

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
TRƯỜNG ĐẠI HỌC MỎ - ĐỊA CHẤT

BÁO CÁO HỌC THUẬT
CHUYÊN NGÀNH KỸ THUẬT MÔI TRƯỜNG

CHUYÊN ĐỀ
HIỆU QUẢ CỦA CÔNG NGHỆ KẾT HỢP HOÁ LÝ SINH TRONG XỬ LÝ
NƯỚC THẢI PHÒNG THÍ NGHIỆM GIÀU KIM LOẠI NẶNG

NGUYỄN HOÀNG NAM

HÀ NỘI – 2021

MỤC LỤC

1.	TÍNH CẤP THIẾT	8
1	CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN CHUNG.....	11
1.1	MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI PHÒNG THÍ NGHIỆM	11
1.1.1	Phương pháp vật lí	11
1.1.2	Một số phương pháp hóa học	12
1.1.3	Một số phương pháp sinh học.....	13
1.2	PHƯƠNG PHÁP XỬ LÝ NƯỚC THẢI PHÒNG THÍ NGHIỆM HÓA HỌC BẰNG HỆ THỐNG KẾT HỢP.	14
1.2.1	Mục tiêu nghiên cứu.	14
1.2.2	Nhiệm vụ nghiên cứu.	15
1.2.3	Cơ sở của phương pháp.	15
1.2.4	Ưu điểm của phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học bằng hệ thống đá vôi kết hợp hệ thống làm trong nước bằng thực vật.	16
1.2.5	Các hướng ứng dụng của phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học vô cơ và phân tích, bằng hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng cây.	16
1.3	ĐỐI TƯỢNG, PHẠM VI NGHIÊN CỨU.	17
2	CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM.....	18
2.1	HÓA CHẤT, DỤNG CỤ VÀ THIẾT BỊ	18
2.1.1	Hóa chất.....	18
2.1.2	Đặc tính của nước thải.....	18
2.1.3	Dụng cụ và thiết bị.....	19
2.2	HỆ THỐNG XỬ LÝ	20
2.2.1	Giai đoạn 1.....	20
2.3	TIẾN HÀNH THỰC NGHIỆM	21
2.3.1	Giai đoạn 2.....	21
2.3.2	Chuẩn bị thiết bị xử lý.....	22
2.3.3	Tiến hành thực nghiệm.....	22
2.4	LẤY MẪU VÀ BẢO QUẢN MẪU.....	23
2.5	PHÂN TÍCH MẪU	23
3	CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	25
3.1	GIAI ĐOẠN 1:	25
3.1.1	Surh thay đổi giá trị pH:.....	25
3.1.2	Dung lượng bazơ:.....	26
3.1.3	Tải lượng của Fe tổng :	27
3.1.4	Tải lượng của Zn^{2+} và Mn^{2+} :	28
3.1.5	Tải lượng Ni^{2+} :.....	29
3.1.6	Tải lượng của SO_4^{2-} :.....	30
3.2	GIAI ĐOẠN 2:	31

3.2.1	Sự thay đổi giá trị pH:.....	31
3.2.2	Dung lượng bazơ:.....	32
3.2.3	Tải lượng của Fe tổng :	32
3.2.4	Tải lượng của Zn^{2+} và Mn^{2+} :	33
3.2.5	Tải lượng của SO_4^{2-} :	34
3.2.6	Tải lượng COD:	34

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

Kí hiệu viết tắt	Tên tiếng Anh	Tên tiếng Việt
As		Arsen
AsB	Arsenobetaine	
AsC	Arsenocholine	
COD	Chemical Oxygen Demand	
CW	Constructed wetland	
DMA	Axit dimethylarsinic	
EPA	Enviromental protection Agency	
GĐ		Giai đoạn
HHBVTV		Hóa học bảo vệ thực vật
KHCNMT		Khoa học công nghệ môi trường
MMA	Axit monomethylarsonic	
QCVN		Quy chuẩn Việt Nam
RO		Thẩm thấu ngược
TMAO	Trimethylarsine oxit	
TETRA	Ion tetramethylarsonium	
VSV		Vi sinh vật
UASB	Up flow anaerobic sludge blanket	
UNICEF	United Nations International Children's Emergency Fund	Quỹ nhi đồng Liên hiệp quốc
WHO	World Health Organization	

DANH MỤC HÌNH

Hình 2-1: Hình ảnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử được sử dụng cho phân tích kim loại nặng.....	19
Hình 2-2: Sơ đồ xử lý nước thải phòng thí nghiệm giai đoạn 1	20
Hình 2-3: Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải giai đoạn 2.....	21
Hình 2-4: Hệ thống xử lý nước thải phòng thí nghiệm bằng đá vôi và cây	22
Hình 3-1: Giá trị pH ở đầu vào (0cm) và đầu ra (80 hoặc 40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021) n = 3-8-7 tương ứng).....	25
Hình 3-2: Giá trị dung lượng bazơ ở đầu vào (0cm) và đầu ra (80 cm hoặc 40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).	26
Hình 3-3: Tải lượng đặc trưng của Sắt (tổng) ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).	28
Hình 3-4: Tải lượng đặc trưng của Zn^{2+} và Mn^{2+} ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha c) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).	28
Hình 3-5: Tải lượng đặc trưng của Niken ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha c) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).....	29
Hình 3-6: Tải lượng đặc trưng của Sunfat ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).....	30
Hình 3-7: Giá trị pH đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.	31
Hình 3-8: Dung lượng bazơ đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.	32

Hình 3.3-9: Tải lượng Sắt tổng đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021. 33

Hình 3.3-10: Tải lượng Zn^{2+} và Mn^{2+} đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021. 33

Hình 3.3-11: Tải lượng của Sunfat đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021. 34

Hình 3.3-12: Tải lượng COD đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021. 35

DANH MỤC BẢNG

Bảng 2-1: Thành phần nước thải phòng thí nghiệm	18
---	----

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết

Hiện nay, cả thế giới đang phải đối mặt với một vấn đề vô cùng nghiêm trọng: đó là vấn đề ô nhiễm nguồn nước. Hàng ngày hàng giờ có hàng chục tấn nước thải chưa qua xử lý được thải trực tiếp ra môi trường, làm ảnh hưởng trực tiếp tới môi trường sống, chất lượng sống của con người. Và để ngăn chặn những ảnh hưởng ngày càng xấu của nguồn nước ô nhiễm tới cuộc sống, con người đã và đang tìm ra các tác nhân gây ra ô nhiễm môi trường nước cũng như nghiên cứu và tìm ra các biện pháp làm giảm thiểu các tác nhân đó. Trong số các nguyên nhân gây ra ô nhiễm nguồn nước, có một nguyên nhân mà chúng ta dễ nhận ra nhất là nguồn nước thải công nghiệp từ các nhà máy, nước thải sinh hoạt, nước thải ô nhiễm từ các làng nghề... Tuy nhiên, một nguồn nước thải mà con người ít tiếp xúc và biết đến nhưng vẫn đã và đang ảnh hưởng đến cuộc sống của chúng ta: đó chính là nguồn nước thải ra từ các phòng thí nghiệm.

Nước thải phòng thí nghiệm thường chứa các chất vô cơ độc hại và các kim loại nặng. Nếu không được xử lý triệt để mà thải trực tiếp ra đường nước thải chung sẽ ảnh hưởng nặng nề tới môi trường xung quanh. Hiện nay vấn đề xử lý nước thải ở các phòng thí nghiệm đã bắt đầu được quan tâm. Các biện pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm được nghiên cứu nhiều hơn, nhằm đem lại một biện pháp đạt hiệu quả cao nhất và chi phí thấp nhất.

Vì vậy, việc nghiên cứu tìm ra các biện pháp hiệu quả và kinh tế hơn luôn là vấn đề được quan tâm. Dựa trên các đặc tính của nước thải phòng thí nghiệm và đá vôi, mùn cưa và vi sinh chúng tôi đã quyết định nghiên cứu về phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm bằng hệ thống kết hợp hoá lý sinh. Đá vôi là một nguyên liệu rẻ tiền nhưng lại có khả năng xử lý hiệu quả trong việc loại bỏ các kim loại nặng. Bên cạnh đó, mùn cưa là nguồn carbon hữu cơ có thể thủy phân bằng vi sinh để cung cấp nguồn carbon cho quá trình khử bằng vi sinh vật. Vì vậy, phương pháp này có thể đạt hiệu quả xử lý, cũng như hiệu quả kinh tế cao hơn.

2. Mục đích nghiên cứu

Mục đích của quá trình nghiên cứu là loại bỏ các kim loại nặng trong nước thải phòng thí nghiệm, sản phẩm đầu ra đảm bảo sạch và đáp ứng được các chỉ tiêu, cùng với việc xem xét hiệu quả kinh tế của phương pháp này so với các phương pháp hiện tại đang được sử dụng. hệ thống kết hợp hoá lý sinh đạt chỉ tiêu xả thải ra môi trường theo QCVN 40-2014.

3. Nhiệm vụ nghiên cứu

- Tổng quan về nước thải phòng thí nghiệm và các phương pháp xử lý kim loại nặng có trong nước thải phòng thí nghiệm.
- Khảo sát quá trình xử lý một số kim loại nặng có trong nước thải bằng hệ thống kết hợp: thời gian lưu, điều kiện pH, các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý...;
- Đánh giá hiệu quả xử lý kim loại nặng có trong nước thải bằng hệ thống kết hợp;

- Tìm điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý nước thải phòng thí nghiệm giàu kim loại nặng.

4. Phạm vi nghiên cứu

- Đối tượng nghiên cứu:

Nước thải phòng thí nghiệm

Hệ thống kết hợp hoá lý sinh, mùn cưa, vi sinh, đá vôi.

- Phạm vi nghiên cứu:

Qui mô phòng thí nghiệm

5. Phương pháp nghiên cứu.

- Thu thập, xử lý và tổng hợp các tài liệu cần thiết liên quan đến đề tài như sau:

Phương pháp thực nghiệm;

- Phương pháp hoá lý sinh;

- Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm

Phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử, quang phổ hấp thụ nguyên tử.

Phương pháp tính toán và xử lý số liệu

6. Những điểm mới, ý nghĩa khoa học và thực tiễn.

6.1. Những điểm mới của đề tài nghiên cứu

Phương pháp kết hợp khác với hệ thống xử lý kim loại nặng bằng hệ thống màng lọc, hệ thống sinh học, hệ thống hoá lý riêng biệt, ...

Xử lý nước thải theo phương pháp kết hợp ở Việt Nam hiện nay mới xuất hiện tự phát áp dụng với nước thải chăn nuôi, nước thải sinh hoạt tại một số vùng nông thôn, chưa được xem xét có hệ thống bài bản.

Sử dụng hệ thống kết hợp để xử lý nước thải phòng thí nghiệm ở Việt Nam còn mới mẻ, chưa được áp dụng rộng rãi trong việc xử lý nước thải của các ngành công nghiệp đang rất phát triển như hiện nay.

6.2. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài nghiên cứu

- Ý nghĩa khoa học

Kết quả nghiên cứu của đề tài có thể làm tài liệu tham khảo cho các nhà xử lý môi trường để lựa chọn các phương pháp xử lý cho nước thải giàu kim loại nặng như nước thải phòng thí nghiệm

- Ý nghĩa thực tiễn

+ Tìm kiếm công nghệ xử lý nước thải giàu kim loại nặng đơn giản hiệu quả có thể đưa vào thực tế để xử lý nước thải có chứa kim loại nặng và các loại nước thải có tính chất tương tự ... với hiệu quả cao, phù hợp với tình hình thực tế của địa phương.

+ Cải thiện tình trạng nước thải bị nhiễm kim loại nặng cao

+ Nước thải đầu ra sẽ được tuần hoàn và tái sử dụng tưới tiêu,....

+ Kết quả nghiên cứu của đề tài có thể triển khai hệ thống xử lý nước thải cho các khu làng nghề, các khu công nghiệp...

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN CHUNG

1.1 Một số phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm

Hiện nay, trên thế giới đã có rất nhiều các phương pháp để xử lý nước thải phòng thí nghiệm. Nhưng chúng ta có thể phân các phương pháp đó ra một số loại như: phương pháp vật lý, phương pháp sinh học và phương pháp hóa học và các phương pháp kết hợp... (Brown *et al.* 2002; Merkel, *et al.* 2005; Willscher 2001)

1.1.1 Phương pháp vật lý

Phương pháp thẩm thấu ngược (Benito and Ruiz 2002; Qin, *et al.* 2003)

Khái niệm: thẩm thấu là sự di chuyển tự phát của dung môi từ một dung dịch loãng vào một dung dịch đậm đặc qua màng bán thấm. Ở tại một áp suất nhất định, sự cân bằng được thiết lập thì áp suất đó gọi là áp suất thẩm thấu.

Cơ chế: Người ta xử dụng quá trình thẩm thấu này vào trong kỹ thuật xử lý nước như sau: Người ta nén dung dịch với áp suất cao thường từ 20 - 100 bar, chỉ có dung môi sạch (nước) đi qua được màng bán thấm. Mặc dầu kích thước của nhiều ion nhỏ hơn kích thước của phân tử nước. Các ion-hydrat của các ion này có kích thước lớn không đi qua được mao quản của màng. Kích thước lớp ion-hydrat của các ion khác nhau sẽ khác nhau.

Ưu điểm của phương pháp này là: không tổn hóa chất và giảm thiểu được sự thay đổi thành phần trong dịch lọc.

