



NGHIÊN CỨU ỨNG DỤNG Màng VI LỌC ĐỂ XỬ LÝ NƯỚC THẢI HẦM LÒ MỎ THAN CHO MỤC ĐÍCH TÁI SỬ DỤNG

Trần Hoài Sơn¹, Đặng Thị Thanh Huyền², Trần Hoàng Anh³, Trần Đức Hạ⁴

Tóm tắt: Ở Việt Nam, các quy phạm pháp luật cũng như các tác động đến môi trường của nước thải hầm lò đang định hướng ngành công nghiệp khai thác than phải tái sử dụng nước thải cho mục đích sinh hoạt. Nhằm bắt nhu cầu đó, nhóm nghiên cứu trường Đại học Xây dựng (NUCE) đã hợp tác nghiên cứu cùng Tổng công ty Mitsubishi Rayon (MRC) từ đầu năm 2013 để đánh giá tiềm năng của việc sử dụng màng vi lọc của MRC trong dây chuyền xử lý nước thải mỏ than, nâng cao chất lượng nước sau xử lý để tái sử dụng.

Từ khóa: Tái sử dụng nước thải; nước thải hầm lò; màng vi lọc.

Summary: In Vietnam, the local regulation and environmental impact of coalmine wastewater are driving coal mining industry to reuse the large volume of wastewater it produces. The joint-research project between National University of Civil Engineering (NUCE) and Mitsubishi Rayon Corporation (MRC) has started in early 2013 to evaluate the potential of using MRC membranes for treatment of coal mine wastewater for reuse purposes.

Key words: Wastewater reuse; coal mine wastewater; microfiltration (MF).

Nhận ngày 10/8/2014, chỉnh sửa ngày 20/8/2014, chấp nhận đăng 10/9/2014



1. Giới thiệu chung

Nước thải từ hầm lò mỏ than (gọi tắt là "nước thải mỏ") được hình thành trong các mỏ than sâu trong lòng đất, đặc biệt ở những nơi mà các mỏ không hoạt động liên tục và mực nước ngầm khu vực đó cao. Do sự tiếp xúc của các khoáng chất như sắt pyrite (FeS_2) và khoáng chất sunfua với oxy và nước ngầm đã tạo nước thải mỏ có tính axit đặc thù [1]. Tính chất đặc trưng của nước thải mỏ có độ pH thấp, độ dẫn điện cao, nồng độ các kim loại sắt, nhôm, mangan và chất rắn lơ lửng cao, ngoài ra còn có sự xuất hiện của các kim loại nặng độc hại khác [2]. Phương pháp xử lý nước thải mỏ than phổ biến nhất thường là sử dụng phương pháp hóa học và vật lý như sử dụng quá trình oxy hóa các kim loại, keo tụ phản ứng và lắng các kim loại, cặn bẩn [3]. Các tác nhân oxy hóa thường được sử dụng là hydrogen peroxide (H_2O_2), calcium peroxide (CaO_2) và ozon, trong đó sử dụng ozon là chất oxy hóa hiệu quả nhất để đạt được quá trình oxy hóa nhanh chóng và đầy đủ, tuy nhiên, chi phí xử lý khá cao [4]. Ngoài các phương pháp hóa học, phương pháp sinh học sử dụng các loại vi sinh vật (vi khuẩn, động vật nguyên sinh để thu hồi kim loại cũng đã được chứng minh là có hiệu quả tốt trong các cuộc nghiên cứu gần đây [5,6,7]). Các công nghệ xử lý bằng phương pháp sinh học đã được chứng minh là rẻ hơn so với công nghệ xử lý khác, tuy nhiên các ứng dụng trong ngành công nghiệp quy mô lớn dường như không khả thi do sự bất ổn của vi sinh trong một số điều kiện môi trường [3]. Vì vậy, các công nghệ khác để xử lý nước thải mỏ cũng đang được nghiên cứu, quan tâm như điện thẩm tách (ED), vi lọc, thẩm thấu ngược và trao đổi ion [8].

