

SO SÁNH HIỆU QUẢ XỬ LÝ KIM LOẠI NẶNG TRONG NƯỚC THẢI AXÍT MỎ Ở CÁC HỆ THỐNG LÀM TRONG NƯỚC BẰNG THỰC VẬT

Đến tòa soạn 30 - 5 - 2014

Nguyễn Hoàng Nam

Khoa Môi trường, Trường Đại học Mỏ - Địa chất

Đỗ Khắc Uẩn

Viện Khoa học và Công nghệ Môi trường, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội

SUMMARY

MODEL EXPERIMENTS ON THE TREATMENT OF ACID MINE DRAINAGE EFFLUENTS IN CONSTRUCTED WETLANDS – SYSTEMS COMPARISONS

In the laboratory, 3 different small-scale constructed wetland systems, a subsurface-flow wetland (SSF), a surface-flow wetland (SF) and a hydroponic system (HP), were characterized regarding the influence of design, distance from the inflow, sampling depth, season, etc. on the purification of a model acid mine drainage (AMD). In three constructed wetlands, the mean removal rates were 32 and 15% for acidity, 23 and 6% for sulfate, 58 and 38% for Fe, and 32 and 28% for Zn.

In general, the processing efficiency of the highest SSF system, followed by SF and final system is HP system. In the summer more efficiently handle the winter, at a depth of 15 cm better than 25 cm.

1. TỔNG QUAN

Nước thải acid mỏ tên tiếng anh Acid Mine Drainage (AMD) được hình thành thông qua các quá trình oxi hóa các khoáng chất sulphur có ở các nơi khai thác mỏ.

Có rất nhiều phương pháp xử lý AMD như: phương pháp vật lý, hóa học, sinh học và phương pháp kết hợp. Các phương pháp xử lý sinh học đặc biệt được chú trọng là phương pháp xử lý

bằng hệ thống làm trong nước bằng cây tên tiếng Anh constructed wetlands (CWs), nó là phương pháp tương đối đơn giản, thân thiện với môi trường, chi phí vận hành thấp và đạt hiệu quả xử lý tương đối cao [4].

Trong hệ thống CWs, bộ rễ của cây giữ vai trò vận chuyển nước lên lá cây, cung cấp ôxi cho hệ thống, cung cấp các chất hữu cơ cho quá trình khử và tạo bề mặt hấp phụ cũng như tăng trưởng của vi khuẩn

[4]. Nó tạo ra các vùng hiếu khí và kỵ khí, tại đây diễn ra các quá trình oxi hóa khử khác nhau ví dụ: quá trình nitro hoá và quá trình đề nitrô hóa (denitrification), cũng như quá trình oxi hóa sulphur và quá trình khử sulfat bằng vi sinh.

Các cơ chế loại bỏ kim loại nặng quan trọng trong hệ thống CWs là thủy phân, kết tủa, cộng kết, oxi hóa, cộng kết trao đổi ion, tiếp nhận của cây hấp phụ.

Các loại cây khác nhau được sử dụng trong hệ thống CWs như *Typha sp.*, *Carex sp.*, *Schoenoplectus lacustris*, *Juncus effusus*, *Iris pseudacorus* vv..[3]

Có rất nhiều loại CWs khác nhau, về nguyên tắc, chúng có thể chia thành các hệ thống có nền và không có nền (matrix). Hệ thống chảy trên bề mặt của nền (subsurface flow system) SSF và hệ thống chảy dưới bề mặt của nền (surface flow system) SF, hệ thống chảy ngang và hệ thống chảy từ trên xuống...

Việc so sánh hiệu quả của các hệ thống CWs cũng như các biến số liên quan khác nhau cho việc xử lý nước thải như mùi, lưu lượng, tải lượng, thời gian lưu... là rất quan trọng. Trong nghiên cứu này so sánh hiệu quả của các hệ thống CWs khác nhau được tiến hành trong phòng

thí nghiệm (SSF, SF và HP), để đánh giá hiệu quả của quá trình trung hòa trong bộ rễ phức tạp trong các hệ thống CWs.