Phương pháp trao đổi ion

Trong phương pháp trao đổi ion, các ion được tách ra khỏi dung dịch đồng thời, một lượng tương đương của các ion khác đi vào trong dung dịch. Nó được phân biệt thành các chất trao đổi cation và chất trao đổi anion. Các chất trao đổi ion chủ yếu không tan trong nước, nó được sản xuất từ nhựa tổng hợp chứa các nhóm chức, các nhóm này có khả năng liên kết với các anion cũng như cation. Các chất trao đổi cation thông thường chứa các nhóm sulfur axit hoặc nhóm carboxyl, các nhóm chức này có khả năng liên kết với các ion tích điện dương và giải phóng ra ion natri hoặc ion H^+ vào dung dịch. Chất trao đổi anion chứa các nhóm chức ví dụ như amino và có khả năng liên kết với các ion tích điện âm trong quá trình trao đổi và giải phóng ra ion clorua hay ion hydroxyl (Fu *et al.* 2006; Mierek-Adamska *et al.* 2009; Wilke 2001). Khi dung lượng trao đổi của nhựa trao đổi ion cạn kiệt, chúng phải được tái sinh lại. Nhựa trao đổi cation phải được tái sinh bằng dung dịch axit mạnh như H_2SO_4 hoặc HCl . Trong khi đó, đối với nhựa trao đổi anion được xử lý chủ yếu bằng $NaOH$. Dung dịch sau khi rửa giải, nhựa trao đổi ion tiếp tục được bảo quản hoặc xử lý. Phương pháp trao đổi ion được ứng dụng chủ yếu trong việc xử lý độ cứng và loại bỏ muối trong nước thải đồng thời chúng cũng được sử dụng cho việc loại bỏ và thu hồi các kim loại nặng từ nước thải (Acheampong *et al.* 2010; Bahlo and Wach 1992; Blume 2001; Dietz *et al.* 2005). Mặc dù việc sử dụng phương pháp trao đổi ion đơn giản, nhưng nó cần phải xử lý

nhựa thường xuyên và tái chế hay bảo quản chất thải bởi vậy nó phải có chi phí bổ xung cho công việc đó.

Phương pháp hấp phụ

Phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi để xử lý nước thải chứa kim loại nặng khác nhau. Có thể dùng để xử lý cục bộ khi trong nước, hàm lượng kim loại nặng nhỏ và có thể xử lý triệt để nước thải đã qua xử lý sinh học hoặc qua các biện pháp xử lý hoá học.

Hiện tượng tăng nồng độ chất tan trên bề mặt phân chia giữa hai pha gọi là hiện tượng hấp phụ. Hấp phụ có thể diễn ra ở bề mặt biên giới giữa hai pha lỏng và khí, giữa pha lỏng và pha rắn.

Cơ sở quá trình hấp phụ (Meier, *et al.* 2004; WRc/SevernTrent. 1996)

Hấp phụ các chất hoà tan là kết quả của sự di chuyển phân tử hoặc ion của những chất đó từ nước vào bề mặt chất hấp phụ dưới tác dụng của trường lực bề mặt. Trường lực bề mặt gồm có hai dạng:

Hydrat hoá các phân tử chất tan, tức là tác dụng tương hỗ giữa các phân tử chất rắn hoà tan với những phân tử nước.

Tác dụng tương hỗ giữa các phân tử chất bị hấp phụ với các phân tử trên bề mặt chất rắn.

Khi xử lý nước thải bằng phương pháp hấp phụ, thì đầu tiên sẽ loại được các phân tử của các chất không phân ly thành ion rồi sau đó mới loại được các chất phân ly. Khả năng hấp phụ các chất trong nước thải phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ. Nhiệt độ thấp, quá trình hấp phụ xảy ra mạnh nhưng nếu quá cao thì có thể diễn ra quá trình giải hấp phụ.

1.1.2 Một số phương pháp hóa học

Phương pháp trung hòa

Phương pháp trung hòa được sử dụng khi nước thải có độ axit hoặc bazơ cao. Phương pháp này còn có thể tách một số ion kim loại nặng ra khỏi nước thải, khi thay đổi độ pH sẽ làm các ion kim loại nặng lần lượt kết tủa vì mỗi ion kim loại có thể kết tủa tại một khoảng pH xác định tạo thành các dạng hydroxyt hoặc cacbonat... (Caraballo, M.A., *et al.* 2009; Merkel *et al.* 2005; Wilke 2001).

Có thể sử dụng các dung dịch axit hoặc muối axit, các dung dịch kiềm hoặc oxit bazơ để trung hòa dịch nước thải.

Một số hóa chất dùng để trung hòa: CaCO_3 , CaO , Ca(OH)_2 , NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , NaHSO_4 ... nhược điểm của phương pháp này là tốn nhiều hóa chất và giá thành xử lý tương đối cao, ngoài ra đưa thêm một số ion lạ vào dung dịch.

Phương pháp oxy – hóa khử

Các chất ô nhiễm trong nước thải có thể phân ra hai loại: vô cơ và hữu cơ. Các chất hữu cơ thường có thể bị phân hủy bằng vi sinh vật, do đó có thể dùng phương pháp sinh học để xử lý.

Các chất vô cơ đa hóa trị như Fe, Cr, Mn... thường bị oxy hóa về những mức oxy hóa thấp hơn còn Fe thường bị khử lên mức Fe^{3+} ... Ở những trạng thái này chúng rất dễ bị kết tủa ở dưới dạng hydroxyt hay dạng sulfur. Như vậy các ion kim loại nặng dễ dàng được tách ra khỏi dung dịch ở dưới dạng kết tủa (Buddhawong *et al.* 2005).

Trong quá trình oxy hóa, các chất độc hại sẽ được chuyển thành các chất ít độc hơn hoặc được loại ra khỏi nước dưới dạng kết tủa. Phương pháp này yêu cầu chi phí hóa chất lớn, vì thế nó chỉ được sử dụng khi chất ô nhiễm không thể loại được bằng phương pháp khác.

Phương pháp kết tủa

Cơ chế của quá trình này là việc thêm vào nước thải các hóa chất để làm kết tủa các chất hòa tan hoặc chất rắn lơ lửng sau đó loại bỏ chúng thông qua quá trình lắng cặn. Kết tủa thường gặp trong xử lý nước là kết tủa cacbonat, kết tủa hidroxit hay kết tủa sulfur (Caraballo, *et al.* 2009a; Kalin 2005a; Pérez-López, *et al.* 2010).

1.1.3 Một số phương pháp sinh học

Lọc sinh học

Là dạng bể có sử dụng lớp vật liệu đệm trong quá trình lọc, các đĩa vật liệu đệm tạo thành các đĩa lọc sinh học.

Nguyên lý chung:

Quá trình oxy hóa bằng sinh học dạng màng sinh học gồm hai loại vi sinh vật là

vi sinh vật hiếu khí và vi sinh kỵ khí. Vi sinh vật tồn tại ở hai dạng lơ lửng và trên giá thể.

Nguyên lý: vi sinh vật được cố định trên lớp vật liệu lọc (nhựa, chất dẻo có các hình dạng khác nhau) .

Bể hiếu khí

Là dạng bể oxy hóa được cấp không khí cưỡng bức. Trong bể, các vi sinh vật tồn tại, sinh trưởng và phát triển ở dạng huyền phù, lơ lửng (bông sinh học). Dưới tác động của các vi sinh vật này, các chất hữu cơ bị phân hủy thành CO_2 và H_2O . Phương pháp này được dùng chủ yếu để xử lý các chất hữu cơ dễ phân hủy (Smul, *et al.* 1999; Stottmeister, *et al.* 2003).

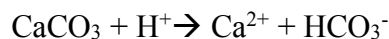
Bể metan

Bể metan là hệ thống xử lý sinh học yếm khí nhân tạo. Trong bể diễn ra các quá trình phân giải yếm khí thông qua quá trình lên men nhằm phân giải các hợp chất hữu cơ có hàm

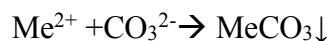
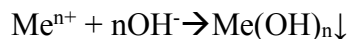
lượng BOD cao (3000 ÷ 10000 mg/l). Tác nhân sinh học chủ yếu của dạng bề này nói chung gồm hai nhóm vi sinh vật chính sinh khí metan (metangenase) và sinh khí H₂S, thông qua con đường dùng các chất hữu cơ làm nguồn chất khử để khử sulfat về sulfur (Schwenn, J.D. and Cram 1997; Schwenn, J. D. and Trebst 1976; Skousen, *et al.* 1998).

1.2 Phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học bằng hệ thống kết hợp.

Xử lý nước thải phòng thí nghiệm bằng hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng thực vật là phương pháp sử dụng các quá trình kết hợp vật lý, hóa học và sinh học. Trong hệ thống đá vôi đóng vai trò loại bỏ H⁺ theo phương trình phản ứng sau:

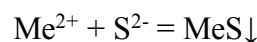
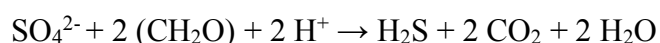
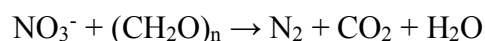


Thông qua quá trình hình thành HCO₃⁻, một mặt nâng giá trị pH của dung dịch lên đến trung tính, mặt khác, nó tiếp tục loại bỏ các ion kim loại nặng bằng kết tủa cacbonat cũng như hydroxyt theo phương trình phản ứng sau:



Đồng thời kết tủa tạo ra tiếp tục đóng vai trò làm vật liệu hấp phụ, tiếp tục loại bỏ các ion khác.

Trong hệ thống làm trong nước bằng cây, bộ rễ tiết ra các hợp chất hữu cơ, cung cấp oxy cho hệ thống, đồng thời bộ rễ là nơi trú ngụ của các vi sinh. Cây một phần tiếp nhận các ion nitrat, amoni, photphat, lượng nhỏ của các ion kim loại nặng là chất dinh dưỡng, mặt khác xung quanh bộ rễ tạo ra môi trường oxy hóa khử tại đây các quá trình được diễn ra như quá trình nitrat hóa. Vi sinh vật có trong hệ thống, với sự có mặt của các chất hữu cơ do cây tiết ra nó diễn ra quá trình khử nitrat thành nitơ sulfate thành sulfur theo phương trình phản ứng sau:



1.2.1 Mục tiêu nghiên cứu.

Loại bỏ tác nhân ô nhiễm môi trường có trong nước thải phòng thí nghiệm như: các kim loại nặng, sulfat, nitrate, nitrit, photphat,...

Xem xét đánh giá hiệu quả kinh tế của phương pháp này so với các phương pháp đang được sử dụng.

Xây dựng được quy trình công nghệ cho quá trình xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học trường Đại học Mở Địa chất chứa kim loại nặng và một số các anion đạt hiệu quả,

tiết kiệm, thân thiện với môi trường, công nghệ đơn giản và phù hợp với điều kiện kinh tế các nước nghèo như Việt Nam.

1.2.2 Nhiệm vụ nghiên cứu.

Nghiên cứu cơ chế và động học của quá trình loại bỏ các kim loại nặng, khả năng loại bỏ các cation kim loại và các anion của hệ thống xử lý. Từ đó, nghiên cứu cơ chế và hiệu quả của việc dùng đá vôi kết hợp với hệ thống cây cỏ bắc đèn để loại bỏ các kim loại nặng, sulfat, nitrat, nitrit, photphat...

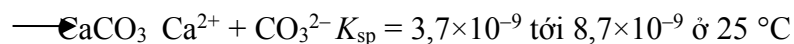
1.2.3 Cơ sở của phương pháp.

Xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học bằng hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng thực vật diễn ra theo 2 giai đoạn:

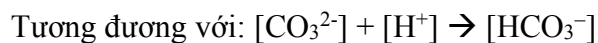
Giai đoạn 1: Trung hòa và loại bỏ các kim loại nặng trong hệ thống xử lý bằng đá vôi.

Đá vôi với thành phần hóa học chủ yếu là khoáng chất canxit (canxi cacbonat CaCO_3).

Sự hòa tan của canxi cacbonat được mô tả theo phương trình sau:

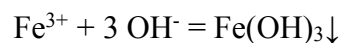
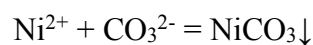
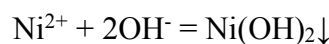
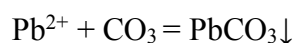


Việc loại bỏ ion H^+ được mô tả theo phương trình phản ứng sau:



Và hầu hết các kim loại nặng đều tạo kết tủa dưới dạng hidroxit và muối cacbonat.

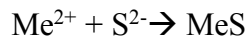
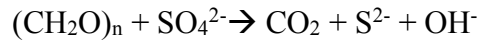
Ví dụ:



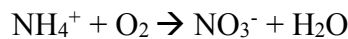
Giai đoạn 2: loại bỏ các anion khác và cả các ion kim loại trong hệ thống làm trong nước bằng cây, với việc trồng loài cỏ bắc đèn để xử lý.

Cây cỏ bắc đèn là một loài cây có khả năng chịu đựng tốt trong môi trường chứa kim loại nặng cũng như độ axit cao, nó có khả năng tiếp nhận nitrat, nitrit, amoni, photphat và các nguyên tố kim loại nặng trong nước bị ô nhiễm như là nguồn dinh dưỡng và vi lượng cho cây.

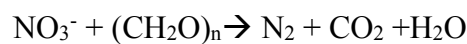
Trong hệ thống, cây đóng vai trò cung cấp oxy và các chất hữu cơ cho vi sinh, tạo ra môi trường kỵ khí và hiếu khí xung quanh bộ rễ, tạo điều kiện cho các quá trình oxy hóa và quá trình khử:



Quá trình vi sinh trong hệ thống hiếu khí:



Quá trình kỵ khí Nitrat được loại bỏ:



Bộ rễ đóng vai trò làm vật liệu hấp phụ cũng như lọc các chất rắn, các chất kết tủa, keo tụ, huyền phù.