Ở Việt Nam, nước thải mỏ có nhiều nhất ở tỉnh Quảng Ninh, nơi có gần trăm mỏ than với tỷ trọng khai thác than chiếm 90% sản lượng than của cả nước. Khai thác than đem lại lợi ích kinh tế và xã hội cho người dân Quảng Ninh nhưng cũng có một tác động không nhỏ đến môi trường sống xung quanh. Theo báo cáo của Sở Tài nguyên và Môi trường Quảng Ninh (2011), tổng lượng nước thải mỏ từ ngành công nghiệp than

¹ThS, Khoa Kỹ thuật Môi trường. Trường Đại học Xây dựng. E-mail: sontran.ctn@gmail.com

²TS, Khoa Kỹ thuật Môi trường. Trường Đại học Xây dựng.

³NCS, Khoa Kỹ thuật Môi trường. Trường Đại học Xây dựng.

⁴PGS.TS, Khoa Kỹ thuật Môi trường. Trường Đại học Xây dựng.

được xử lý là 71021 m³/ngày, chiếm 40,5% tổng số nước thải tạo ra. Do áp lực bảo vệ môi trường nước bị ô nhiễm, hầu hết các nhà máy chế biến và khai thác than đã phải có hệ thống xử lý nước thải mỏ. Tuy nhiên, việc xử lý nước thải mỏ tại các mỏ lộ thiên và mỏ đã đóng cửa rất thấp, mới chỉ dừng lại ở mức 8,3% và 18,2% tương ứng. Để đáp ứng yêu cầu đến năm 2015, 100% các nhà máy có hệ thống xử lý nước thải nước thải mỏ đạt tiêu chuẩn trước khi thải ra môi trường (Kế hoạch hành động đến năm 2015), Tập đoàn Công nghiệp Than - Khoáng sản Việt Nam (Vinacomin) đã đầu tư khoảng 50 hệ thống xử lý [9]. Trong năm 2012, Vinacomin đã khởi công xây dựng 18 nhà máy xử lý nước thải mỏ mới, trong đó có 4 nhà máy xử lý nước thải cho các mỏ lộ thiên và 14 nhà máy phục vụ các mỏ đã đóng cửa. Hai phương pháp xử lý chính được áp dụng là:

- Lắng trọng lực trong bể lắng, ví dụ tại mỏ than Mạo Khê, mỏ than Vàng Danh, Nhà máy Chế biến than Hòn Gai.

- Trung hòa/keo tụ với CaCO₃ (đá vôi) tại mỏ than Vàng Danh, với Ca(OH)₂ ở Na Dương và các mỏ than Mạo Khê, với Ca(OH)₂ và POLIME A101 tại Hà Lầm và các mỏ than Khe Tam, Nhà máy Chế biến than Cửa Ông...

Theo báo cáo của Vinacomin trong năm 2011 [10], hầu hết các hệ thống xử lý nước thải mỏ không làm việc hiệu quả do các công nghệ xử lý là tương đối đơn giản và các hệ thống thường phải hoạt động vượt quá công suất thiết kế. Đối với một vài nhà máy làm việc hiệu quả, chất lượng nước thải chỉ đáp ứng QCVN 40:2011/BTNMT - loại B, không thể đáp ứng được chất lượng cho mục đích tái sử dụng như đập bụi mỏ than, nước sinh hoạt (tắm rửa) cho công nhân, nước rửa trong nhà máy, tưới cây... trong khi điều kiện cấp nước hiện tại vẫn còn nhiều khó khăn tại nhiều mỏ than.

Vì vậy, để giải quyết tình trạng ô nhiễm nước ở mỏ than và tăng cường tái sử dụng nước cho các mục đích, cần thiết tiến hành nghiên cứu và đề xuất một công nghệ thích hợp có thể đáp ứng tiêu chuẩn cho tái sử dụng cho mục đích sinh hoạt ở các mỏ than ở Quảng Ninh. Trong dự án nghiên cứu này màng vi lọc (do công ty MRC cung cấp) đã được sử dụng để đánh giá khả năng xử lý cho mục đích này.



2. Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

2.1 Màng lọc

Các thông số đặc trưng của màng vi lọc được mô tả tại Bảng 1.

Bảng 1. Đặc điểm của màng vi lọc trong thí nghiệm

Thông số	Đơn vị	Đặc điểm
Vật liệu	-	PVDF
Kích thước lỗ rỗng	μm	0,4
Diện tích danh nghĩa	m ²	0,07
Áp suất qua màng (TMP) thông thường	-	TMP + 15 kPa hoặc nhỏ hơn
Nhiệt độ hoạt động thông thường	Co ₂	5 - 40
pH hoạt động thông thường	-	6- 9

2.2 Nguồn nước thải

Nước thải từ mỏ than Mạo Khê (mỏ ở độ sâu - 80 m) đã được chọn để phục vụ thí nghiệm. Nước thải này đại diện cho nước thải khai thác than tại Việt Nam với độ pH thấp, hàm lượng Fe và Mn cũng như chất rắn lơ lửng cao (Bảng 2).

Bảng 2. Đặc điểm của nước thải hầm lò tại Mạo Khê

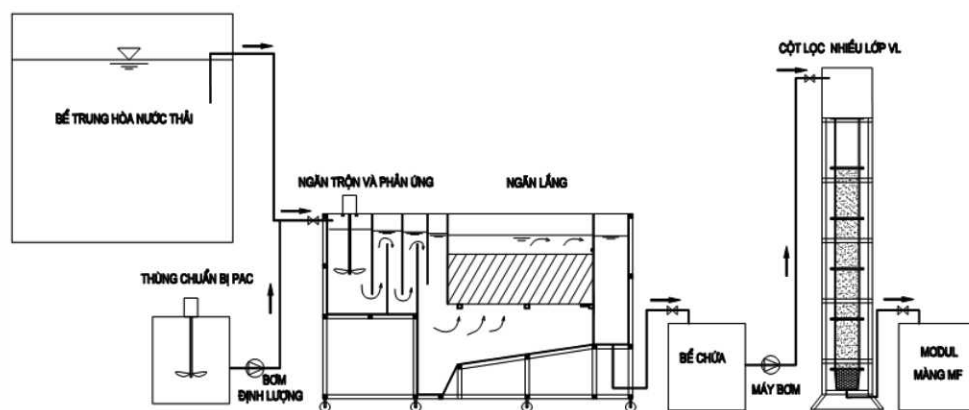
Chỉ tiêu	pH	Nhiệt độ (°C)	Fe (mg/l)	Mn (mg/l)	TSS (mg/l)	Độ cứng toàn phần (mg CaCO ₃ /l)
Nước thải đầu vào	3,38–5,89	27,2–29,9	6,96±4,35	7,95±3,50	280,5±137,1	866,8±265,1

Dựa trên đặc tính của nước thải như Bảng 2, mô hình thí nghiệm được đề xuất như trong Hình 1. Về cơ bản mô hình gồm hai khối công trình:

