấy, có sự chênh lệch về giá trị COD trong các mẫu thí nghiệm điều này chứng tỏ hoạt động của các VSV từ các nguồn khác nhau trong các mẫu là khác nhau. Sự chênh lệch này khó có thể xác định được VSV từ nguồn nào có khả năng phân hủy là lớn nhất, bởi vì còn phụ thuộc vào hệ sinh vật - hệ mà không có enzyme để phân hủy cellulose [53].

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

Kết quả tại Bảng 3.3 cho thấy, một số sản phẩm chính được tạo ra sau quá trình thủy phân vỏ trấu như glucozo, 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 [22, 53].

Trong quá trình nghiên cứu, 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 thực vật thủy sinh

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

Đánh giá sự thích nghi của các loài TVTS thông qua các thí nghiệm theo trồng thủy canh các loài TVTS như 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*). Hệ 1 trồng TVTS trên lớp vật liệu lọc và VLSH trong môi trường NT pha chế có hàm lượng Fe (15mg/l); Mn (5mg/l). Hệ 2 trồng TVTS trong môi trường thủy canh, NT được pha chế có hàm lượng Fe (15mg/l); Mn (5mg/l). Các thí nghiệm trồng TVTS tiến hành trong 3 chậu thí nghiệm lặp lại.

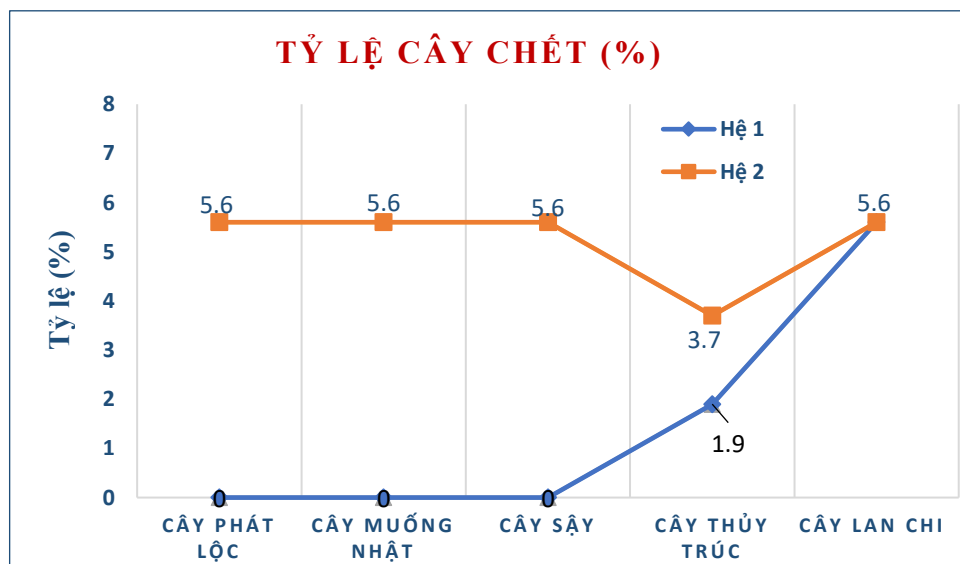
Kết quả theo dõi tỷ lệ chết của các loài TVTS trong nghiên cứu ở 02 hệ thí nghiệm sau thời gian 02 tháng được thể hiện ở bảng 3.4 dưới đây.

Bảng 3.4. Tỷ lệ chết của các loài TVTS ở 02 hệ thí nghiệm

Loại cây	Số cây trồng	Hệ 1		Hệ 2	
		Số cây chết (cây)	Tỷ lệ chết (%)	Số cây chết (cây)	Tỷ lệ chết (%)
Cây phát lộc (<i>Dracaena sanderiana</i>)	18	0	0%	1	5,6%
Cây muống Nhật (<i>Caladium bicolor</i>)	18	0	0%	1	5,6%

Loại cây	Số cây trồng	Hệ 1		Hệ 2	
		Số cây chết (cây)	Tỷ lệ chết (%)	Số cây chết (cây)	Tỷ lệ chết (%)
Cây sậy (<i>Phragmites australis</i>)	54	0	0%	3	5,6%
Cây thủy trúc (<i>Cyperus involucratus</i>)	54	1	1,9%	2	3,7%
Cây lan chi (<i>Chlorophytum bicheti</i>)	18	1	5,6%	1	5,6%

Từ Bảng 3.4 và Hình 3.17 ta thấy, môi trường trồng TVTS khác nhau, có thể ảnh hưởng đến tỷ lệ chết, sự phát triển và khả năng xử lý của mỗi loài thực vật. Trong khi đó, hàm lượng chất ô nhiễm cũng sẽ ức chế sự sinh trưởng và phát triển của cây trồng. Sau 2 tháng thử nghiệm cho thấy, TVTS được trồng trong 02 hệ hầu hết đều thích nghi rất 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). Trong hai hệ thí nghiệm với điều kiện và môi trường sinh sống khác nhau, các TVTS đều sinh trưởng và phát triển tốt, tỷ lệ chết của các loài TVTS ở các thí nghiệm khá thấp chỉ từ 0% đến 5,6%.



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

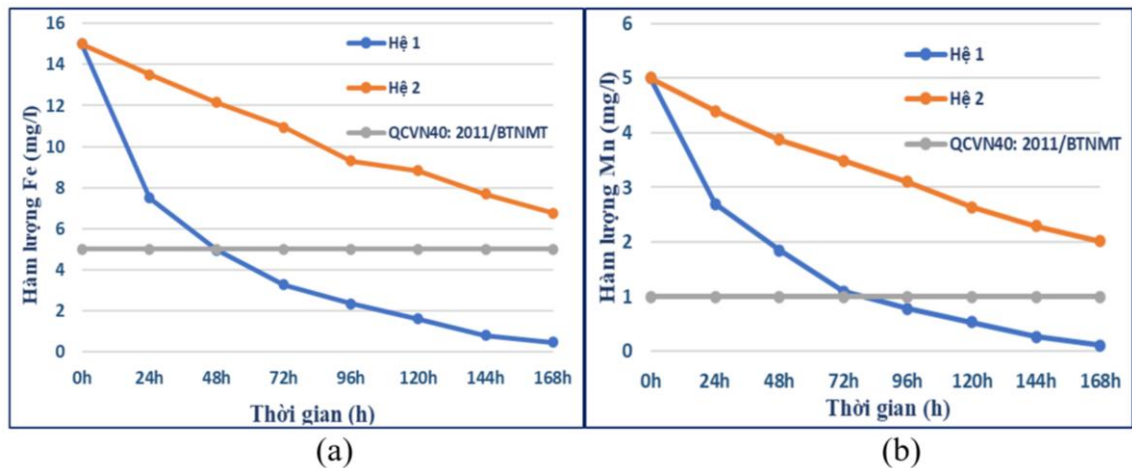
Ở hệ 2, tỷ lệ chết cao nhất là cây sậy, cây muống nhật, lan chi, phát lộc (5,6%) và tỷ lệ chết thấp nhất là cây thủy trúc (3,7%). Tuy nhiên ở hệ 1, tỷ lệ chết thấp đi rất nhiều, cây phát lộc, muống nhật và sậy có sự thích nghi tốt nhất khi được trồng trên lớp vật liệu lọc có bổ sung PPP nông nghiệp đã thủy phân nên không có

cây nào bị chết trong suốt quá trình thử nghiệm, 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 thể hiện, việc lựa chọn TVTS là cây sậy, muống Nhật và phát lộc trong môi trường NT bị ô nhiễm KLN, Fe (15mg/l) và Mn (5mg/l) trên nền vật liệu lọc và PPP nông nghiệp thủy phân (hệ 1) là rất phù hợp trong nghiên cứu để xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than.

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

3.3.2.1. Khả năng xử lý Fe, Mn của cây muống Nhật (*Caladium bicolor*)

Kết quả phân tích và đánh giá hàm lượng Fe, Mn trong NT của cả 02 hệ thí nghiệm có trồng cây muống Nhật (*Caladium bicolor*) (Hệ 1 - muống Nhật được trồng trong hệ thống CW, trên lớp vật liệu đá vôi và vỏ trấu; hệ 2 - muống Nhật được trồng trong môi trường NT thuần túy) sau 168h nghiên cứu được thể hiện ở Hình 3.18.



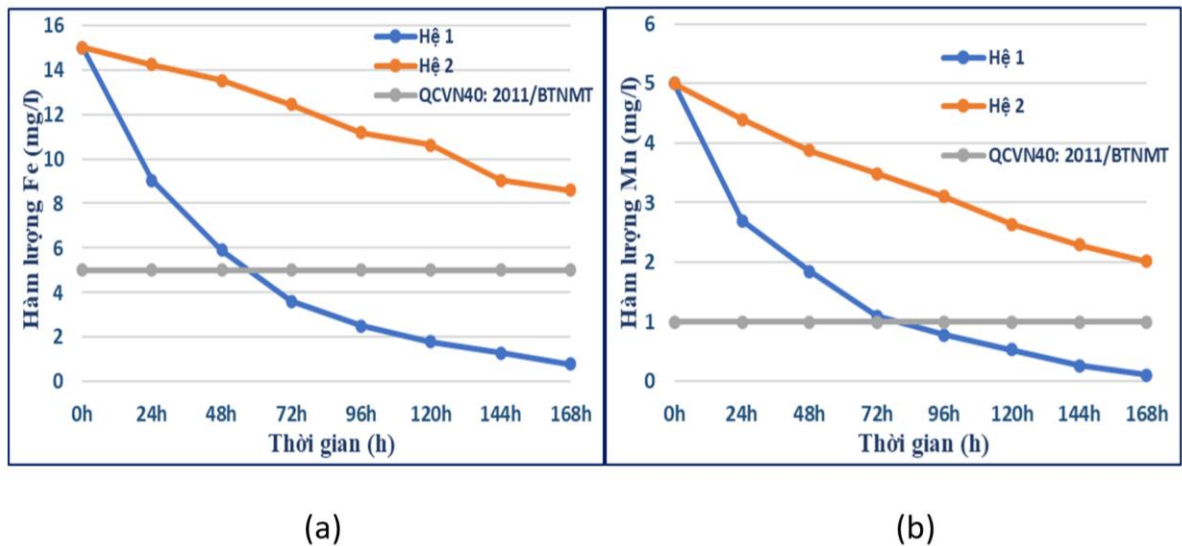
Hình 3.18. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn trong thí nghiệm với cây muống Nhật
(a. Fe, b. Mn)

Kết quả thí nghiệm cho thấy, hàm lượng Fe và Mn có sự khác biệt giữa 2 hệ thí nghiệm. Hiệu quả xử lý tại hệ 1 cao hơn hẳn so với hệ 2. Tại hệ 1, hàm lượng Fe và Mn bị loại bỏ bởi vật liệu lọc, thực vật và VSV thông qua các cơ chế kết tủa, hấp thụ, hấp phụ và CHSH. Tại hệ 2 hàm lượng kim loại Fe và Mn mất đi chủ yếu nhờ vào TVTS. Quá trình hấp thụ của cây muống Nhật (*Caladium bicolor*) cũng góp phần loại bỏ Fe, Mn. Kim loại Fe, Mn được tích lũy vào sinh khối và bị loại bỏ ra khỏi môi trường. Theo kết quả thí nghiệm cho thấy, cây muống Nhật có thể loại bỏ hàm lượng Fe và Mn từ 10÷59,6%. Khi kết hợp trồng trên lớp vật liệu đá vôi, vỏ

trấu, hiệu quả loại bỏ tăng lên 46÷97,9%. Như vậy, có thể thấy cây muống Nhật phát triển tốt trong môi trường nước thải có hàm lượng KLN cao, đồng thời hiệu suất xử lý Fe, Mn cũng rất cao, hàm lượng Fe đạt quy chuẩn QCVN40: 2011/BTMT sau 48h và hàm lượng Mn đạt quy chuẩn sau 72h.

3.3.2.2. Khả năng xử lý Fe, Mn của cây thủy trúc (*Cyperus alternifolius*)

Kết quả phân tích và đánh giá hàm lượng Fe, Mn trong NT của cả 02 hệ thí nghiệm (Hệ 1 - thủy trúc được trồng trong hệ thống CW, trên nền vật liệu đá vôi và vỏ trấu; hệ 2 - thủy trúc được trồng trong môi trường NT thuần túy) sau 168h nghiên cứu được thể hiện tại Hình 3.19.



Hình 3.19. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn theo thời gian trong thí nghiệm với cây thủy trúc (a.Fe, b.Mn)

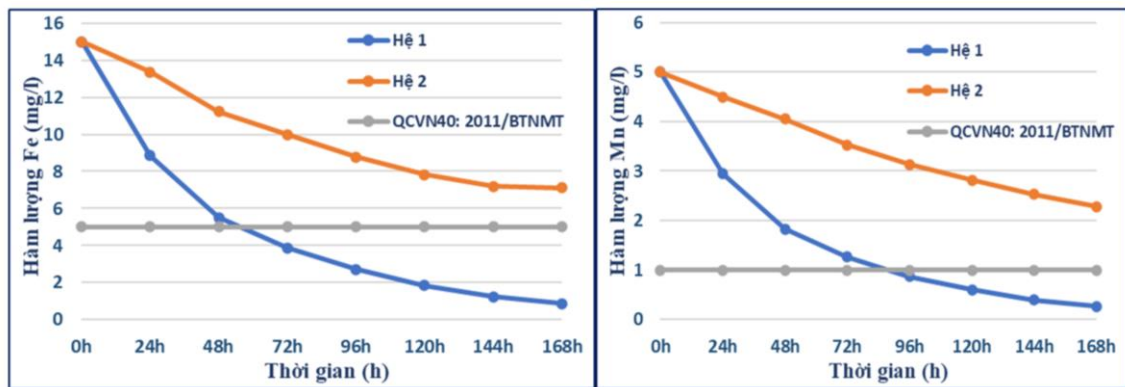
Kết quả tại các thí nghiệm cho thấy, hàm lượng Fe, Mn có sự khác biệt đáng kể giữa 2 hệ thí nghiệm. Hiệu quả xử lý Fe, Mn của cây thủy trúc (*Cyperus alternifolius*) tại hệ 1 cao hơn hẳn so với hệ 2 do có sự tham gia của vật liệu lọc, thực vật và vi sinh vật thông qua các cơ chế kết tủa, hấp thụ, hấp phụ và CHSH để loại bỏ kim loại.

Tại hệ 2 hàm lượng kim loại mất đi chủ yếu nhờ vào thực vật thủy sinh. Quá trình hấp thụ cây thủy trúc (*Cyperus alternifolius*) đã cũng góp phần loại bỏ Fe, Mn. Kim loại được tích lũy vào sinh khối và bị loại bỏ ra khỏi môi trường. Theo kết quả thí nghiệm, trong môi trường thủy canh, cây thủy trúc có thể loại bỏ 10÷55%. Khi kết hợp trồng thủy trúc trên lớp nền vật liệu đá vôi và vỏ trấu thì hiệu quả loại bỏ

tăng lên 50÷97,8%. Như vậy, cây thủy trúc phát triển tốt trong môi trường NT có chứa kim loại, đồng thời hiệu suất xử lý Fe, Mn cũng rất cao.

3.3.2.3. Khả năng xử lý Fe, Mn của cây phát lộc (*Dracaena sanderiana*)

Kết quả phân tích và đánh giá hàm lượng Fe, Mn trong NT của cả 02 hệ thí nghiệm (Hệ 1 - phát lộc được trồng trong hệ thống CW, trên lớp nền vật liệu đá vôi và vỏ trấu; hệ 2 - phát lộc được trồng trong môi trường NT thuần túy) sau 168h nghiên cứu được thể hiện tại hình 3.20.



(a)

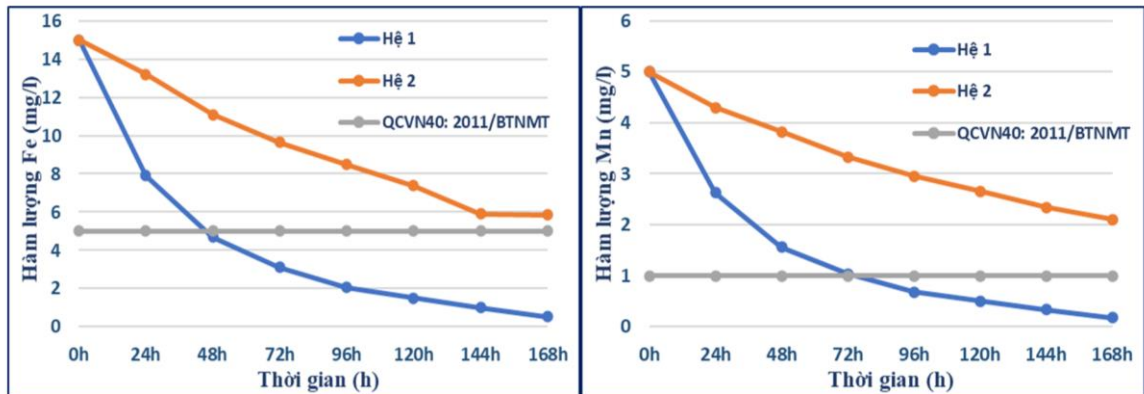
(b)

Hình 3.20. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn theo thời gian trong thí nghiệm với cây phát lộc (a.Fe, b.Mn)

Kết quả nghiên cứu cho thấy, hiệu quả xử lý Fe, Mn có sự khác nhau đáng kể giữa 2 hệ thí nghiệm. Hiệu quả xử lý Fe, Mn của cây phát lộc (*Dracaena sanderiana*) tại hệ 1 cao hơn hẳn so với hệ 2 do khác biệt về cách bố trí thí nghiệm. Tại hệ 2 lượng KL mất đi cũng chủ yếu nhờ vào TVTS trong khi hệ 1 bổ sung vật liệu lọc giúp gia tăng hiệu quả xử lý. Theo kết quả thí nghiệm, trong hệ 2 sau hiệu quả loại bỏ Fe là 11÷53% và Mn là 10÷54%. Tuy nhiên hàm lượng Fe, Mn chưa đạt quy chuẩn sau 168h thí nghiệm. Trong khi đó, việc kết hợp trồng phát lộc trên lớp vật liệu nền đá vôi và vỏ trấu thì hiệu quả loại bỏ tăng lên 41÷95%, giá trị Fe đạt quy chuẩn cho phép sau 72h và Mn đạt quy chuẩn 96h. Như vậy, cây phát lộc (*Dracaena sanderiana*) cũng phát triển tốt trong môi trường NT có chứa kim loại, đồng thời hiệu suất xử lý kim loại Fe, Mn rất cao.

3.3.2.4. Khả năng xử lý Fe, Mn của cây sậy (*Phragmites australis*)

Sự biến đổi hàm lượng Fe, Mn trong NT của cả 02 hệ thí nghiệm (Hệ 1 - cây sậy được trồng trong hệ thống CW trên lớp vật liệu nền đá vôi và vỏ trấu; hệ 2 - cây sậy được trồng trong môi trường NT thuần túy) sau 168h nghiên cứu được thể hiện ở hình 3.21.



