

Thử nghiệm quy trình tích hợp đá vôi và công nghệ đất ngập nước nhân tạo để xử lý mangan, kẽm và sắt trong nước thải mỏ than

Bùi Thị Kim Anh*

*Viện Công nghệ Môi trường, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam,
18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 28 tháng 5 năm 2016

Chỉnh sửa ngày 12 tháng 8 năm 2016; chấp nhận đăng ngày 06 tháng 9 năm 2016

Tóm tắt: Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hiệu quả xử lý nước thải của mỏ than Đông Triều, Quảng Ninh bằng đá vôi và công nghệ đất ngập nước nhân tạo. Nước thải đầu vào có pH: 4; hàm lượng Mn, Zn và Fe tương ứng là 5, 7 và 10 mg/l. Thí nghiệm được thiết kế chảy qua bể đá vôi và dòng chảy mặt - dòng chảy ngầm sử dụng cây sậy (*Phragmites australis*). Thí nghiệm được thực hiện trong 30 ngày với lưu lượng nước thải là 50 lít/ ngày đêm. Các mẫu nước được lấy cứ mỗi hai ngày ở các điểm vào và ra của bể xử lý để xác định hàm lượng kim loại nặng (KLN) nghiên cứu. Đá vôi có khả năng làm tăng pH nước lên rất nhanh và giảm đáng kể hàm lượng KLN. Hiệu suất xử lý kim loại của dòng chảy ngầm tốt hơn dòng chảy mặt. Kim loại nặng sau khi qua hệ thống đá vôi - dòng chảy mặt và đá vôi - dòng chảy ngầm đều nhỏ hơn giới hạn loại B QCVN40/2011-BTNMT, chứng tỏ khả năng xử lý nước thải của công nghệ tích hợp đá vôi với đất ngập nước nhân tạo là khả thi.

Từ khóa: Kim loại nặng, đá vôi, đất ngập nước nhân tạo, nước thải mỏ than.

1. Mở đầu

Đá vôi có vai trò quan trọng trong việc xử lý các loại nước thải vì giá thành thấp và hiệu quả cao. Đá vôi làm tăng độ pH của nước thải và làm trung hòa các chất keo trong nước. Ngoài ra, đá vôi còn đóng vai trò là chất kết tủa các muối kim loại ở dạng hydroxit hoặc cacbonat [1, 2].

Hệ thống đất ngập nước nhân tạo (ĐNNNT) đã được đề xuất từ những năm 1980 để xử lý nước thải mỏ than bị bỏ hoang ở Đông Appalachia [3]. Công nghệ ĐNNNT thông thường có ba loại hình chính: (1) Hệ thống đất

ngập nước có dòng chảy trên bề mặt, (2) Hệ thống có dòng chảy ngầm và (3) Hệ thống thực vật thủy sinh nổi. Trong thực tế, việc áp dụng tùy theo yêu cầu về chất lượng dòng thải, đặc trưng nước thải,... các hệ thống này có thể được sử dụng riêng hay phối hợp. Hệ thống dòng chảy ngầm cấp nước thải vào vật liệu lọc không tiếp xúc trực tiếp với ánh sáng. Ở Đức, hệ thống tương tự dùng đất tự nhiên và cây sậy được gọi là phương pháp vùng rễ. Trong hệ thống dòng chảy ngầm, vật liệu trồng cây là đá cuội, sỏi hoặc cát chứ không phải đất. Hệ thống ĐNNNT dòng ngầm có một số ưu việt hơn ĐNNNT dòng mặt là cần ít diện tích, tránh được mùi và muỗi. Tuy nhiên, hệ thống dòng chảy ngầm lại có giá thành cao hơn do vật liệu trồng là đá cuội

*ĐT.: 84-4-38361623

Email: buianh78@yahoo.com

và khả năng bị tắc. Thực vật trong hệ thống ĐNNNT dòng ngầm cũng giống như ĐNN dòng mặt có thể dùng cỏ nền, sậy, cỏi,...[3, 4, 5]

Nhìn chung, các vùng đất ngập nước nhân tạo đạt hiệu quả tốt nhất khi nước thải có pH trung tính. Kim loại nặng được xử lý qua hệ thống đất ngập nước nhân tạo bằng sự tích lũy qua hệ rễ cây, các vi khuẩn khử sunfat sẽ thúc đẩy quá trình biến các ion sunfat thành các ion sulfide, ion sulfide này có thể gắn với các ion kim loại nặng tạo thành kết tủa sunfide kim loại nặng. Công nghệ đất ngập nước nhân tạo đã xử lý hiệu quả sắt từ mỏ Whitworth thải ra thung lũng sông Afan (Port Talbot) ở Anh [1].

