

DOI:10.22144/ctujos.2025.200

ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG XỬ LÝ MANGAN TRONG NƯỚC BẰNG VẬT LIỆU LỌC ĐƯỢC BỔ SUNG NaClO

Đỗ Thị Mỹ Phượng, Bùi Minh Trí, Đỗ Minh Châu, Phan Thị Thanh Tuyền và Nguyễn Xuân Lộc*

Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Đại học Cần Thơ, Việt Nam

*Tác giả liên hệ (Corresponding author): nxloc@ctu.edu.vn

Thông tin chung (Article Information)

Nhận bài (Received): 15/04/2025

Sửa bài (Revised): 26/05/2025

Duyệt đăng (Accepted): 31/08/2025

Title: Evaluation of manganese removal efficiency in solution using filtration materials supplemented with NaClO

Author: Do Thi My Phuong, Bui Minh Tri, Do Minh Chau, Phan Thi Thanh Tuyen and Nguyen Xuan Loc*

Affiliation(s): College of Environment and Natural Resources, Can Tho University, Viet Nam

TÓM TẮT

Ô nhiễm mangan (Mn^{2+}) trong nước sinh hoạt tại Việt Nam đang vượt ngưỡng cho phép, ảnh hưởng tiêu cực đến sức khỏe cộng đồng. Nghiên cứu này được thực hiện nhằm đánh giá hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} trong nước bằng phương pháp lọc, kết hợp với tác dụng hỗ trợ oxy hóa của NaClO. Thí nghiệm được thực hiện trên mô hình cột lọc quy mô phòng thí nghiệm với nước nhiễm Mn^{2+} nhân tạo và ba loại vật liệu lọc: cát thạch anh, cát mangan và zeolit. Các thông số khảo sát bao gồm: nồng độ Mn^{2+} đầu vào (5 – 25 mg/L), nồng độ và thể tích NaClO (2 – 10 mg/L, 2 – 10 mL), thời gian phản ứng (1 – 8 giờ), ở pH $7 \pm 0,2$ và nhiệt độ $\sim 25^\circ C$. Nồng độ Mn^{2+} được phân tích theo TCVN 6002:1995 bằng phương pháp trắc quang sử dụng formaldoxim. Kết quả cho thấy zeolit hiệu quả cao nhất (97,7% không NaClO; 99,8% có NaClO) nhờ xúc tác tạo MnO_x trên bề mặt. Mn^{2+} sau xử lý $< 0,1$ mg/L, đạt QCVN 01-1:2018/BYT. NaClO góp phần nâng hiệu suất xử lý, khẳng định tiềm năng ứng dụng trong hệ thống nước sinh hoạt.

Từ khóa: Natri hypochlorite, mangan, xử lý nước, vật liệu lọc, zeolit

ABSTRACT

Manganese (Mn^{2+}) contamination in domestic water in Vietnam exceeds permissible limits, posing negative impacts on public health. This study aims to evaluate the effectiveness of Mn^{2+} removal using filtration, combined with the oxidative support of NaClO. Experiments were conducted on a laboratory-scale filter column using synthetic Mn^{2+} -contaminated water and three filter media: quartz sand, manganese sand, and zeolite. Investigated parameters included initial Mn^{2+} concentration (5 – 25 mg/L), NaClO concentration and volume (2 – 10 mg/L, 2 – 10 mL), reaction time (1 – 8 hours), at pH 7 ± 0.2 and temperature $\sim 25^\circ C$. Mn^{2+} concentration was analyzed according to TCVN 6002:1995 using a colorimetric method with formaldoxime. Results showed that zeolite had the highest removal efficiency (97.7% without NaClO; 99.8% with NaClO) due to its catalytic formation of MnO_x on the surface. Post-treatment Mn^{2+} concentrations were below 0.1 mg/L, meeting QCVN 01-1:2018/BYT standards. NaClO contributed to enhanced treatment efficiency, affirming its practical potential in domestic water treatment systems.