(a)

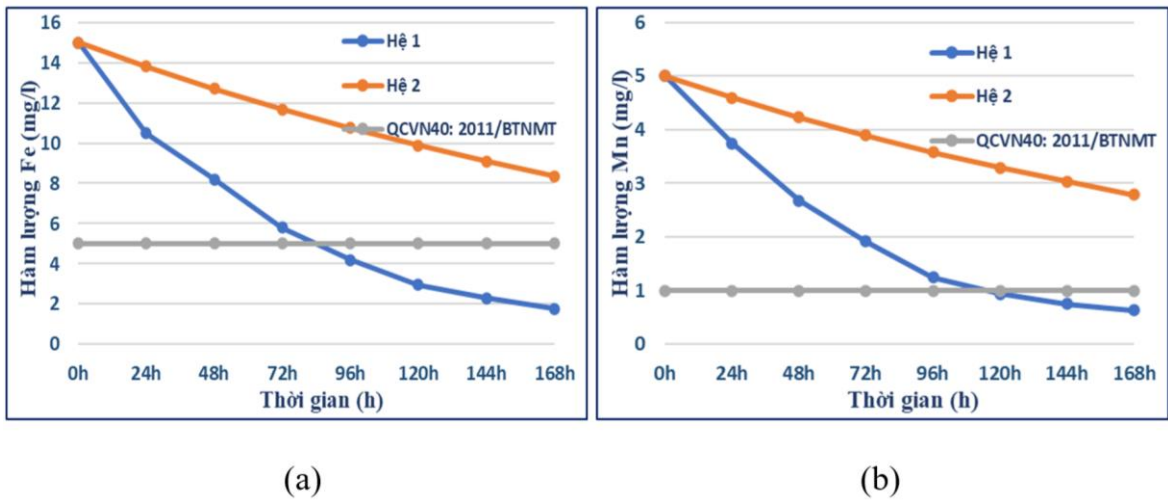
(b)

Hình 3.21. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn theo thời gian trong thí nghiệm với cây sậy (a.Fe, b.Mn)

Kết quả thí nghiệm cho thấy, hiệu quả xử lý Fe, Mn của cây sậy (*Phragmites australis*) có sự tăng dần theo thời gian cả ở 2 hệ thí nghiệm. Hiệu quả xử lý kim loại Fe, Mn tại hệ 1 cao hơn hẳn so với hệ 2 do khác biệt về cách bố trí thí nghiệm. Tại hệ 2 hàm lượng Fe, Mn sau 168h (7 ngày) lần lượt 5,8 và 2,1mg/l chưa đạt quy chuẩn cho phép. Trong khi đó, việc kết hợp trồng cây sậy trên lớp nền vật liệu đá vôi và vỏ trấu trong hệ 1 thì hiệu quả loại bỏ Fe, Mn lên đến 47,3÷96,5%, hàm lượng Fe đạt quy chuẩn sau 48h và hàm lượng Mn đạt quy chuẩn sau 96h. Như vậy, cây sậy (*Phragmites australis*) phát triển rất tốt trong môi trường NT có hàm lượng kim loại, đồng thời hiệu suất xử lý Fe, Mn rất cao.

3.3.2.5. Khả năng xử lý Fe, Mn của cây lan chi (*Chlorophytum bicheti*)

Sự biến đổi hàm lượng Fe, Mn trong nước thải của cả 02 hệ thí nghiệm ((Hệ 1 - cây lan chi được trồng trong hệ thống CW, trên lớp vật liệu nền đá vôi và vỏ trấu; hệ 2 - cây lan chi được trồng trong môi trường NT thuần túy) sau 168h nghiên cứu được thể hiện ở Hình 3.22.



Hình 3.22. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn theo thời gian trong thí nghiệm với cây lan chi (a.Fe, b.Mn)

Kết quả thí nghiệm cho thấy, hàm lượng Fe, Mn trong NT giảm đáng kể khi sử dụng cây lan chi để xử lý. Tại hệ 2, khi chỉ trồng lan chi trong môi trường NT thuần túy, hàm lượng Fe, Mn trong NT giảm rất ít, hiệu suất xử lý chỉ đạt khoảng 58% sau 168h (7 ngày) thí nghiệm, chất lượng nước đầu ra vẫn chưa đạt quy chuẩn cho phép. Trong khi đó, khi kết hợp trồng cây lan chi trên nền lớp vật liệu đá vôi và vỏ trấu ở hệ 1 thì hiệu quả loại bỏ Fe, Mn lên đến 93% sau 7 ngày thử nghiệm, hàm lượng Fe đạt quy chuẩn sau 72h và Mn đạt quy chuẩn sau 96h. Như vậy, cây lan chi (*Chlorophytum bicheti*) có khả năng phát triển tốt trong môi trường NT có chứa KLN, đồng thời hiệu suất xử lý Fe, Mn khá cao.

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

3.3.3.1. Khả năng thích nghi của các loài TVTS trong các hệ thí nghiệm

Hai hệ thí nghiệm được tiến hành trồng 05 loại TVTS 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*) theo phương thức thủy canh và trồng trong CW trên lớp vật liệu lọc cho thấy, các môi trường thí nghiệm khác nhau có thể ảnh hưởng đến sự phát triển và khả năng xử lý của TVTS. Trong khi hàm lượng chất ô nhiễm cũng sẽ ức chế sự phát triển của cây trồng. Trong môi trường trồng thủy canh có chứa KLN Fe (15mg/l), Mn (5mg/l) cho thấy, hầu hết các TVTS đã được lựa chọn trong nghiên cứu

sự thích nghi và chống chịu tốt với môi trường và điều kiện thí nghiệm. Tỷ lệ cây chết ở các thí nghiệm ở hệ 1 khi trồng thủy canh, thấp nhất là cây thủy trúc (3,7%). Tuy nhiên, ở hệ 2 khi được bố trí trồng TVTS trên lớp vật liệu lọc có bổ sung vỏ trấu thì khả năng phát triển và thích nghi của một số loại TVTS tốt hơn rất nhiều, không có cây nào bị chết trong quá trình thí nghiệm gồm cây phát lộc, muống Nhật và sậy. Điều này cho thấy việc lựa chọn TVTS là cây sậy, muống Nhật và phát lộc trồng trong môi trường nước thải bị ô nhiễm KLN, Fe (15mg/l) và Mn (5mg/l) trên nền vật liệu lọc và VLSH tự nhiên thủy phân là rất phù hợp trong nghiên cứu để xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than.

Trong nghiên cứu này, cây sậy (*Phragmites australis*) là một loài phổ biến được sử dụng để xử lý NT nhưng chỉ phù hợp trồng trên các lớp vật liệu lọc trong các hệ thống XLNT [6, 22, 53]. Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy, so với các TVTS khác, cây sậy có tỷ lệ sống sót thấp hơn khi trồng trong môi trường thủy canh và chỉ thích hợp trong điều kiện môi trường có bổ sung thêm các VLSH và vật liệu lọc. Cây muống Nhật sinh trưởng và phát triển tốt trong môi trường trồng trên đất, thường được sử dụng làm cây cảnh, cây phong thủy, tuy nhiên, chúng cũng có thể sinh trưởng và phát triển tốt trong môi trường thủy canh. Cây phát lộc có khả năng sinh trưởng và phát triển tốt trong môi trường thủy canh và những vùng ẩm ướt, thường được biết đến với vai trò là cây phong thủy, cây cảnh. Tuy nhiên cây muống Nhật, cây phát lộc chưa được nghiên cứu để xử lý KLN trong NT nên các số liệu để so sánh và đánh giá chưa có.

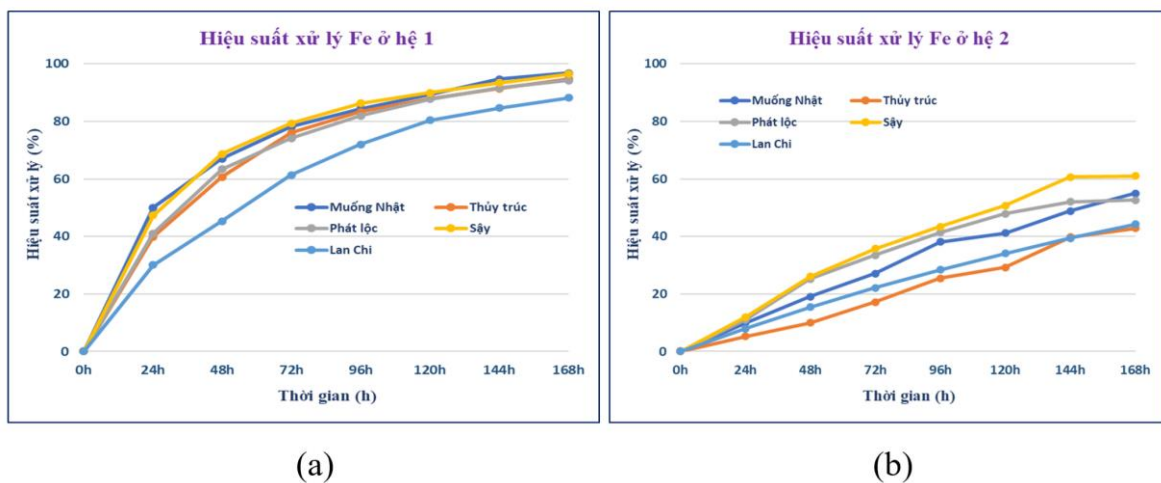
3.3.3.2. So sánh hiệu quả xử lý Fe, Mn của các loài thực vật thủy sinh

Hiệu quả xử lý Fe, Mn của 5 loại TVTS được lựa chọn trong 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*) 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, nước 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

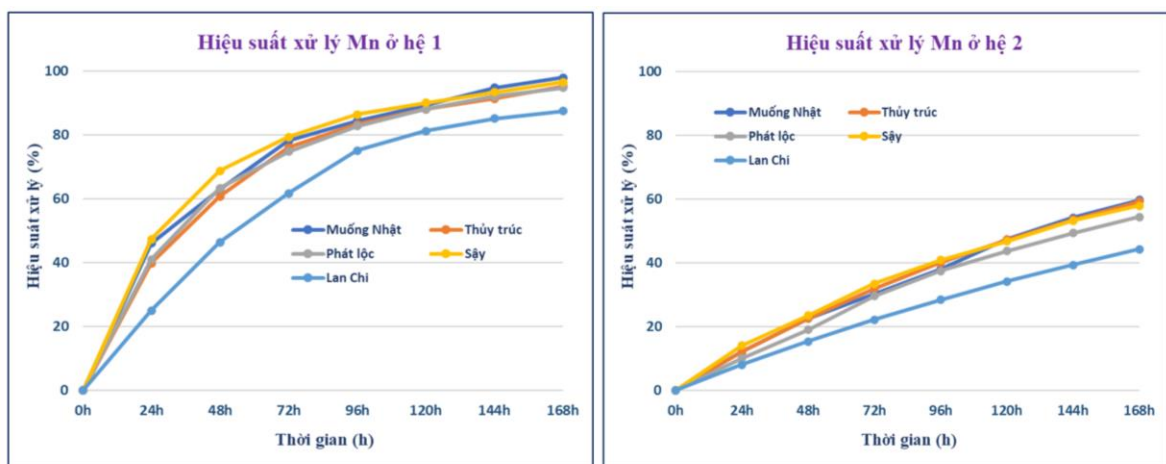
Loại cây	Hiệu suất xử lý (sau 168 giờ)				Thời gian đạt quy chuẩn cho phép (giờ)			
	Fe		Mn		Fe		Mn	
	Hệ 1	Hệ 2	Hệ 1	Hệ 2	Hệ 1	Hệ 2	Hệ 1	Hệ 2
Cây phát lộc (<i>Dracaena sanderiana</i>)	94,3%	52,6%	94,7%	54,4%	72h	-	96h	-
Cây muống Nhật <i>Caladium bicolor</i>	96,8%	54,9%	97,9%	59,6%	48h	-	96h	-
Cây sậy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

Các kết quả thí nghiệm và phân tích ở Bảng 3.5 cho thấy, hiệu suất xử lý KLN Fe, Mn sau 168h của các loài TVTS có sự khác nhau rất nhiều trong cả 02 hệ thí nghiệm mặc dù quá trình lựa chọn thực vật để thử nghiệm đã được xem xét và sàng lọc kỹ lưỡng, các loại cây được lựa chọn dựa trên các tiêu chí về khả năng thích nghi tốt trong môi trường có hàm lượng KLN cao, đồng thời hiệu quả xử lý KLN cũng đã được chứng minh trong các nghiên cứu trước đây [53, 68].



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

Hiệu suất xử lý Fe, Mn trong NT ở hệ 1 khi trồng TVTS trong CW trên lớp vật liệu đá vôi có bổ sung thêm vỏ trấu cao hơn hẳn khi trồng TVTS ở hệ 2 trong môi trường NT thuần túy. Từ hình 3.23 ta thấy, hiệu suất xử lý Fe của cây Sậy và muống Nhật ở hệ 1 là 96,5% và 96,8 sau 168h thí nghiệm và đạt QCVN 40: 2011/BTNMT 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 40: 2011/BTNMT sau 72h. Khả năng xử lý Fe ở hệ 2 khi trồng TVTS trong môi trường NT thuần túy cho thấy, ở tất cả các thí nghiệm, hiệu suất xử lý Fe, Mn khá thấp, chỉ đạt từ 44,2 đến 61% sau 168 thí nghiệm, hàm lượng Fe chưa đạt quy chuẩn cho phép.



(a)

(b)

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

Từ Hình 3.24 ta thấy, hiệu suất xử lý Mn ở cả hai hệ 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 xử lý 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.

Qua phân tích, đánh giá cho thấy, cây sậy (*Phragmites australis*) và cây muống Nhật (*Caladium bicolor*) có hiệu suất loại bỏ kim loại Fe, Mn là tốt nhất trong NT ở cả hai hệ 1 và 2. Tuy nhiên, hệ 1 có bổ sung vỏ trấu và đá vôi làm giá thể đã ghi nhận hiệu suất cao hơn hệ 2 khi chỉ sử dụng thuần túy thực vật thủy sinh.

Kết quả này là do bản thân đá vôi và vỏ trấu cũng đóng vai trò là những giá thể, còn có khả năng lọc, làm sạch nước (Bùi Thị Kim Anh và cs, năm 2019) [120]. Hệ thống CW gồm TVTS trồng trên lớp vật liệu lọc có khả năng xử lý các chất ô nhiễm gồm các hợp chất hữu cơ như TSS, COD, N, P và KLN đã được ghi nhận và ứng dụng ở rất nhiều nơi trên thế giới (Vymazal J, năm 2009) [121]. TVTS và VSV đóng vai trò quan trọng trong việc xử lý các hợp chất hữu cơ và KLN có trong NT. Bên cạnh đó, các vật liệu lọc như đá, sỏi hay vỏ trấu cũng có khả năng loại bỏ TSS và ổn định độ pH trong NT, đạt quy chuẩn cho phép (Kadlec R.H and Knight R.L, năm 1996; Klomjek P, năm 2016) [122, 123]. Các kết quả nghiên cứu của luận án cũng phù hợp với một số dữ liệu đã được công bố trước đây trong các công trình nghiên cứu về khả năng xử lý KLN của thực vật. Khi sử dụng cây sậy kết hợp đá vôi, sỏi và vỏ trấu để xử lý ô nhiễm chất hữu cơ trong NT chăn nuôi sau biogas, Bùi và cs, năm 2019 [120] chỉ ra rằng, các thông số ô nhiễm như tổng N, P, TSS, amoni đều giảm sau 168 giờ thí nghiệm. Chất lượng NT đầu ra đạt QCVN 62-MT:2016/BTNMT. Hay Luo và cs, năm 2018 [124] đã sử dụng TVTS kết hợp với vỏ trấu, đá dăm, cát... thông qua sự phân cắt của các VSV phân hủy cellulose để làm giảm sự ô nhiễm trong NT giàu chất hữu cơ.

Như vậy có thể thấy, hệ bãi lọc trồng cây (CW) khi sử dụng TVTS là sậy (*Phragmites australis*) và muống Nhật (*Caladium bicolor*) kết hợp giá thể là vỏ trấu đã thủy phân và đá vôi cho thấy, TVTS có tính chống chịu tốt trong môi trường NT bị ô nhiễm KLN Fe, Mn và khả năng xử lý chất ô nhiễm như Fe, Mn với hiệu suất cao, thời gian để xử lý ngắn và hoàn toàn có thể áp dụng mô hình này để xử lý 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 xử lý các chất ô nhiễm trong NT mỏ than.

3.3.3.3. Đánh giá khả năng ứng dụng thực tế của các loại TVTS

Để áp dụng bất kỳ một công nghệ XLNT nào vào thực tế, ngoài các yếu tố về tính ổn định, hiệu quả của việc xử lý, chi phí xử lý cũng được quan tâm hàng đầu. Trong nghiên cứu này sử dụng công nghệ CW dòng chảy ngầm để tiến hành nghiên cứu. Vật liệu lọc phù hợp đã được lựa chọn là đá vôi và vỏ trấu. Các thí nghiệm về khả năng thích nghi và hiệu quả xử lý của các loài TVTS đã được kiểm chứng trong

các thí nghiệm và cho thấy hiệu quả rất tiềm năng. So sánh giữa các loại TVTS với nhau cho thấy cây sậy (*Phragmites australis*) và cây muống Nhật (*Caladium bicolor*) có khả năng xử lý kim loại Fe, Mn tốt hơn so với các cây còn lại. Tuy nhiên, nếu xét về mức phổ biến trong các hệ thống CW và tính nhân rộng cũng như chi phí thì cây sậy (*Phragmites australis*) vượt trội hơn hẳn, còn cây muống Nhật (*Caladium bicolor*) có hiệu quả xử lý Fe, Mn khá tốt, nhưng loài cây này thường được sử dụng để làm cây cảnh và chi phí khá cao. Khi sử dụng CW để xử lý NT tại một mỏ than cần yêu cầu diện tích che phủ khá lớn, trong khi cây muống Nhật (*Caladium bicolor*) có chi phí cao và cần đầu tư chăm sóc tốt hơn, do vậy cần cân nhắc kỹ khi sử dụng muống Nhật vì thực tế, mới chỉ có các nghiên cứu thử nghiệm cây muống Nhật để xử lý chất ô nhiễm trên quy mô PTN hoặc pilot nhỏ và chưa có ứng dụng cụ thể nào của cây muống Nhật trong các hệ thống XLNT tại Việt Nam.

Ngược lại, cây sậy (*Phragmites australis*) đã được ứng dụng khá phổ biến trong các hệ thống CW từ rất lâu. Sậy (*Phragmites australis*) thuộc họ Hòa thảo (*Poaceae*), có hệ rễ rất phát triển mạnh, chúng mọc cắm sâu vào lớp bùn đất nên tạo điều kiện cho hệ VSV xung quanh phát triển mạnh. Sậy có thể phân hủy chất hữu cơ và hấp thụ KLN trong NT. Theo nghiên cứu, vi khuẩn trong đất quanh bộ rễ của sậy nhiều như lượng vi khuẩn trong các bể hiếu khí kỹ thuật, nhưng có sự phong phú hơn về chủng loại từ 10÷100 lần [22, 53, 120].

Trong nghiên cứu về sự phân bố và khả năng sinh trưởng, phát triển và hấp thụ KLN của sậy trong đất sau khi khai thác quặng tại tỉnh Thái Nguyên, các kết quả nghiên cứu cho thấy cây sậy (*Phragmites australis*) có sự phát triển của trên các mỏ là khá đồng đều, chứng tỏ rằng cây sậy có khả năng thích nghi cao trong môi trường bị ô nhiễm KLN. Tại các vị trí gần các cống NT, bể XLNT hay giáp các xưởng chế biến thì cây sậy phát triển mạnh hơn so với các khu vực khác. Do vậy, cây sậy hay được trồng để chống xói mòn, sạt lở và ứng dụng trong XLNT vùng cửa sông để phòng chống thiên tai. Nghiên cứu của T.V Anh và cs năm 2016 đã dùng cây sậy để XLNT sinh hoạt tại các xã Bến Gót, Minh Nông, Việt Trì [95]. N.T.D. Trang và cs, năm 2012 [96] cũng đã nghiên cứu, sử dụng hệ thống CW trồng sậy quy mô pilot để việc XLNT sinh hoạt không tập trung ở Đồng bằng S. Cửu Long, nước thải đầu ra sau hệ thống CW có chất lượng tốt. B.T.K. Anh và cs, năm 2019 [120] đã cho thấy, sậy là loại cây phù hợp để xử lý NT mỏ than. Trong hệ

thống CW lên đến 15ha tại Công ty Formosa Hà Tĩnh, cây sậy cũng là loại cây chính được sử dụng trong hệ thống XLNT. NT đầu ra của hệ thống xử lý luôn đạt quy chuẩn cho phép đối với NT công nghiệp [5, 102].