Trong nghiên cứu này, cây sậy được sử dụng trong hệ thống ĐNNNT dòng ngầm và dòng mặt. Sậy không có khả năng siêu tích lũy KLN nhưng cây này có hệ rễ phong phú, oxy sẽ đi vào trong vùng rễ và tăng diện tích bề mặt cho các vi sinh vật sinh trưởng trong vùng rễ. Rễ cây cũng giải phóng ra các chất hữu cơ, khi chúng thối rữa sẽ tạo thuận lợi cho các quá trình khử [4, 5].

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Thiết kế thí nghiệm

Thí nghiệm được tiến hành trong 30 ngày. Tổng diện tích mặt bằng để bố trí thí nghiệm là 2 m². Khối lượng đá vôi sử dụng là 20 kg, số gốc sậy trong mỗi hệ thống dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm là 45 nhánh, mỗi gốc trồng 2-3 nhánh sậy. Dựa theo số liệu quan trắc nước thải ở ba mỏ than thuộc Đông Triều, Quảng Ninh

(Hồng Thái, Tràng Khê, Mạo Khê) theo các năm từ 2008 đến 2014 [6], nước thải được pha chế có hàm lượng kim loại tương tự nước thải sau bể lắng (Bảng 1).

Thiết kế hệ thống đất ngập nước nhân tạo (Hình 1)

Bể 1: Công nghệ dòng chảy ngầm

Với lưu lượng nước thải cần xử lý là 50l/ngày đêm, nước thải không qua giai đoạn ổn định, thời gian lưu: $t = 48\text{h}$ (dựa vào các nghiên cứu có nồng độ kim loại tương tự đã được thực hiện [2, 7]), thể tích hoạt động của bể 1 là 0,1 m³; tổng thể tích cần thiết kể của bể 1 là 0,21 m³; Bể 1 có kích thước là: dài x rộng x cao = 1500mm x 280mm x 500mm