- Khối các công trình tiền xử lý gồm có: Bể trung hòa, khối bể trộn - phản ứng - lắng lamela và cột lọc. Khối này làm nhiệm vụ xử lý nước thải mỏ đạt tiêu chuẩn xả ra nguồn loại B (có thể đến loại A) theo QCVN 40/BTNMT. Khối các công trình tiền xử lý trong thí nghiệm này được thiết lập giống với dây chuyền xử lý nước thải mỏ đang được vận hành tại Mạo Khê và các nhà máy khai thác than khác tại Quảng Ninh. Bể trung hòa làm nhiệm vụ nâng pH của nước thải lên mức pH khoảng 7 - 8. Nước thải đầu vào của thí nghiệm được lấy từ sau bể trung hòa của nhà máy Mạo Khê. Khối bể trộn - phản ứng - lắng lamela và cột lọc hạt nhiều lớp được thiết kế với công suất $5 \text{ m}^3/\text{ngđ}$. Ngăn trộn có kích thước $B \times L \times H = 0,45 \times 0,45 \times 1,0 \text{ m}$, ngăn phản ứng zíc zắc có kích thước $B \times L \times H = 0,45 \times 0,45 \times 1,0 \text{ m}$, chia làm 3 vách ngăn, khoảng cách các vách ngăn là $0,15 \text{ m}$, ngăn lắng lamela kích thước $B \times L \times H = 0,45 \times 2 \times 1,5 \text{ m}$. Cột lọc có kích thước $D200$, cao $3,0 \text{ m}$ gồm lớp cát thạch anh, dày $1,3 \text{ m}$ có đường kính $D_{\phi} = 0,9 \text{ mm}$, lớp sỏi đỡ $D = 2-5 \text{ mm}$ dày $0,2 \text{ m}$.

- Bể lọc sử dụng màng MF, với mục đích xử lý bậc cao để đạt yêu cầu tái sử dụng nước cho các mục đích sinh hoạt. Màng được nghiên cứu là màng vi lọc (quy mô phòng thí nghiệm), lưu lượng nước qua màng MF là khoảng 20 lít/ngày . Nhằm đánh giá hiệu quả xử lý và tắc nghẽn trên màng lọc, chúng tôi đặt màng trong bể mica kích thước $B \times L \times H = 0,15 \times 0,45 \times 0,6 \text{ m}$, không tiến hành sục khí, dùng bơm nhu động hút nước từ màng ra với lưu lượng 20 l/ngđ .

- Quy trình xử lý được mô tả như sau: Nước thải (sau khi được trung hòa độ pH 7 - 8) đã được bơm vào bể phản ứng và keo tụ cùng với liều lượng 30 mg/L của polyaluminiumchloride PAC và 1 ml/L của $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sau khi keo tụ, nước được đi sang ngăn lắng lamela, sau đó được lưu trữ trong ngăn chứa trung gian trước khi qua bể lọc cát thạch anh. Sau khi qua bể lọc, nước tiếp tục được lọc qua modul màng vi lọc MF. Mô hình thí nghiệm được vận hành liên tục trong 3 tháng (từ tháng 8 - 11/2013), mỗi ngày chạy liên tục 8 giờ, sau đó dừng vì không có điều kiện kiểm soát mô hình vào ban đêm. Mẫu nước thải ở vị trí trước và sau khi qua bể lọc cát và màng vi lọc được thu thập một lần mỗi tuần và được phân tích các chỉ tiêu Fe, Mn, Ca, Mg, pH, TSS, SO_4 . Các thông số lưu lượng, nhiệt độ, pH, TDS và độ cứng được phân tích hàng ngày.



Hình 1. Sơ đồ mô hình pilot đặt tại Nhà máy Than Mạo Khê

Bên cạnh thí nghiệm lọc màng, nghiên cứu về tắc màng cũng được thực hiện, để tìm nguyên nhân gây tắc màng sau khi xử lý nước thải mỏ. Các phương pháp xác định nguyên nhân tắc màng là dùng máy phân tích quét qua kính hiển điện tử quét SEM (Model: SU - 1500, công nghệ cao của Hitachi, Nhật Bản) và máy vi phân tích dùng tia X - quang XMA (Model: S - 3400N, công nghệ cao của Hitachi, Nhật Bản).

Màng bị tắc sau đó được rửa với các loại hóa chất khác nhau nhằm xác định hóa chất rửa màng phù hợp nhất (Bảng 3). Màng được tráng rửa với nước tinh khiết sau khi áp dụng mỗi loại hóa chất, đồng thời thực hiện quá trình lọc màng với nước tinh khiết trước và sau khi mỗi chế độ rửa để đánh giá khả năng phục hồi của màng. Tỷ lệ phục hồi được xác định theo công thức:

$$\text{Tỷ lệ phục hồi} = (Q_s - Q_T) / Q_T \cdot 100\% \quad (1)$$

trong đó Q_s , Q_T là lưu lượng nước tinh khiết qua màng sau và trước mỗi chế độ rửa.