2. HOÁ CHẤT VÀ PHƯƠNG PHÁP

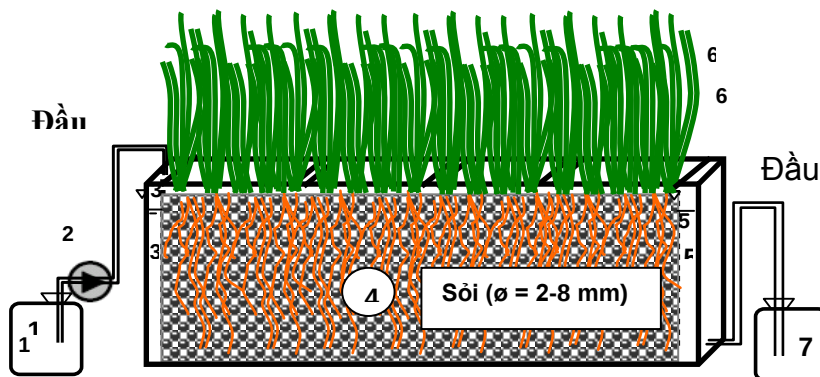
2.1. Các loại hệ thống CWs và điều kiện tiến hành thí nghiệm

Ba hệ thống CWs được làm bằng thép không gỉ với kích thước 100 cm*15 cm*35 cm. Hệ thống SSF được đổ thêm 66 kg sỏi kích cỡ (2-8 mm) đến độ cao 35 cm và 30 cm trong hệ thống SF. Mức nước là 5 cm thấp hơn bề mặt của sỏi trong SSF, và 2 cm bên trên bề mặt sỏi trong hệ thống SF. Thể tích nước lỏng chứa trong các hệ thống là 14.5, 27.5 và 15.5 lít trong SSF, HP và SF tương ứng.

Trong tất cả các hệ thống được trồng cây sậy (*Juncus effusus*) với mật độ 7500-8000 thân cây trên m².

Mô hình nước thải của AMD được điều chế theo Bissinger *et al.* với hàm lượng trung bình là 1420 mg L⁻¹ sulfate, 116 mg L⁻¹ Fe, 3,6 mg L⁻¹ Zn, 10,3 mmol L⁻¹ dung lượng acid và pH 2,7 được đưa vào hệ thống CWs.

Nước thải AMD được dẫn liên tục vào cả 3 hệ thống thông qua bơm định lượng, với tỉ lệ 43 l m⁻² d⁻¹ vào mùa hè và 25 l m⁻² d⁻¹ vào mùa thu.



Hình 1: Hệ thống CWs chảy ngang (SSF and SF)

(1- bình chứa nước đầu vào; 2- bơm; 3,5- khoảng không gian phân bố; 4- sỏi; 6- cây; 7- bình chứa nước đầu ra)

2.2 Lấy mẫu và phân tích mẫu

Các mẫu được lấy mỗi tuần 1 lần ở các vị trí: đầu vào, đầu ra, và theo chiều dài của hệ thống tại các vị trí 25, 50 và 75cm cũng như tại các độ sâu 15 và 25 cm.

Trước khi đo các kim loại, mẫu được lọc bằng màng lọc kích cỡ 0,45 μm và được bảo quản trong chai đựng mẫu, chai đựng mẫu được loại bỏ khí O_2 bằng N_2 và được acid hóa bằng HCl .

Hàm lượng Fe, Sulfur được xác định trên máy trắc quang analyzed photometrically Dr. Lange photometer (CADAS 100/LPG 210). Hàm lượng Zn được xác định trên máy phân tích cực phổ spectro voltammetric VA 757 Computrace (Metrohm). Hàm lượng Sulfate được xác định trên máy sắc kí ion chromatography respectivity with conductivity - UV AG4A-SC/AS4A-SC (DIONEX 100).