1.2.4 Ưu điểm của phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học bằng hệ thống đá vôi kết hợp hệ thống làm trong nước bằng thực vật.

Phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học bằng hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng thực vật là một phương pháp mới và có nhiều ưu điểm vượt trội so với các phương pháp khác:

Vận hành đơn giản

Loại bỏ được hầu hết các cation kim loại nặng và các anion khác

Hiệu quả xử lý cao

Chi phí xây dựng và chi phí vận hành thấp

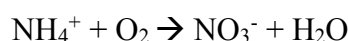
Phù hợp với điều kiện của các nước nghèo

Thân thiện với môi trường

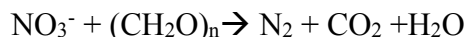
1.2.5 Các hướng ứng dụng của phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học vô cơ và phân tích, bằng hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng cây.

Phương pháp này có thể được sử dụng để xử lý các loại nước thải có hàm lượng các kim loại nặng cao và độ axit cao. Nước thải phòng thí nghiệm sau khi đi qua hệ thống xử lý bằng đá vôi, ion H^+ , phần lớn ion kim loại nặng và một phần của ion sunphat, ion photphat được loại bỏ. Các anion như sunfat và nitrat và lượng nhỏ của các ion kim loại nặng cũng như amoni sẽ tiếp tục được loại bỏ trong hệ thống thực vật thủy sinh thông qua các quá trình:

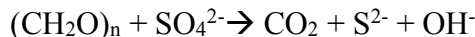
Nitrat hóa:



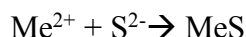
Quá trình đề nitrat hóa:



Quá trình sulfur hóa:



Với sự hình thành của ion S^{2-} : ion H^+ và ion Me^+ tiếp tục được loại bỏ một cách triệt để thông qua phương trình phản ứng sau:



Phương pháp xử lý nước thải này có thể áp dụng cho các loại nước thải có tính chất tương tự như: nước thải axit mỏ, nước thải khu công nghiệp hóa chất, nước thải các nhà máy mạ điện, nhà máy luyện kim, chế biến kim loại...

1.3 Đối tượng, phạm vi nghiên cứu.

Đại học Mỏ - Địa Chất là một trong những đại học hàng đầu cả nước với quy mô lớn về số lượng sinh viên, cán bộ, các đơn vị trực thuộc (16 ngành đại học, 8 ngành cao đẳng, 18 chuyên ngành cao học, 21 chuyên ngành nghiên cứu sinh). Với nhiệm vụ chủ yếu đào tạo các ngành về nghiên cứu khoa học. Nhiều phòng thí nghiệm đã và đang hoạt động, đem lại kiến thức và lợi ích cho công tác giảng dạy và nghiên cứu khoa học. Kèm theo đó, việc xử lý nước thải ra từ phòng thí nghiệm là yêu cầu không thể thiếu, thậm chí là bức bách trong thời điểm hiện nay. Tuy nhiên, hầu hết các phòng thí nghiệm đều chưa có hệ thống xử lý nước thải riêng, trong khi khối lượng nước thải trực tiếp vào cống rãnh ngày càng nhiều, điều đó làm ảnh hưởng trực tiếp tới môi trường, đặc biệt ảnh hưởng tới nguồn nước mà các sinh viên trong kí túc xá sử dụng do hóa chất độc hại có thể thấm xuyên ra cống rãnh, lan rộng tới các khu lân cận. Bên cạnh đó, nước thải không được xử lý còn ảnh hưởng trực tiếp và lâu dài đến sức khỏe của dân song quanh khu vực của trường.

Vì vậy, chúng tôi lựa chọn đề tài là nghiên cứu các cơ chế hoạt động của đá vôi kết hợp với hệ thống thực vật trong quá trình xử lý nước thải phòng thí nghiệm trường Đại học Mỏ - Địa Chất nhằm tìm ra một biện pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học có tính khả dụng, hiệu quả xử lý cũng như hiệu quả kinh tế cao nhất nhằm phục vụ cho việc xử lý nước thải phòng thí nghiệm trước hết là trong phạm vi của Đại học Mỏ - Địa Chất.

CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

2.1 Hóa chất, dụng cụ và thiết bị

2.1.1 Hóa chất

Các loại hoá chất được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, HCl , CH_3COONa , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, NH_4Cl , K_2HPO_4 , NaCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Na_3AsO_4 , Na_2SO_4 tất cả các hoá chất đều thuộc loại tinh khiết Pa do Trung Quốc sản xuất.

Dung dịch chuẩn As(V) 1000 mg/L, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgSO_4 , Ag_2SO_4 , H_2SO_4 đều thuộc loại tinh khiết Pa của hãng Merck của Đức.

Khí được sử dụng là N_2 và He loại 99,99%

2.1.2 Đặc tính của nước thải

Thu gom nước thải phòng thí nghiệm hóa phân tích và hóa vô cơ: Thành phần được chỉ ra trong bảng 1:

Bảng 2-1: Thành phần nước thải phòng thí nghiệm

S TT	Ion	Nồng độ (mg/l)
1.	Na^+	2,05 – 4,08
2.	Mn^{2+}	5,8 - 18
3.	K^+	0,21 – 1,6
4.	SO_4^{2+}	3,7 – 5,5
5.	Ca^{2+}	133,7 - 135
6.	Fe tổng	19,07 – 45,67
7.	Zn^{2+}	12 - 23
8.	Br^-	~ 0,00081
9.	I^-	~ 0,00039
10.	Co^{3+}	~ 0,00069

11.	Cu^{2+}	$\sim 0,0004$
12.	Ni^{2+}	$\sim 0,0047$

2.1.3 Dụng cụ và thiết bị

Dụng cụ được sử dụng trong nghiên cứu bao gồm:

Nước thải được bơm liên tục vào hệ thống bằng máy bơm định lượng 4 kênh. Tổng hàm lượng arsen của các mẫu trong quá trình nghiên cứu được phân tích bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử thể hệ hydrua (HG-AAS), trên máy quang phổ hấp thụ nguyên tử (PerkinElmer PinAAcle 900T, Hoa Kỳ) chế độ lò graphit. Nồng độ của Sulfur tự do trong mẫu được xác định bằng điện cực chọn lọc ion $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ đặc trưng cho ion Sulfur (Silver/Sulphide-Electrode Ag 500, WTW, Đức).

Giá trị pH được đo trên máy đo pH meter Ino Lab của hãng WTW Đức sản xuất, COD được đo trên máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis Optizen 2120 UV của Anh. Cân phân tích ADAM độ chính xác $\pm 0,1$ mg (Mỹ). Máy nước cất 3 lần Satorius. Tủ sấy Binder (Đức). Máy li tâm Universal 16A Hettich, máy khuấy từ (Đức), bếp điện, bếp cách thủy.



Hình 2-1: Hình ảnh máy quang phổ hấp thụ nguyên tử được sử dụng cho phân tích kim loại nặng



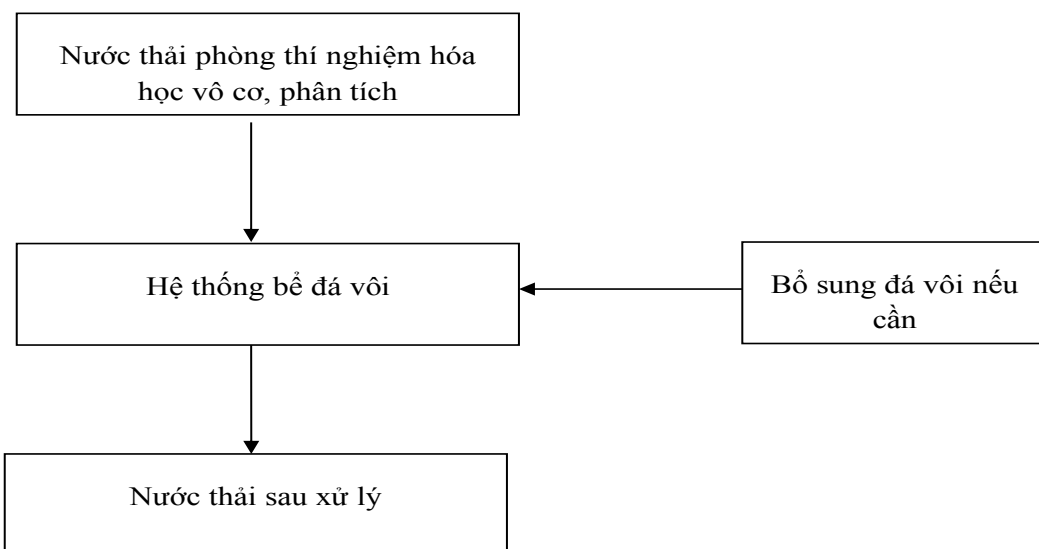
Hình 2-2: Máy trắc quang ABS Optizen 2120UV của Anh.

Máy phá mẫu COD; Ống phá mẫu có nắp vận kín bằng TFE – pipet. Các loại buret, pipet, micro pipet, bình định mức: 50 ml, 100 ml, 250 ml, 500 ml, 1000 ml, chậu thủy tinh, cốc đong, ống đong, phễu chiết 250 ml, phễu lọc và giấy lọc, bể xử lý, bể chứa nước thải, một số dụng cụ phụ trợ khác,...

2.2 Hệ thống xử lý

2.2.1 Giai đoạn 1

Sơ đồ quy trình xử lý nước thải.



Hình 2-3: Sơ đồ xử lý nước thải phòng thí nghiệm giai đoạn 1

Hệ thống xử lý gồm có:

Bể đựng nước mẫu

Bể đá vôi kích thước 0,4*0,25*0,25 m (thể tích vào khoảng 25 lít)

Bể cây kích thước tương tự bể đá vôi

Chậu đựng nước đầu ra

Ống dẫn nước loại nhỏ

Van điều chỉnh tốc độ nước đầu vào

2.3 Tiến hành thực nghiệm

Bước 1: Tiến hành đo thể tích nước rỗng của bể xử lí, đo lưu lượng nước đầu vào từ đó tính toán thời gian lưu.

$$V_{\text{bình xử lí}} = 16,3 \text{ lít}$$

$$T_{\text{(thời gian lưu trung bình)}} = V_{\text{bể}} / F_{\text{(lưu lượng)}}$$

Bước 2: Tiến hành đo các chỉ tiêu đầu vào và đầu ra.

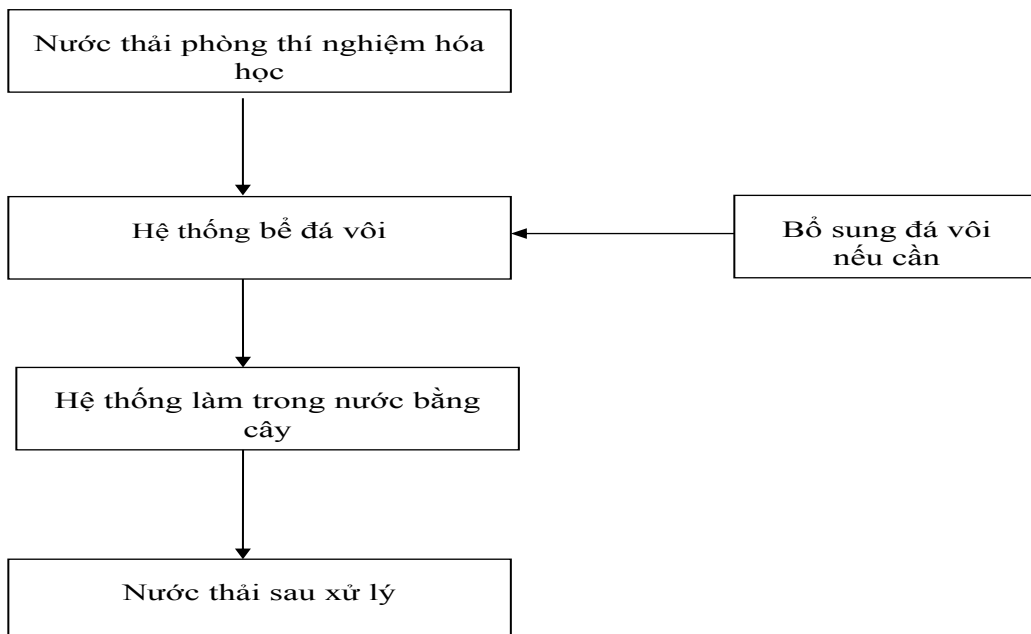
Bước 3: So sánh số liệu, đưa ra nhận xét.