Bảng 3. Các phương pháp rửa màng được áp dụng trong thí nghiệm

Phương pháp rửa màng 1	Phương pháp rửa màng 1
A) 0,3% NaClO trong 2 giờ	E) 0,3% NaClO+1,5% Surfactant trong 2 giờ
B) 0,3% NaClO trong 24 giờ sau giai đoạn A	F) 0,3% NaClO+1,5% Surfactant trong 24 giờ sau giai đoạn E
C) 2% Citric acid trong 2 giờ sau giai đoạn B	G) 2% Citric acid trong 2 giờ sau giai đoạn F
D) 2% Citric acid trong 24 giờ sau giai đoạn C	H) 2% Citric acid trong 24 giờ sau giai đoạn G



3. Kết quả và thảo luận

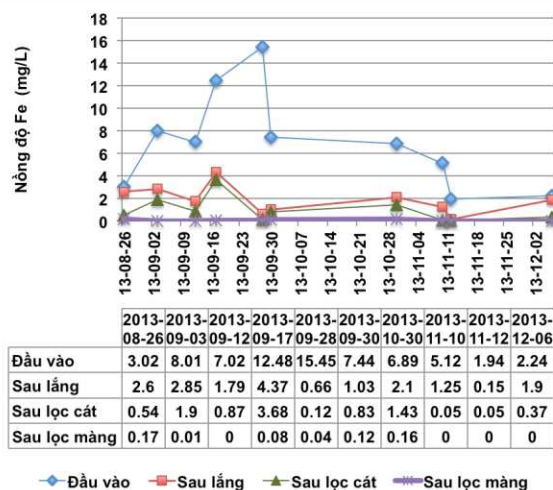
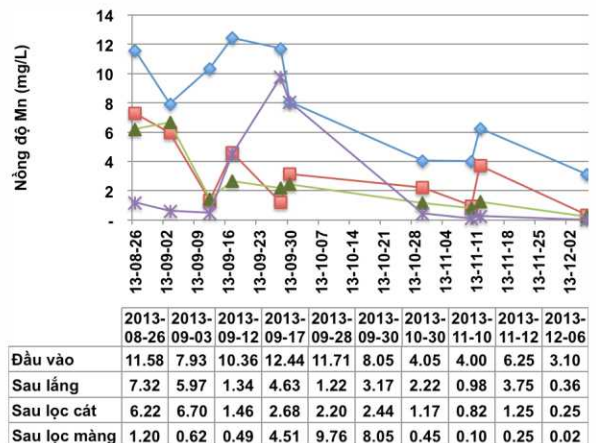
3.1 Hiệu quả loại bỏ chất gây ô nhiễm

Phần này sẽ tập trung đánh giá việc xử lý Fe và Mn, ngoài ra đánh giá thêm về lượng cặn lơ lửng và độ cứng. Chất lượng nước sau xử lý bằng màng vi lọc sẽ được so sánh với tiêu chuẩn để tái sử dụng cho mục đích sinh hoạt. Do hiện nay ở Việt Nam chưa có quy chuẩn quốc gia hay tiêu chuẩn kỹ thuật về nước tái sử dụng, tiêu chuẩn quốc gia về cấp nước sinh hoạt QCVN 02:2009/BYT của Bộ Y tế được tham khảo để so sánh. Từ Bảng 4, có thể thấy với đầu vào trung bình của TSS 280 mg /L, giảm xuống còn gần 45 mg/L sau khi tiền xử lý, sau khi được lọc qua màng TSS luôn ở mức dưới 2 mg/L. Tổng độ cứng trong nước giảm đáng kể từ gần 900 mg CaCO₃/L trong nước thải đầu vào xuống còn khoảng 200 mg CaCO₃/L trong nước thải sau xử lý.