Keywords: Filtration material, manganese, Sodium hypochlorite water treatment, zeolite

1. GIỚI THIỆU

Tài nguyên nước đóng vai trò quan trọng phát triển kinh tế và xã hội và nước sạch là nhu cầu cơ bản về môi trường và xã hội được quy định trong các mục tiêu phát triển của Liên Hợp Quốc (Alexakis, 2021; Hülsmann et al., 2019). Tuy nhiên, ô nhiễm nước ngày càng gia tăng do các hoạt động công nghiệp, sinh hoạt và nông nghiệp, trong đó ô nhiễm mangan (Mn^{2+}) trong nước mặt và nước ngầm xuất phát từ nước thải chưa qua xử lý hoặc không đạt chuẩn môi trường là một vấn đề nghiêm trọng. Theo nghiên cứu của Agusa et al. (2005), trong 25 mẫu nước giếng tại hai huyện ngoại ô Hà Nội, có đến 76% mẫu có nồng độ Mn^{2+} vượt ngưỡng khuyến cáo của WHO (0,4 mg/L), với giá trị trung vị trên 1 mg/L. Tại tỉnh Hà Nam, hơn 70% trong 66 mẫu nước ngầm thu thập được vượt quy chuẩn Việt Nam (0,3 mg/L). Tình trạng ô nhiễm còn nghiêm trọng hơn tại đồng bằng sông Mê Kông, với 74% trong 404 mẫu nước ở bốn tỉnh khảo sát trong giai đoạn 2007 – 2008 có nồng độ Mn^{2+} trên 0,05 mg/L, thậm chí có mẫu lên đến 14 mg/L. Tại An Giang và Đồng Tháp, tỷ lệ mẫu không đạt chuẩn về Mn^{2+} là 93% (Hoang et al., 2010).

Kết quả các nghiên cứu gần đây cũng cho thấy hàm lượng Mn^{2+} trong nước mặt ở đồng bằng sông Cửu Long có thể đạt tới 1,6597 mg/L, vượt xa tiêu chuẩn QCVN 01-1:2018/BYT (0,1 mg/L) và WHO (0,4 mg/L) cho nước uống (Wilbers et al., 2014). Ngoài ra, mức độ ô nhiễm Mn^{2+} cũng được ghi nhận ở sông Bến Lức (0,14 – 0,28 mg/L) (Thieu et al., 2022) và trong nước ngầm tại Hà Nội (Le, 2019).

Nồng độ Mn^{2+} cao trong nước uống có thể gây tác động tiêu cực đến sức khỏe con người nếu không được xử lý hiệu quả. Cụ thể, nồng độ Mn^{2+} vượt trên 100 $\mu g/L$ có thể ảnh hưởng xấu đến hệ thần kinh hoặc gây ra các rối loạn như tăng động, giảm tập trung ở trẻ em (Dion et al., 2016; Schullehner et al., 2020; Eaton 2024).

Hiện nay, có nhiều phương pháp xử lý Mn^{2+} trong nước được áp dụng, bao gồm kết tủa hóa học, oxy hóa, trao đổi ion, sinh học, hấp phụ và lọc (Nkele et al., 2022). Trong đó, phương pháp lọc đã chứng minh hiệu quả cao với tỷ lệ loại bỏ Mn^{2+} đạt trên 95% ở pH 7 – 7,3 mà không cần sử dụng tác nhân hóa học (Pacini et al., 2005). Ở một số nghiên cứu, vật liệu lọc cát/antraxit phủ oxit mangan được sử dụng và cho thấy hiệu suất loại bỏ Mn^{2+} đạt hơn 91% khi pH > 9 (Piispanen & Sallanko, 2010). Tuy nhiên, trên thực tế các quy trình thông thường được sử dụng chủ yếu tập trung trong việc loại bỏ các hạt,

chất rắn lơ lửng, vi sinh vật. Kết quả là các quy trình xử lý thông thường khá kém hiệu quả trong việc loại bỏ các chất ô nhiễm Mn^{2+} (đặc biệt là phức hợp Mn^{2+} hữu cơ) khỏi nước (Jiang et al., 2023).