Bước 4: Điều chỉnh thời gian lưu

Bước 5: Đánh giá kết quả, tối ưu hóa hệ thống và Đưa ra quy trình công nghệ

2.3.1 Giai đoạn 2

Sơ đồ quy trình xử lí nước thải



Hình 2-4: Sơ đồ hệ thống xử lý nước thải giai đoạn 2

2.3.2 Chuẩn bị thiết bị xử lý

Hệ thống xử lý gồm có:

Bể chứa nước thải

Bể đá vôi kích thước 1*0,15*0,35 m (thể tích vào khoảng 45 lít)

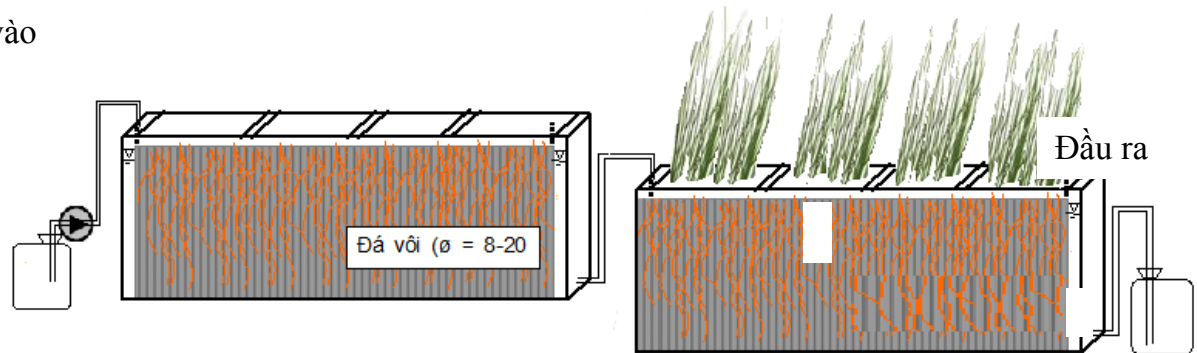
Bể trồng cây kích thước tương tự bể đá vôi

Bình đựng nước đầu ra

Ống dẫn nước loại nhỏ

Van điều chỉnh tốc độ nước đầu vào

Đầu vào



Hình 2-5: Hệ thống xử lý nước thải phòng thí nghiệm bằng đá vôi và cây

(1: Bình chứa nước thải; 2: Bể đá vôi; 3: Bể trồng cây; 4: Nước đầu ra)

2.3.3 Tiến hành thực nghiệm

Bước 1: Nuôi trồng thích nghi cây cỏ bắc đèn

Bước 2: Tiến hành đo thể tích nước rỗng của bể xử lý, đo lưu lượng nước đầu vào từ đó tính toán thời gian lưu.

$$V_{\text{bể đá vôi}} = 19,6 \text{ lít}$$

$$V_{\text{bể trồng cây}} = 34,350 \text{ lít}$$

$$V_{\text{toàn hệ thống}} = 53,950 \text{ lít}$$

$$T_{\text{(thời gian lưu trung bình)}} = V_{\text{bể}} / F_{\text{(lưu lượng)}}$$

Bước 2: Lấy mẫu xử lý mẫu.

Bước 3: Tiến hành đo các chỉ tiêu đầu vào và đầu ra.

Bước 4: xử lý kết quả thực nghiệm.

Bước 5: So sánh số liệu, đưa ra nhận xét.

Bước 6: Điều chỉnh thời gian lưu

Đánh giá kết quả, tối ưu hóa hệ thống

Đưa ra qui trình công nghệ

2.4 Lấy mẫu và bảo quản mẫu

Trong quá trình nghiên cứu, các mẫu nước lỗ rỗng được lấy hàng tuần ở độ sâu 15 cm tính từ bề mặt CW và tại năm vị trí liên tiếp ở khoảng cách 25 cm dọc theo dòng chảy tại 0, 25, 50, 75 và 100 cm bằng xylan và một kim dài đã được tráng bằng nước khử ion và sau đó thổi xylan bằng khí N₂ giữa mỗi lần lấy mẫu để ngăn chặn quá trình oxy hóa các thành phần mẫu. Trước khi cho mẫu vào lọ chứa mẫu, lọ chứa mẫu được rửa sạch, làm khô và được đuổi không khí bằng khí N₂. Mẫu được lấy đầy vào lọ đựng mẫu, đậy nắp kín không cho không khí lọt vào trong mẫu, sau đó được đưa đi bảo quản nếu chưa phân tích các chỉ tiêu. Việc bảo quản mẫu (trừ khi được phân tích ngay lập tức) được thực hiện theo các kỹ thuật bảo quản tiêu chuẩn được đề xuất bằng các phương pháp phân tích khác nhau đối với các hợp chất cần phân tích.

2.5 Phân tích mẫu

Kim loại nặng

Hàm lượng một số kim loại nặng của các mẫu trong nghiên cứu được phân tích bằng phép đo phổ hấp thụ nguyên tử (AAS) chế độ không ngọn lửa dùng lò graphit (PerkinElmer, Hoa Kỳ) với một bộ phun nhiệt điện đã được sử dụng.

COD

COD được đo trên máy quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis Optizen 2120 UV của Anh, bằng phương pháp đường chuẩn.

Cho vào ống phá mẫu COD: 2,5 ml mẫu + 1,5 ml dung dịch phản ứng + 3,5 ml thuốc thử axit. Đun trên máy phá mẫu COD (150°C trong 2 giờ). Để nguội bằng nhiệt độ phòng.

Đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 595 nm. Dựa vào đường chuẩn và độ hấp thụ quang đo được xác định được giá trị COD của mẫu.

Sulfur hoà tan

Nồng độ của Sulfur tự do trong mẫu được xác định bằng điện cực Ag⁺/S²⁻ đặc trưng cho ion (Silver/Sulphide-Electrode Ag 500, WTW, Đức). Trước khi đo bổ sung vào mẫu 6 ml dung dịch đệm chống oxy hóa Sulfur (SAOB) có chứa natri hydroxit, natri EDTA và axit ascorbic theo hướng dẫn của WTW. Giới hạn phát hiện của Sulfur là 0,003 mg S l⁻¹.

Giá trị pH

Giá trị pH được đo trên máy đo pH meter Ino Lab của hãng WTW Đức sản xuất, trước khi đo mẫu phải hiệu chỉnh lại máy đo bằng dung dịch đệm pH = 4 và pH = 7.

Thế oxy hoá khử

Trong phòng thí nghiệm, thế ôxy hóa khử của hệ thống dòng chảy dưới bề mặt ở quy mô phòng thí nghiệm được đo ngay tại chỗ sử dụng điện cực oxy hoá khử của hãng Metrom (Thụy Sĩ). Để tránh tiếp xúc với không khí, điện cực được đặt trong một bộ cuvet nhỏ. Cuvet được loại không khí bằng khí N₂, mẫu nước được bơm vào cuvet, có 1 kim tiêm để thoát khí do đó nước có lỗ tiếp xúc với điện cực đo, và không bị bọt khí cũng như O₂ sẽ gây ảnh hưởng đến kết quả. Các kết quả đo từ mỗi CW được ghi lại.

Tốc độ bốc hơi nước và cân bằng nước

Để tính toán sự bốc hơi nước của hệ thống, cần phải xác định thể tích của nước đầu vào và nước chảy ra, chúng được đo khoảng thời gian 3-4 ngày mỗi lần. Sự bốc hơi nước của thực vật chiếm 98% tổng lượng nước thất thoát (Wießner và cộng sự, 2005). Tổng lượng nước thất thoát được chia cho thời gian và số lượng cây trong CW để tính tốc độ thoát hơi nước lý thuyết cụ thể cho mỗi cây.

Mật độ cây

Số lượng thân cây được đếm định kỳ, khoảng 30 ngày mỗi lần trong suốt thời gian thí nghiệm. Đếm tổng số thân cây xanh và chia cho diện tích để tính mật độ của cây.

CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong quá trình nghiên cứu xử lý nước thải phòng thí nghiệm, mẫu được lấy trong 2 giai đoạn:

Giai đoạn 1: Xử lý nước thải bằng hệ thống đá vôi. Giai đoạn được thực hiện từ ngày 07/11/2012 đến nay 14/01/2013. Trong giai đoạn này, tiến hành nghiên cứu theo 3 pha với các thời gian lưu khác nhau.

+ Pha A: từ ngày 07/11/2020 đến ngày 14/11/2020; $Q_{\text{vào}} = 6,5 \text{ L/d}$ (HRT = 2,5 ngày).

+ Pha B: từ ngày 16/11/2020 đến ngày 07/12/2020; $Q_{\text{vào}} = 10 \text{ L/d}$ (HRT = 1,5 ngày).

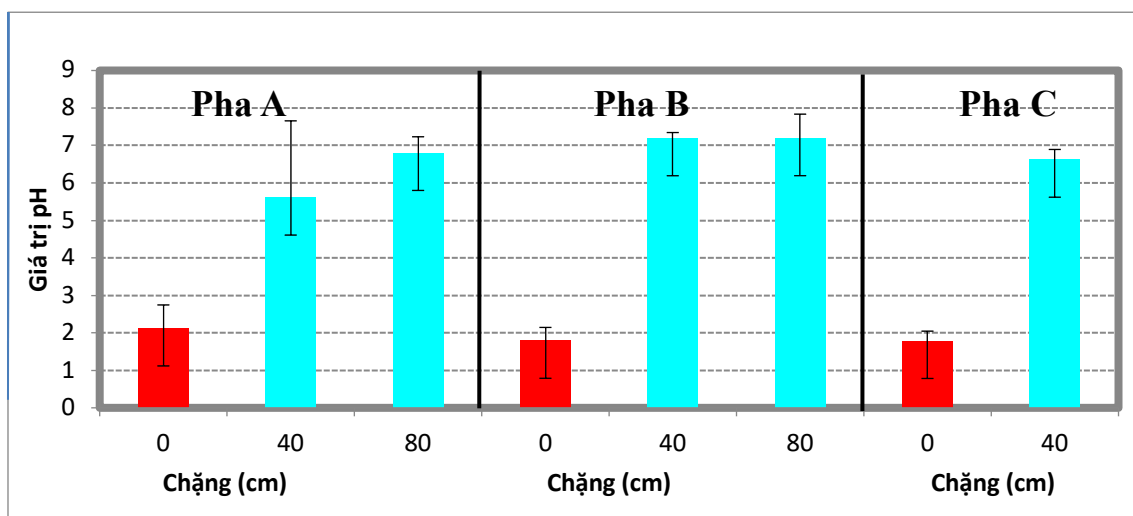
+ Pha C: từ ngày 12/12/2020 đến ngày 14/01/2021; $Q_{\text{vào}} = 12 \text{ L/d}$ (HRT = 0,67 ngày).

Giai đoạn 2: Hệ thống bao gồm bể đá vôi kết nối với hệ thống làm trong nước bằng cây. Giai đoạn được thực hiện từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021, với lưu lượng đầu vào $Q_{\text{vào}} = 19.2 \text{ L/d}$ (HRT = 2,8 ngày).

3.1 Giai đoạn 1:

3.1.1 Sự thay đổi giá trị pH:

Giá trị pH được thể hiện trong đồ thị dưới đây:



Hình 3-1: Giá trị pH ở đầu vào (0cm) và đầu ra (80 hoặc 40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021) $n = 3-8-7$ tương ứng)

Hiệu quả của hệ thống cho việc xử lý H^+ được chỉ ra trong hình 5.1

Ở cả ba pha, giá trị pH của nước thải ở đầu vào rất thấp (giá trị trung bình khoảng 1.78 - 2.11) và ở đầu ra giá trị pH nâng lên mức trung tính (~7.2). Nguyên nhân là ở hai bể, đều có sự phản ứng của $CaCO_3$ với H^+ để tạo thành HCO_3^- hoặc H_2CO_3 và một phần $CaCO_3$

phân li thành CO_3^{2-} sau đó CO_3^{2-} , hai ion CO_3^{2-} và HCO_3^- sẽ kết hợp với H^+ có trong nước, nâng pH của nước.

Ở pha A (thời gian lưu 2,5 ngày), pH tăng dần theo từng chặng. Ở chặng 1 (40cm) giá trị pH từ 2,11 tăng lên 5,61, ở đầu ra (80 cm) giá trị pH đạt được từ 6,8 đến 7,19. Việc tăng giá trị pH theo các chặng nguyên nhân là: ban đầu hệ thống chưa loại bỏ được hết H^+ , đến chặng sau H^+ tiếp tục được loại bỏ nên có thể coi ở đầu ra chúng được loại bỏ gần như hoàn toàn.

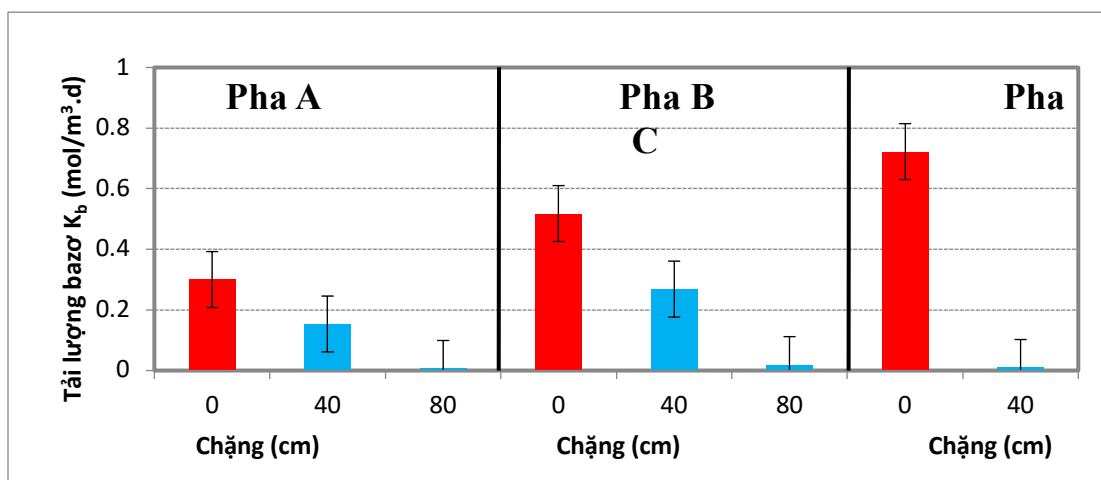
Tại pha B (thời gian lưu 1,5 ngày), ngay chặng đầu tiên, pH đã được nâng lên mức trung bình (từ 1,78 đến 7,19). Điều đó chứng tỏ quá trình loại bỏ H^+ theo cơ chế hóa học diễn ra rất hiệu quả.