DOC và TIC được xác định trên máy TOC analyzer (UV TOC-600, Shimadzu). Độ acid được xác định bằng phương pháp chuẩn độ bằng dung dịch NaOH (0,01M).

Giá trị pH của mẫu được đo bằng điện cực pH trên máy đo (WTW: Multi 340i and pH-Electrode SenTix 41, sai số ± 0.01 pH).

2.3 Tính toán

Tỉ lệ loại bỏ của kim loại và sulfat từ nước dẫn qua CWs được tính như sau:

$$R [\%] = \frac{V_{in} * C_{in} - V_{out} * C_{out}}{V_{in} * C_{in}} * 100$$

R là tỉ lệ loại bỏ, C_{in} tương ứng với nồng độ của ion kim loại hoặc sulfat ở đầu vào

và C_{out} ứng với nồng độ của kim loại hoặc sulfat ở đầu ra. V_{in} và V_{out} tương ứng với thể tích nước đầu vào và đầu ra.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Giá trị pH

Giá trị pH tăng trong mùa hè (phase A) ở đầu vào từ 2.69 đến 2.73 ± 0.22 trong hệ thống SSF, trong khi ở hệ thống SF, giá trị trung bình của pH là không thay đổi. Ở hệ thống HP giá trị của pH giảm ở đầu ra đến $2,53 \pm 0,18$.

Vào mùa thu với thời gian lưu lớn hơn (phase B), giá trị pH ở đầu ra là 2.71 ± 0.03 ở hệ thống SSF, 2.66 ± 0.01 ở hệ thống SF và 2.55 ± 0.07 ở hệ thống HP.

Trong 3 hệ thống, quá trình khử sulfat thành sulphur diễn ra rất hạn chế do không đủ nguồn chất khử vì vậy pH trong hệ thống rất thấp.

3.2. Tải lượng bazơ

Ảnh hưởng của ba hệ thống khác nhau đến độ giảm tải lượng của dung lượng là khác nhau. Kết quả tốt nhất thu được vào mùa hè là trong hệ thống SSF. Độ giảm trung bình tải lượng giữa đầu vào và đầu ra đạt khoảng 32% ($145,3 \pm 46,4 \text{ mmol NaOH m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) ở hệ thống SSF, 25% ($116 \pm 52,7 \text{ mmol NaOH m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) ở hệ thống SF, và chỉ có 17% ($77,84 \pm 70,7 \text{ NaOH m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) trong HP.

Vào mùa thu và tăng thời gian lưu thủy lực, độ giảm tải lượng trong ba hệ thống thấp hơn so với thời gian mùa hè và tương đối ổn định. Độ giảm tải lượng trung bình cao nhất của dung lượng bazơ đạt 23% ($56,21 \pm 28,52 \text{ mmol}$

NaOH $\text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$) trong hệ thống SF. Trong hệ thống SSF, giá trị này đạt 21% ($50,74 \pm 21,54 \text{ mmol NaOH m}^{-2} \text{d}^{-1}$) và trong hệ thống HP chỉ đạt 15% ($36,23 \pm 27,28 \text{ mmol NaOH m}^{-2} \text{d}^{-1}$).

Trái ngược với đầu vào và đầu ra, các giá trị ở lớp nước trên có độ giảm cao nhất trong HP vào mùa hè. Độ giảm trung bình tải lượng đạt 11,27% ($51,41$), 25,93% ($118,27$) và 40,17% ($183,21 \text{ mmol NaOH m}^{-2} \text{d}^{-1}$) tại các chặng 25, 50, 75 cm tương ứng. Trong các điểm lấy mẫu tương ứng của cả hai hệ thống đất (SSF và SF), các giá trị thấp hơn.