Do vậy có thể thấy rằng, cây sậy (*Phragmites australis*) và muồng Nhật (*Caladium bicolor*) là những loài cây phù hợp để ứng dụng trong hệ thống CW để xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than tại Việt Nam và được lựa chọn trong các nghiên cứu tiếp theo.

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

3.4.1.1. Cơ sở thiết kế quy trình công nghệ

Dựa trên những kết quả khảo sát, phân tích chất lượng NT mỏ than tại một số mỏ thuộc địa bàn tỉnh Thái Nguyên và tỉnh Quảng Ninh cho thấy, đặc trưng ô nhiễm trong NT mỏ than là giá trị pH thấp, hàm lượng Fe, Mn, TSS, cao. Do vậy, cần thiết kết quy trình công nghệ phù hợp để xử lý triệt để các chất ô nhiễm trước khi xả ra môi trường. Do điều kiện áp dụng quy trình công nghệ xử lý ngoài thực tế còn gặp nhiều khó khăn (khó bố trí về diện tích đất để xây dựng quy trình công nghệ thí điểm và thời gian, kinh phí của NCS còn hạn chế), nên với mong muốn thiết kế quy trình công nghệ gần sát nhất với các điều kiện thực tế thì việc thiết kế Quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than với quy mô 250l/ngày là phù hợp và đã được nhiều nhà nghiên cứu tiến hành thử nghiệm đạt hiệu quả xử lý cao khi thiết kế mô hình tương tự cho XLNT ngành xi măng, chăn nuôi, khai thác chế biến khoáng sản [74, 80, 94, 101]. Trên cơ sở đó có thể điều chỉnh công nghệ cho phù hợp khi được áp dụng ngoài thực tế.

Bảng 3.6. Thông số ô nhiễm chính trong nước thải mỏ than Tây Lộ Trí, Quảng Ninh

TT	Thông số	Đơn vị	Phương pháp phân tích	Kết quả Phân tích	QCVN 40: 2011/BTNMT Cột B
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

Việc xử lý thông số TSS, pH đã được rất nhiều các mỏ khai thác than áp dụng phương pháp hóa lý để xử lý với hiệu quả cao như mỏ than Mạo Khê, Vàng Danh, Tân Lập [48-52], do vậy trong luận án này NCS chỉ tập trung vào việc nghiên cứu và thiết kế quy trình công nghệ để xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than bằng cách kết hợp các công nghệ có chi phí thấp, hiệu quả xử lý cao và thân thiện với môi trường. Từ các nghiên cứu, thử nghiệm khả năng xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than bằng PPP nông nghiệp và hệ CW trong các kết quả nghiên cứu phần trước, NCS đã xây dựng quy trình công nghệ XLNT mỏ than sử dụng 03 modul chính để xử lý các ô nhiễm đặc trưng trong NT mỏ than bao gồm bể điều hòa; bể lọc chứa vỏ trấu đã thủy phân và đá vôi; bể CW. Bản chất của công nghệ này là trung hòa, nâng độ pH, có thể kết hợp sục khí để oxy hóa sắt, mangan (tạo kết tủa sắt, mangan), lọc tách cặn bằng bể lọc chứa đá vôi và PPP nông nghiệp đã thủy phân, CHSH và xử lý triệt để các chất ô nhiễm còn sót lại thông qua hệ thống CW dòng chảy ngầm (trồng cây muống Nhật và sậy trong CW).

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 và được lựa chọn để áp dụng trong quy trình công nghệ XLNT mỏ than có hàm lượng Fe, Mn cao.

- Lưu lượng NT thiết kế 250l/ngày

- Chất lượng NT sau xử lý đạt QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B về Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về NT công nghiệp.

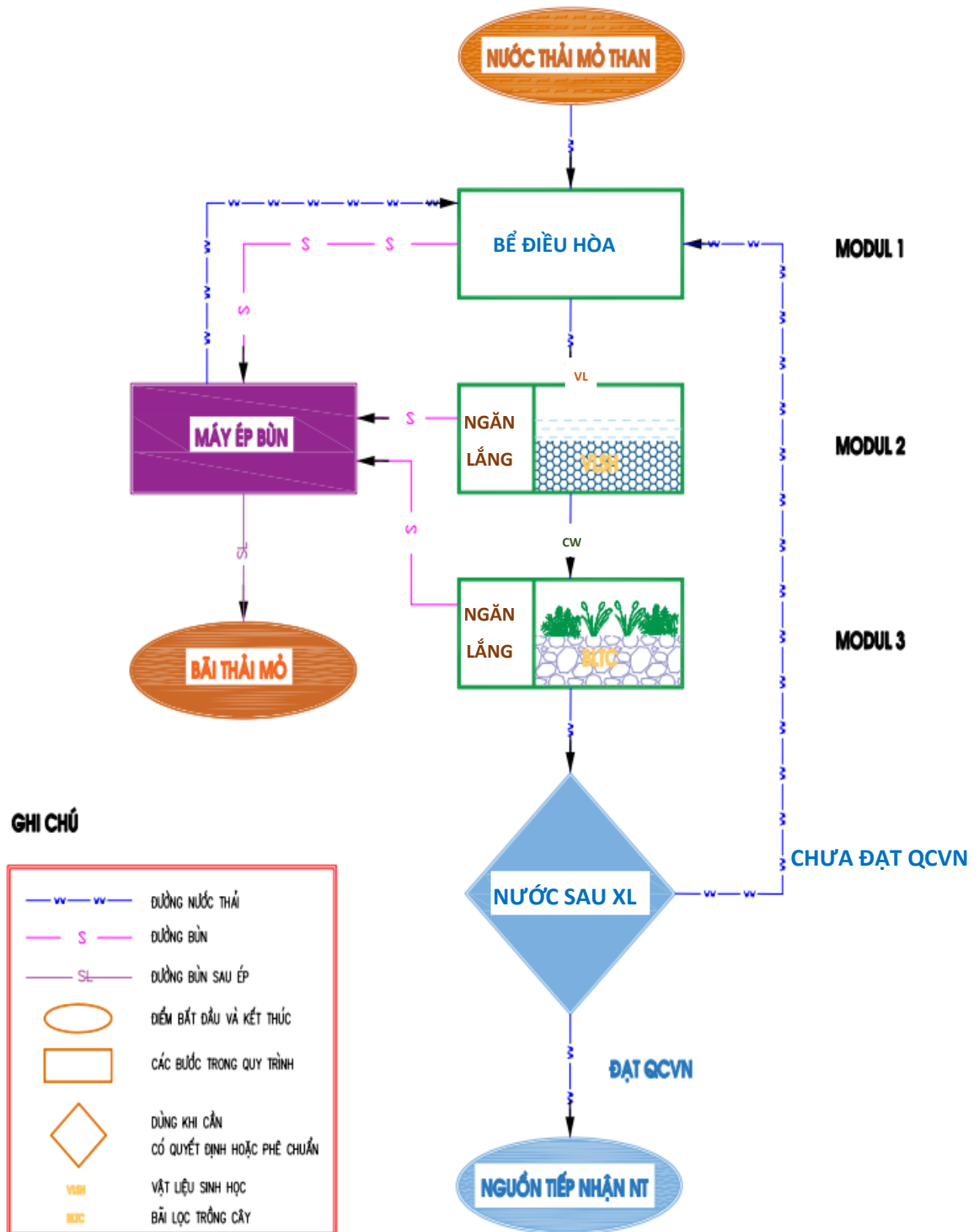
3.4.1.2. Sơ đồ quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong nước thải mỏ than

Sơ đồ quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than được thể hiện trên sơ đồ tại Hình 3.25 gồm 3 modul chính (bể điều hòa; bể vật liệu lọc gồm vỏ trấu, đá vôi; bể CW) được tích hợp với nhau theo trình tự (Hình 3.26).

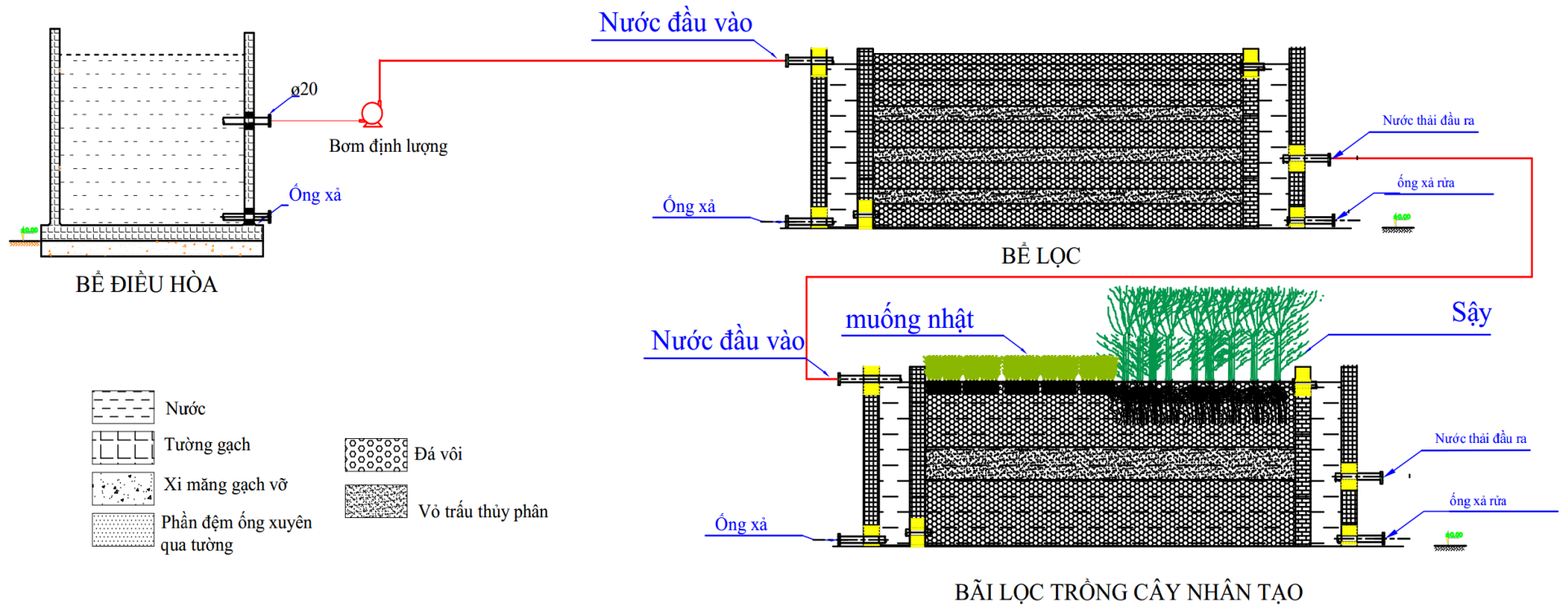
- Modul 1. Bể điều hòa;

- Modul 2. Bể vật liệu lọc gồm hỗn hợp đá vôi và vỏ trấu đã thủy phân;

- Modul 3. Bể CW với công nghệ dòng chảy ngang, hướng ngang (trồng muống Nhật và sậy trên lớp nền vật liệu đá vôi và vỏ trấu).



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



Hình 3.26. Mô hình công nghệ xử lý nước thải mỏ than

* Thuyết minh quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than

1. Bể điều hòa

Bể điều hòa trong hệ thống xử lý nước thải là nơi chứa lượng nước thải phát sinh tại các mỏ khai thác than. Bể này giúp cho điều hòa lưu lượng và nồng độ các chất ô nhiễm trong NT, làm giảm hàm lượng TSS và một số thông số ô nhiễm khác trước khi đi vào công đoạn xử lý tiếp theo.

2. Bể vật liệu lọc

Bể vật liệu lọc gồm hỗn hợp vỏ trấu đã được thủy phân và đá vôi. Khi nước được dẫn từ bể điều hòa sang, đá vôi sẽ đóng vai trò quan trọng trong việc trung hòa, làm tăng độ pH của NT, kết tủa các ion KLN (Fe, Mn) và lọc các chất lơ lửng. Vỏ trấu đã thủy phân có vai trò loại bỏ kim loại Fe, Mn theo cơ chế CHSH, lọc và hấp phụ.

3. Bể bãi lọc trồng cây

Bể CW có cấu tạo gồm vật liệu lọc đá vôi, vỏ trấu đã thủy phân và trồng TVTS (cây sậy (*Phragmites australis*) kết hợp cây muống Nhật (*Caladium bicolor*)) trên nền lớp vật liệu lọc. Các thông số ô nhiễm còn lại sau bể vật liệu lọc như COD, TSS, kim loại nặng (Fe, Mn) sẽ được loại bỏ triệt để trong hệ CW trước khi xả ra môi trường. Do các loài TVTS khác nhau thì sẽ có khả năng hấp thụ KLN khác nhau nên việc kết hợp 02 loại cây muống Nhật và sậy để xử lý hiệu quả nhất các chất ô nhiễm trong NT mỏ than. Bên cạnh đó, TVTS cũng có những ảnh hưởng gián tiếp đến việc loại bỏ hay tích trữ KLN khi chúng chịu ảnh hưởng của chế độ thủy lực, cơ chế hóa học trong lớp trầm tích và hoạt động của các SV. Các vật liệu lọc cũng là nơi lọc, tích tụ chủ yếu của các KLN trong NT, khi khả năng chứa các KLN trong các lớp vật liệu đạt tới giới hạn thì cần tiến hành nạo vét và hút về bể chứa bùn để loại bỏ KLN Fe, Mn ra khỏi hệ thống xử lý.

3.4.1.3. Tính toán, thiết kế quy trình công nghệ xử lý Fe, Mn

Tính toán và thiết kế các modul trong hệ với chỉ tiêu quan tâm chính là Fe, Mn có hàm lượng lần lượt từ 25mg/l và 15mg/l (hàm lượng Fe, Mn trong NT đầu vào hệ thống xử lý được xác định dựa vào các kết quả khảo sát chất lượng NT tại các mỏ than và được tăng giá trị để hạn chế sai số giữa kết quả thí nghiệm và khi

ứng dụng thực tế) [21-25]. Bể lắng có thời gian lưu lựa chọn là 12 giờ; bể lọc được kỳ vọng loại bỏ được 60-80% lượng Fe, Mn, NT sau khi xử lý tại bể lọc sinh học có $COD \leq 300 \text{ mg/l}$; Mn và Fe $\leq 10 \text{ mg/l}$; bể CW xử lý các chất ô nhiễm tồn dư, NT sau xử lý QCVN 40: 2011/BTNMT cột B về Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về NT công nghiệp.

a) Bể điều hòa (bể 1)

- Lưu lượng của NT xử lý (Q): 250l/ngày

- Thời gian lưu được nghiên cứu trong quy mô thí nghiệm là: $t = 12 \text{ h}$

- Giả sử thiết bị làm việc liên tục 24 giờ/ngày, thể tích hoạt động của bể là:

$$V_l = Q \times t = \frac{250}{24 \times 1000} \times 12 = 0,125 \text{ m}^3$$

- Diện tích hoạt động là: $S_1 = 0,5 \times 0,5 = 0,25 \text{ m}^2$

- Chiều cao làm việc của bể: $H_1 = V_l / S_1 = 0,5 \text{ m}$

b) Bể vật liệu lọc chứa đá vôi, vỏ trấu (bể 2)

Bể lọc chứa vật liệu kết hợp để xử lý bằng đá vôi và vỏ trấu đã thủy phân với mong muốn hiệu quả xử lý đạt 60÷80%. Từ các kết quả nghiên cứu trong quy mô thí nghiệm, lựa chọn thời gian lưu của bể: $t = 2 \text{ ngày (48h)}$. Thể tích hoạt động của bể là: $0,5 \text{ m}^3$

Từ các thí nghiệm mô hình ở quy mô nhỏ, chúng tôi xác định được thể tích nước rỗng của đá và sỏi là 30%.

Thể tích thiết kế của bể 2:

$$V_2 = \frac{0,5}{0,3} = 1,66 \text{ m}^3$$

Quá trình xử lý các thông số ô nhiễm trong bể 2 chủ yếu xảy ra trong điều kiện bán hiếu khí nên chiều cao lớp vật liệu là khá quan trọng trong quá trình thiết kế. Dựa trên lưu lượng nước cần xử lý, chọn chiều cao của mô hình là $H_2 = 1 \text{ m}$, chiều cao bảo vệ của bể là 10cm.

Diện tích mặt bể xử lý:

$$F_2 = \frac{V_2}{H_2} = \frac{1,66}{1} = 1,66 \text{ m}^2$$

Trong quá trình lọc, nước chảy theo chiều ngang của mô hình. Vì vậy, việc lựa chọn chiều dài của mô hình ảnh hưởng đến hiệu quả tiếp xúc giữa chất thải trong nước và VSV, từ đó ảnh hưởng đến hiệu quả XLNT của mô hình. Chọn chiều rộng của mô hình là $W_2 = 1\text{m}$, vậy chiều dài là:

$$L_2 = \frac{F_2}{W_2} = \frac{1,66}{1} = 1,66 \text{ m} = 1660\text{mm}$$

Bể vật liệu có kích thước là: $L_2 \times W_2 \times H_2 = 1660\text{mm} \times 1000\text{mm} \times 1000\text{mm}$

Mực nước được đưa vào bể 1 thấp hơn so với bề mặt của đá vôi khoảng 2cm. Việc nuôi cấy VSV trong bể đá vôi vỏ trấu được tiến hành ở phần trên bể: Vỏ trấu sau khi được thủy phân trong thời gian 3 tháng dưới tác động của VSV sẽ được sử dụng trong hệ thống XLNT.

c) Bể bãi lọc trồng cây (bể 3)

Đối với thiết kế bể CW, NCS lựa chọn công nghệ dòng chảy ngầm theo phương ngang sử dụng TVTS có rễ bám đáy là cây sậy và muống nhật. Với mục đích xử giá trị COD phát sinh từ quá trình thủy phân vỏ trấu của hệ 1 đồng thời xử lý tiếp hàm lượng Fe và Mn còn lại để đảm bảo nước ra đạt tiêu chuẩn cho phép của QCVN 40:2011/BTNMT cột B.

Từ các thực nghiệm cũng như tham khảo các nghiên cứu trước đây, NCS lựa chọn thời gian lưu tối thiểu cho XLNT với lưu lượng 250 l/ngày và nồng độ NT đầu vào có $\text{COD} \leq 300 \text{ mg/l}$; Mn và $\text{Fe} \leq 15\text{mg/l}$ là 3 ngày (72h). Bể CW sử dụng vật liệu đá vôi (1x2cm), vỏ trấu thủy phân và trồng sậy và muống Nhật. Thể tích nước rỗng của bể là 40%, chiều cao thành bể lựa chọn là 1000mm và chiều rộng bể là 1000mm. Áp dụng các công thức tương tự ở bể 3 có thể tính được tổng thể tích và kích thước thiết kế của bể 3 như sau:

Thể tích hoạt động bể 3:

$$V_{hd3} = Q \times t = \frac{250}{1000} \times 3 = 0,75 \text{ m}^3$$

Tổng thể tích bể 3:

$$V_3 = \frac{0,75}{0,4} = 1,875 \text{ m}^3$$

Diện tích bề mặt bể 3:

$$F_3 = \frac{V_3}{H_3} = \frac{1,875}{1} = 1,875 \text{ m}^2$$

Chiều dài của bể 3:

$$L_3 = \frac{F_3}{W_3} = \frac{1,875}{1} = 1,875 \text{ m} = 1875 \text{ mm}$$

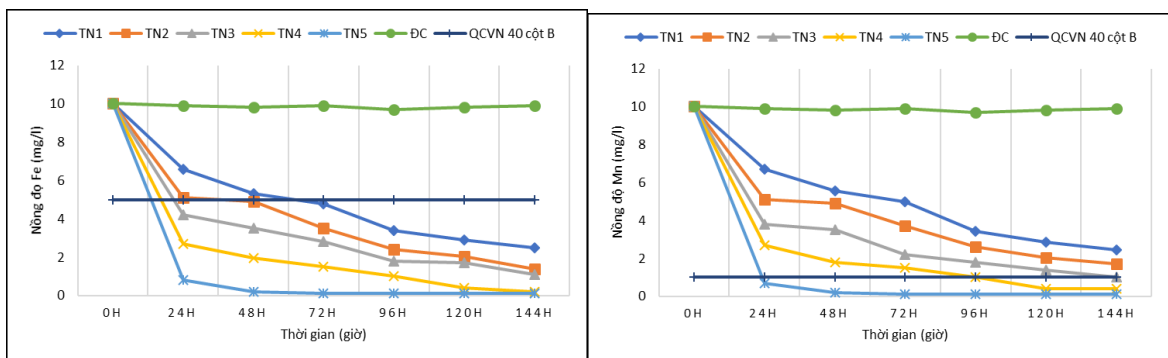
Vậy bể 3 có kích thước là: $L_3 \times W_3 \times H_3 = 1875 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm} \times 1000 \text{ mm}$.