Tại pha C (thời gian lưu 0,67 ngày), pH cũng được nâng lên từ 1,78 đến 6,62 (chặng 1: 40cm). Như vậy: mặc dù thời gian lưu ngắn nhưng việc loại bỏ H^+ trong hệ thống bể đá vôi cũng khá hiệu quả.

Nếu chỉ cần loại bỏ lượng axit thì chỉ cần đến hệ thống đá vôi cho việc xử lý và thời gian lưu có thể rút ngắn xuống còn 0,67 ngày là đạt yêu cầu.

3.1.2 Dung lượng bazơ:

Dung lượng bazơ được thể hiện trong đồ thị dưới đây:



Hình 3-2: Giá trị dung lượng bazơ ở đầu vào (0cm) và đầu ra (80 cm hoặc 40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).

Bên cạnh giá trị pH, một thông số rất đặc trưng, nó phản ánh của sự thay đổi tính chất của nước nghiên cứu, đó là dung lượng bazơ.

Cũng như kết quả của giá trị pH, việc loại bỏ dung lượng bazơ gần như hoàn toàn theo các chặng nghiên cứu.

Kết quả chỉ ra rằng: ở cả 3 pha dung lượng bazơ đầu vào rất lớn (0,0196-0,3003 mol/m³.d), nguyên nhân là tại đầu vào, nồng độ H⁺ cũng như hàm lượng kim loại nặng rất cao, cần một lượng OH⁻ để trung hòa H⁺ và tạo kết tủa hydroxit của các ion kim loại và nâng pH dung dịch lên 8.2.

Ở pha A (thời gian lưu 2,5 ngày), mặc dù tải lượng của dung lượng bazơ ở đầu vào là 0,3003 mol/m³.d, nhưng ở các chặng cũng như ở đầu ra là không đáng kể khoảng 0,00693 mol/m³.d.

Ở pha B (thời gian lưu 1,5 ngày), kết quả thu được ở các chặng cũng tương tự như vậy, dung lượng bazơ giảm mạnh, ở đầu vào khoảng 0,518 mol/m³.d, đầu ra chỉ còn lại khoảng 0,0196 mol/m³.d.

Tại pha C, các quá trình loại bỏ diễn ra rất hiệu quả, mặc dù thời gian lưu tương đối ngắn nhưng dung lượng bazơ ở đầu ra (0,01008 mol/m³.d) nhỏ hơn so với pha B, mặc dù ở đầu vào dung lượng bazơ của pha C là (0,7224 mol/m³.d) lớn hơn so với pha B. Quá trình loại bỏ này được thực hiện chủ yếu ở chặng 1 (loại bỏ theo cơ chế hóa học). Điều này có thể được giải thích như sau: Trong nước thải hàm lượng H⁺ cũng như hàm lượng kim loại nặng rất lớn. Ở chặng 1, trong bể đá vôi các ion H⁺ và kim loại phản ứng với ion CO₃²⁻ và HCO₃⁻ để tạo thành các kết tủa carbonat hoặc dưới dạng hydroxit và giải phóng khí CO₂, qua đó chúng được loại bỏ khỏi dung dịch.

Như vậy quá trình loại bỏ kim loại và H⁺ diễn ra tại hệ thống xử lý bằng đá vôi rất hiệu quả, thời gian lưu tương đối ngắn nhưng có thể loại bỏ được hầu hết các kim loại đặc biệt là kim loại nặng.

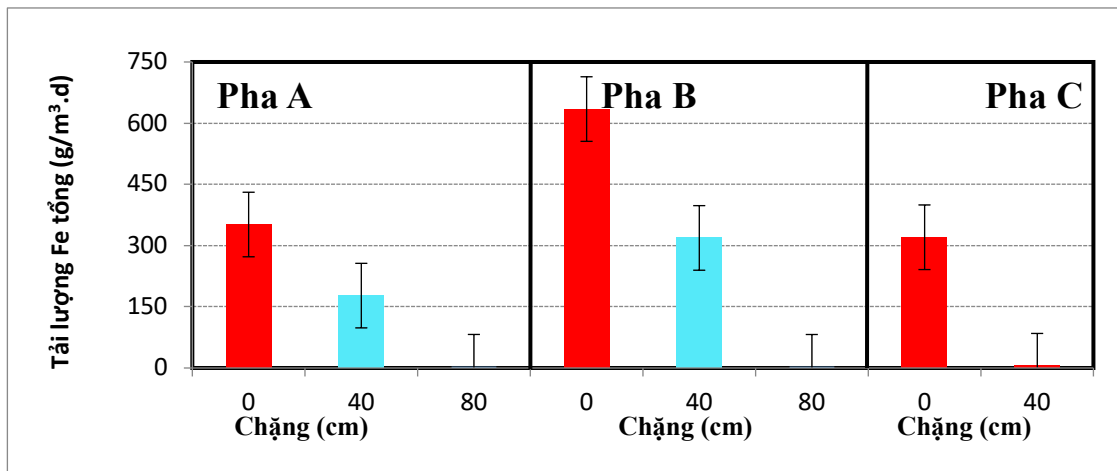
3.1.3 Tải lượng của Fe tổng :

Hiệu quả xử lý sắt trong hệ thống xử lý được chỉ ra trong hình 5.3. Kết quả chỉ ra rằng, với việc sử dụng đá vôi cũng như đá vôi và mùn cưa để xử lý nước thải nó đạt được hiệu quả rất lớn. Trong khi ở các pha A, pha B và pha C, tải lượng đầu vào của Fe có khác nhau nhưng ở đầu ra hàm lượng Fe coi như không đáng kể. Ở pha A tải lượng trung bình đầu vào khoảng 351,659 g/m³.d, trong khi đó tải lượng đầu ra là 3,08g/m³.d.

Như vậy độ giảm tải lượng của Fe tổng vào khoảng 348,579 g/m³.d. Trong khi đó ở pha B và pha C cũng tương tự. Độ giảm tải lượng của Fe ở 2 pha này tương ứng là 631,666 g/m³.d và 314,836 g/m³.

Kết quả chỉ ra rằng, ở cả 3 pha, ở chặng đầu tiên (40cm) lượng sắt đã được loại bỏ gần hết. Ở hệ thống này không thấy có sự xuất hiện của kết tủa sulfur kim loại nặng. Như vậy nguyên nhân của việc loại bỏ sắt là do quá trình tạo kết tủa carbonat, hydroxit, kết tủa dưới các dạng cộng kết để hình thành muối khó tan như: HFe₃(SO₄)₂(OH)₆, KFe₃(SO₄)₂(OH)₆, Fe₈O₈(SO₄)(OH)₆... kết tủa được tạo ra tiếp tục đóng vai trò làm chất hấp phụ, nó tiếp tục hấp phụ các ion kim loại khác (Cooper et al. 1996; Taylor and Crowder 1983; Ye et al. 1994). Ở hệ thống vi sinh do hình thành sulfur thông qua quá trình khử sunfat

bằng vi sinh nên lượng nhỏ của Fe còn lại cũng được loại bỏ thông qua quá trình tạo kết tủa dưới dạng FeS.

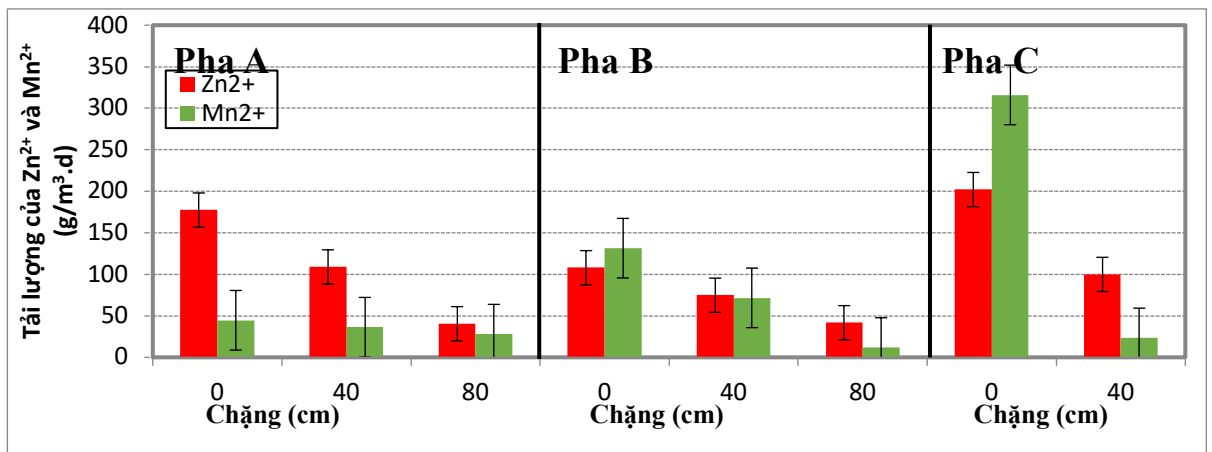


Hình 3-3: Tải lượng đặc trưng của Sắt (tổng) ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).

Tóm lại có thể sử dụng đá vôi để loại bỏ Fe ra khỏi hệ thống hiệu quả rất cao với thời gian lưu dưới 1 ngày, khi kết hợp với hệ thống vi sinh thì hiệu quả của nó còn cao hơn nữa.

3.1.4 Tải lượng của Zn^{2+} và Mn^{2+} :

Kết quả phân tích của một số kim loại nặng như Zn^{2+} và Mn^{2+} được chỉ ra trong đồ thị sau:



Hình 3-4: Tải lượng đặc trưng của Zn^{2+} và Mn^{2+} ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha c) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).

Hình 3.4 biểu diễn kết quả của việc giảm tải lượng Zn^{2+} và Mn^{2+} ở ba pha nghiên cứu:

Kết quả chỉ ra rằng, tại pha A, việc loại bỏ Zn^{2+} và Mn^{2+} tương đối hiệu quả. Trong khi tải lượng trung bình của Zn^{2+} và Mn^{2+} ở đầu vào lần lượt là $177,3369 \text{ g/m}^3.d$ và $44,66 \text{ g/m}^3.d$ thì ở đầu ra tải lượng trung bình chỉ còn lại $99,876 \text{ g/m}^3.d$ và $27,9125 \text{ g/m}^3.d$.

Tuy nhiên khi giảm thời gian lưu ở pha B và pha C thì hiệu quả xử lý Zn^{2+} và Mn^{2+} lại không cao. Ở pha B trong khi tải lượng trung bình ở đầu vào của Zn^{2+} và Mn^{2+} lần lượt là $107,9412 \text{ g/m}^3.d$ và $131,4647 \text{ g/m}^3.d$ thì ở đầu ra tải lượng trung bình là $41,70833 \text{ g/m}^3.d$ và $11,81483 \text{ g/m}^3.d$.

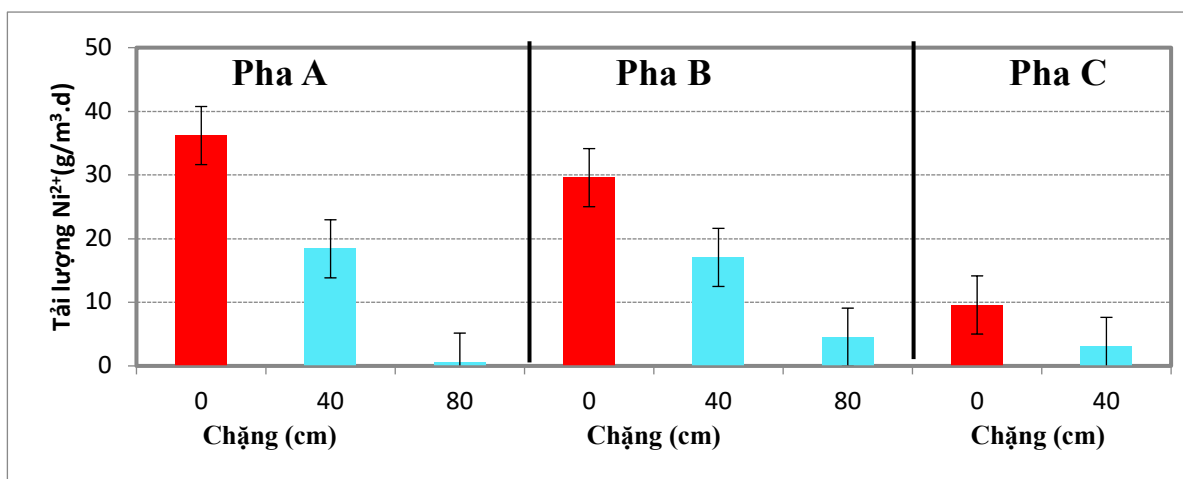
Khi tải lượng đầu vào của Zn^{2+} và Mn^{2+} cao hơn ($202,0704 \text{ g/m}^3.d$ và $316,0416 \text{ g/m}^3.d$) đồng thời thời gian lưu ngắn hơn (pha C) thì tải lượng của Zn^{2+} và Mn^{2+} ở đầu ra là khoảng $99,876 \text{ g/m}^3.d$ và $23,37552 \text{ g/m}^3.d$.

Nguyên nhân có thể là: Zn^{2+} và Mn^{2+} có thể kết tủa dưới dạng $MeCO_3$ và MeS , tuy nhiên tích số tan của kết tủa này lớn hơn so với FeS , bởi vậy trong hệ thống, ion Zn^{2+} và Mn^{2+} có nồng độ lớn hơn so với một số ion kim loại khác. Với thời gian lưu là 3 ngày, các ion có đủ thời gian va chạm để tạo ra kết tủa, như vậy Zn^{2+} và Mn^{2+} được loại bỏ tốt hơn. Khi giảm thời gian lưu giảm xuống, việc loại bỏ Zn^{2+} và Mn^{2+} giảm đi.