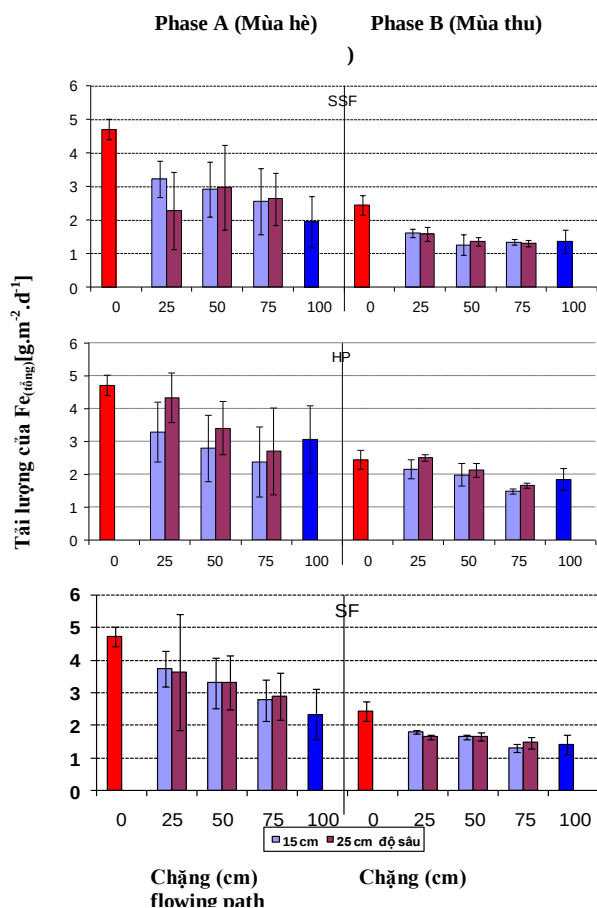
Theo định nghĩa, dung lượng bazơ phụ thuộc vào nồng độ của proton cũng như các ion kim loại như sắt, nhôm và mangan... Nồng độ proton trong 3 hệ thống khác nhau là không đáng kể. Nồng độ của kim loại đặc biệt là sắt trong các hệ thống khác nhau và ở độ sâu khác nhau gần như nhau. Tuy nhiên, trong hệ thống HP nồng độ sắt trung bình trong lớp trên cùng là thấp hơn so với các lớp sâu hơn. Điều này cho thấy ảnh hưởng tích cực của rễ cây đến hiệu quả xử lý của nó.

3.3. Tải lượng của Fe và Zn

Ảnh hưởng của bộ rễ, nơi mà nước thải AMD chảy qua đến tải lượng của Fe

tổng và Zn được chỉ ra trong hình 2, 3. Trong 3 hệ thống SSF, SF và HP, tỉ lệ loại bỏ trung bình cao nhất của sắt đạt được trong 2 hệ thống có nền (SSF và SF) vào mùa hè (phase A). Tỉ lệ loại bỏ trung bình của Fe giữa đầu vào và đầu ra là khoảng 58% ($2.70 \pm 0.92 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ở hệ thống SSF, 51% ($2.35 \pm 1.01 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ở hệ thống SF và chỉ 38% ($1.74 \pm 1.14 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ở hệ thống HP. Trong khi đó tỉ lệ loại bỏ trung bình của Zn vào khoảng 31% (18.16 ± 7.1) ở hệ thống SSF, khoảng 28% (16.36 ± 6.59) ở hệ thống SF và 31% ($18.17 \pm 8.45 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) ở hệ thống HP.

Vào mùa thu (Phase B), mặc dù thời gian lưu lớn hơn, tỉ lệ loại bỏ của các kim loại nặng trong 3 hệ thống CWs khác nhau là thấp hơn so với mùa hè và tương đối ổn định. Tỉ lệ loại bỏ kim loại nặng cao nhất đạt 48% ($1.27 \pm 0.31 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) đối với Fe và 20% ($4.37 \text{ mg m}^{-2} \text{d}^{-1}$) đối với Zn ở hệ thống SSF. Ở hệ thống SF, tỉ lệ loại bỏ trung bình của Fe đạt 42% ($1.11 \pm 0.24 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$) tốt hơn so với hệ thống HP đạt 27% ($0.72 \pm 0.28 \text{ g m}^{-2} \text{d}^{-1}$). Tỉ lệ loại bỏ của Zn trong 3 hệ thống khác nhau cũng như trong các pha khác nhau là không đáng kể.