Bể 2: Công nghệ dòng chảy mặt

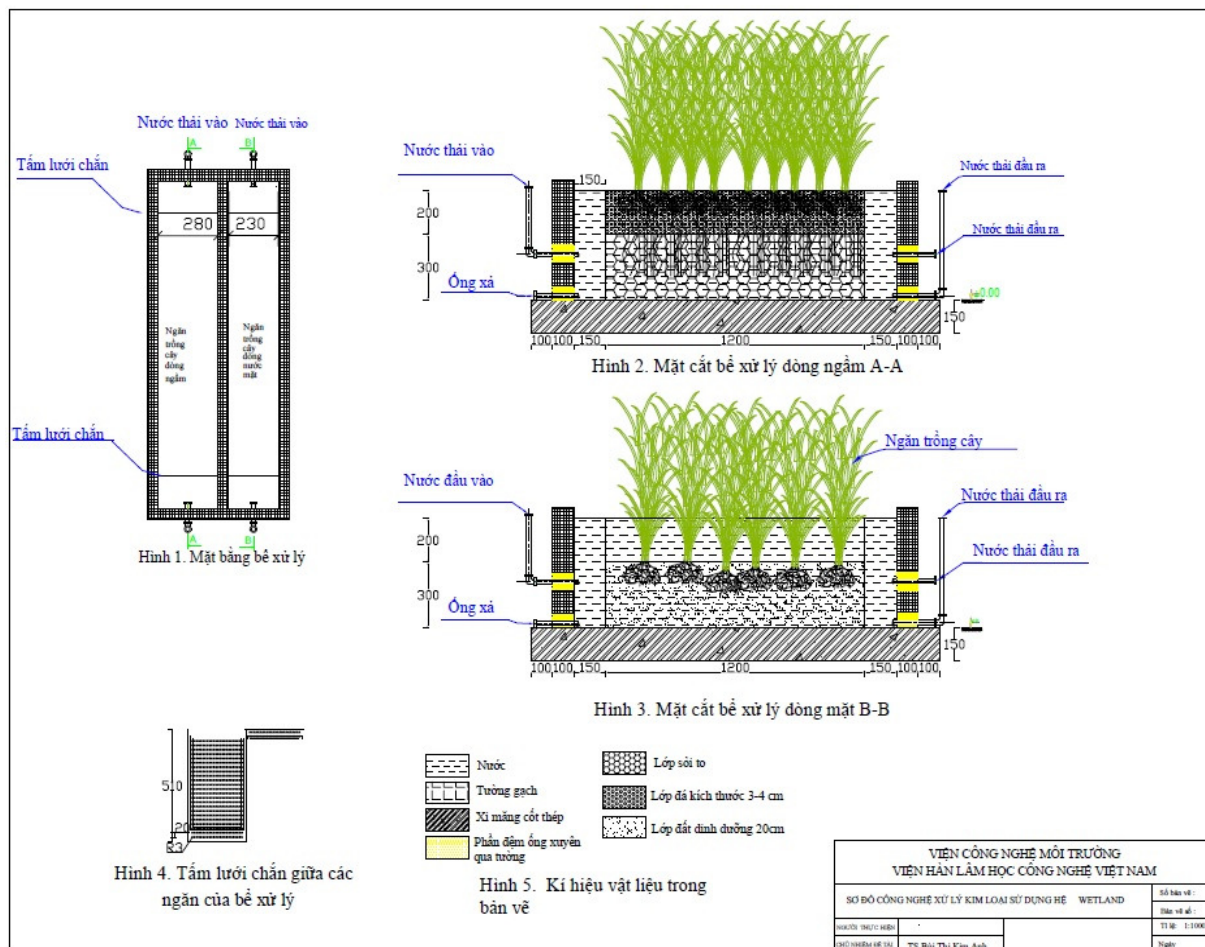
Với lưu lượng nước thải cần xử lý là 50l/ngày đêm, thời gian lưu: $t = 48\text{h}$, thể tích hoạt động của bể 2 là 0,1m³; tổng thể tích cần thiết kể của bể 2 là 0,175 m³; Bể 2 có kích thước là: dài x rộng x cao = 1500mm x 230mm x 500mm.

2.2. Phương pháp lấy mẫu

Mẫu nước được lấy trước khi tiến hành thí nghiệm và sau 1, 3, 5, 7, 10, 13, 16, 19, 22, 25 và 30 ngày thí nghiệm. Mẫu được lấy ở đầu vào và đầu ra của hai bể dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm theo thời gian cố định lúc 10 h sáng, nhiệt độ trong khoảng 24°C - 34 °C, thí nghiệm được xây dựng trong nhà kính có mái che nên lượng mưa không ảnh hưởng.

Bảng 1. Giá trị pH và hàm lượng một số kim loại nặng trong nước đầu vào (mg/l)

Thông số	pH	Fe	Mn	Zn
Nước thải	4 ± 0,1	10 ± 2	5 ± 1	7 ± 1
QCVN40/2011(B)	5.5 - 9	5	1	3
QCVN40/2011(A)	6 - 9	1	0,5	3



Hình 1. Thiết kế hệ thống dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm.

2.3. Phương pháp xử lý và phân tích mẫu

Chỉ tiêu pH mẫu nước được đo bằng thiết bị HORIBA pH/COND METER D-54. Hàm lượng kim loại nặng trong mẫu nước được phân tích bằng máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS (AAS -6800, Shimadzu, Nhật Bản) tại Viện Công nghệ môi trường, Viện Quy hoạch và Thiết kế nông nghiệp.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Giá trị pH môi trường nước

Giá trị pH mẫu nước chảy qua hệ thống đá vôi, dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm tương ứng dao động trong khoảng 7,24 - 7,45; 7,52 -

7,81 và 7,36 - 7,75 (Hình 2). Như vậy, với pH ban đầu rất axit, khi qua hệ thống xử lý trên thì pH đã tăng lên trung tính, giá trị này tương đối ổn định trong suốt quá trình thí nghiệm và đều đạt giới hạn loại A Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước thải công nghiệp [8].