Tóm lại, bằng hệ thống đá vôi có thể loại bỏ Zn^{2+} và Mn^{2+} trong nước thải chỉ với thời gian lưu 1 ngày.

3.1.5 Tải lượng Ni^{2+} :

Kết quả phân tích nồng độ Ni^{2+} được chỉ ra trong đồ thị sau:



Hình 3-5: Tải lượng đặc trưng của Niken ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha c) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).

Hiệu quả loại bỏ Niken trong hệ thống xử lý được chỉ ra trong hình 3.5. Kết quả chỉ

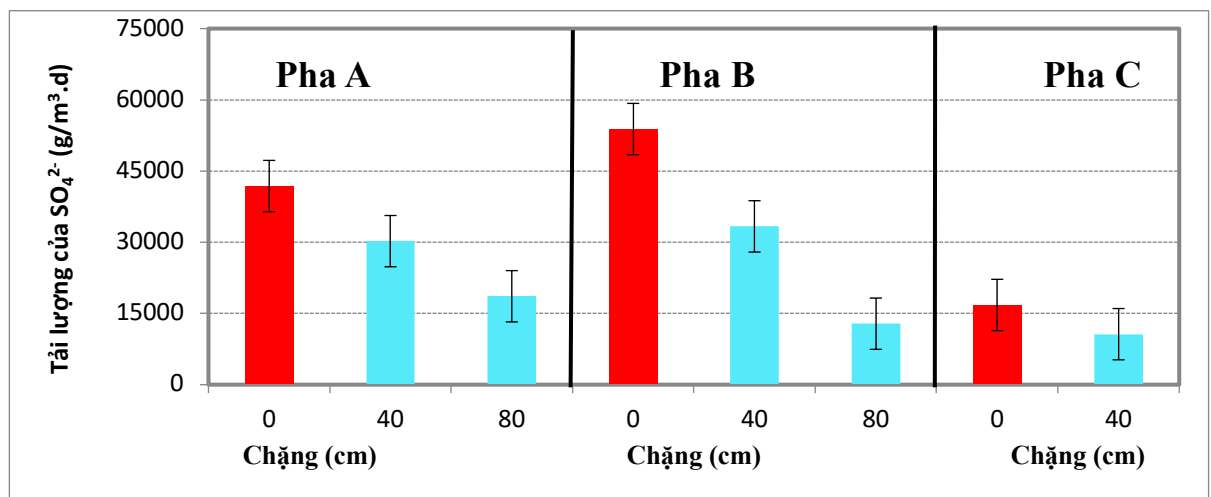
ra rằng, trong khi ở các pha A, pha B và pha C, tải lượng đầu vào của Ni^{2+} có khác nhau nhưng ở đầu ra hàm lượng Ni^{2+} coi như không đáng kể.

Ở pha A tải lượng trung bình đầu vào khoảng $36,19 \text{ g/m}^3.\text{d}$, trong khi đó tải lượng đầu ra không đáng kể ($0,59675 \text{ g/m}^3.\text{d}$). Theo các chặng độ giảm tải lượng của Ni^{2+} giảm liên tục. Trong khi đó ở pha B và pha C cũng tương tự. Tuy nhiên kết quả cho thấy hàm lượng của Ni^{2+} ở đầu ra không phụ thuộc đầu vào mặc dù thời gian lưu là khác nhau. Nguyên nhân là ở hệ thống đã với ion Ni^{2+} đã kết hợp với các ion CO_3^{2-} và HCO_3^- tạo kết tủa carbonat, một phần Ni^{2+} tham gia vào quá trình cộng kết và kết tủa cùng Fe. Lượng Ni^{2+} dư đi vào bể 3 sẽ tiếp tục kết tủa NiS khi phản ứng với S^{2-} .

Tại pha A một lượng Ni rất lớn được đưa vào hệ thống, nhưng sau đó chúng được loại bỏ gần như hoàn toàn. Tuy nhiên khi giảm thời gian lưu của hệ thống, thì hiệu quả xử lý Ni^{2+} lại giảm. So với pha A, hiệu quả xử lý đạt tới 98,35% thì tại pha B chỉ đạt 84,72% và pha C là 68,0%. Việc này có thể do thời gian lưu ngắn, với hàm lượng rất nhỏ của ion Ni^{2+} , việc va chạm giữa các ion bị cản trở và kết tủa, bởi vậy các ion cần phải có thời gian để va chạm thực hiện phản ứng tạo kết tủa carbonat cũng như sunfur, làm giảm hiệu quả hệ thống. Tuy nhiên kết quả chỉ ra rằng hàm lượng của ion Ni^{2+} ở đầu ra thấp hơn nhiều so với chỉ tiêu của môi trường.

3.1.6 Tải lượng của SO_4^{2-} :

Kết quả phân tích nồng độ Sulfat được chỉ ra trong đồ thị sau:



Hình 3-6: Tải lượng đặc trưng của Sunfat ở đầu vào (0cm) và đầu ra (40 cm pha C) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong các pha nghiên cứu A, B và C (thời gian ở pha A từ ngày 2-11 đến ngày 14-11-2020, pha B từ ngày 15-11 đến ngày 7-12-2020 và pha C từ ngày 8-12 đến ngày 14-1-2021).

Kết quả chỉ ra rằng có sự ảnh hưởng rõ rệt của cả 2 hệ thống đặc biệt là ở hệ thống vi sinh. Trong quá trình nghiên cứu ở cả 3 pha A, pha B và pha C độ giảm tải lượng của ion SO_4^{2-} trong nước thải được loại bỏ tương đối hiệu quả, đặc biệt tại bể vi sinh trong các pha

B và C.

Tại pha A (thời gian lưu 3 ngày) tải lượng đầu vào thấp hơn so với pha B chỉ là 41836,64 g/m³.d. Ở đầu ra, tải lượng giảm xuống còn 30228,89 g/m³.d, như vậy tỉ lệ loại bỏ đạt 18621,14 g/m³.d. Ở chặng 1 (40cm) tỉ lệ loại bỏ là không đáng kể nhưng ở chặng 2 tỉ lệ loại bỏ sunfat tốt hơn. Tuy nhiên ở hệ thống vi sinh giai đoạn này đạt kết quả chưa tốt.

Trong khi đó tại pha B (thời gian lưu 1,5 ngày) tải lượng SO₄²⁻ đầu vào khá lớn (khoảng 53841,67 g/m³.d) trong khi đó ở đầu ra, tải lượng giảm tương đối mạnh xuống còn 12841,62 g/m³.d, như vậy độ giảm tải lượng tại pha B đạt khoảng 41020,05 g/m³.d. trong khi đó theo dòng chảy của hệ thống, ở chặng 1 và chặng 3 tỉ lệ loại bỏ sunfat khá cao, nhưng ở chặng 2 (80cm) tỉ lệ loại bỏ sunfat là không đáng kể.

Tại pha C, tải lượng SO₄²⁻ đầu vào hệ thống khá cao, khoảng 16786,56 g/m³.d trong khi đó ở đầu ra chỉ còn 10634,4 g/m³.d. Như vậy độ giảm tải lượng của hệ thống đạt 6152,16 g/m³.d. Tuy nhiên, theo các chặng, độ giảm tải lượng của sunfat tương đối đều đặn.

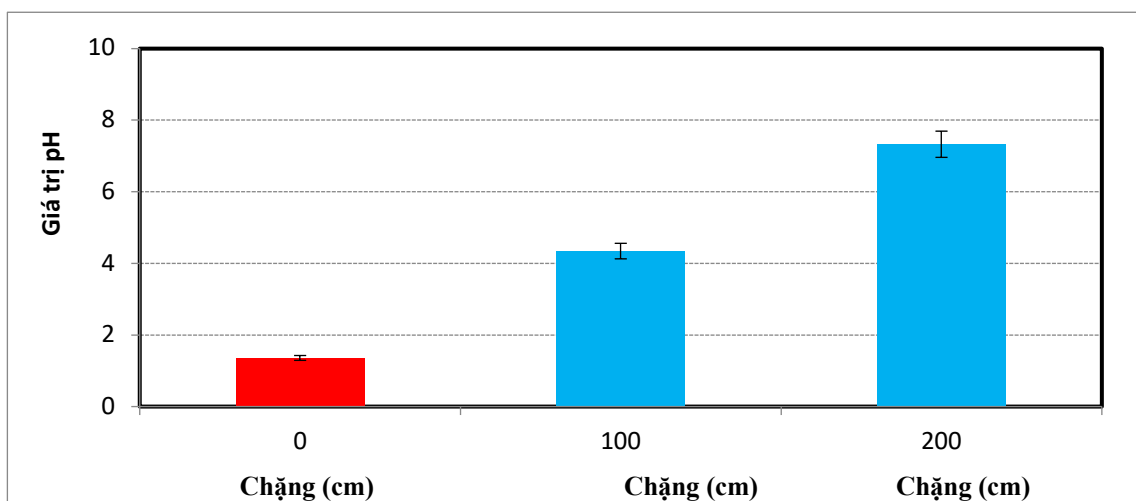
Trong hệ thống xử lý, đặc biệt ở hệ thống đá vôi, khi đi qua từng chặng, SO₄²⁻ được loại bỏ thông qua các quá trình tạo kết tủa với Ca²⁺ thành CaSO₄ và cộng kết với sắt tạo thành sắt hydroxo sunfat (Brady *et al.* 1986) hay Schwertmannit, Jarosit, Basaluminit (Bigham *et al.* 1990; Bigham *et al.* 1996; Rothenhöfer *et al.* 2000). Ở pha A nước bay hơi nhiều nên khi nồng độ của SO₄²⁻ tăng lên và khi tích số nồng độ của các ion vượt quá tích số tan thì Sunfat được loại bỏ thông qua kết tủa.

Ở cả ba pha, độ giảm tải lượng SO₄²⁻ diễn ra thông qua cả quá trình hóa học, vật lý.

3.2 Giai đoạn 2:

3.2.1 Sự thay đổi giá trị pH:

Kết quả đo pH được thể hiện qua đồ thị dưới đây:



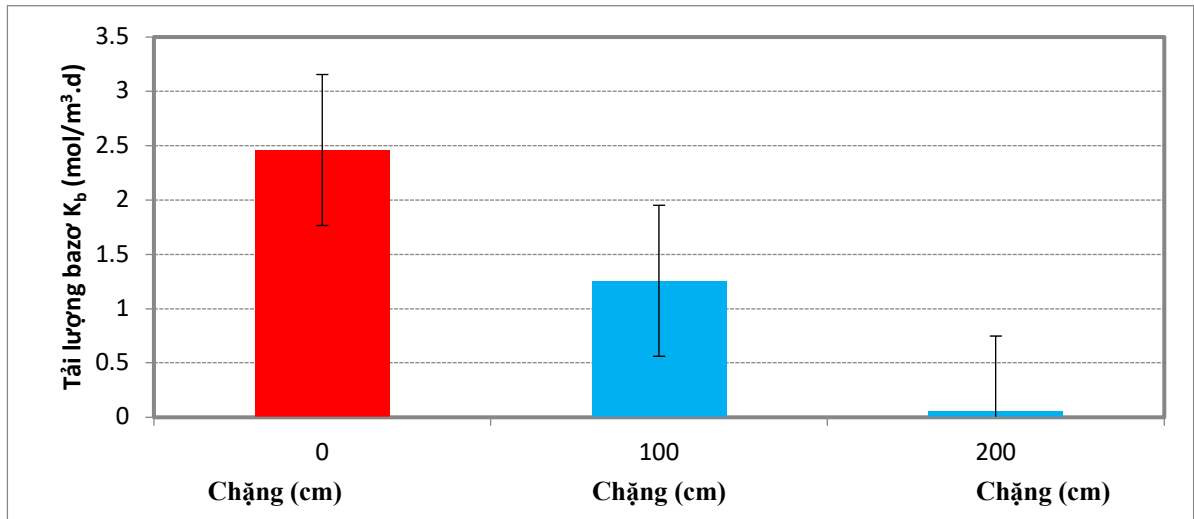
Hình 3-7: Giá trị pH đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.

Giá trị pH đầu vào của nước thải luôn duy trì ở mức thấp, khoảng 1,358, nhưng sau chặng 1 của hệ thống đã được nâng lên 4,34 và đầu ra đạt 7,3.

Như vậy, việc lắp đặt hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng thực vật đã đảm bảo việc loại bỏ H^+ trong nước thải phòng thí nghiệm hóa học.

3.2.2 Dung lượng bazơ:

Dung lượng bazơ được thể hiện qua đồ thị dưới đây:



Hình 3-8: Dung lượng bazơ đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.