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 (chứa đá vôi và vỏ trấu)

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

Đá vôi trong nghiên cứu là loại một loại đá trầm tích, có thành phần hóa học chủ yếu là canxit và aragonit (những dạng kết tinh khác nhau của cacbonat canxi CaCO_3). Đá vôi được sử dụng để thử nghiệm có khối lượng khác nhau (0kg, 5kg, 10kg, 15kg, 20kg, 25kg) để xử lý Fe, Mn. Kết quả thí nghiệm được thể hiện trên Hình 3.27.



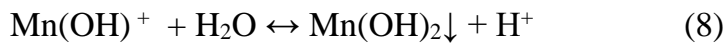
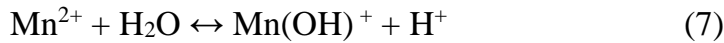
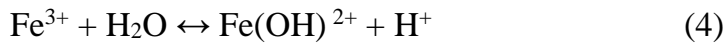
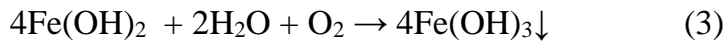
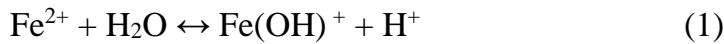
(a)

(b)

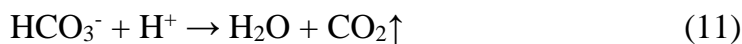
Hình 3.27. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn khi đi qua VL đá vôi (a. Fe, b. Mn)

Qua quá trình thử nghiệm cho thấy, hàm lượng Fe và Mn tại mẫu đối chứng (ĐC) khi không chứa vật liệu có giá trị gần như không thay đổi so với ban đầu trong suốt thời gian thử nghiệm. Ở các thí nghiệm có sử dụng vật liệu lọc thì hàm lượng kim loại Fe, Mn có sự giảm dần theo thời gian. Việc sử dụng đá vôi để XLNT mô

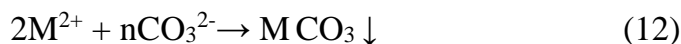
than có độ pH thấp thì những viên đá vôi sẽ nhanh chóng bị hòa tan và bị bao bọc bởi những lớp sắt oxít và sắt hydroxit. Đá vôi có tính chất kiềm được bổ sung vào NT mở có tính axit cao sẽ làm cho giá trị pH tăng lên (phương trình 1,2). Dòng NT từ mương yếm khí được dẫn ra môi trường có điều kiện hiếu khí thì sẽ xảy ra hiện tượng oxy hóa kim loại, quá trình thủy phân và các phản ứng kết tủa. Các phản ứng thủy phân tạo ra H^+ , sẽ làm giảm độ pH của NT mở. Tốc độ oxy hóa của sắt, mangan và các kim loại khác trong NT sẽ bị giảm mạnh ở pH thấp (phương trình 3,4) [35]. Trong NT mở, tùy thuộc vào giá trị pH, các ion Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} có thể bị thủy phân theo các PTPU' từ (1)-(8): môi trường càng axit thì các phản ứng thủy phân càng khó xảy ra, còn giá trị pH càng cao (tức hàm lượng H^+ càng thấp) thì các phản ứng thủy phân, tạo kết tủa càng dễ xảy ra:



Khi có mặt đá vôi, xảy ra các PTPU' (9)-(11), làm tăng pH của nước thải, dẫn đến các cation Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} bị thủy phân mạnh (PTPU' (1)-(8)), do đó sắt, mangan trong nước thải bị loại bỏ dưới dạng kết tủa $Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$.



Ngoài ra, anion CO_3^{2-} cũng có thể kết tủa các cation kim loại Fe^{2+} và Mn^{2+} dưới dạng các muối cacbonat theo PTPU' (12) từ đó loại bỏ được các kim loại này ra khỏi nước dưới dạng kết tủa cacbonat:



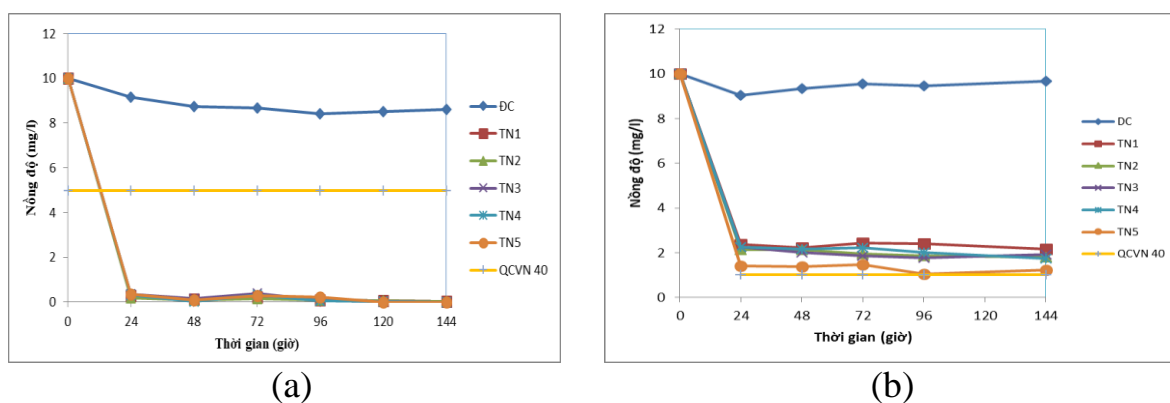
Khối lượng của vật liệu khác nhau dẫn đến hiệu suất xử lý Fe và Mn cũng có sự khác nhau rất lớn. Khi thử nghiệm XLNT bằng lớp vật liệu có chứa 5kg đá vôi

thì hiệu suất xử lý Fe là thấp nhất, NT đầu ra đạt QCVN 40: 2011/BTNMT cột B phải sau 72h thí nghiệm. Trong khi đó, cùng loại NT có hàm lượng Fe tương tự, khi đi qua các thí nghiệm chứa lần lượt 15kg, 20kg, 25kg đá vôi thì hàm lượng Fe giảm rất nhanh. Trong 24h đầu tiên, giá trị Fe của NT đầu ra đều đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B. Đối với Mn, kết quả thí nghiệm cũng cho thấy, hiệu suất xử lý Mn có sự khác biệt lớn khi khối lượng đá vôi sử dụng khác nhau. Ở TN1 chứa 5kg đá vôi, hiệu quả xử lý Mn là thấp nhất, sau 144h hiệu suất xử lý chỉ đạt 42%. Trong khi đó, ở các TN chứa khối lượng đá vôi lớn hơn: 10kg, 15kg, 20kg, 25kg thì hiệu suất xử lý đạt trên 80%. Đặc biệt là khi khối lượng đá là 25kg thì hiệu suất xử lý Mn lên đến 95%, hàm lượng Mn đạt QCVN 40 cột B chỉ sau 24h.

Trong các nghiên cứu khác của các nhà khoa học cũng chỉ ra rằng, đá vôi có khả năng loại bỏ khá tốt KLN Fe, Mn. Nghiên cứu của Bùi Thị Kim Anh và cs, năm 2019 [120] cho thấy, hiệu suất loại bỏ Fe và Mn của đá vôi lần lượt từ 94-99% và 68-86% trong quá trình thử nghiệm. Kim loại Mn khó được xử lý hơn so với kim loại Fe, tuy nhiên các kết quả thí nghiệm cũng thể hiện hiệu suất loại bỏ Mn cũng khá cao. Do đó, có thể lựa chọn vật liệu đá vôi để loại bỏ KLN Fe, Mn trong NT.

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

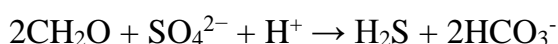
Chất lượng NT ban đầu có chứa KLN với hàm lượng Fe = 10mg/l và Mn = 10mg/l được đưa vào hệ thí nghiệm có chứa các khối lượng vỏ trấu khác nhau (0kg, 0,5kg, 1kg, 1,5kg, 2,0kg, 2,5kg) tương ứng với các thí nghiệm ĐC, VT1, VT2, VT3, VT4, VT5. Kết quả biến thiên hàm lượng KLN Fe, Mn trong các hệ thí nghiệm được thể hiện tại Hình 3.28.



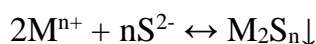
Hình 3.28. Diễn biến hàm lượng Fe, Mn khi đi qua vật liệu vỏ trấu (a. Fe, b. Mn)

Từ Hình 3.28 cho thấy, NT tại mẫu đối chứng (ĐC) khi không chứa vật liệu, thì hàm lượng kim loại Fe, Mn gần như thay đổi rất ít trong suốt thời gian thí

nghiệm. Tại các thí nghiệm có chứa vật liệu vỏ trấu thủy phân thì hàm lượng kim loại Fe, Mn giảm nhanh trong vòng 24h. Do sự có mặt của vỏ trấu thủy phân, nó có thể tạo ra nguồn carbon mạch ngắn như acid acetic, glucozo, rượu etylic, ... sẽ là môi trường lý tưởng cho VSV phát triển, đặc biệt là các VSV khử sunfate. Khi ion sunfua được sinh ra sẽ giúp việc loại bỏ các ion KLN Fe, Mn bằng cách kết tủa chúng. Các VSV sử dụng các sulfat làm chất nhận điện tử cuối cùng để oxy hóa hydro hay các hợp chất hữu cơ và tận thu năng lượng cho các mục đích sinh trưởng [22, 53, 68]:



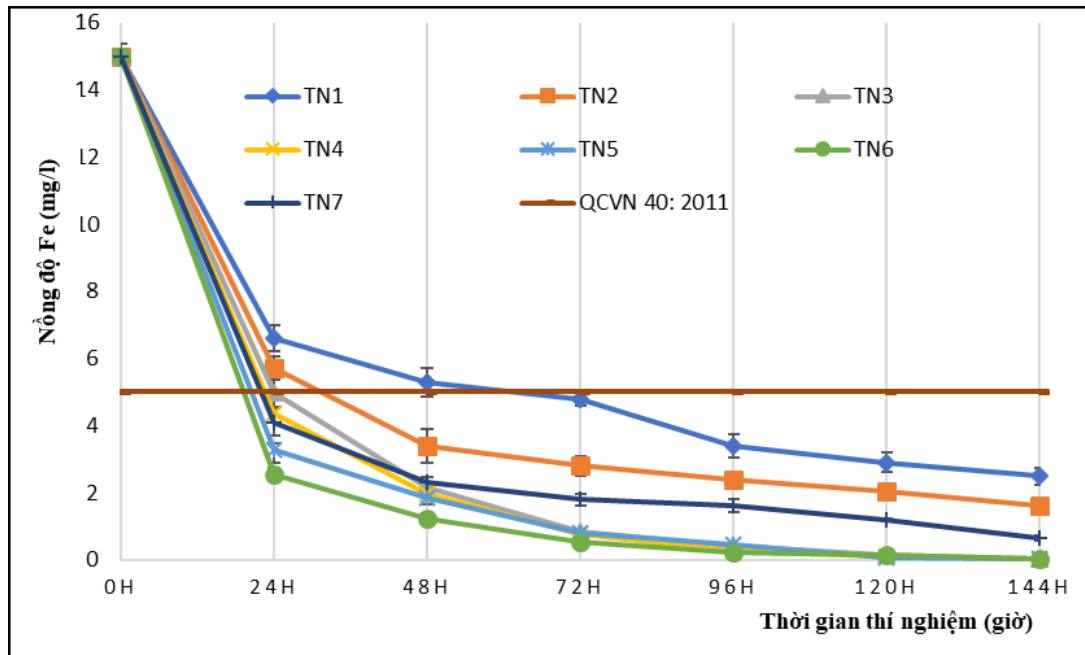
Sulfide hòa tan sẽ tạo ra phản ứng kết tủa với các ion kim loại [22]:



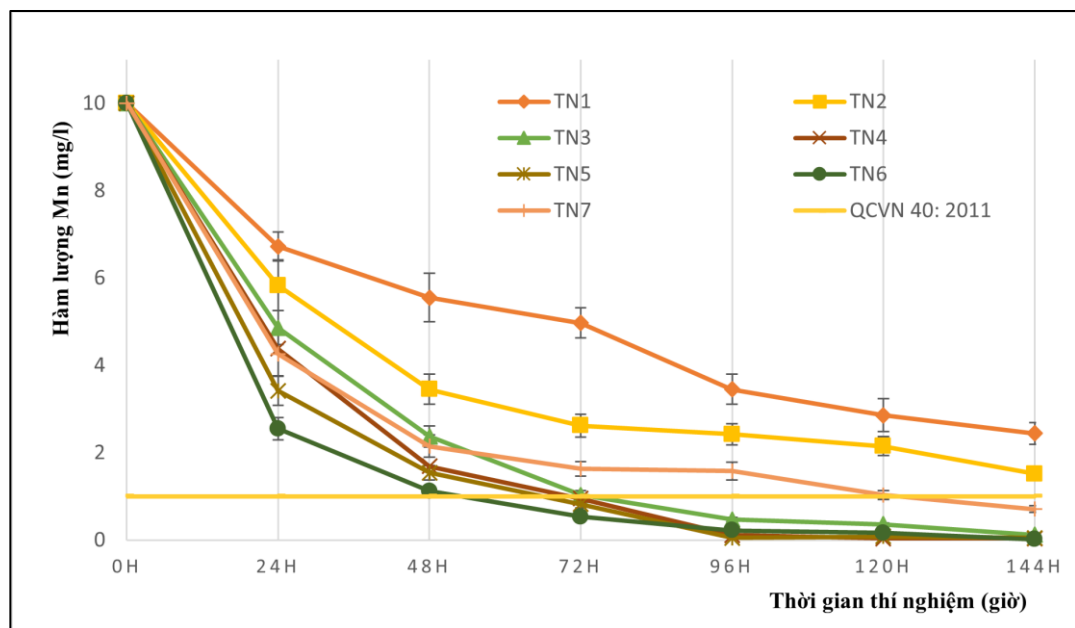
Các kết quả thử nghiệm cho thấy, việc loại bỏ Fe diễn ra nhanh trong khoảng 24h giờ đầu, giá trị Fe còn lại trong NT <0,3 mg/l, ở tất cả các thí nghiệm hàm lượng Fe gần như đã bị loại bỏ hoàn toàn. Trong các nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng vỏ trấu có thể loại bỏ 90% hàm lượng Fe có trong NT [100]. Trong khi đó hiệu suất loại bỏ Mn lại có sự khác biệt, liên quan đến khối lượng của vỏ trấu thủy phân trong thử nghiệm. Hiệu suất xử lý Mn trong TN1 khi chứa 0,5kg vỏ trấu là thấp nhất, chỉ đạt 76,2% trong 24h. Ở các xô TN có khối lượng vỏ trấu lớn hơn thì hiệu suất loại bỏ cao hơn. Tại TN5 có khối lượng vỏ trấu là 2,5kg, hiệu suất xử lý Mn là lớn nhất và trong suốt thời gian từ 24h trở đi, hiệu suất xử lý Mn luôn >85%. Như vậy, có thể thấy vỏ trấu thủy phân có khả năng xử lý Fe rất tốt, tuy nhiên hàm lượng Mn cũng bị loại bỏ đáng kể trong suốt quá trình thí nghiệm.

c. Đánh giá hiệu quả xử lý Fe, Mn của modul bể vật liệu lọc (đá vôi và vỏ trấu)

Sự biến đổi hàm lượng Fe và Mn (ban đầu là 15mg/l) theo thời gian thí nghiệm (0, 24, 38, 72, 96, 120 và 144 giờ) trong tất cả các hệ thí nghiệm khác nhau TN1(chứa 5kg đá vôi), TN2 (chứa 5kg đá vôi + 0,5kg vỏ trấu), TN3(chứa 5kg đá vôi + 1,0kg vỏ trấu), TN4 (chứa 5kg đá vôi + 1,5kg vỏ trấu), TN5 (chứa 5kg đá vôi+ 2,kg vỏ trấu), TN6 (chứa 5kg đá vôi+ 2,5kg vỏ trấu) và TN7 (chứa 2,5kg vỏ trấu) khi sử dụng tỷ lệ giữa đá vôi và vỏ trấu khác nhau được thể hiện trong Hình 3.29 và Hình 3.30.



Hình 3.29. Sự thay đổi giá trị Fe tại các TN có tỉ lệ đá vôi vỏ trấu khác nhau



Hình 3.30. Sự thay đổi hàm lượng Mn tại các TN có tỉ lệ đá vôi vỏ trấu khác nhau

Với hàm lượng Fe và Mn ban đầu là 15 mg/l trong NT, trong tất cả các thí nghiệm hàm lượng Fe và Mn đều có sự giảm dần theo các khoảng thời gian thí nghiệm. Sau 72 giờ thí nghiệm, hàm lượng Fe < 5 mg/l và đạt quy chuẩn quốc gia về NT công nghiệp QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B trong tất cả các hệ thống thí nghiệm. Trong khi đó, cũng sau 72 giờ thì hàm lượng Mn < 1 mg/l và đạt quy chuẩn

QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B ở các hệ thống thí nghiệm TN4, TN5 và TN6. Và sau 144 h, hàm lượng Mn mới đạt quy chuẩn QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B ở TN1, TN2, TN3 và TN7. Sau 144 giờ, hàm lượng Fe và Mn thấp nhất trong TN6 (0,02 mg/l). Hiệu quả xử lý Fe và Mn sau 144 h cao nhất ở TN6 (khoảng 99,8%). Ngoài ra, đáng chú ý là 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 144 h, 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).