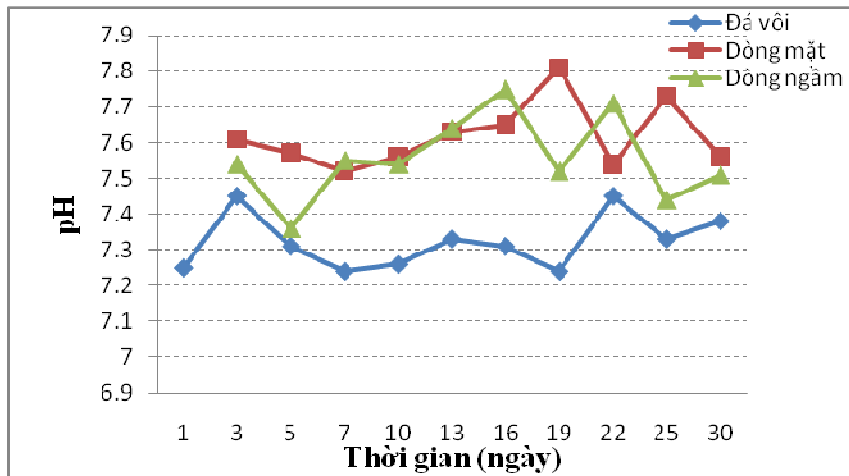
3.2. Hàm lượng kim loại nặng trong nước

Kết quả phân tích mẫu nước chảy qua hệ thống đá vôi, dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm cho thấy hàm lượng kim loại trong nước giảm qua từng modul xử lý. Với hàm lượng Mn đầu vào vượt QCCP trên 5 lần, Fe và Zn vượt 2 lần thì lượng kim loại nặng đầu ra tại hai hệ thống ĐNNNT đều đạt quy chuẩn cho phép QCVN 40/2011 (Mn: 1 mg/l; Fe: 5 mg/l; Zn: 3

mg/l). Hiệu suất xử lý kim loại của dòng chảy ngầm tốt hơn dòng chảy mặt, hàm lượng Mn; Zn và Fe ở đầu ra của dòng chảy ngầm tương ứng là (0,2 - 0,5; 0,4 - 0,8 và 0,6 - 1 mg/l) trong khi hàm lượng tương ứng ở đầu ra của dòng chảy mặt là (0,3 - 0,8; 0,5 - 0,8 và 1,2 - 1,5 mg/l). Nhìn chung, với các nguyên tố thí nghiệm, đá vôi có khả năng xử lý đáng kể lượng KLN trong nước thải ban đầu, với hàm lượng nhỏ còn lại thì hai hệ thống dòng chảy mặt, dòng chảy ngầm đã xử lý khá triệt để các

kim loại đó. Các kết quả thu được phù hợp với những nghiên cứu của các cán bộ Viện Công nghệ môi trường năm 2007 khi họ sử dụng cây sậy để xử lý thành công nước thải bị ô nhiễm KLN [7].

Kết quả thể hiện trong bảng 2 là hàm lượng Mn, Zn và Fe qua mỗi một modul thí nghiệm, giá trị thể hiện là giá trị trung bình \pm độ lệch chuẩn của 03 lần phân tích lặp lại. Nước thải được pha theo mẻ với lưu lượng 50 l/ngày đêm.



Hình 2. pH môi trường nước chảy qua đá vôi, dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm.

Bảng 2. Hàm lượng Mn, Zn và Fe (mg/l) trong nước khi qua hệ thống đá vôi, dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm