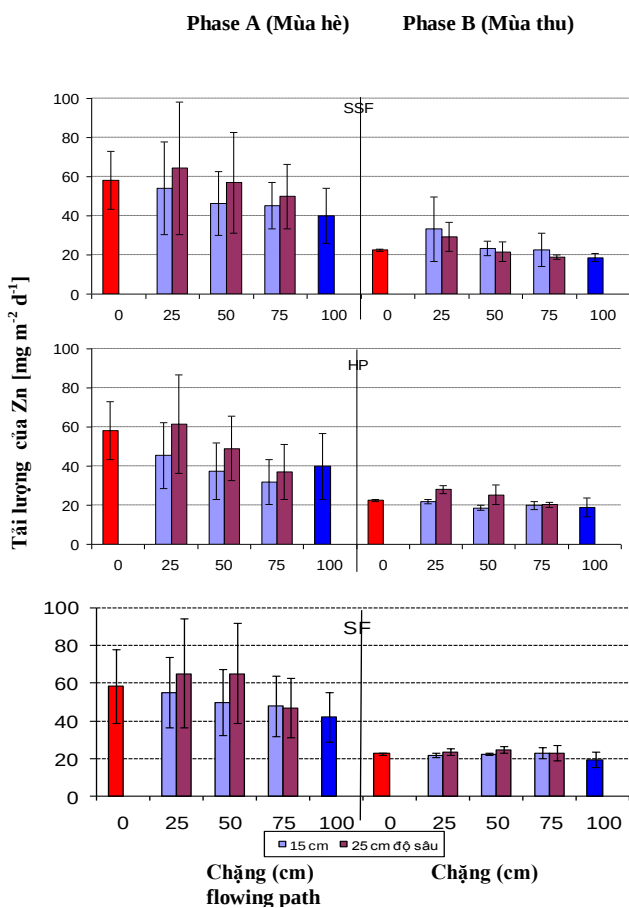


Hình 3: Giá trị trung bình và sai số của tải lượng Fe_{total} ở các vị trí đầu vào (0 cm) và đầu ra của nước thải (100 cm) và ở trong hệ thống (SSF, HP, SF) theo dòng chảy và độ sâu trong hệ thống (phaseA: $n_A=16$, phaseB: $n_B=9$).

Trong 3 hệ thống này do không đủ nguồn chất khử nên hàm lượng sulphur được tạo thành trong quá trình khử sulfate bằng vi sinh là không đáng kể, nên quá trình loại bỏ các kim loại nặng chủ yếu thông qua quá trình hấp phụ, quá trình cộng kết, quá trình thủy phân...

3.3 Tải lượng đặc trưng của sulfate

Ảnh hưởng của nước thải AMD ở vùng bộ rễ đến tải lượng của sulfate được chỉ ra trong hình 4, 5.



Hình 3: Giá trị trung bình và sai số của tải lượng Zn ở các vị trí đầu vào (0 cm) và đầu ra của nước thải (100 cm) và ở trong hệ thống (SSF, HP, SF) theo dòng chảy và độ sâu trong hệ thống (phaseA: $n_A=16$, phaseB: $n_B=9$).

Hiệu quả loại bỏ cao nhất đạt được trong các hệ thống (SSF và SF) vào mùa hè. Trong cả hai hệ thống, độ giảm trung bình tải lượng của sulfate khoảng 21% ($12,5 \pm 4 \text{ gm}^{-2}.d^{-1}$), nó đạt được cao hơn so với HP độ giảm trung bình tải lượng của sulfate chỉ có 11% ($6,5 \text{ gm}^{-2}.d^{-1}$). Độ giảm trung bình tải lượng của sulfate trong ba hệ thống vào mùa thu thấp hơn vào mùa hè, mặc dù thời gian lưu lớn hơn. Việc giảm tải sulfate trong giai đoạn này khác nhau không đáng kể trong các hệ thống và chỉ đạt khoảng

10% ($3,72 \text{ g m}^{-2}\text{d}^{-1}$). Trái ngược với tải lượng đầu vào và tải lượng đầu ra của sulfate, tải lượng trong ba hệ thống cho thấy: độ giảm tải lượng của sulfate cao hơn ở các lớp trên (độ sâu 15 cm) so với các lớp sâu hơn (độ sâu 25 cm) trong cả ba hệ thống.