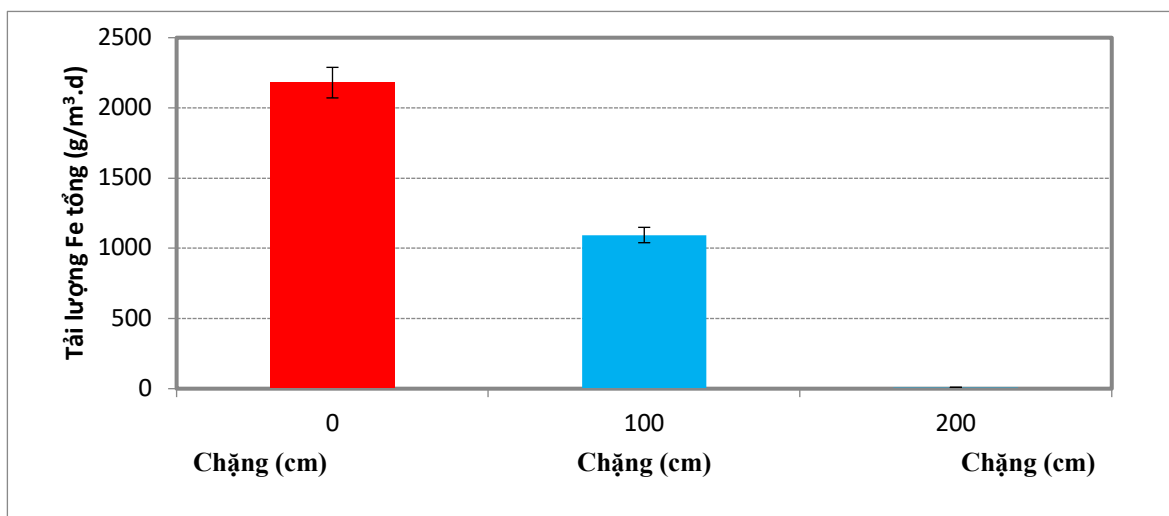
Dung lượng bazơ đầu vào trong giai đoạn 2 tương đối lớn, khoảng 2,46 mol/m³.d, nhưng tại đầu ra là không đáng kể, khoảng 0,05 mol/m³.d. Như vậy, tải lượng bazo tại giai đoạn 2 lớn hơn rất nhiều so với giai đoạn 1. Điều này chứng tỏ với thời gian lưu tương đối ngắn thì trong hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng cây các quá trình loại bỏ kim loại và H^+ vẫn diễn ra rất hiệu quả.

3.2.3 Tải lượng của Fe tổng:

Tải lượng của Fe tổng được thể hiện qua bảng dưới đây:

Hiệu quả xử lý sắt trong hệ thống được chỉ ra trong hình 5.9. Hàm lượng sắt đầu vào khoảng 2179,68 g/m³.d, trong khi đó đầu ra đạt 9,05 g/m³.d. Như vậy, hiệu quả xử lý của giai đoạn 2 đạt khoảng 99,58% cao hơn rất nhiều so với giai đoạn 1 (98,27%).

Ở giai đoạn 2, hiệu quả loại bỏ sắt tăng hơn so với giai đoạn 1 là do hình thành sulfur thông qua quá trình khử sunfat bằng vi sinh nên lượng nhỏ của Fe còn lại cũng được loại bỏ thông qua quá trình tạo kết tủa dưới dạng FeS.

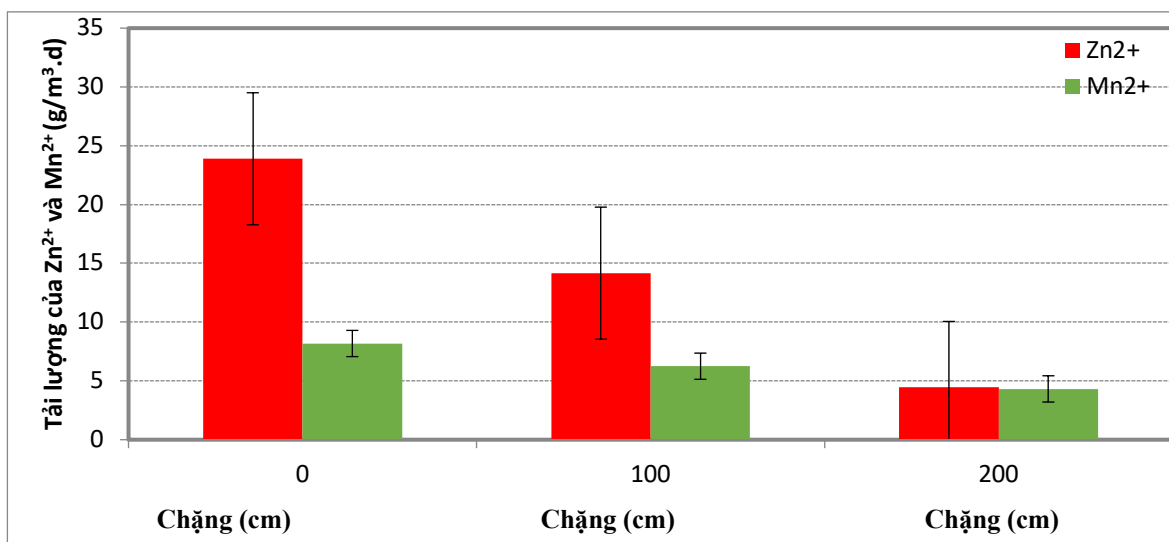


Hình 3.3-9: Tải lượng Sắt tổng đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.

Tóm lại có thể sử dụng đá vôi để loại bỏ Fe ra khỏi hệ thống hiệu quả rất cao với thời gian lưu dưới 1 ngày, khi kết hợp hệ thống đá vôi và hệ thống làm trong nước bằng thực vật.

3.2.4 Tải lượng của Zn^{2+} và Mn^{2+} :

Kết quả của Zn^{2+} và Mn^{2+} được thể hiện qua đồ thị dưới đây



Hình 3.3-10: Tải lượng Zn^{2+} và Mn^{2+} đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.

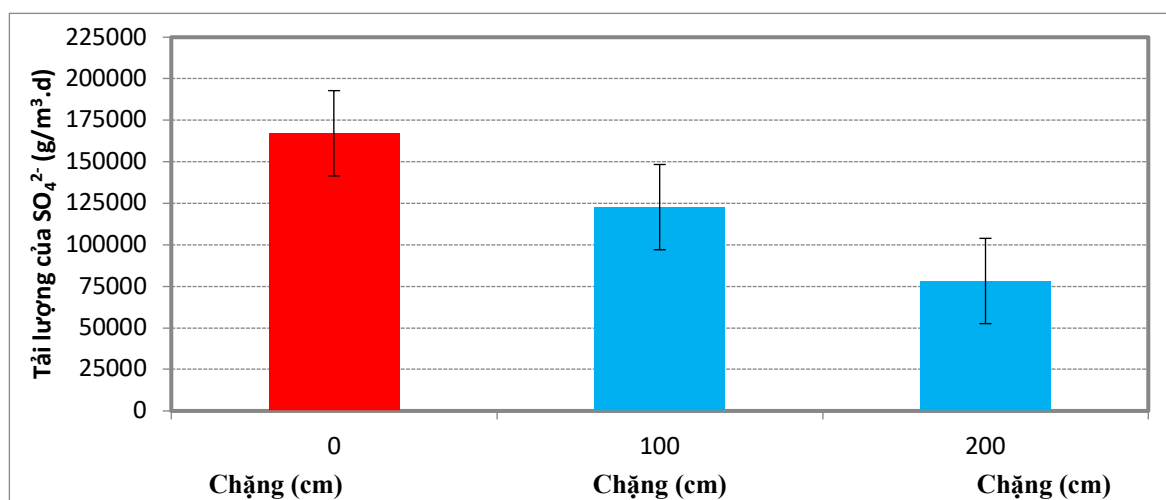
Hình 3.10 biểu diễn kết quả của việc giảm tải lượng Zn^{2+} và Mn^{2+} trong giai đoạn 2 của quá trình nghiên cứu: tải lượng trung bình đầu vào lần lượt là 23,89 g/m³.d và 8,18 g/m³.d, đầu ra chỉ còn lại 4,44 g/m³.d và 4,32 g/m³.d. Hiệu quả xử lý Zn^{2+} đạt khoảng

81,41%, cao hơn so với pha C giai đoạn 1 (khoảng 50,57%). Hiệu quả xử lý Mn^{2+} của giai đoạn 2 là 47,2 %, lớn hơn của pha C giai đoạn 1 là 37,5%.

Như vậy, hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng thực vật có khả năng loại bỏ Zn^{2+} và Mn^{2+} tốt hơn rất nhiều so với hệ thống chỉ sử dụng đá vôi, điều này cho thấy sự hoạt động tích cực của vi sinh trong quá trình xử lý Zn^{2+} và Mn^{2+} .

3.2.5 Tải lượng của SO_4^{2-} :

Tải lượng của SO_4^{2-} được thể hiện qua đồ thị dưới đây:



Hình 3.3-11: Tải lượng của Sunfat đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.

Kết quả chỉ ra rằng có sự ảnh hưởng rõ rệt của cả 2 hệ thống đặc biệt là ở hệ thống làm trong nước bằng cây. Trong quá trình nghiên cứu tại chặng sau của hệ thống (nước thải chảy qua bể cây), độ giảm tải lượng của ion SO_4^{2-} trong nước thải được loại bỏ tương đối hiệu quả, nồng độ đầu ra của SO_4^{2-} (khoảng 78240 $g/m^3.d$) nhỏ hơn so với pha C của giai đoạn 1 (khoảng 10634,4 $g/m^3.d$).

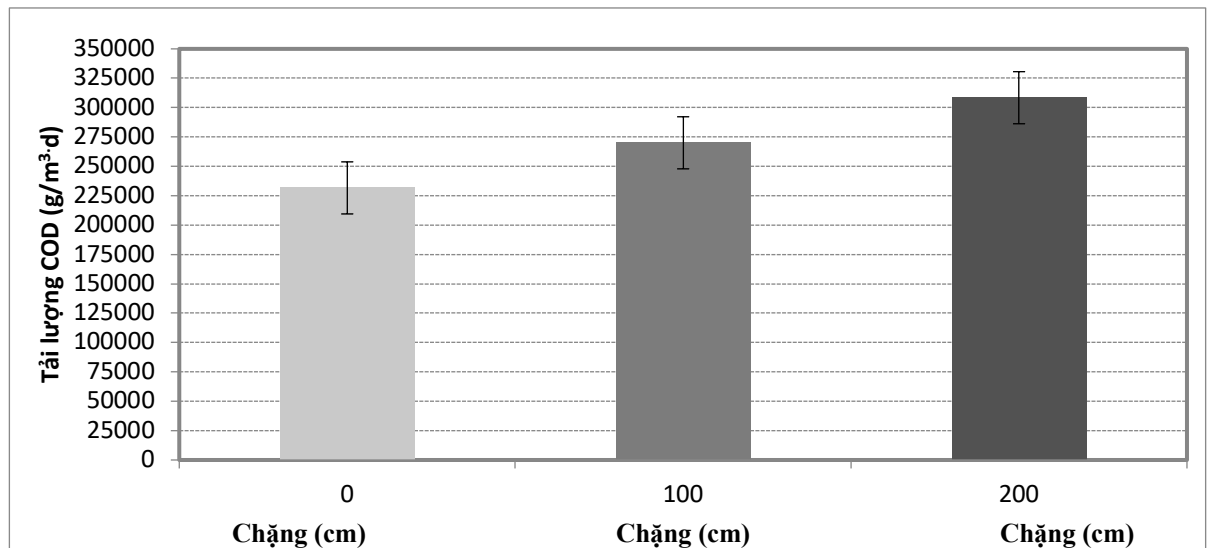
Tại hệ thống đá vôi, nước bay hơi nhiều nên khi nồng độ của SO_4^{2-} tăng lên và khi tích số nồng độ của các ion vượt quá tích số tan thì Sunfat được loại bỏ thông qua kết tủa. Ở giai đoạn này, việc loại bỏ sunfat chủ yếu thông qua quá trình hóa học và vật lý. Tại hệ thống làm trong nước bằng cây, quá trình loại bỏ sunfat thông qua quá trình sinh học: khử sunfat thành S^{2-} , diễn ra thông qua cả quá trình hóa học, vật lý và sinh học.

3.2.6 Tải lượng COD:

Tải lượng COD được thể hiện qua đồ thị dưới đây:

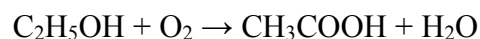
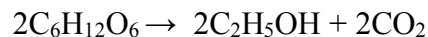
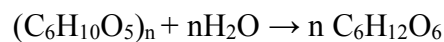
Kết quả ở hình 3.12 chỉ ra kết quả nhu cầu oxy hóa học COD ở đầu ra tại các chặng của quá trình nghiên cứu xử lý nước thải. Từ kết quả COD trên đây cho thấy hàm lượng chất

hữu cơ có trong nước thải tại đầu ra ở chặng 1 tương đối cao, giá trị trung bình đạt khoảng 270019 g O₂/m³, đầu ra đạt khoảng 308419 g O₂/m³.

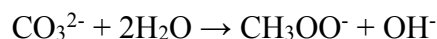


Hình 3.3-12: Tải lượng COD đầu vào (0cm) và đầu ra (200 cm) cũng như trong sự phụ thuộc vào các chặng của bể xử lý trong thời gian từ ngày 18/03/2021 đến ngày 17/04/2021.

Hợp chất hữu cơ trong hệ thống xử lý chủ yếu được hình thành tại bể vi sinh. Khi xellulo có trong mùn cưa bị thủy phân: đầu tiên xenllulo thủy phân thành glucozo, sau đó tiếp tục lên men tạo thành rượu etylic, metanol, axit axetic theo các phương trình phản ứng sau:



Mặt khác carbon vô cơ ở dạng CO₃²⁻, HCO₃⁻ với sự có mặt của vi sinh chúng chuyển hóa thành các hợp chất hữu cơ mạch ngắn tan trong nước như axetat theo phương trình phản ứng sau:



Lượng carbon này đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình khử bằng vi sinh. Một mặt nó đóng vai trò làm nguồn chất khử cho quá trình khử nitrat thành nitơ, khử sunfat thành sunfur... mặt khác, nó đóng vai trò làm nguồn carbon cho vi sinh phát triển.