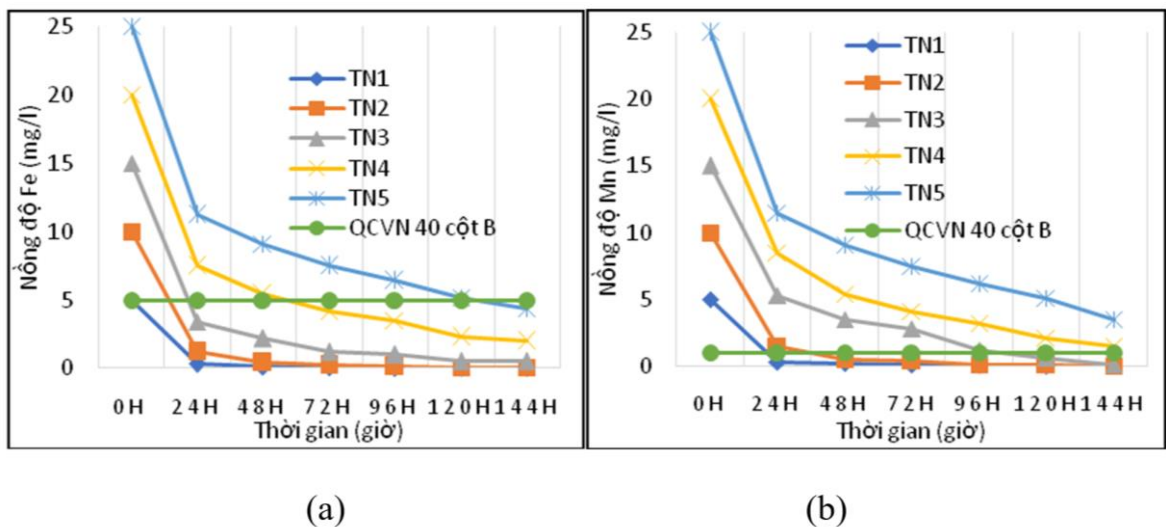
Nhìn chung, từ kết quả nghiên cứu cho thấy, vỏ trấu thủy phân và đá vôi có khả năng loại bỏ Fe và Mn trong NT một cách hiệu quả và hiệu suất xử lý thay đổi tùy thuộc vào tỷ lệ vật liệu được sử dụng trong hệ thống XLNT. Hiệu suất xử lý Fe và Mn cao nhất là trong hệ thống thí nghiệm TN6 khi chứa 5 kg đá vôi và khối lượng vỏ trấu thủy phân (2,5 kg). Hiệu quả loại bỏ Fe và Mn tốt trong các hệ thống khác có chứa hỗn hợp đá vôi và trấu thủy phân cũng được ghi nhận (loại bỏ > 84% sau 144 giờ). Đặc biệt, kết quả nghiên cứu cho thấy, việc loại bỏ Fe và Mn cũng được thực hiện ngay cả trong hệ thống TN7 chứa 2,5 kg trấu thủy phân và không có đá vôi. Khả năng loại bỏ kim loại nặng của đá vôi đã được ghi nhận trong các nghiên cứu trước đây [125, 126] bởi thành phần chính của đá vôi là các khoáng chất cacbonat. Trong môi trường axit, các khoáng chất cacbonat có thể bị phân giải để tạo ra các anion OH^- và CO_3^{2-} có thể kết tủa các cation kim loại, do đó các kim loại nặng có thể được loại bỏ khỏi nước thải [126]. Sự kết tủa của cacbonat kim loại đã được nghiên cứu là cơ chế loại bỏ chính của các ion KLN độc hại bởi các đá vôi tự nhiên [127]. Vỏ trấu là một loại PPP nông nghiệp phổ biến có chứa các thành phần chính như cellulose (32,35%), hemicellulose (21,62%) và lignin (21,55%) [127]. Sự hiện diện của các nhóm chức khác nhau như cacboxyl, hydroxyl và amidogen trong vỏ trấu làm cho quá trình hấp phụ có thể được thực hiện [128]. Quá trình thủy phân trấu có thể cung cấp các chất hữu cơ như glucose, pentose, axit amin thuận lợi cho các quá trình phân hủy của VSV. Quá trình khử sulfat hòa tan là quá trình khử sulfat cùng với quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ để tạo ra sulfua [129]. Quá trình được xúc tác bởi các vi khuẩn khử sulfat như *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*,

Desulfobac-terium [129]. Việc phát sinh sunfua từ quá trình khử sunfat của VSV rất quan trọng để loại bỏ KLN do cơ chế kết tủa sunfua kim loại [129]. Vi khuẩn khử sunfat sử dụng sunfat làm chất nhận điện tử để oxy hóa hydro hoặc các hợp chất hữu cơ và tạo ra sunfua có thể lắng đọng với các ion kim loại [130]. Các nghiên cứu trước cũng cho thấy, than hoạt tính dựa trên men vỏ trấu và men bã mía đã loại bỏ được kim loại Fe và Mn ra khỏi nước ngầm một cách hiệu quả với hiệu suất trên 81% [131]. Kết quả nghiên cứu này cũng có thể so sánh, đánh giá với các nghiên cứu trước đây cho thấy, hiệu quả xử lý Fe và Mn từ nước rỉ rác của bãi chôn lấp tổng hợp bằng đá vôi lần lượt đạt 94 - 99% và 69 - 86% [132]; hơn 90% hàm lượng Fe đã được loại bỏ khỏi hệ thống thoát nước của mỏ axit bằng cách sử dụng vỏ trấu và vi khuẩn khử sunfat *Desulfotomaculum nigrificans* [119].

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 XLNT 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

Khảo sát hiệu suất xử lý Fe, Mn bằng bể lọc (sử dụng vỏ trấu kết hợp với đá vôi) khi thay đổi hàm lượng kim loại từ 5mg/l đến 25mg/l. Các kết quả thí nghiệm được trình bày ở Hình 3.31.



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

Từ Hình 3.31 (a) cho thấy hàm lượng Fe giảm theo thời gian. Từ 0h đến 24h hàm lượng Fe giảm nhanh nhất từ 55÷94% do quá trình hấp phụ của các vật liệu. Ở các thí nghiệm với hàm lượng từ 5÷15mg/l, thấp hơn QCVN 40/2011/BTNMT cột B sau 24h. Có thể thấy, hàm lượng Fe đầu vào càng cao thì hiệu quả xử lý càng giảm. Bể lọc XLNT có hàm lượng Fe lên đến 15 mg/l đạt QCVN 40/2011/BTNMT cột B sau 1 ngày. Tương tự với Fe, hàm lượng Mn có trong NT giảm theo thời gian (Hình 3.31b). Trong khoảng thời gian 24h hàm lượng Mn giảm mạnh, hiệu quả xử lý đạt 54÷94%. Hàm lượng Mn đạt quy chuẩn cho phép sau 24h tại TN1, trong khi đó sau 48h tại TN2 hàm lượng Mn mới đạt QCVN 40/2011/BTNMT cột B. Tại các hàm lượng cao hơn từ 20÷25mg/l, sau 144h thí nghiệm hàm lượng Mn trong NT chỉ còn 1,5÷3,5 mg/l tương ứng hiệu suất loại bỏ Mn đạt 86 ÷ 92,5%, tuy nhiên chất lượng NT vẫn chưa đạt QCVN 40/2011/BTNMT cột B.

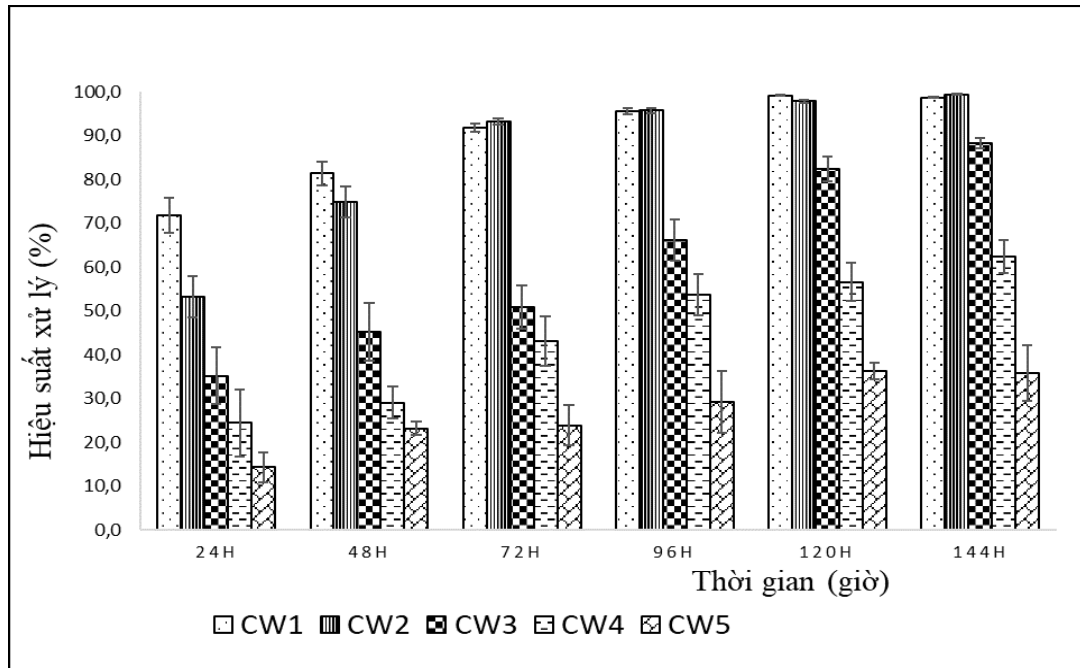
Từ các kết quả nghiên cứu cho thấy, bể lọc có thể xử lý được hàm lượng Fe lên đến 15 mg/l và hàm lượng Mn là 10 mg/l sau 2 ngày đạt quy chuẩn cho phép. Ở các hàm lượng ô nhiễm cao cần bổ sung thêm khối lượng vật liệu phù hợp hoặc kết hợp với các phương pháp xử lý khác.

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

NT có chứa KLN Fe và Mn với các hàm lượng khác nhau 5mg/l, 10mg/l, 15mg/l, 20mg/l và 25mg/l được đưa vào hệ CW (trồng cây muống Nhật và sậy) với việc sử dụng vỏ trấu thủy phân và đá vôi làm giá thể. Kết quả về hàm lượng Fe và Mn theo thời gian thí nghiệm (0, 24, 48, 72, 96, 120 và 144 giờ) lần lượt được thể hiện ở Bảng 3.6 và Bảng 3.7. Hiệu quả loại bỏ Fe và Mn trong các mô hình CW đã thiết kế được thể hiện trong Hình 3.32 và Hình 3.33 tương ứng.

Bảng 3.6. Sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) trong các CW theo thời gian

Thí nghiệm	Hàm lượng Fe (mg/l) theo thời gian						
	0h	24h	48h	72h	96h	120h	144h
CW1	5	1,51±0,25	0,81±0,08	0,5±0,06	0,37±0,04	0,06±0,01	0,05±0,04
CW2	10	4,27±0,57	2,15±0,22	0,83±0,18	0,50±0,05	0,11±0,01	0,05±0,05
CW3	15	9,24±0,35	7,46±0,73	6,56±0,32	4,15±0,41	2,12±0,22	1,31±0,18



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

Các kết quả nghiên cứu thể hiện, các mô hình CW đã xử lý Fe và Mn một cách khá hiệu quả. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng KLN Fe, Mn trong NT thì hiệu quả xử lý có sự giảm dần. Giá trị pH sau khi xử lý bằng CW nằm trong khoảng 7,2 - 7,5. 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 5mg/l sau 144 giờ. Trong CW2 với hàm lượng Fe và Mn ban đầu tăng lên 10mg/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 xử lý Fe và Mn vẫn cao, đạt lần lượt khoảng 91,1% và 88,4% sau 144h. Tuy nhiên, khi hàm lượng Fe và Mn ban đầu tăng lên 20mg/l (trong CW4), hiệu quả loại bỏ Fe và Mn nhanh chóng giảm xuống 59,5% và 62,5% và khi hàm lượng ban đầu tăng lên 25mg/l (trong CW5), hiệu suất xử lý Fe và Mn lần lượt chỉ là 39,5% và 35,9% sau 144h.

Sau 24 giờ, hàm lượng Fe trong CW1 và CW2 (tương ứng là $1,51 \pm 0,25$ và $4,27 \pm 0,57$ mg/l) đã đáp ứng quy chuẩn quốc gia QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B. Sau 96h, hàm lượng Fe trong CW3 ($4,15 \pm 0,41$ mg/l) và đạt quy chuẩn QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B. Đối với Mn, sau 24h, hàm lượng Mn nhỏ hơn so với mức ban đầu nhưng vẫn vượt quy chuẩn quốc gia QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B ở cả năm CW. Sau 48h, hàm lượng Mn trong CW1 ($0,92 \pm 0,13$ mg/l) đạt quy chuẩn quốc gia

QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B và sau 72h, hàm lượng Mn trong CW2 ($0,66 \pm 0,06$ mg/l) đạt quy chuẩn QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B.

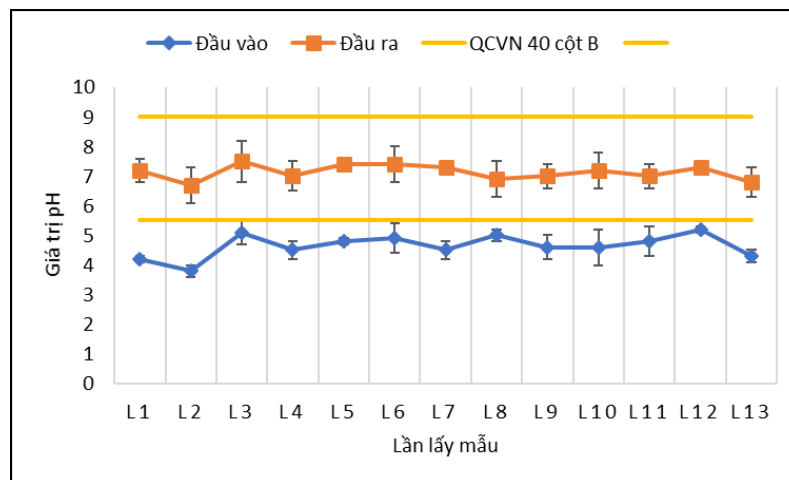
Hiệu suất xử lý Fe và Mn trong NT mỏ than ở hệ CW1 và CW2 trong nghiên cứu này có kết quả tương tự với các nghiên cứu trước, hiệu suất xử lý Fe đạt khoảng 86 - 98% và Mn đạt 76,8 - 94% trong các CW được trồng với cây sậy *Phragmatic australis* khi xử lý nước thải axit mỏ [133, 134]. Ngoài khả năng khử KLN của vật liệu đá vôi và vỏ trấu, vai trò xử lý nước chất ô nhiễm của thực vật trong hệ CW đã được minh chứng [135]. Các loài thực vật phổ biến đã được sử dụng trong CW để xử lý nước thải mỏ than là sậy (*Phragmatic australis*) và cỏ voi (*Typha latifolia*) [100]. Muống Nhật (*C. Bicolor*) đã được sử dụng khá hiệu quả trong CW để XLNT sinh hoạt, tuy nhiên việc sử dụng loài thực vật này trong CW để xử lý KLN vẫn chưa được nghiên cứu [134]. Các kết quả nghiên cứu của các nhà khoa học trước cho thấy, thực vật cung cấp bề mặt và chất nền hữu cơ cho VSV phát triển và do đó tăng cường khả năng loại bỏ chất ô nhiễm trong CW [135, 136]. Thực vật cũng có thể tích trữ KLN trong các mô bên dưới mặt đất và chỉ có một số kim loại nhỏ mới chuyển vào chồi [136]. Theo nghiên cứu của L. Guo và T.J. Cutright, năm 2017 [137] có khoảng $0,16 \pm 0,04$ mg/g Mn và $16,29 \pm 4,15$ mg/g Fe được tích lũy trong rễ cây trồng ở đất bị ô nhiễm KLN [137]. Trong một nghiên cứu khác của N.T.H. Ha và B.T.K. Anh [138], cũng chỉ ra rằng, có khoảng 3,92 mg/g và 0,465 mg/g Mn được tích lũy trong rễ và thân cây của cây sậy *Phragmatic australis* [138]. Ngoài sự hấp thụ của thực vật, người ta cũng thấy có sự biến đổi của KLN trong CW liên quan đến cả các quá trình phi sinh học như lọc, kết tủa và các hoạt động sinh học trong vùng rễ [136]. Như vậy, việc kết hợp của đá vôi, vỏ trấu thủy phân và TVTS trong hệ thống CW đã góp phần vào việc xử lý hiệu quả các KLN Fe và Mn trong NT mỏ than.

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 NT, có thể xử lý hàm lượng Fe là 15mg/l đạt quy chuẩn sau 96h (Bảng 3.6); hàm lượng Mn là 10 mg/l đạt quy chuẩn sau 72h (Bảng 3.7). Đây là cơ sở để lựa chọn các thông số thiết kế CW cho các mô hình XLNT ngoài thực tế.

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

3.4.3.1. Khả năng xử lý pH

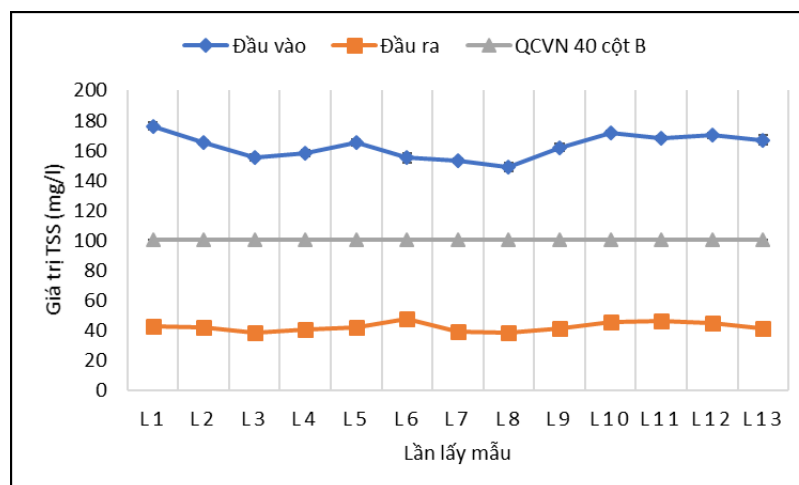
Giá trị pH của mẫu NT đầu vào (NT mỏ than Tây Lộ Trí) là 3,8-5,2 và không đạt tiêu chuẩn cho phép QCVN 40:2011/BTNMT cột B. Sau khi đi hệ thống xử lý, giá trị pH của NT đầu ra đổi trong khoảng 6,7-7,5 đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B (Hình 3.34). Như vậy hệ thống có khả năng xử lý tốt NT có tính axit. Hiệu quả xử lý ổn định, giá trị pH trong NT đầu ra luôn đạt quy chuẩn cho phép.



Hình 3.34. Giá trị pH trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL

3.4.3.2. Khả năng xử lý TSS

Giá trị TSS đầu vào của nước thải mỏ than Tây Lộ Trí dao động trong khoảng 153,2-176,4 mg/l vượt quy chuẩn cho phép từ 1,5-1,8 lần. NT sau khi qua hệ thống XLNT, giá trị TSS trong NT đầu ra giảm dần trong thời gian thí nghiệm.

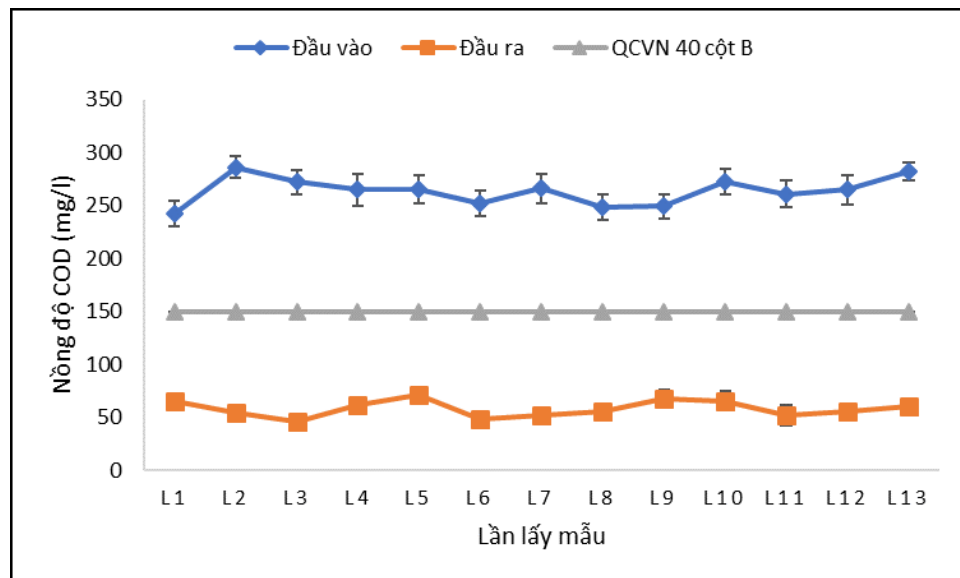


Hình 3.35. Giá trị TSS trong nước thải đầu vào và đầu ra của hệ thống

Chất rắn lơ lửng TSS bị loại bỏ qua quá trình lắng ở bể lắng/điều hòa, sau đó được lọc và lắng ở bể lọc và bể CW. Giá trị TSS trong NT đầu ra được ghi nhận là 38,2-46,3 mg/l, đạt tiêu chuẩn cho phép (QCVN 40:2011/BTNMT cột B). Hiệu suất loại bỏ TSS của hệ thống đạt trung bình là 74%. Kết quả thu được (Hình 3.35) chứng minh rằng hiệu quả loại bỏ TSS trong hệ thống ổn định trong suốt thời gian thí nghiệm.