Thời gian (ngày)	Mn (mg/l)			Zn (mg/l)			Fe (mg/l)		
	QCVN40/2011(B): 1 mg/l			QCVN40/2011(B): 3 mg/l			QCVN40/2011(B): 5 mg/l		
	Đá vôi	Dòng chảy mặt	Dòng chảy ngầm	Đá vôi	Dòng chảy mặt	Dòng chảy ngầm	Đá vôi	Dòng chảy mặt	Dòng chảy ngầm
1	2,3 \pm 0,3			3,2 \pm 0,9			5,4 \pm 0,7		
3	2,2 \pm 0,6	0,5 \pm 0,1	0,3 \pm 0,2	3,1 \pm 0,5	0,5 \pm 0,1	0,4 \pm 0,2	5,6 \pm 0,7	1,4 \pm 0,3	0,6 \pm 0,2
5	2,3 \pm 0,7	0,4 \pm 0,1	0,2 \pm 0,1	3,2 \pm 0,6	0,5 \pm 0,2	0,5 \pm 0,1	5,5 \pm 0,6	1,2 \pm 0,4	0,7 \pm 0,3
7	2,2 \pm 0,5	0,5 \pm 0,2	0,3 \pm 0,1	3,3 \pm 0,7	0,7 \pm 0,1	0,6 \pm 0,2	5,7 \pm 0,3	1,3 \pm 0,2	0,6 \pm 0,4
10	2,3 \pm 0,1	0,5 \pm 0,1	0,4 \pm 0,2	3,2 \pm 0,5	0,6 \pm 0,2	0,4 \pm 0,3	5,3 \pm 0,2	1,5 \pm 0,4	0,9 \pm 0,5
13	2,6 \pm 0,4	0,3 \pm 0,2	0,2 \pm 0,3	3,3 \pm 0,3	0,8 \pm 0,2	0,5 \pm 0,1	5,7 \pm 0,5	1,3 \pm 0,5	0,8 \pm 0,4
16	2,7 \pm 0,6	0,7 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1	3,4 \pm 0,6	0,6 \pm 0,3	0,5 \pm 0,3	5,8 \pm 0,6	1,2 \pm 0,5	1,0 \pm 0,3
19	2,9 \pm 0,2	0,8 \pm 0,2	0,4 \pm 0,2	3,3 \pm 0,5	0,7 \pm 0,4	0,7 \pm 0,1	5,9 \pm 0,5	1,4 \pm 0,3	0,9 \pm 0,6
22	3,0 \pm 0,4	0,6 \pm 0,2	0,5 \pm 0,2	3,5 \pm 0,7	0,7 \pm 0,2	0,8 \pm 0,1	5,7 \pm 0,8	1,5 \pm 0,4	1,0 \pm 0,1
25	3,1 \pm 0,5	0,8 \pm 0,2	0,4 \pm 0,3	3,5 \pm 0,6	0,6 \pm 0,3	0,7 \pm 0,2	5,6 \pm 0,7	1,4 \pm 0,2	0,9 \pm 0,3
30	3,0 \pm 0,4	0,7 \pm 0,2	0,5 \pm 0,2	3,6 \pm 0,4	0,8 \pm 0,2	0,6 \pm 0,2	5,8 \pm 0,5	1,5 \pm 0,3	1,0 \pm 0,4

Hàm lượng Mn trong nước chảy qua hệ thống đá vôi (Bảng 2) giảm mạnh trong 13 ngày đầu thí nghiệm (còn 2,2 - 2,3 mg/l), sau đó lượng Mn giảm chậm hơn sau 30 ngày thí nghiệm (còn 2,6 - 3,1 mg/l). Hiệu suất xử lý Mn của hệ thống đá vôi - dòng chảy mặt và đá vôi - dòng chảy ngầm tương ứng là 90,0 và 94% sau 13 ngày thí nghiệm, giảm xuống còn 84 và 90% sau 30 ngày thí nghiệm. Hàm lượng Zn trong nước chảy qua hệ thống đá vôi giảm đều trong 30 ngày thí nghiệm (Bảng 2). Hiệu suất xử lý Zn bởi đá vôi đạt khá cao trong quá trình thí nghiệm (51,4%). Hiệu suất xử lý nước thải sau khi qua hệ thống dòng chảy mặt và dòng chảy ngầm là (88 - 93%) và (88 - 94%). Hàm lượng Fe trong nước chảy qua hệ thống đá vôi và cây có xu hướng giảm tương đối đều trong 30 ngày thí nghiệm. Hiệu suất xử lý Fe bởi đá vôi trong 30 ngày thí nghiệm là 45%, hiệu suất xử lý Fe của hệ thống đá vôi - dòng chảy mặt và đá vôi - dòng chảy ngầm tương ứng là 86 và 92% sau 30 ngày thí nghiệm. Như vậy, sau 30 ngày thí nghiệm nước thải sau khi qua hai hệ thống xử lý đều đạt QCCP về cả Mn, Zn và Fe. Một số nghiên cứu tại Việt Nam [2, 7, 9] cũng đã sử dụng thành công đá vôi và thực vật thủy sinh để xử lý Mn, Zn và Fe trong nước đạt QCCP.