Như đã mô tả ở trên, không phát hiện được sự có mặt của sulfur trong 3 hệ thống SSF, HP, SF, vì vậy việc loại bỏ

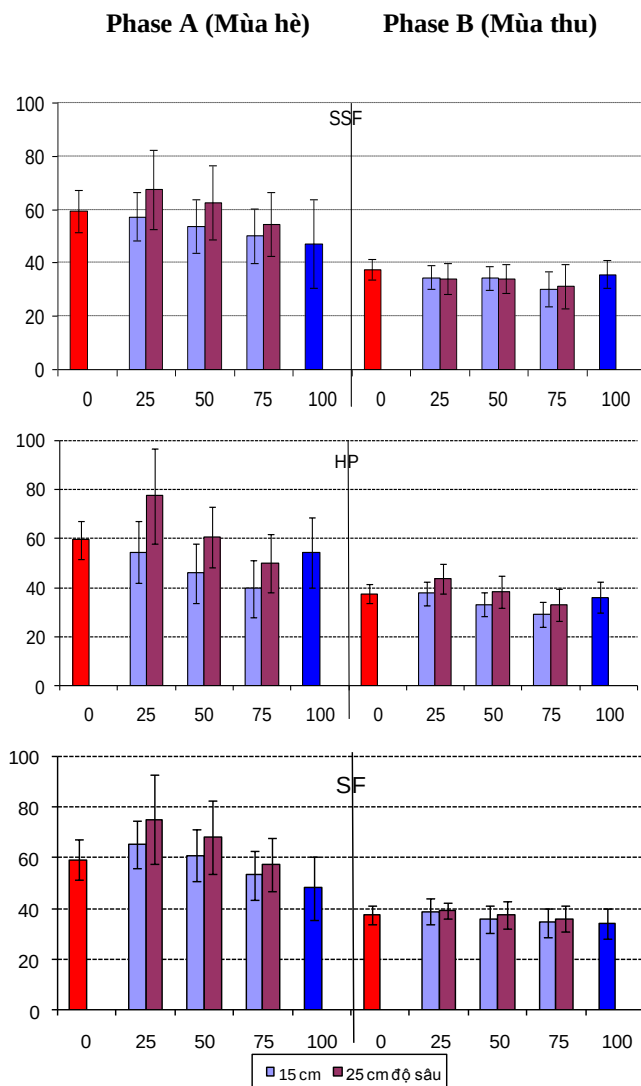
sulfat trong nước có thể thông qua các phản ứng kết tủa, chủ yếu ở dạng Fe-hydroxosulfate [1] schwertmannite, jarosite, basaluminite và gypsum (CaSO_4). Tích số tan của các khoáng chất này rất nhỏ ($\log_{10}K_L$), ví dụ như đối với schwertmannite $\log_{10}K_L$ là 18 [1], cũng như Na-jarosite (-5.28), H-jarosite (-5.39), basaluminite (24) and plaster (-4.638)

Trong các phản ứng tạo kết tủa, cây có thể đóng vai trò rất quan trọng cho việc tạo môi trường hiếu khí. Đặc biệt vào mùa hè cây vận chuyển lượng nước rất lớn (tỉ lệ mất nước đạt 90%) dẫn đến nồng độ của các ion kim loại xung quanh bộ rễ rất cao, vì vậy khi nồng độ của các ion kim loại lớn hơn tích số tan thì chúng sẽ bị kết tủa.