Kết quả chỉ ra rằng với lượng COD như vậy vẫn có thể tiếp tục rút ngắn thời gian lưu mà vẫn đạt được kết quả xử lý nước thải như mong đợi.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Quá quá trình nghiên cứu, chúng ta có thể thấy, phương pháp xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học bằng hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng thực vật cho kết quả xử lý tối ưu cho tất cả các vấn đề mà nước thải phòng thí nghiệm hóa học gặp phải như: kim loại nặng, độ pH, ion sulfat, ion nitrat...

Trong khuôn khổ đề tài này, đã tiến hành nghiên cứu ảnh hưởng và hiệu quả của hệ thống đá vôi kết hợp với hệ thống làm trong nước bằng thực vật tại các chặng khác nhau, theo các thời gian lưu khác nhau, thu được một số các kết quả sau:

Trong việc vận hành liên tục hệ thống, tại các giai đoạn và pha khác nhau, giá trị pH được nâng lên mức trung tính:

Giai đoạn 1: giá trị pH đầu vào rất thấp từ 1,7 đến 2,1 sau chặng 1 đã nâng lên giá trị pH khoảng 5,6 (pha A) đến 7,2 (pha B) và 6,6 (pha C). Ở đầu ra đều đạt trên 7.

Giai đoạn 2: giá trị pH đầu vào khoảng 1,38 sau chặng 1 được nâng lên mức 4,34 và đầu ra đạt trên 7.

Dung lượng bazo ở cả 2 giai đoạn gần như đã được loại bỏ hoàn toàn. Sau chặng 1 ở cả 2 giai đoạn, các kim loại nặng đã được loại bỏ rất hiệu quả:

Ion Fe^{3+} , Fe^{2+} , đã được loại bỏ gần như hoàn toàn tại cả 3 pha của giai đoạn 1 và giai đoạn 2.

Các ion kim loại như Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} nhìn chung, chúng được loại bỏ theo các chặng tương đối đều, đặc biệt ở hệ thống vi sinh do tạo kết tủa với sulfur nên chúng được loại bỏ tốt hơn ở hệ thống đá vôi.

Đối với sunfat, việc loại bỏ ở hệ thống đá vôi là do quá trình kết tủa cộng kết. Ở hệ thống cây việc loại bỏ sunfat thông qua quá trình kết tủa cộng kết đặc biệt thông qua quá trình khử sunfat thành sulfur, phần lớn sunfat đã được loại bỏ; một phần được hấp thụ qua rễ cây chuyển thành chất dinh dưỡng.

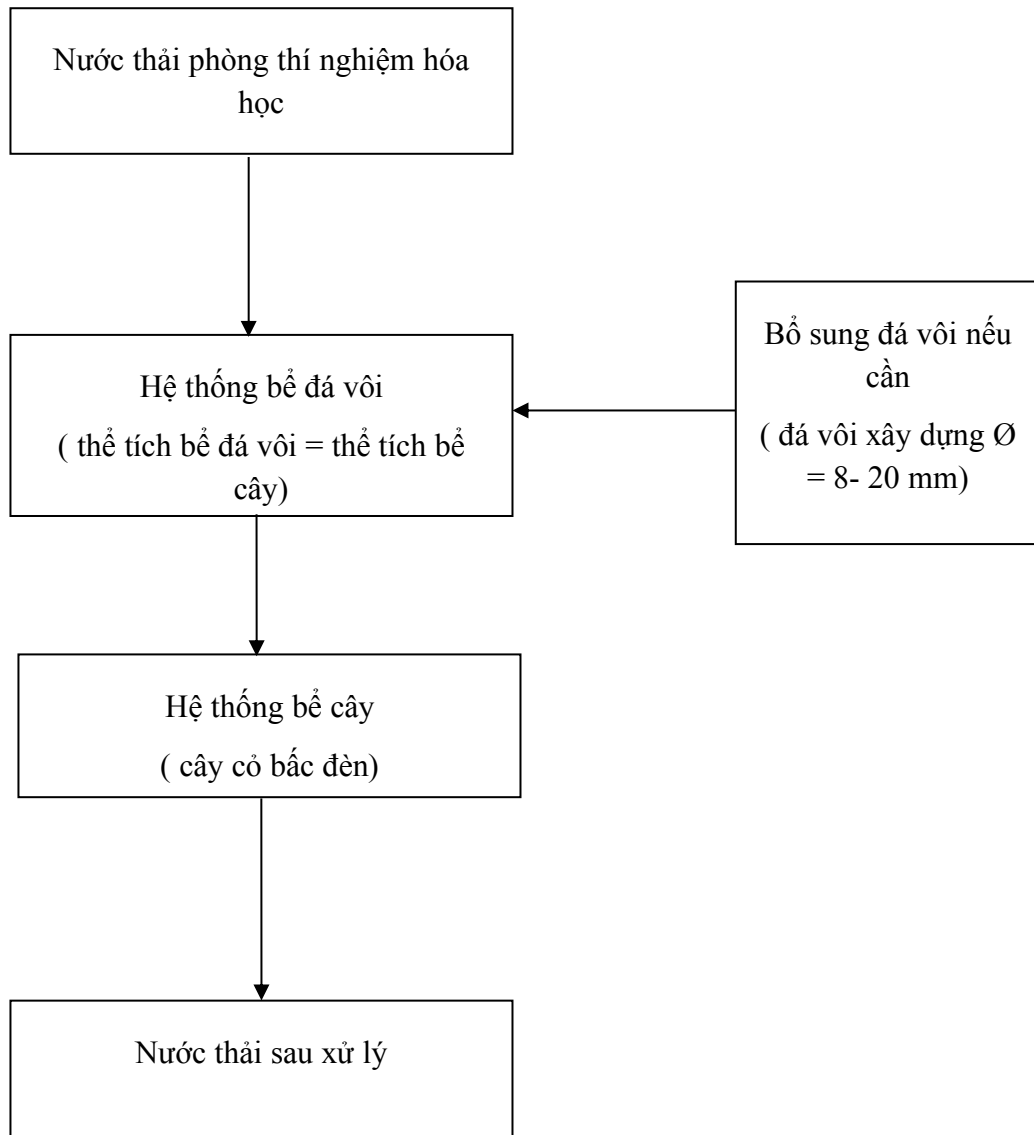
Giai đoạn 1: độ giảm tải lượng trung bình của sunfat ở pha A 11607,75 g/m³.d, ở pha B đạt 20500,03 g/m³.d, trong khi đó ở pha C tỉ lệ loại bỏ sunfat đạt 6152,16 g/m³.d.

Giai đoạn 2: độ giảm tải lượng trung bình của sunfat

Trong quá trình vận hành, COD ở đầu ra ở giai đoạn 2 lớn hơn rất nhiều so với giai đoạn 1 và tương đối cao điều đó chứng tỏ khả năng thủy phân của xenlulo trong điều kiện nghiên cứu rất tốt, qua đó thúc đẩy quá trình tăng trưởng cũng như quá trình khử của vi sinh. Như vậy, quá trình xử lý nước thải đạt hiệu quả rất tốt.

Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng: Việc sử dụng nguồn cacbon vô cơ và hữu cơ cung cấp cho vi sinh, đã tạo ra hiệu quả xử lý đặc biệt cao. Thời gian lưu tuy chỉ 1 ngày, nhưng chất lượng nước thải sau xử lý đạt rất cao.

Sau khi tiến hành quá trình nghiên cứu, nhóm nghiên cứu đã đưa ra được một quy trình xử lý nước thải phòng thí nghiệm hóa học với thời gian lưu 1 ngày, hiệu quả xử lý cao như sau:



Có thể triển khai được hệ thống xử lý này cho việc xử lý nước thải công nghiệp khác như nước thải axit mỏ, nước thải công nghiệp mạ, luyện kim...

Những khó khăn trong việc thực hiện đề tài

Trong quá trình thực hiện đề tài, nhóm đã gặp phải không ít các khó khăn về mặt thời gian cũng như hạn chế về kinh phí thực hiện. Do việc tiến hành nghiên cứu song song với thời gian lên lớp nên có sự hạn chế về thời gian. Đồng thời kinh phí cũng là một khó khăn lớn, bởi tiến hành phân tích rất nhiều các chỉ tiêu cũng như rất nhiều mẫu nước đầu vào, đầu ra cũng như các chạng trong hệ thống xử lý, tiêu tốn rất nhiều các hóa chất tinh khiết, đồng thời phải có các thiết bị hiện đại để phân tích, phục vụ cho đề tài.

Đề tài còn có một số hạn chế nhất định:

- Chưa tiến hành phân tích được hết các chỉ tiêu như: chủng vi sinh, hàm lượng nitrat, hàm lượng nitrit, phosphat.
- Chưa có máy bơm tuần hoàn, nên lưu lượng nước đầu vào vẫn chưa đều.
- Chưa phân tích được các mẫu bùn.

Từ các kết quả thu được có thể đưa ra những định hướng tiếp theo nhằm tối ưu hóa cho hệ thống xử lý:

Nuôi cấy làm giàu chủng loại vi sinh thích hợp để tăng hiệu quả thủy phân xenlulo, vi khuẩn khử sunfat, nitrat, amoni...

Nghiên cứu điều kiện để làm tăng hiệu quả cho việc xử lý kim loại như Zn, Mn.

Tiếp tục nghiên cứu để làm tăng hiệu quả cho việc loại bỏ NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} và một số anion khác.

Nghiên cứu điều kiện tối ưu cho quá trình xử lý và đưa ra được công nghệ xử lý hoàn chỉnh.

Triển khai công nghệ xử lý qui mô lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Benito, Y. and M. L. Ruiz (2002). "Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater." Desalination**142**(3): 229-234.
- Brown, M., B. Barley, et al. (2002). "Minewater treatment – technology, application and policy." IWA Publishing, (ISBN: 1 84339 004 3).
- Buddhawong, S., P. Kuschik, et al. (2005). "Removal of arsenic and zinc using different laboratory model wetland systems." Eng. Life Sci.**5**(3): 247-253.
- Caraballo, M. A., J. M. Nieto, et al. (2009). "Iron and aluminum precipitates as metals and metalloids sinks in a passive treatment system." Geochim. Cosmochim. Acta **73**: A191.
- Caraballo, M. A., T. S. Rötting, et al. (2009a). "Field multi-step limestone and MgO passive system to treat acid mine drainage with high metal concentrations." Applied Geochemistry**24**: 2301–2311.
- Fu, F. L., R. M. Chen, et al. (2006). "Application of a novel strategy - Coordination polymerization precipitation to the treatment of Cu²⁺-containing wastewaters." Separation and Purification Technology**52**(2): 388-393.
- Kalin, M., Fyson, A., Wheeler, W. N.: (2005a). Chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. The – Breckenridge ASSMR conference (in press).
- Meier, J., H.-D. Babenzien, et al. (2004). "Microbial cycling of iron and sulfur in sediments of acidic and pH-neutral mining lakes in Lusatia (Brandenburg, Germany)." Biogeochemistry**67**: 135-156.
- Merkel, B., H. Schaeben, et al. (2005). Behandlungstechnologien für bergbaubeeinflusste Wässer. GIS – Geowissenschaftliche Anwendungen und Entwicklungen. Wissenschaftliche Mitteilungen der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Geologie. **28/2005**.
- Mierek-Adamska, A., G. Dabrowska, et al. (2009). "Genetically modified plants and strategies of soil remediation from heavy metals." Postepy Biologii Komorki**36**(4): 649-662.
- Pérez-López, R., J. Castillo, et al. (2010). "Neutralization of acid mine drainage using the final product from CO₂ emissions capture with alkaline paper mill waste." Hazardous Materials **177**(1-3): 762-772.
- Qin, J. J., M. H. Oo, et al. (2003). "Effect of feed pH on an integrated membrane process for the reclamation of a combined rinse water from electroless nickel plating." Journal of Membrane Science**217**(1-2): 261-268.

Schwenn, J. D., ed. by Cram, W.J. (1997). Assimilatory reduction of inorganic sulphate. In: Sulphur metabolism in higher plants. The Netherlands, Backhuys Publishers, Leiden: 39-58.

Schwenn, J. D., und Trebst, A. (1976). "Photosynthetic sulfat reduction by chloroplasts. In: The intact chloroplast 9." ed. by Barber, J., Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam: 313-334.

Skousen, J., Rose, A., Geidel, G., Foreman, J., Evans, R. & W. Hellier, (1998). Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. The national land reclamation center located at West Virginia Universität in Montantown. West Virginia: 123.

Smul, A., Goethals, L., Verstraete, W. (1999). "Effect of COD to sulphate ratio and temperature in expanded - granular-sludge-blanket reactors for sulphate reduction." Process Biochem. **34**: 407-416.

Stottmeister, U., A. Wießner, et al. (2003). "Effeckt of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment." Biotechnol. Adv. **22**(1-2): 93-117.

Watten, B. J., P. L. Sibrell, et al. (2005). "Acid neutralization within limestone sand reactors receiving coal mine drainage." Environ. Pollut. **137**: 295-304.

Wilke, A. (2001). Optimierung der biosorptiven Schwermetallentfernung unter Verwendung von immobilisierter Algenbiomasse. Dissertation, TU Berlin.

Willscher, S. (2001). Lösungsansätze zur Minderung der Umweltbelastung durch saure Grubenwässer. I. Maßnahmen zu deren Minimierung und Verfahren der aktiven Behandlung, Vom Wasser. **97**: 145-166.

Wisskirchen, C., B. Dold, et al. (2010). "Geochemistry of highly acidic mine water following disposal into a natural lake with carbonate bedrock." Applied Geochemistry **4**: 1-15.

WRc/SevernTrent.(1996). "Reed beds and constructed wetlands for wastewater treatment."