Bảng 4. Hiệu quả xử lý dùng công nghệ màng vi lọc

Chỉ tiêu	Nước thải đầu vào	Nước sau bể lọc	Nước sau lọc màng	QCVN 02:2009/BYT
Fe (mg/l)	6,96 ± 4, 35	0,98 ± 1, 1	0,06 ± 0,06	0,5
Mn (mg/l)	7,95 ± 3, 50	2,52 ± 2, 21	0,45 (2,55)*	0,3
TSS (mg/l)	280,5 ± 137, 1	44,3 ± 25, 2	1,7 ± 3, 9	N/A
Độ cứng toàn phần (mg CaCO ₃ /l)	866,8 ± 265, 1	457,7 ± 138, 3	203,5 ± 158, 4	350

* Giá trị ở trong ngoặc thể hiện giá trị trung bình tính đến nồng độ Mn cao bất thường vào cuối tháng 9 (sau hơn 1 tháng vận hành) - Xem chi tiết ở Hình 3.


Hình 2. Hiệu quả loại bỏ Fe

Hình 3. Hiệu quả loại bỏ Mn

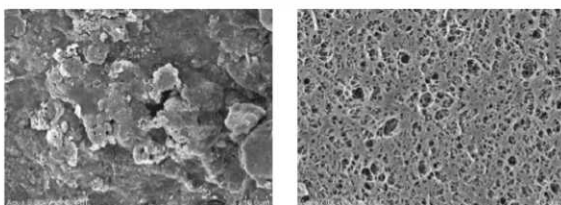
Hiệu quả loại bỏ Mn và Fe được thể hiện cụ thể trong Hình 2 và Hình 3. Từ đồ thị, ta thấy đã có một sự thay đổi lớn về hiệu quả xử lý sau ngày 30/9/2013 (tức là sau 35 ngày thí nghiệm với nước thải). Đó là do hai lí do, thứ nhất là đã có quá trình làm sạch màng và thứ hai là có sự thay đổi về vật liệu lọc trong cột lọc nhanh trong lực. Việc làm sạch màng và sử dụng thêm cát phủ MnO_2 là do hiệu quả xử lý của Mn sau hơn một tháng vận hành mô hình đã bị giảm đáng kể, nồng độ Mn sau một tháng lên hơn 9 mg/l. Tuy nhiên, đây là giá trị cao bất thường có thể do nhiều nguyên nhân, và không hoàn toàn là giá trị đại diện (xem Hình 3). Do đó trên Bảng 4 có giá trị 0,45 mg/L là giá trị trung bình của Mn (với điều kiện không kể đến hai giá trị bất thường cuối tháng 9). Sau khi thực hiện hai quá trình rửa màng và thay vật liệu lọc, hiệu suất khử, xử lý Mn giảm rõ rệt. Điều đáng chú ý là khi chưa sử dụng cát phủ MnO_2 , hệ thống chỉ xử lý được Mn đến 0,5 mg/L, tuy nhiên sau khi sử dụng cát phủ MnO_2 thì có thể xử lý Mn thấp hơn 0,1 mg/L và duy trì được mức độ xử lý thấp hơn tiêu chuẩn trong suốt tháng thứ 3 của thí nghiệm.

Có thể kết luận sơ bộ rằng hệ thống màng vi lọc MF giúp giảm nồng độ Fe và tổng độ cứng để đáp ứng thành công các tiêu chí quốc gia về chất lượng nước sử dụng cho mục đích sinh hoạt. Tuy nhiên, màng MF dường như không có hiệu quả trong việc xử lý, kiểm soát của Mn hòa tan, đặc biệt là khi nồng độ Mn trong nước cao. Chỉ khi bổ sung cát lọc Mn trong bể lọc nhanh trong lực để hạ thấp nồng độ Mn trước khi tiếp tục xử lý bằng modul màng vi lọc MF, hiệu suất khử Mn của màng mới tăng lên.