4. Kết luận

Công nghệ tích hợp sử dụng đá vôi và đất ngập nước nhân tạo sử dụng cây sậy (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud) có khả năng xử lý nước thải bị ô nhiễm bởi kim loại nặng khá tốt. Nước thải sau khi qua các hệ thống xử lý trên đều đạt loại B QCVN40/2011-BTNMT.

Hệ thống đá vôi - dòng chảy ngầm có khả năng xử lý kim loại tốt hơn hệ thống đá vôi - dòng chảy mặt, hàm lượng Mn; Zn và Fe ở đầu ra của dòng chảy ngầm tương ứng là (0,2 - 0,5; 0,4 - 0,8 và 0,6 - 1 mg/l) trong khi hàm lượng

tương ứng ở đầu ra của dòng chảy mặt là (0,3 - 0,8; 0,5 - 0,8 và 1,2 - 1,5 mg/l).

Tài liệu tham khảo

- [1] Christian Blodau, A review of acidity generation and consumption in acidic coal mine lakes and their watersheds, *Science of The Total Environment*, 369 (2006), 307-332.
- [2] 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*, 6 (2014) 58-64.
- [3] Đặng Đình Kim, Lê Đức, Trần Văn Tựa, Bùi Thị Kim Anh, Đặng Thị An, Sử dụng thực vật để xử lý ô nhiễm - Phytoremediation. Sách chuyên khảo. Nhà xuất bản nông nghiệp và phát triển nông thôn. 392 trang, 2012.
- [4] Rotkittikhun P., R. Chaiyarat, M. Kruatrachue, P. Pokethitiyook, A.J.M. Baker, Growth and lead accumulation by the grasses *Vetiveria zizanioides* and *Thysanolaena maxima* in lead-contaminated soil amended with pig manure and fertilizer: A glasshouse study. *Chemosphere*, 2007.
- [5] Vymazal J. và Kropfelova J., Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow. *Environmental pollution* 14, Springer, 2008.
- [6] Viện Khoa học công nghệ mỏ Vinacomin; công ty cổ phần tin học công nghệ môi trường VITE; Các công ty khai thác và chế biến than tại Quảng Ninh, Số liệu quan trắc môi trường của tập đoàn công nghiệp than, khoáng sản Việt Nam các năm 2008 - 2014.
- [7] Viện Công nghệ Môi trường - Viện Hàn lâm KHCNVN, Báo cáo tổng hợp Đề tài cấp Viện KHCN Việt Nam. 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, 2007.
- [8] Bộ Tài nguyên Môi trường, Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp. QCVN40:2011/BTNMT, 2011.
- [9] Viện Hóa học - Viện Hàn lâm KHCNVN, Đề tài nghiên cứu khoa học cấp thành phố: Phát triển công nghệ xử lý đồng thời amoni và asen trong nước ngầm bằng biện pháp kết hợp lọc - trồng cây nhằm phục vụ cấp nước sinh hoạt cho hộ gia đình ở nông thôn (2007- 2008), 2008.

Study on the Combined System Using Limestone and Constructed Wetland to Remove Manganese, Zinc and Iron from Coal Mining Drainage

Bui Thi Kim Anh

*Institute of Environmental Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (VAST),
18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

Abstract: This study was carried out to evaluate the effectiveness of wastewater treatment of coal mines in Dong Trieu, Quang Ninh by limestone and constructed wetland. The inlet wastewater with low pH value (pH: 4), concentrations of Mn, Zn and Fe were 5, 7 and 10 mg/l, respectively. The experiments were designed by passing wastewater flow through limestone tank and surface flow - subsurface flow using reed (*Phragmites australis*). The experiments were carried out for 30 days, with wastewater flow rate of 50 liter per day. The wastewater samples were collected from the inlet and outlet every two days, used for determination of heavy metals. Limestone has the ability to increase rapidly the pH and reduce significantly the heavy metal content in the wastewater. The removal efficiencies of the subsurface flow were higher than those of the surface flow system. Water quality at the outlet of the two constructed wetlands meets the Vietnamese standards for industrial wastewater (QCVN 40/2011-BTNMT), indicating that the wastewater treatment technology using combined limestone and constructed wetlands is feasible.

Keywords: Heavy metal, limestone, constructed wetland, coal mining drainage.