3.4.3.3. Khả năng xử lý COD

Kết quả ở hình 3.36 cho thấy giá trị COD có trong NT tại đầu vào của hệ thống xử lý khoảng 200÷280mg/l. Thực tế, việc bổ sung vôi trấu vào hệ thống sẽ làm gia tăng một lượng COD trong NT khi đi qua bể vật liệu. Bố trí CW tạo giúp loại bỏ COD trong NT nhờ các quá trình chuyển hóa chất hữu cơ trong hệ. Các hợp chất hữu cơ bị phân hủy bởi quá trình hiếu khí và kỵ khí nhờ VSV bám vào rễ của thực vật và bề mặt môi trường [85]. Một phần dạng hữu cơ lơ lửng bị loại bỏ qua quá trình lắng, lọc bởi các lớp vật liệu. Sau khi đi qua hệ thống xử lý giá trị COD giảm chỉ còn khoảng gần 50÷80 mg/l đạt QCVN 40:2011/BTNMT, cột B.



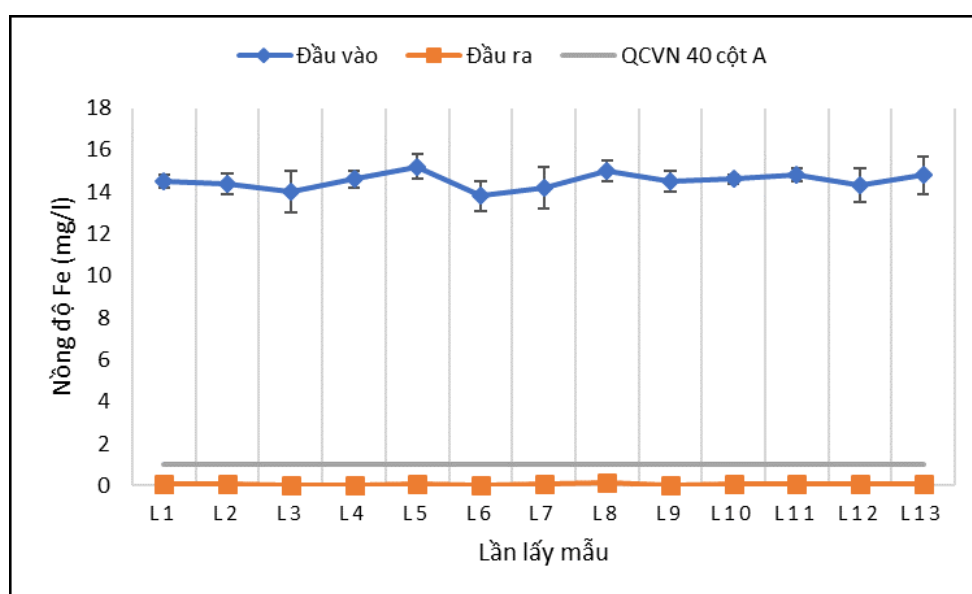
Hình 3.36. Giá trị COD trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL

Như vậy, hệ thống xử lý đã loại bỏ đáng kể giá trị COD trong NT. Việc bổ sung vôi trấu thủy phân để tăng lượng hữu cơ đã tạo điều kiện thuận lợi cho các hoạt động khử sulfat. Sau đó, giá trị COD tồn dư trong hệ thống này được loại bỏ rất

hiệu quả ở hệ thống CW. Chất lượng NT đầu ra đạt QCVN 40:2011/BTNMT cột B với thời gian lưu tương đối ngắn (24h).

3.4.3.4. Hiệu quả loại bỏ Fe trong nước thải

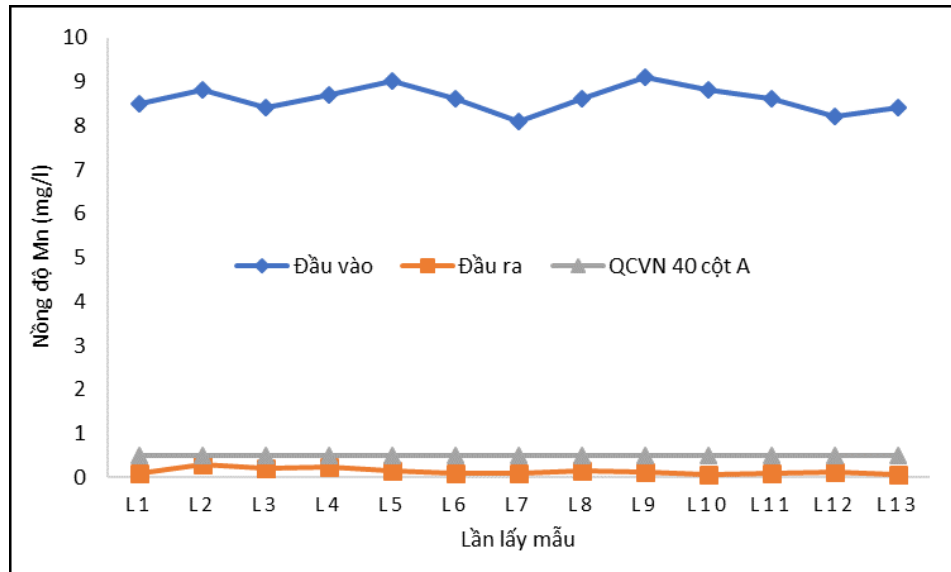
Hiệu quả xử lý Fe trong hệ thống xử lý được thể hiện trong Hình 3.37. Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc sử dụng đá vôi cũng như hỗn hợp đá vôi và vỏ trấu để xử lý NT chứa Fe đạt được hiệu quả khá cao. Trong hệ đá vôi, quá trình loại bỏ của Fe chủ yếu là do hình thành các kết tủa hydroxit để tạo các muối khó tan như $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$,... sau khi đi qua hệ thống xử lý có chứa đá vôi, vỏ trấu thủy phân và VSV thì ion Fe được loại bỏ đáng kể. NT tiếp tục được xử lý trong hệ CW, ion Fe bị loại bỏ thông qua các quá trình tiếp nhận của thực vật, kết tủa và hấp phụ [35, 85]. Kết quả cho thấy, ở đầu ra của hệ thống hàm lượng của ion Fe chỉ còn lại khoảng $0,004 \div 0,1 \text{ mg/l}$, hàm lượng Fe trong NT đầu ra của hệ thống xử lý đạt QCVN 40:2011/BTNMT, cột A.



Hình 3.37. Hàm lượng Fe trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL

3.4.3.5. Hiệu quả loại bỏ Mn trong nước thải

Hiệu quả xử lý Mn trong NT của hệ thống xử lý sau 03 tháng (13 lần lấy mẫu thí nghiệm từ L1 đến L13, mỗi lần cách nhau 1 tuần) được thể hiện trong Hình 3.36. Kết quả nghiên cứu cho thấy, trong khi hàm lượng đầu vào của Mn có khác nhau, dao động từ $8,2 \div 9,1 \text{ mg/l}$, sau khi qua hệ xử lý hàm lượng Mn còn lại trong NT gần như không đáng kể. Hiệu quả loại bỏ Mn của hệ thống xử lý đạt khoảng $97 \div 99\%$.



Hình 3.38. Hàm lượng Mn trong NT đầu vào và đầu ra của hệ thống XL

Khi NT được đưa qua bề vật liệu vỏ trấu thủy phân và đá vôi, một phần lớn ion Mn^{2+} đã kết hợp với các ion CO_3^{2-} và HCO_3^- tạo ra kết tủa cacbonat, còn một phần sẽ tham gia vào các quá trình cộng kết và kết tủa cùng Fe. Hàm lượng Mn^{2+} dư đi qua phần vỏ trấu và VSV sẽ tiếp tục kết tủa MnS khi va chạm với ion S^{2-} [53,120].

Sự hình thành sulfur thông qua hoạt động của VSV nên hàm lượng Mn^{2+} được xử lý chủ yếu thông qua quá trình kết tủa sulfur, ngoài ra vỏ trấu thủy phân cũng đóng vai trò như vật liệu hấp phụ ion Mn^{2+} trong hệ thống XL, do vậy hàm lượng Mn sau khi đi qua bề vật liệu sẽ còn lại không đáng kể.

Tại hệ thống CW, Mn tiếp tục được loại bỏ. Hàm lượng ion Mn ở đầu ra gần như không còn, hàm lượng của chúng nằm trong khoảng $0,02 \div 0,15 \text{ mg/l}$ đạt QCVN 40:2011/BTNMT, cột A. Cơ chế loại bỏ Mn ở giai đoạn này có thể do quá trình tiếp nhận của thực vật, quá trình hấp phụ ở vùng rễ, quá trình kết tủa sulfur và kết tủa cộng kết.

3.4.3.6. Đánh giá hiệu suất xử lý của từng modun trong hệ thống xử lý

NT mỏ than sau khi đi qua hệ thống xử lý đã thiết kế, các chỉ tiêu ô nhiễm môi trường như pH, TSS, Fe, Mn đã được loại bỏ dần qua từng modun khác nhau. Sự biến đổi hàm lượng thông số ô nhiễm so với ban đầu qua 3 modun chính được thể hiện ở Bảng 3.8 dưới đây.

Bảng 3.8. Sự thay đổi hàm lượng các thông số ô nhiễm tại các modul

TT	Thông số	Đơn vị	Giá trị các thông số ô nhiễm tại các modul					QCVN40: 2011/BTNMT
			Đầu vào	Modun 1	Modun 2	Modun 3	Đầu ra	
1	pH	-	4,23±0,3	4,54±0,4	4,82±0,3	6,34±0,3	6,87±0,3	5,5 ÷ 9
2	TSS	mg/l	172±14	166±10,5	125,5±8,2	68±5,4	40,5±3,5	100
3	COD	mg/l	275±10,3	272±8,2	346,2±12,6	184,2±7,5	76,6±1,6	150
4	Fe	mg/l	14,6±3,6	13,4±3,2	11,9±2,1	2,56±0,8	0,18±0,02	5
5	Mn	mg/l	8,4±2,4	7,82±2,1	7,22±1,6	1,24±0,4	0,12±0,01	1

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

Bảng 3.10. Hàm lượng và hiệu suất các thông số ô nhiễm tại từng modul

TT	Thông số	Đầu vào	Modun 1		Modun 2		Modun 3		Đầu ra	
		Hàm lượng (mg/l)	Hàm lượng	Hiệu suất XL (%)	Hàm lượng	Hiệu suất XL (%)	Hàm lượng	Hiệu suất XL (%)	Hàm lượng	Hiệu suất XL (%)
1	pH	4.23	4.54	7.33	4.82	13.95	6.34	49.88	6.87	62.41
2	TSS	172	166	3.49	125.5	27.03	68	60.47	40.5	76.45
3	COD	275	272	1.09	346.2	-25.89	184.2	33.02	76.6	72.15
4	Fe	14.6	13.4	8.22	11.9	18.49	2.56	82.47	0.18	98.77
5	Mn	8.4	7.82	6.90	7.22	14.05	1.24	85.24	0.12	98.57

Kết quả ở các Bảng 3.8 ÷ 3.10 cho thấy, hàm lượng các chất ô nhiễm trong NT mỏ than tại modul 1 và modul 2 không có nhiều biến động so NT ban đầu, trước khi đi vào hệ thống xử lý, chỉ một phần chất rắn lơ lửng TSS được lắng đọng tự nhiên, hàm lượng Fe, Mn có xu hướng giảm nhẹ liên quan đến quá trình oxy hóa tự nhiên của ion Fe^{2+} và Mn^{2+} khi nước được xáo trộn và tiếp xúc với oxy trong không khí tạo các kết tủa Fe^{3+} và Mn^{4+} sẽ được lắng đọng tự nhiên hoặc được lọc qua các lớp vật liệu lọc tại modul 2, hiệu quả xử lý các thông số ô nhiễm là rất thấp, nhỏ hơn 10%. Tuy nhiên, hàm lượng COD tại modul 2 có sự tăng lên đáng kể do quá trình thủy phân vô trấu vẫn diễn ra một cách tự nhiên. Tại modul 2, bể vật liệu lọc có chứa hỗn hợp đá vôi và vỏ trấu đã thủy phân có vai trò chính trong việc xử lý các thông số ô nhiễm trong nước thải mỏ than. Đá vôi có tác dụng trung hòa, làm tăng độ pH trong nước thải. Do vậy, nước thải chảy sang modul 3, giá trị pH có sự tăng lên đáng kể, $pH = 6,34 \pm 0,3$, đá vôi cũng đóng vai trò trong việc tạo kết tủa các ion kim loại nặng (Fe, Mn) và lọc các chất lơ lửng TSS. Vỏ trấu thủy phân trong modul 2 có vai trò loại bỏ kim loại Fe, Mn theo cơ chế lọc, hấp phụ và CHSH nên giá trị TSS, Fe, Mn gần như được xử lý triệt để, đạt QCVN40: 2011/BTNMT, cột B. Hiệu suất xử lý các thông số ô nhiễm đạt từ 33 đến 85,2%.

Tại modul 3, CW được thiết kế gồm vật liệu lọc đá vôi, sỏi, vỏ trấu đã thủy phân và trồng TVTS (cây sậy (*Phragmites australis*) kết hợp cây muống Nhật (*Caladium bicolor*)) trên nền lớp vật liệu lọc, do đó các chất ô nhiễm còn lại sau bể vật liệu lọc như COD, TSS, kim loại nặng (Fe, Mn) sẽ được loại bỏ triệt để trong hệ CW trước khi xả ra môi trường. Hiệu suất xử lý các thông số đạt từ 62,4 đến 98,8%, Fe và Mn có hiệu suất xử lý tốt nhất gần như đạt 100%.

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 xử lý luôn đạt QCVN 40: 2011/BTNMT, cột B đối với COD và đạt QCVN 40:2011/BTNMT, cột A đối với kim loại nặng Fe, Mn. Hệ thống xử lý vận hành ổn định, không thấy hiện tượng tắc nghẽn ở bể lọc, CW; thực vật trong CW phát triển tốt trong suốt quá trình thí nghiệm. Kết quả thí nghiệm cũng 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

Nghiên cứu xử lý kim loại nặng Fe, Mn trong NT mỏ than bằng một số PPP nông nghiệp kết hợp với bãi lọc trồng cây đã đạt được nhiều kết quả khả quan. Dưới đây là một số kết luận được rút ra trong quá trình nghiên cứu:

1. Kết quả phân tích chất lượng NT 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: pH = 3,82 ÷ 5,34; TSS = 125 ÷ 248mg/l; Fe = 7,4 ÷ 139,4mg/l; Mn = 4,9 ÷ 88,2mg/l.

2. Đã đánh giá và lựa chọn được VLSH tự nhiên là vỏ trấu từ 08 loại PPP nông nghiệp (xơ dừa, vỏ trấu, bã mía, lõi ngô, mùn cưa, bã trà, bã cafe, vỏ đỗ) được lựa chọn trong nghiên cứu, hiệu suất xử lý Fe và Mn sau 24h của vỏ trấu đạt 69 và 69,6% . Hiệu suất xử lý Fe, Mn đạt giá trị cao nhất sau 192h, tương ứng với giá trị 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 tốt Fe, Mn trong NT 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 NT 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 ở các loài TVTS thủy trúc, lan chi và phát lộc.

4. Quy trình công nghệ xử lý Mn, Fe trong NT mỏ than với lưu lượng 250l/ngày gồm có 3 modul chính: modul 1 là bể 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 NT 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 NT 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 ngoài thực tế để XLNT mỏ than.

Kiến nghị

Kết quả nghiên cứu của luận án cần được nhân rộng về quy mô trong xử lý NT 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 bãi lọc trồng cây cần có những đánh giá sơ bộ về khả năng thích nghi của loài thực vật xử lý đối với nguồn NT và điều kiện môi trường.

Ngoài việc nghiên cứu xử lý Fe, Mn trong NT mỏ than 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 để xử lý các nguồn NT có tính chất tương tự.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Hạ, T., Anh, T., & Sơn, T. *Nghiên cứu xử lý triệt để nước thải hầm lò mỏ than Mạo Khê bằng màng siêu lọc (UF) để cấp nước sinh hoạt*. Tạp chí khoa học công nghệ Xây Dựng (KHCN XD) - ĐHXDHN, 9-2014, số 20, 19-24.
2. Nguyễn Hoàng Nam, Đỗ Khắc Uẩn. *So sánh hiệu quả xử lý kim loại nặng trong nước thải axit mỏ ở các hệ thống làm trong nước bằng thực vật*. Tạp chí phân tích hóa, lý và sinh học, 2014, số 4, 51-57.
3. Dang Xuan Thuong. *Assessment of current pollution status of wastewater from coal mines in Northeast Coal Corporation, a study to propose recirculating treatment technologies to supply water for domestic purposes and production*. Master Thesis Environmental Sciences 2014, Thai Nguyen University of Agriculture - Forestry, 120p.
4. Thủ tướng Chính phủ. *Quyết định về việc phê duyệt Quy hoạch phát triển ngành than Việt Nam đến năm 2020, có xét triển vọng đến năm 2030*. Quyết định số 403/QĐ-TTg ngày 14/03/2016.
5. Thủ tướng Chính phủ. *Quyết định về việc phê duyệt Quy hoạch phát triển ngành than Việt Nam giai đoạn 2003-2010, có xét triển vọng đến năm 2030*. Quyết định số 20//2003/QĐ-TTg ngày 29/1/2003.
6. Bùi Thị Kim Anh. *Nghiên cứu quy trình xử lý nước thải chứa kim loại nặng bằng một số vật liệu sinh học tự nhiên kết hợp với hệ thống đất ngập nước nhân tạo*. Đề tài cấp VHLKH&CNVN, 2016, Hà Nội.
7. Ngô Thụy Diễm Trang, Hans Brix. *Hiệu suất xử lý nước thải sinh hoạt của Hệ thống đất ngập nước kiến tạo nền cát vận hành với mức tải nạp thủy lực cao*, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, 2012, Vol. 21, 161-171.
8. Nguyễn Tiến Dũng và nnk. *Thực trạng nước thải và công nghệ xử lý nước thải mỏ than trong TKV*. Hội thảo Bảo vệ môi trường trong khai thác, chế biến, sử dụng than, khoáng sản và dầu khí, 2020, Hà Nội.
9. INAP. *The Global Acid Rock Drainage Guide*. International Network for Acid Prevention (INAP), 2013.

10. Lottermoser, B.G. *Mine Wates: Characterization, Treatment and Environmental Impacts*. 3rd Edition Edition, Queensland: Springer, 2010.
11. Johnson D.B. anh Hallberg K.B. *Acid mine drainage remediation options: a review*, 2005. *Science of the total Environment*, 338, 3-14.
12. Bùi Thanh Hoàng, Lê Thanh Tùng, Nguyễn Đức Công. *Thực trạng công nghệ xử lý nước thải mỏ than hầm lò vùng Quảng Ninh*. Thông tin KH-CN Mỏ, (10/2010), Hà Nội.
13. Thi Hong Nguyen, Thi Ngoc Tran, Trung Thanh Dao & T. Ngoc Thuy Dang. *Impact assessment of Viet Yen landfill site to water environment and proposed solutions*. Vietnam water cooperation highlights, 2018. P153-156.
14. Mai Trọng Nhuận, Nguyễn Thị Hoàng Hà, Trần Đăng Quy. *Địa chất môi trường với phát triển bền vững Việt Nam. Công nghệ địa môi trường cho bảo vệ môi trường vùng khai thác và chế biến khoáng sản*. NXB Đại học Quốc gia Hà Nội, 2020, 557 trang.
15. Jennings, S., Neuman, D. and Blicher, P. *Acid Mine Drainage and Effects on Fish Health and Ecology: A Review*, 2008. Reclamation Research Group, Alaska.
16. Lide, David R, *Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds*, in *Handbook of Chemistry and Physics (PDF)*, 2004, ISBN 0849304857.
17. EPA, *Coal Mining Detailed Study*. United States Environmental Protection Agency. Washington DC, 2008.
18. Skousen, J., Geidel, G., Foreman, R., Evans, R. and Hellier, W. *A Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage*. National Mine Land reclamation Center, 1998. Virginia.
19. Taylor, J., Pape, S. and Murphy, N. *A Summary of Passive and Active Treatment Technology for Acid and Metalliferous Drainage*. Earth Systems, Fremantle, 2005.