3.2 Nghiên cứu tắc màng và nghiên cứu làm sạch màng lọc

Kết quả của nghiên cứu làm sạch (Hình 4) cho thấy sự kết hợp của NaOCl - axit citric và chất hoạt động bề mặt có tác động tốt hơn so với NaOCl và axit citric (không có chất hoạt động bề mặt). Sự phục hồi 100% có thể đạt được với sự kết hợp của cả ba hóa chất. Nguyên nhân có thể do trong nước thải hầm lò có tồn tại một số hợp chất dầu và các chất này dính bám lên bề mặt màng, việc bổ sung các chất hoạt động bề mặt vào quá trình rửa màng giúp loại bỏ hoàn toàn các chất gây tắc nghẽn trên màng lọc và giúp phục hồi gần như hoàn toàn màng lọc.

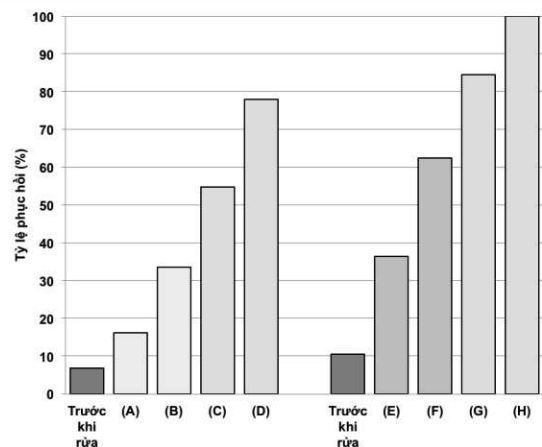
Ngoài ra, thông qua hình ảnh SEM của mặt cắt ngang của màng lọc cho thấy màng bị tắc nghẽn có sự tích tụ của các chất gây tắc nghẽn trên bề mặt và bên trong sợi màng. Các lỗ rỗng trên màng đã bị bịt kín và gần như không thể quan sát được khi màng bị tắc. Tuy nhiên, sau khi được làm sạch, các lỗ rỗng của màng đã được quan sát thấy rõ ràng trong Hình 5b. Điều đó chứng tỏ bề mặt màng đã làm sạch hoàn toàn bằng sự kết hợp ba loại hóa chất NaOCl - axit citric và chất hoạt động bề mặt.