Trong các công nghệ xử lý hiện nay, tiền oxy hóa là phương pháp phổ biến giúp chuyển hóa Mn^{2+} thành $MnOx$ không hòa tan để loại bỏ dễ dàng hơn (Knocke et al., 1988). Các thuốc thử oxy hóa thường được sử dụng bao gồm thuốc tím (tức là $KMnO_4$ và muối hợp chất của nó), clo dioxide, clo tự do và ozone. Đặc biệt, quá trình tiền oxy hóa dựa trên Clo (ví dụ: clo lỏng, clo dioxide, natri hypochlorite) ngày càng được quan tâm như một phương pháp tiền xử lý rẻ tiền, hiệu quả cao và dễ thực hiện. Kết quả ở nhiều nghiên cứu cho thấy việc bổ sung chất oxy hóa clo giúp thúc đẩy sự hình thành màng MnO_x trên bề mặt lọc cát tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình oxy hóa xúc tác Mn^{2+} thành MnO_2 không hòa tan, góp phần đẩy nhanh khả năng loại bỏ mangan trong cát lọc và đạt được hiệu quả loại bỏ cao hơn (Li et al., 2020; Tang et al., 2021). Việc bổ sung clo trước quá trình lọc giúp hình thành lớp MnO_x trên bề mặt vật liệu lọc, thúc đẩy quá trình oxy hóa xúc tác Mn^{2+} thành MnO_2 không hòa tan, từ đó nâng cao hiệu suất loại bỏ mangan (Yang et al., 2021).

Mặc dù phương pháp oxy hóa bằng clo mang lại nhiều lợi ích, nhưng tốc độ phản ứng thường chậm (Pankow & Morgan, 1981). Ngoài ra, các chất hữu cơ trong nước có thể tạo phức với Mn^{2+} , làm giảm hiệu suất oxy hóa và tăng lượng clo tiêu thụ so với lý thuyết (Li et al., 2019). Bên cạnh đó, trong quá trình oxy hóa Clo liên quan đến quá trình loại bỏ mangan, lượng Clo dư có thể phản ứng với các hợp chất hữu cơ và tạo ra nhiều sản phẩm phụ khử trùng (trichloromethane, axit haloacetic, clorit, clorat, v.v.) từ đó có thể làm tăng nguy cơ tiềm ẩn đối với sức khỏe con người. Tuy nhiên, khi $MnOx$ tồn tại trên bề mặt vật liệu lọc, tốc độ oxy hóa mangan bởi chất oxy hóa Clo sẽ tăng theo cấp số nhân. Các hợp chất mangan gắn trên bề mặt của vật liệu lọc biến tính có tác dụng xúc tác đối với quá trình oxy hóa mangan bằng chất oxy hóa Clo. Do đó, việc kiểm soát hiệu quả liều lượng Clo và tăng cường loại bỏ mangan bằng vật liệu lọc đã trở thành vấn đề then chốt của công nghệ này (Knocke et al., 1991).

Ngoài quá trình oxy hóa, các yếu tố khác như loại vật liệu lọc, cấu trúc lớp vật liệu và tốc độ lọc cũng ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} . Zeolite tự nhiên là một vật liệu lọc tiềm năng nhờ trữ lượng dồi dào, chi phí thấp và khả năng trao đổi ion tốt (Adam et al., 2018). Do đó, nghiên cứu này được thực hiện tập trung vào việc đánh giá khả năng xử lý

mangan trong nước bằng vật liệu lọc có bổ sung NaClO. Với phương pháp chế tạo đơn giản, vật liệu rẻ tiền đã được sử dụng nhưng hiệu quả cao, kết quả nghiên cứu này hướng đến ứng dụng thực tiễn trong tương lai.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Đặc điểm của nguồn nước được sử dụng

Nước nhiễm Mn^{2+} nhân tạo trong nghiên cứu này được chuẩn bị bằng cách cho một lượng thích hợp $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ được thêm vào nước cất để mô phỏng nước bị nhiễm Mn^{2+} và độ pH được điều chỉnh bằng H_2SO_4 và NaOH trong nghiên cứu này.