20. Meier, J., et al. *Microbial cycling of iron and sulfur in sediments of acidic and pH-neutral mining lakes in Lusatia (Brandenburg, Germany)*. Biogeochemistry 67, 2004, 135-156.
21. Johnson, D.B. *Chemical and microbiological characteristics of mineral spoils and drainage waters at abandoned coal and metal mines*. Wat Air Soil Pollut, Focus 2003, 3, 47–66.
22. Bùi Thị Kim Anh, Nguyễn Hồng Chuyên, Vũ Thị Nguyệt. *Nghiên cứu khả năng xử lý nước ô nhiễm Cr, Ni bằng một số vật liệu sinh học tự nhiên thủy phân và đá vôi*, 2015. Tạp chí Khoa học công nghệ Việt Nam, pp 211-217.
23. Yamaguchi, T. *Process behavior of UASB reactor treating a wastewater containing high strength sulfate*, 1999. Was. Res.33(14): 3182-3190.
24. Beguin P, Aubert J. *The biological degradation of cellulose*. FEMS Microbiol Rev, 1994, 13; p: 25–58.
25. Bulut Yasemin, Tez zeki. *Removal of heavy metal from aqueous solution by sawdust adsorption*. Journal of Environmental Science 19, 2007, p: 160-166.
26. Mateusz Wala, Jeremi Kołodziejek, Janusz Mazur, Jacek Patykowski. *Differences in iron acquisition strategies of calcicole plant species from xerothermic grasslands*. Geoderma 2020, 377, 114572.
27. Nguyễn Thị Hải, Đinh Thúy Hằng. *Nghiên cứu loại sắt trong nước thải Acid từ mỏ khoáng sản (AMD) kết hợp xử lý nước thải chăn nuôi trong mô hình bể sinh học khử sulfate*. Tạp chí Công nghệ sinh học, 2016, 14(2), 369-375.
28. Maree, J. P. and W. F. Strydom. *Biological sulphate removal from a packed bed reactor*. Water Research 19 (9). 1985, 1101-1106.
29. Lee, J., Bae, H., Jeong, J., Lee, J.Y., Yang, Y.Y., Hwang, I., K. SHAH, J.M. NONGKYNRIH 632. Martinoia, E., Lee, Y. *Functional expression of a bacterial heavy metal transporter in Arabidopsis enhances resistance to and decrease uptake of heavy metals*. Plant Physiol, 2003. 133: 589-596.
30. Ghaly, M.A. Kamal, R. Cote. *Effect of temperature on the performance of limestone/sandstone filters treating landfill leachate*, American Journal of Environmental Sciences, 2007, 3 (1), 11–18.

31. Vymazal, J., Brix, H., Cooper, P.F., Haberl, R., Laber, J. *Removal mechanisms and types of constructed wetlands*. In: *Constructed wetlands for wastewater treatment in Europe*, 1998.
32. Karin Tonderskic, Oswald Van Cleemputa, Pascal Boeckxa, Per-Eric Lindgrenb. *Denitrification in Wetlands*, In book *Biology of the Nitrogen Cycle*, 2007 (pp.359-367).
33. Skousen, Jeffrey. *Anoxic limestone drains for acid mine drainage treatment*, *Journal Green Lands*, 1991, volume 21, 30-35.
34. Lars O Hedin, Lennart Granat, Gene E. Likens, *Steep Declines in Atmospheric Base Cations in Regions of Europe and North America*, Nature Publishing Group, 1994, vol 367, 351-354.
35. Kontopoulos, A. *Acid mine drainage control*. In *Effluent Treatment in the Mining Industry*; Castro, S.H., Vergara, F.S.M.A., Eds.; University of Concepción: Concepción, Chile, 1998; pp. 57–118. ISBN 956-227-156-0.
36. Skousen, J.; Rose, A.; Geidel, G.; Foreman, J.; Evans, R.; Hellier, W. *Handbook of Technologies for Avoidance and Remediation of Acid Mine Drainage*. Available online 24 June 2020.
37. Kefeni, K.K.; Msagati, T.A.M.; Mamba, B.B. *Acid mine drainage: Prevention, treatment options, and resource recovery: A review*. *J. Clean. Prod.* 2017, 151, 475–493.
38. Skousen, J.G.; Ziemkiewicz, P.F.; McDonald, L.M. *Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies*. *Extr. Ind. Soc.* 2019, 6, 241–249.
39. Silveira, A.N.; Silva, R.; Rubio, J. *Treatment of acid mine drainage (AMD) in South Brazil: Comparative active processes and water reuse*. *Int. J. Miner. Process.* 2009, 93, 103–109
40. Santos, K.B.; Almeida, V.O.; Weiler, J.; Menezes, J.C.S.S.; Schneider, I.A.H. *Ecotoxicity with Allium cepa to determine the efficiency of conventional ARD treatment by neutralization/precipitation from a brazilian coal mine*. *Proc. IMWA* 2019, 269–274.

41. T.C.B.; dos Santos, K.B.; Lautert-Dutra, W.; de Souza Teodoro, L.; de Almeida, V.O.; Weiler, J.; Schneider, I.A.H.; Bogo, M.R. *Acid mine drainage (AMD) treatment by neutralization: Evaluation of physical-chemical performance and ecotoxicological effects on zebrafish (Danio rerio) development*. *Chemosphere* 2020, 253, 126665.
42. Freitas, A.P.P.; Schneider, I.A.H.; Schwartzbold, A. *Biosorption of heavy metals by algal communities in water streams affected by the acid mine drainage in the coal-mining region of Santa Catarina state, Brazil*. *Miner. Eng.* 2011, 24, 1215–1218.
43. Bwapwa, J.K.; Jaiyeola, A.T.; Chetty, R. *Bioremediation of acid mine drainage using algae strains: A review*. *South Afr. J. Chem. Eng.* 2017, 24, 62-70.
44. Wei, X.; Viadero, R.C.; Buzby, K.M. *Recovery of iron and aluminum from acid mine drainage by selective precipitation*. *Environ. Eng. Sci.* 2005, 22, 745–755.
45. Chen, T.; Yan, B.; Lei, C.; Xiao, X. *Pollution control and metal resource recovery for acid mine drainage*. *Hydrometallurgy* 2014, 12, 147–148.
46. Hedrich, S.; Johnson, D.B. *Remediation and selective recovery of metals from acidic mine waters using novel modular bioreactors*. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 12206–12212.
47. Karine Batista dos Santos, Vítor Otacílio de Almeida, Jéssica Weiler and Ivo André Homrich Schneider. *Removal of Pollutants from an AMD from a Coal Mine by Neutralization/Precipitation Followed by “In Vivo” Biosorption Step with the Microalgae Scenedesmus sp.* *Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2020.
48. Công ty than Cọc Sáu. *Tính toán thiết kế Hệ thống xử lý nước thải mỏ than Cọc Sáu*, 2016, Quảng Ninh.
49. Công ty TNHH 1TV Môi trường – TKV. *Báo cáo Nghiên cứu khả thi Dự án: “Nâng công suất trạm XLNT 1200m³/h mỏ than Mạo Khê*, 2019, Quảng Ninh.
50. Công ty CP Tin học, Công nghệ, Môi trường Than - Khoáng sản Việt Nam (VITE). *Dự án đầu tư “Trạm xử lý nước thải hầm lò mỏ Bắc Cọc Sáu - Xí nghiệp than Tân Lập”*, năm 2011.

51. Công ty CP Tin học, Công nghệ, Môi trường Than - Khoáng sản Việt Nam (VITE). *Báo cáo Nghiên cứu khả thi Dự án: “Nâng công suất trạm XLNT +25 Núi Nhện”*, 2019, Quảng Ninh.
52. Công ty cổ phần ICC Việt Hưng. *Thuyết minh xây dựng hệ thống xử lý nước thải dự án “Đầu tư trạm xử lý nước thải công suất 7.200m³/ngày phục vụ xử lý nước thải của mỏ than Tây Lộ Trí”*, 2020.
53. Bùi Thị Kim Anh. *Thử nghiệm quy trình tích hợp đá vôi và công nghệ đất ngập nước nhân tạo để xử lý sắt, mangan trong nước thải mỏ than*. Đề tài cấp VHLKH&CNVN, 2018, Hà Nội.
54. Bùi Huy Hiền. *Phân loại phế phụ phẩm được sử dụng để làm phân bón hữu cơ*. Hội thảo quốc gia Nông nghiệp hữu cơ-thực trạng và định hướng phát triển, 2013, 191- 203.
55. Krause R, von Mering C, Bork P. *A comprehensive set of protein complexes in yeast: mining large scale protein-protein interaction screens*, 2003. *Bioinformatics* 19(15):1901-8.
56. Srivastava, V. C., Mall, I. D. and Mishra, I. M. *Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA)*. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132, 267- 278.
57. Z. Liu and F. S. Zhang. *Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass*. *J. Hazard. Mater.*, vol. 167, no. 1–3, pp. 933–939, 2009, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.085>.
58. El-Said, A. G., Badawy, N. A., Garamon, S. E. *Adsorption of Cadmium (II) and Mercury (II) onto Natural Adsorbent Rice Husk Ash (RHA) from Aqueous Solutions: Study in Single and Binary System*. *Journal of American Science*, 2010. 6(12), 400.
59. Regmi, P., Moscoso, J.L.G., Kumar, S., Cao, X., Mao, J., Schafran, G. *Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process*. *J. Environ. Manage.* 109, 61–69.

60. Avinash Gupta, S. R. Vidyarthi, Nalini Sankararamakrishnan. *Concurrent removal of As(III) and As(V) using green low cost functionalized*. Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 3, Issue 1, March 2015, Pages 113-121.
61. Khaled Abbas Abdou, Asmaa Nady Mohammed, Walaa Abd El Rahman Moselhy and Ahmed Ali Farghali. *Assessment of Modified Rice Husk and Sawdust as Bio-adsorbent for Heavy Metals Removal Using Nano Particles in Fish Farm*. Asian Journal of Animal and Veterinary Advances, 13 (2): 180-188, 2018. ISSN 1683-9919 DOI: 10.3923/ajava.2018.180.188.
62. Waheed Tariq, Muhammad Saifullah, Tanveer Anjum, Madiha Javed, Nafeesa Tayyab, Imran Shoukat. *Removal of heavy metals from chemical industrial wastewater using agro based Bio-sorbents*. Acta Chemica Malaysia (ACMY)2(2) (2018) 09-14.
63. Pablo Garcia-Chevesich, Vilma Garcí, Gisella Martínez, Julia Zea, Juana Ticona, Francisco Alejo, Johan Vanneste, Sarah Acker, Gary Vanzin, Aaron Malone, Nicole M. Smith, Christopher Bellona and Jonathan O. Sharp. *Inexpensive Organic Materials and Their Applications towards Heavy Metal Attenuation in Waters from Southern Peru*. Water 2020, 12(10), 2948; <https://doi.org/10.3390/w12102948>.
64. Phan Thị Bình, Nguyễn Thị Hà, Cao Thị Bình. *Tổng hợp và tính chất của vật liệu composit Polyanilin/vỏ đẽ ứng dụng hấp phụ ion Cu(II) trong nước*, Tuyển tập các công trình Hội nghị khoa học và công nghệ hoá học hữu cơ toàn quốc lần thứ tư - Hội Hoá học Việt Nam, 2007, Tr 802-807.
65. Thi Binh Phan, Ngoc Que Do and Thi Thanh Thuy Mai. *The adsorption ability of Cr(VI) on sawdust–polyaniline nanocomposite*, Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol. 1, 2010) 035006 (4pp).
66. Lê Hữu Thiêng, Ngô Thị Lan Anh và Đào Hồng Hạnh. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ methylen xanh trong dung dịch nước của các vật liệu hấp phụ chế tạo từ bã mía*. Tạp chí Khoa học & Công nghệ, 2010. 78 (02). tr. 45 - 50.

67. Nguyễn Bá Tuấn. *Nghiên cứu ứng dụng phương pháp phân tích quang học để đánh giá khả năng hấp phụ Cr(VI) và Cr(III) của vỏ trấu biến tính*, Luận văn thạc sĩ chuyên ngành Hóa phân tích, (2012). Mã số: 60.44.29, Trường đại học Khoa học Tự nhiên.
68. Bùi Thị Kim Anh. *Đánh giá khả năng xử lý Crôm, Niken trong nước của đá vôi, một số vật liệu sinh học tự nhiên trong điều kiện phòng thí nghiệm*. Tạp chí Đại học công nghiệp, Trường ĐHCNTPHCM, 2016, 115-119.
69. Đinh Thị Thúy Hằng, Phạm Thị Tuyết, Nguyễn Thị Xoan. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ kim loại Cu, Pb, Zn, Cd trong nước thải bằng vật liệu hấp phụ chế tạo từ mùn cưa*. Hội nghị quốc tế KHCN hàng hải, 2016.
70. Nguyễn Hồng Chuyên, Nguyễn Hoài Nam, Đặng Đình Kim, Bùi Thị Kim Anh. *Bảng sáng chế: Quy trình xử lý nước thải chứa hàm lượng kim loại nặng và sulfat cao bằng cách sử dụng đá vôi, mùn cưa đã thủy phân và thực vật thủy sinh*. Số 17174. QĐ số 44563/QĐ-SHTT ngày 04/07/2017. Cục SHTT, Bộ KHCN.
71. Đặng Kim Tại, Vũ Xuân Hồng. *Điều chế tro trấu biến tính ứng dụng xử lý Cu^{2+} trong nước*. Tạp chí khoa học công nghệ Việt Nam, 2020 62(1).
72. Từ Thị Cẩm Loan, Hoàng Thị Thanh Thủy, Hà Thị Thu Trang. *Nghiên cứu ứng dụng sét kaolin và vỏ trấu làm vật liệu lọc nước dưới đất nhiễm Mangan*. Tạp chí Khí tượng Thủy văn, 2020. DOI: 10.36335/VNJHM.2020 (712).17-22.
73. Huỳnh Phương Thảo. *Nghiên cứu khả năng hấp phụ một số ion kim loại nặng (As^{5+}/As^{3+} , Cr^{6+}/Cr^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}) trong môi trường nước bởi vật liệu lá thông ba lá (*Pinus kesiya*) tại Đà Lạt*. LATS, 2021, Trường ĐH Đà Lạt.
74. Ngô Thị Thanh Diễm. *Nghiên cứu xử lý Cr, Ni trong nước thải xi măng bằng vật liệu hấp phụ từ vỏ trấu*. Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm 21 (4) (2021), 75-84.
75. Đặng Đình Kim, Lê Đức, Trần Văn Tựa, Bùi Thị Kim Anh, Đặng Thị An. *Xử lý ô nhiễm môi trường bằng thực vật*, 2012. Nhà xuất bản Nông nghiệp, HN.
76. Nguyễn Thị Việt Nga. *Nghiên cứu tính đa dạng thực vật đất ngập nước của sông Nhuệ - Đáy (phần chảy qua tỉnh Hà Nam) và khả năng sử*

- dụng chúng để xử lý ô nhiễm môi trường, 2012. Luận văn thạc sỹ ngành khoa học môi trường.
77. Vymazal J., Brix H. and Cooper P. F., 1998. *Removal Mechanisms and Types of Constructed Wetlands*. Leiden: Backhuys Publishers. Vo1. 35. pp.4143.
 78. Vymazal J., Kröpfelová L., Vladislav J. Š. and Štichová C. J., 2009. *Trace elements in Phragmites australis growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater*. Ecological Engineering, Vol 35, Issue 2, P303-309.
 79. Vũ Thị Phương Thảo. *Nghiên cứu thực nghiệm, đánh giá vai trò của một số loài thực vật thủy sinh và đề xuất giải pháp sinh học nhằm cải thiện chất lượng môi trường nước sông Nhuệ*, 2018. LATS, Viện Khoa học KTTV và Biến đổi khí hậu.
 80. Viet-Anh Nguyen, Anh Thi Kim Bui, Giang Ngo Hoang. *Design of wetland system for wastewater quality improvement at formosa ha tinh steel company*, 2018. Vietnam Journal of Science and Technology 56 (2C),165-171.
 81. Wildeman, T.R.; Duggan, L.; Phillips, P.; Rodriguez-Eaton, S.; Simms, R.; Bender, J. *Passive treatment methods for manganese: Preliminary results from two pilot sites. The Challenge of Integrating Diverse Perspectives in Reclamation*. In Proceedings of the 10th Annual National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, Spokane, WA, USA, 16–19 May 1993; pp. 16–19.
 82. Vivek Rana & Subodh Kumar Mait. *Municipal wastewater treatment potential and metal accumulation strategies of Colocasia esculenta (L.) Schott and Typha latifolia L. in a constructed wetland*, 2018. Environ Monit Assess, 190:328.
 83. Donald M. K. *Applied Wetland science and Technology*. Chapter 9- Wetland for water treatment, 2001, CRC Press LLC.
 84. J. Vymazal, *Types of constructed wetlands for wastewater treatment: their potential for nutrient removal. Transformations of nutrients in constructed natural and constructed wetlands*. Backhuys Publishers, Leiden. 2001, p. 496.
 85. W. Dabrowski, B. Karolinczak, M. Gajewska, E. Wojciechowska. *Application of subsurface vertical flow constructed wetlands to reject water treatment in*

- dairy wastewater treatment plant, Environ. Technol.* 38 (2) (2017) 175–182, doi: 10.1080/09593330.2016.1262459.
86. Cheng, S., Wolfgang Grosse, Friedhelm Karrenbrock, & Manfred Thoennesen. *Efficiency of constructed wetlands in decontamination of water polluted by heavy metals.* *Journal of Ecological Engineering*, 2002, 317-325.
87. Y.D. Shahamat, H. Asgharnia, L.R. Kalankesh, M. Hosanpour. *Data on wastewater treatment plant by using wetland method, Babol, Iran*, *Data Brief* 16 (2018) 1056–1061, doi: 10.1016/j.dib.2017.12.034.
88. J.T. Spangler, D.J. Sample, L.J. Fox, S.A. White. *Data on floating treatment wetland aided nutrient removal from agricultural runoff using two wetland species*, *Data Brief* 22 (2019) 756–761, doi: 10.1016/j.dib.2018.12.037.
89. F. García-Ávila, J. Patiño-Chavez, F. Zhinín-Chimbo, S. Donoso-Moscoso, L. Flores del Pino, A. Avilés-Añazco, *Performance of Phragmites Australis and Cyperus Papyrus in the treatment of municipal wastewater by vertical flow subsurface constructed wetlands*, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 7 (2019) 286–296, doi: 10.1016/j.iswcr.2019.04.001.
90. F. García-Ávila, J. Patiño-Chavez, F. Zhinín-Chimbo, S. Donoso-Moscoso, L. Flores del Pino, A. Avilés-Añazco. *Performance of Phragmites Australis and Cyperus Papyrus in the treatment of municipal wastewater by vertical flow subsurface constructed wetlands*, *Int. Soil Water Conserv. Res.* 7 (2019) 286–296, doi: 10.1016/j.iswcr.2019.04.001.
91. Trần Hiếu Nhuệ, Nguyễn Việt Anh. *Nghiên cứu đề xuất các mô hình xử lý nước thải phân tán cho các đô thị loại 3,4 và 5 của Việt Nam.* Đề tài KHCN cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, 2001-2003.
92. Trần Văn Tựa. *Nghiên cứu sử dụng các loài thực vật thủy sinh điển hình cho xử lý nước thải công nghiệp chứa kim loại nặng và nước thải công nghiệp chế biến thực phẩm.* Đề tài cấp Viện KHCN Việt Nam, 2007.
93. Đồng Thị Minh Hậu, Hoàng Thị Thanh Thủy, Đào Phú Quốc. *Nghiên cứu và lựa chọn một số thực vật có khả năng hấp thu các kim loại nặng (Cr, Cu, Zn) trong bùn nạo vét kênh Tân Hóa - Lò Gốm.* Tạp chí phát triển KH&CN, 2008, tập 11.