3.4. Cacbon

Các sản phẩm tiết ra của bộ rễ có thể được sử dụng như là nguồn carbon hữu cơ để khử sulfate bằng vi sinh trong vùng bộ rễ, dẫn đến sự hình thành các sunfur và cacbonat.

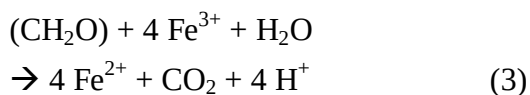
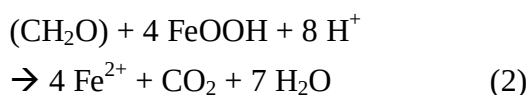
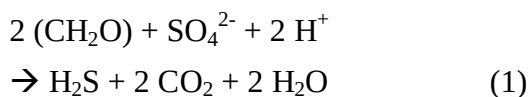
Ảnh hưởng của bộ rễ đến nước thải AMD chảy qua vùng bộ rễ phụ thuộc vào nồng độ carbon. Giá trị trung bình của nồng độ carbon hòa tan trong ba hệ thống SSF, HP, SF thấp hơn 5 mg L^{-1} trong tất cả các điểm lấy mẫu. Về mùa hè, hàm lượng COD cao hơn vào mùa thu. Kết quả chỉ ra rằng: trong các hệ thống không có ảnh hưởng của thời gian vận hành, cũng như các chặng lấy mẫu và độ sâu lấy mẫu vào nồng độ carbon.



Trong các hệ thống CWs, việc làm sạch AMD được thông qua một số quá trình: vật lý hóa học và sinh học. Quá trình sinh học phụ thuộc vào một số điều kiện như việc cung cấp nguồn điện tử. Các sản phẩm của bộ rễ là những hợp chất hữu cơ, chúng dễ dàng phân hủy sinh học (Egli 1995).

Các hợp chất hữu cơ này có thể kích thích sự tăng trưởng của vi sinh vật bởi tác động vitamin (Stottmeister *et al.* 2003) và được oxy hóa thành CO₂ bởi oxy, Fe (III), sulfat là chất nhận electron (Kadlec und Knight 1995). Hơn nữa, sự tăng trưởng của cây được tác động bởi các vi sinh vật (Lynch und Whipps 1990), thông qua việc tăng trưởng, nó góp phần làm tăng bộ rễ.

Các quá trình khử sinh học sulfate, sắt (III) thành Fe(II)...vv được diễn ra theo các phản ứng sau:



Nói chung, nồng độ sulfate thường cao hơn lượng carbon được cây cung cấp, do vậy, lượng khử nhỏ hơn so với lượng điện tử nhận (sulfate), vì vậy việc khử sulfate thành sulfur trong các hệ thống CWs là không đáng kể. Bởi vậy giá trị pH ở đầu ra khác không đáng

kể so với giá trị đầu vào, và nồng độ của các ion kim loại nặng cũng như sulfate ở đầu ra vẫn còn cao.

4. KẾT LUẬN

Việc nghiên cứu xử lý nước thải axit mỏ với độ pH thấp, dung lượng bazơ cao cũng như hàm lượng các kim loại nặng, sulphate cao bằng hệ thống CWs khác nhau cũng như theo mùa đã chỉ ra rằng: Hiệu quả xử lý tốt nhất là trong hệ thống SSF tiếp đến là hệ thống SF sau cùng là hệ thống HP. Vào mùa hè hiệu quả xử lý cao hơn mùa đông. Ở các độ sâu khác nhau, khả năng loại bỏ kim loại nặng cũng như sulphate ở độ sâu 15 cm tốt hơn ở độ sâu 25 cm.

Để tăng cường hiệu quả của quá trình xử lý AMD, cần cung cấp đầy đủ nguồn chất khử, kích thích quá trình khử sulfate bằng vi sinh trong các hệ thống CWs, như bổ sung đá vôi, các hợp chất hữu cơ và đặc biệt là khí hydro.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L. and Wolf, M., Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60: 2111-2121, (1996).
(xem tiếp tr.70)