2.2. Mô hình thí nghiệm

Các thí nghiệm được thực hiện trên mô hình cột lọc quy mô phòng thí nghiệm, được chế tạo từ vật liệu nhựa acrylic nhằm đảm bảo tính bền cơ học và khả năng quan sát trong quá trình vận hành. Việc thiết kế mô hình được nhóm nghiên cứu xây dựng

dựa trên cơ sở tham khảo cấu hình từ nghiên cứu của Jiang et al. (2023), đồng thời điều chỉnh cho phù hợp với điều kiện và mục tiêu thí nghiệm. Các thông số kích thước chính của mô hình được trình bày chi tiết trong Bảng 1.

Bảng 1. Thông số kích thước mô hình thí nghiệm

STT	Thông số	Kích thước
1	Chiều dài ống chứa nước đầu vào (cm)	50
2	Đường kính ống đầu vào (cm)	90
3	Chiều dài ống chứa nước đầu vào (cm)	50
4	Đường kính ống đầu vào (cm)	8
5	Chiều dài ống chứa nước đầu ra (cm)	40
6	Đường kính ống đầu ra (cm)	8
7	Chiều cao lớp vật liệu (cm)	45
8	Thể tích vận hành (L)	1,5

Bảng 2. Thông số bố trí thí nghiệm

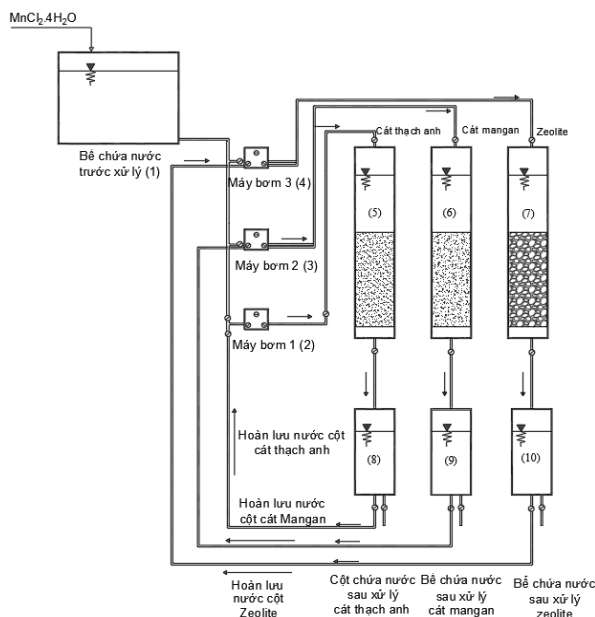
Thí nghiệm	Vật liệu	Thời gian (giờ)	$C_{Mn^{2+}}$ (mg/L)	C_{NaClO} (mg/L)	V_{NaClO} (mL)
Xác định vật liệu lọc	Cát thạch anh, cát mangan, zeolite	8	5, 10, 15	-	-
Xác định thời gian phản ứng	Zeolite	1, 2, 4, 6, 8	10	5	10
Xác định nồng độ Mn^{2+}	Zeolite	2	5, 10, 15, 20, 25	5	10
Xác định nồng độ NaClO	Zeolite	2	10	2, 4, 6, 8, 10	10
Xác định thể tích NaClO	Zeolite	2	10	6	2, 4, 6, 8, 10
Đánh giá hiệu quả NaClO lên cả ba loại vật liệu	Cát thạch anh, cát mangan, zeolite	2	10	6	6

Mô hình được thiết kế để xử lý nước nhiễm Mn^{2+} được thể hiện trên Hình 1. Mô hình bao gồm bể chứa nước đầu vào (1), ba cột lọc (5, 6, 7), ba cột chứa nước sau xử lý (8, 9, 10), ba hệ thống bơm áp suất (2, 3, 4) và các ống nhựa dẻo dẫn nước. Nước nhiễm Mn^{2+} đã được chuẩn bị được cho vào (1) sau đó nước được bơm từ (1) vào các cột chứa vật liệu lọc gồm cát thạch anh (5), cát mangan (6), zeolite (7). Quá trình lọc được diễn ra liên tục trong khoảng thời gian từ 2 đến 8 giờ, sau thời gian phản ứng nước từ các cột được cho chảy tự do vào các cột chứa nước sau xử lý tương ứng (5) vào (8), (6) vào (9), (7) vào (10). Nước được thu và mang đi phân tích từ đó đánh giá được khả năng xử lý Mn^{2+} của ba loại vật liệu lọc. Vận tốc lọc trong cột là 0,8 mL/phút. Tải nạp thủy

lực (HLR) ước tính là 9,55 L/m².h. Sau mỗi quá trình thực hiện thí nghiệm, cột lọc được rửa với cường độ nước 9 – 11 L/m².s được xử lý trong 15 phút. Việc thực hiện thí nghiệm đánh giá khả năng hỗ trợ của chất oxy hóa NaClO được đưa trực tiếp vào cột lọc (5, 6, 7) để làm cho NaClO hoàn toàn đồng nhất trong nước trong quá trình lọc.