94. Bui Thi Kim Anh, Dang Dinh Kim, Tran Van Tua, Nguyen Trung Kien and Do Tuan Anh. *Phytoremediation potential of indigenous plants from Thai Nguyen province, Vietnam*. Journal of Environmental Biology, 2011, 32, tr. 257-262.
95. Thái Vân Anh, Lê Thị Cẩm Chi, 2016. *Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải sinh hoạt bằng mô hình đất ngập nước nhân tạo dùng sậy, nén, vetiver*, Tạp chí Khoa học Công nghệ và Thực phẩm, 53-60.
96. Ngô Thụy Diễm Trang, Hans Brix. *Hiệu suất xử lý nước thải sinh hoạt của Hệ thống đất ngập nước kiến tạo nền cát vận hành với mức tải nạp thủy lực cao*, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, 2012, Vol. 21, 161-171.
97. Anh B.T.K., Kim D.D., Kien N.T., Minh N.N., Trung N.Q., Chuyen N.H. *Phytoremediation of heavy metal polluted soil and water in Vietnam*. Journal of Vietnamese Environment, 2014, 6(1), 47-51.
98. Nguyễn Đức Trung. *Nghiên cứu áp dụng công nghệ thực vật kết hợp vật liệu sét tự nhiên xử lý nước thải chế biến khoáng sản chì kẽm Chợ Đồn*. Luận văn thạc sĩ, 2016.
99. Vi Thị Mai Hương. *Khả năng xử lý nước thải phân tán theo mô hình bãi lọc trồng cây - hồ sinh học cho các đô thị và khu dân cư tỉnh Thái Nguyên*, 2019. Tạp chí Môi trường, số 8.
100. B.T.K. Anh. *Study on the combined system using limestone and constructed wetland to remove manganese, zinc and iron from mine drainage*, VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology 32 (2016) 9 – 14.
101. Lê Sỹ Chính. *Nghiên cứu giải pháp xử lý nước thải khai thác và chế biến khoáng sản chì, kẽm tại tỉnh Bắc Kạn*, LATS, 2017, Trường Đại học khoa học tự nhiên.
102. Nguyễn Việt Anh. *Giải pháp cải thiện môi trường, kiểm soát sự cố do nước thải tại Công ty Formosa Hà Tĩnh*, 2017, Tạp chí môi trường, số 7/2017.
103. Nguyễn Thị Loan. *Nghiên cứu sử dụng các hệ thống đất ngập nước nhân tạo để xử lý nước thải*. Đề tài, 2004, trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội.
104. Báo khuyến nông. *Cỏ lan chi - Đặc điểm và cách trồng, chăm sóc*, 2020. <https://baokhuyennong.com/co-lan-chi>.

105. Kỹ thuật môi trường. *Kỹ thuật trồng cây Phát Lộc thủy sinh*, 2020. <https://kythuatnuoitrong.edu.vn/cay-canh/ky-thuat-trong-cay-phat-loc-thuy-sinh.html>.
106. Công ty TNHH Môi trường xanh DPG. *Xử lý nước thải bằng cây sậy*, 2019, TP. Hồ Chí Minh.
107. Bách khoa toàn thư. *Thủy trúc*, 2019. https://vi.wikipedia.org/wiki/Th%E1%BB%A7y_tr%C3%Bac.
108. Salala green - *muống Nhật*, 2020. <http://salalagreen.vn/cay-muong-nhat/>
109. 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.
110. TCVN 6663-3:2008 (ISO 5667-3:2003) - Chất lượng nước - Lấy mẫu. Hướng dẫn bảo quản và xử lý mẫu.
111. Cao Văn Dur. *Nghiên cứu tổng hợp và khảo sát các tính chất của vật liệu nano kim loại đồng*, 2016. Luận án tiến sĩ hóa học.
112. Trần Thị Thu Hương. *Nghiên cứu chế tạo và sử dụng vật liệu nano bạc, đồng, sắt để xử lý vi khuẩn lam độc trong thủy vực nước ngọt*, 2018. Luận án tiến sĩ Kỹ thuật môi trường.
113. TCVN 6177:1996: *Hàm lượng Fe²⁺ - xác định được bằng phương pháp trắc quang*, 1996.
114. TCVN 6002:1995. *Hàm lượng Mn xác định được bằng phương pháp trắc quang*, 1995.
115. TCVN 6492: 2011 (ISO 1052:2008). *Chất lượng nước – xác định pH*, 2011.
116. Công ty than Khánh Hòa. *Báo cáo quan trắc môi trường định kỳ các năm 2017, 2018, 2019, 2020*.
117. Tập đoàn than và khoáng sản Việt Nam. *Báo cáo quan trắc môi trường định kỳ các năm 2017, 2018, 2019, 2020*.
118. Nguyen Hoang Nam, Dang Thi Ngoc Thuy, Bui Thi Kim Anh, Nguyen Hong Chuyen. *Efficiency of combining limestone, sawdust and microbes to treat Zinc and Manganese in ADM of Mao Khe, Quang Ninh*. Journal of Vietnamese Environment, 2014, 6, 58-64.

119. Evvie Chockalingam, S. Subramanian. *Studies on removal of metal ions and sulphate reduction using rice husk and Desulfotomaculum nigrificans with reference to remediation of acid mine drainage*, 2006.
120. Bùi Thị Kim Anh, Nguyễn Văn Thành, Nguyễn Hồng Chuyên, Bùi Quốc Lập, 2019. *Phân tích, đánh giá khả năng ứng dụng của bãi lọc trồng cây nhân tạo để xử lý nước thải chăn nuôi lợn sau biogas*. Tạp chí khoa học kỹ thuật thủy lợi và môi trường, số 66.
121. Vymazal J., Kröpfelová L., Vladislav J. Š. and Štichová C. J., 2009. *Trace elements in Phragmites australis growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater*. Ecological Engineering, Vol 35, Issue 2, P303-309.
122. Kadlec, R. H., Knight R. L., Vymazal J., Brix H., Cooper P. & Haberl R. *Constructed Wetlands for Pollution Control. Process, Performance, Design and Operation*. IWA Scientific and Technical Report, 2000, No. 8.
123. Klomjek P, 2016. *Swine Wastewater Treatment Using Vertical Subsurface Flow Constructed Wetland Planted with Napier Grass*, Sustainable Environment Research, Vol 26, Issue 5, 217-223.
124. Luo Z.X., S.J. Li, X.F. Zhu and G.D. Ji. *Carbon source effects on nitrogen transformation processes and the quantitative molecular mechanism in long-term flooded constructed wetlands*, Ecol. 2018, Eng, 123, 19–29.
125. J. Vymazal and L. Kröpfelová. *Wastewater Treatment in Constructed Wetlands with Horizontal Sub-Surface Flow*: Springer Netherlands, 2008.
126. L. Guo and T.J. Cutright. *Metal storage in reeds from an acid mine drainage contaminated field*. International Journal of Phytoremediation, 19, 2017.
127. Bui Thi Kim Anh. *Research on the treatment of heavy metals (Fe, Mn) in coal mining wastewater by biological conversion method combined with constructed wetland (2020)*, final report of the VAST project coded UDPTCN04/18-20, <https://vast.gov.vn/web/vietnam-academy-of-science-and-technology/science-and-technology-research-projects>
128. H. Ye, Q. Zhu and D. Du. *Adsorptive removal of Cd (II) from aqueous solution using natural and modified rice husk*. Bioresource Technology, 101, 2010, 5175-9, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.027>.

129. J. Odom, J.R. Postgate and R.J. Singleton. *The Sulfate-Reducing Bacteria: Contemporary Perspectives*: Springer New York, 2013.
130. S. Wu, P. Kuschik, A. Wiessner, J. Müller, R.A.B Saad and R. Dong. *Sulphur transformations in constructed wetlands for wastewater treatment: A review*, Ecological Engineering, 52, 2013, 278-89.
131. C. Dalai, R. Jha and V.R. Desai. *Rice husk and sugarcane baggase based activated carbon for iron and manganese removal*. Aquatic procedia, 4, 2015, 1126-33.
132. E.G. Abdel, M.A. Kamal and R. Cote. *Effect of temperature on the performance of limestone/sandstone filters treating landfill leachate*. American Journal of Environmental Sciences, 3, 2007, 11-8.
133. B. Lesley, H. Daniel and Y. Paul. *Iron and manganese removal in wetland treatment systems: Rates, processes and implications for management*. Science of The Total Environment, 2007, 394, 1-8.
134. M.C. Perdana, S. Hadisusanto and I.L.S. Purnama. *Implementation of a full-scale constructed wetland to treat greywater from tourism in Suluban Uluwatu Beach, Bali, Indonesia*. Heliyon, 2020, 6, e05038.
135. J. Garcia, D.P.L. Rousseau, J. MoratÓ, E.L.S. Lesage, V. Matamoros and J.M. Bayona. *Contaminant Removal Processes in Subsurface-Flow Constructed Wetlands: A Review*, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2010, 40 561-661.
136. J. Opitz, M. Alte, M. Bauer and S. Peiffer. *The Role of Macrophytes in Constructed Surface-flow Wetlands for Mine Water Treatment: A Review* Mine Water and the Environment, 2021, 40, 587-605.
137. L. Guo and T.J. Cutright. *Metal storage in reeds from an acid mine drainage contaminated field*. International Journal of Phytoremediation, 2017, 254-61.
138. N.T.H. Ha and B.T.K. Anh. *The removal of heavy metals by iron mine drainage sludge and Phragmites australis*. IOP Conference Series Earth and Environmental Science, 2017, 012022.

PHỤ LỤC 1

CÁC HÌNH ẢNH TRONG QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU



a. Trạm XLNT mỏ Cốc Sáu



b. Trạm XLNT +25 Núi Nhện



c. Khu xử lý nước thải mỏ Tây Lộ Trí



d. Trạm XLNT mỏ Tân Lập



e. Khảo sát tại mỏ than Mạo Khê



f. Khảo sát tại mỏ than Khánh Hòa

Hình PL1. Hình ảnh khảo sát tại một số trạm xử lý nước thải mỏ than



a. Chuẩn bị vật liệu vỏ trấu



b. Bá mía trong nghiên cứu



c. Cây Sậy ngoài tự nhiên



d. Thực địa lấy mẫu nước thải mủ



e. Nuôi trồng sậy trong PTN



f. Thủy phân vỏ trấu trong PTN

Hình PL2. Hình ảnh chuẩn bị các nguyên liệu thí nghiệm



a. Bố trí các hệ thí nghiệm



b. Cây sậy được trồng sau 2 tháng TN



c. Cây sậy được trồng trong các TN



d. Cây được trồng sau 2 tháng trong các thí nghiệm



e. Một số vật liệu sau thủy phân

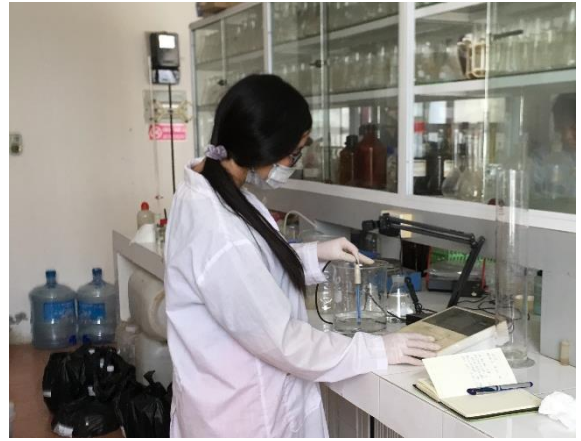


f. Trồng sậy trong mô hình 250l/ngày

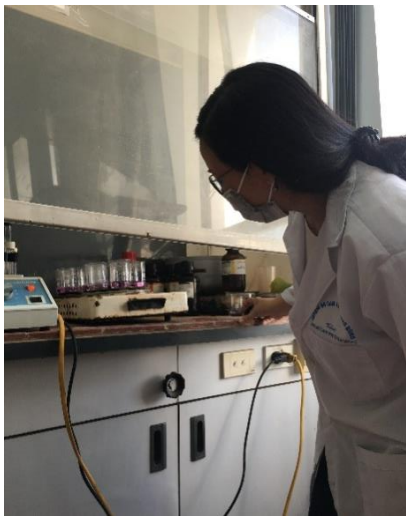
Hình PL3. Bố trí các thí nghiệm trong nghiên cứu



a. Hãm mẫu trước khi phân tích



b. Kiểm tra độ pH của nước



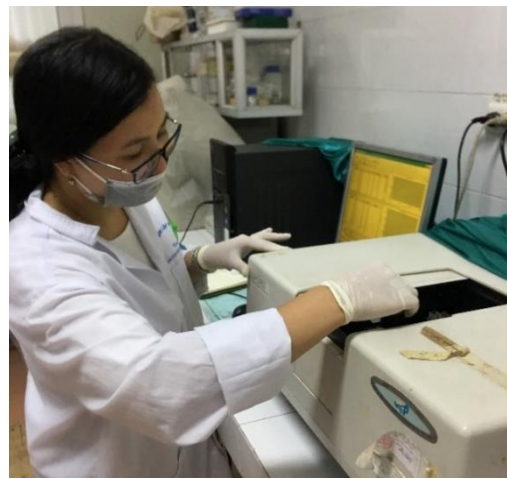
c. Xử lý mẫu trước khi đo quang



d. Mẫu được xử lý trước khi đo quang



e. Xác định TSS trong PTN



f. Xác định Fe, Mn bằng máy UV – Vis

Hình PL4. Một số hình phân tích trong phòng

PHỤ LỤC 2

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, 101-106.
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, Page 150-155.
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, **Đỗ Thị Hải**, Nguyễn Hồng Chuyên, 2020. **Bảng 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.
7. **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.

8. **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, No. 2 (2022) 111-118.

PHỤ LỤC 3

DANH MỤC CÁC BẢNG BIỂU, SỐ LIỆU TRONG NGHIÊN CỨU

Bảng 1. Khảo sát sự biến đổi pH của NT khi bổ sung các loại PPP nông nghiệp

TT	Thời gian (giờ)	Sự biến đổi pH khi TN với các PPP nông nghiệp							
		Xơ dừa	Bã mía	Vỏ trấu	Vỏ đỗ	Lõi ngô	Mùn cưa	Bã trà	Bã cafe
1	0	6.72	6.72	6.72	6.72	6.72	6.72	6.72	6.72
2	12	8.68	8.4	7.28	8.12	8.4	7.84	9.24	8.96
3	24	8.4	8.12	7	8.68	7.42	8.12	9.52	9.24
4	48	7.84	7.98	6.72	7.84	7.84	7.98	8.68	8.12
5	72	7.42	7.28	5.04	7.42	7	7.42	8.12	8.68
6	96	7.56	6.86	4.48	5.88	6.86	7	7.42	7.84
7	120	6.72	7	3.92	4.34	5.88	6.72	6.86	7.28
8	144	5.04	6.72	2.24	4.25	4.76	5.88	6.72	7
9	168	4.76	4.76	2.38	3.92	4.34	5.6	5.88	6.72
10	192	3.64	4.34	1.96	3.36	2.8	5.04	5.18	5.32
	QCVN40: 2011/BTNMT	5	5	5	5	5	5	5	5

Bảng 2. Khảo sát sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) trong nước thải theo thời gian khi bổ thí nghiệm với các loại PPP nông nghiệp

VLSH	Sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) theo thời gian (giờ)									
	0	12	24	48	72	96	120	144	168	192
Xơ dừa	10.72	6.68	4.68	3.84	2.42	1.56	1.3	1	0.7	0.4
Bã mía	10.72	6.4	4.4	3.98	3.28	2.9	2.5	2.2	1.5	1
Vỏ trấu	10.72	5.28	3.28	3.12	2.04	1.2	1	0.7	0.5	0.2
Vỏ đỗ	10.72	6.12	4.12	3.84	3.1	2.8	2.1	1.5	1.2	0.8

Bảng 6. Khảo sát sự biến đổi hàm lượng Fe trong nước thải theo thời gian khi thí nghiệm với các loại TVTS (mg/l)

TVTS (Hệ 1)	Sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) theo thời gian (giờ)							
	0h	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h
H1-MN	15	7.5	4.95	3.28	2.34	1.6	0.8	0.32
H1-TT	15	9.03	5.9	3.6	2.5	1.8	1.3	0.73
H1-PL	15	8.85	5.5	3.8	2.6	1.8	1.2	0.8
H1-S	15	7.9	4.7	3.1	2.05	1.5	1	0.53
H1-LC	15	8.2	5.3	3.7	2.6	2.1	1.7	1
H1-ĐC	15	9.375	6.1875	4.1	3.2	2.6	2.1	1.8
QCVN40: 2011/BTNMT	5	5	5	5	5	5	5	5

Bảng 7. Khảo sát sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) trong nước thải theo thời gian khi thí nghiệm với các loại TVTS

TVTS Hệ 1	Sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) thời gian (giờ)								QCVN40: 2011/BTNMT
	0h	24h	48h	72h	96h	120h	144h	168h	Cột B
H1-MN	20	6.51	4.95	3.28	2.34	1.35	0.72	0.32	5
H1-TT	20	9.03	8.27	7.38	5.92	4.28	2.15	0.73	5
H1-PL	20	13.06	10.95	9.27	8.45	6.37	3.95	1.68	5
H1-S	20	8.72	7.03	6.27	4.82	3.08	1.76	0.67	5
H1-LC	20	12.11	10.64	8.82	7.41	5.62	3.26	1.35	5
H1-ĐC	20	15.76	15.57	15.22	15.04	14.65	13.82	12.56	5

Bảng 12. Khảo sát sự biến đổi giá trị COD (mg/l) trong nước thải theo thời gian khi vận hành thử mô hình thí nghiệm quy mô 250l/ngày

Lần lấy mẫu	Hàm lượng Fe (mg/l)		QCVN 40: 2011/BTNMT	
	Đầu vào	Đầu ra	Cột A	Cột B
L1	242	65	75	150
L2	286	55	75	150
L3	272	46	75	150
L4	265	62	75	150
L5	265	72	75	150
L6	252	48	75	150
L7	266	52	75	150
L8	248	56	75	150
L9	249	68	75	150
L10	272	66	75	150
L11	261	52	75	150
L12	265	56	75	150
L13	282	61	75	150

Bảng 13. Khảo sát sự biến đổi hàm lượng Fe (mg/l) trong nước thải theo thời gian khi vận hành thử mô hình thí nghiệm quy mô 250l/ngày

Lần lấy mẫu	Hàm lượng Fe (mg/l)		QCVN 40: 2011/BTNMT	
	Đầu vào	Đầu ra	Cột A	Cột B
L1	14.5	0.08	1	5
L2	14.4	0.1	1	5
L3	14	0.05	1	5
L4	14.6	0.04	1	5
L5	15.2	0.06	1	5

L6	13.8	0.02	1	5
L7	14.2	0.1	1	5
L8	15	0.12	1	5
L9	14.5	0.05	1	5
L10	14.6	0.06	1	5
L11	14.8	0.09	1	5
L12	14.3	0.11	1	5
L13	14.8	0.07	1	5

Bảng 14. Khảo sát sự biến đổi hàm lượng Mn (mg/l) trong nước thải theo thời gian khi vận hành thử mô hình thí nghiệm quy mô 250l/ngày

Lần lấy mẫu	Hàm lượng Fe (mg/l)		QCVN 40: 2011/BTNMT	
	Đầu vào	Đầu ra	Cột A	Cột B
L1	8.5	0.1	0,5	1
L2	8.8	0.3	0,5	1
L3	8.4	0.2	0,5	1
L4	8.7	0.25	0,5	1
L5	9	0.16	0,5	1
L6	8.6	0.1	0,5	1
L7	8.1	0.08	0,5	1
L8	8.6	0.15	0,5	1
L9	9.1	0.13	0,5	1
L10	8.8	0.06	0,5	1
L11	8.6	0.09	0,5	1
L12	8.2	0.11	0,5	1
L13	8.4	0.07	0,5	1