a) Trước khi làm sạch

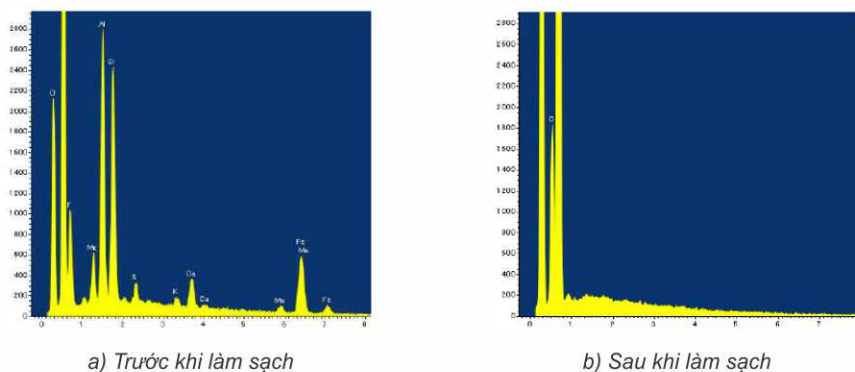
b) Sau khi làm sạch

Hình 5. Hình ảnh SEM mặt cắt ngang của màng lọc



Hình 4. Hiệu quả quá trình làm sạch theo 2 phương pháp giới thiệu tại Bảng 3

Qua phân tích XMA (Hình 6), có thể thấy sự tồn tại, xuất hiện của các nguyên tố Fe, Mn, Al, Si, S, K, O, F và Cd trên lớp bề mặt của màng bẩn. Sự tồn tại của các nguyên tố này có thể được giải thích như sau: O và F là những yếu tố cấu tạo của nhựa PVDF - chất liệu màng của MRC; Al và Si có thể liên quan đến dư lượng chất keo tụ PAC từ quá trình keo tụ. Sự tồn tại nhiều nhất của 2 nguyên tố Fe và Mn đã chứng minh rằng có một sự tích tụ của các ion này trên màng, do đó đã làm giảm nồng độ Mn và Fe trong nước sau lọc. Cũng thông qua Hình 6, sau quá trình làm sạch màng, đã không còn sự hiện diện của các nguyên tố Fe, Mn, Al, Si, S, K trên màng. Đó là lý do tại sao lỗ rỗng trên màng đã có thể quan sát được và tính thấm (khả năng lọc) của màng đã được phục hồi 100%.



Hình 6. Hình ảnh XMA của lớp bề mặt màng



4. Kết quả nghiên cứu

Thí nghiệm trên ba tháng với màng MF đối với nước thải mỏ than đã cho một số kết quả đáng chú ý như sau:

- Các công đoạn tiền xử lý "trung hòa + keo tụ/ tạo bông + lắng + lọc bằng vật liệu lọc" đóng vai trò quan trọng trong việc hỗ trợ màng MF loại bỏ các chất rắn và các ion. Hệ thống màng lọc giúp đảm bảo chất lượng nước đầu ra đủ tiêu chuẩn cho mục đích tái sử dụng cho sinh hoạt.

- Khi màng vi lọc MF bị tắc nghẽn, dùng NaOCl + dung dịch axit citric + các chất hoạt động bề mặt là lựa chọn tốt nhất để làm sạch màng.

- Màng MF có thể là một lựa chọn cho các ứng dụng trong xử lý nước thải mỏ than với mục đích tái sử dụng nước tại Việt Nam. Tuy nhiên, khi nồng độ Mn trong nước thải cao, cần phải bổ sung thêm quá trình oxy hóa Mn chuyên sâu trước quá trình lọc màng để giảm nồng độ Mn hòa tan và đảm bảo hiệu quả loại bỏ Mn của màng và cả hệ thống.

Tài liệu tham khảo

1. Johnson D. B. and Hallberg K. B., (2005), "Acid mine drainage remediation options: a review", *Science of the Total Environment*, 338, 3– 14.
2. Akcil A. and Koldas A., (2006), "Acid Mine Drainage: causes, treatment and case studies", *Journal of Cleaner Production*, 14, 1139 - 1145
3. Silveira, A.N., Silva, R., Rubio, J., (2009), "Treatment of acid mine drainage in South Brazil: comparative active processes and water reuse", *International Journal of Mineral Processing*, 93 (2), 103 - 109.
4. Rao S.R., Finch J.A. and Kukucak N., (1995), "Technical note: Ferrous-Ferric oxidation in acidic mineral process effluents: Comparison of methods," *Minerals Engineering*, Vol. 8, No. 8. pp. 905-911.
5. Battaglia-Brunet, F., Dictor, M.C., Garrido, F., Crouzet, C., Morin, D., Dekeyser, K., (2002), "A simple biogeochemical process removing arsenic from a mine drainage water", *Geomicrobiol. J.* 23, 201 - 211.
6. Johnson D. B., (1995), "Acidophilic Microbial Communities: Candidates for Bioremediation of Acidic Mine Effluents", *International Biodeterioration & Biodegradation*, 41-58.
7. Huisman J. L., Schouten G. and Schultz C (2006), "Biologically produced sulphide for purification of process streams, effluent treatment and recovery of metals in the metal and mining industry", *Hydrometallurgy*, 83, 106 - 113
8. Ali, M.S., (2011), "Remediation of acid mine waters. rude, freund & wolkersdorfer", *IMWA 2011. Mine Water - Managing the, Challenges*, 253–258.
9. VINACOMIN (2009), *Báo cáo định kỳ hàng năm của Tập đoàn Than - Khoáng sản VINACOMIN*.
10. VINACOMIN (2011), *Báo cáo định kỳ hàng năm của Tập đoàn Than - Khoáng sản VINACOMIN*.