Mẫu sau khi thu được lọc qua giấy lọc để loại bỏ các hạt vật liệu còn trong nước. Việc phân tích mẫu được thực hiện bằng cách đong 50 mL nước sau xử lý, cho 225 ± 25 mg chất oxy hóa K₂S₂O₈ vào mẫu và cho đun ở nhiệt độ 120°C để tạo nên các mangan dioxit (MnO₂) nhằm kiểm tra xem còn ion Mn^{2+} trong nước không. Sau khi đun xong, mẫu được đưa ra ngoài – để nguội, mẫu được tiếp tục đong lại đủ

50 mL bằng nước cất trong bình định mức. Cuối cùng, 0,5 g chất khử Na_2SO_3 được cho vào thêm để khử hết các Mn^{4+} về Mn^{2+} . Mẫu đã chuẩn bị bằng máy đo quang phổ UV VIS V-730 JASCO được



Hình 1. Bản vẽ của mô hình (trái) và mô hình thực tế (phải) trong nghiên cứu

2.3. Phân tích và xử lý số liệu

Phương pháp thu thập, phân tích mẫu được dựa theo TCVN 6002:1995 (ISO 6333:1986): Tiêu chuẩn Việt Nam về chất lượng nước – xác định mangan – phương pháp trắc quang dùng Fomaldoxin.

Các số liệu được thu thập và tổng hợp trên Excel.

Phần mềm SPSS được dùng để phân tích phương sai ANOVA, kiểm định DUNCAN để so sánh các giá trị trung bình ở độ tin cậy 95% giữa các nghiệm thức. Số liệu được kiểm tra phân phối chuẩn và đồng nhất phương sai trước khi phân tích ANOVA.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hiệu suất xử lý Mn^{2+} của các vật liệu lọc

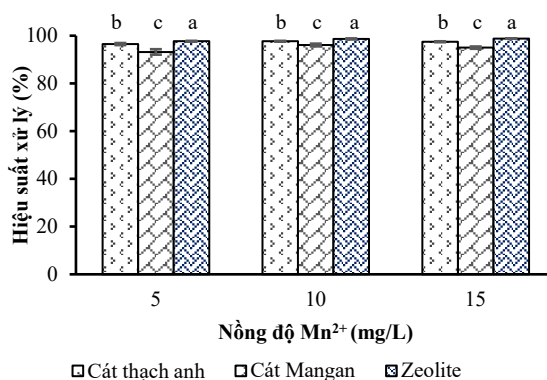
Thí nghiệm được tiến hành nhằm đánh giá hiệu suất xử lý Mn^{2+} của ba loại vật liệu lọc, bao gồm cát thạch anh, cát mangan và zeolite. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Hình 2.

Kết quả thu được cho thấy zeolite có hiệu suất xử lý Mn^{2+} cao hơn so với hai loại vật liệu còn lại trong cả ba mức nồng độ thí nghiệm. Cụ thể, tại nồng độ Mn^{2+} ban đầu 5 mg/L, hiệu suất xử lý của zeolite đạt 97,7%, cao hơn so với cát thạch anh (96,5%) và cát mangan (93,2%). Khi nồng độ Mn^{2+}

phân tích theo phương pháp fomaldoxim (TCXV 6002:1995). Cách bố trí thí nghiệm được trình bày trong Bảng 2, mỗi nghiệm thức được lặp lại 3 lần và được theo dõi ở điều kiện phòng thí nghiệm.



tăng lên 10 mg/L, hiệu suất xử lý của cả ba vật liệu đều tăng, trong đó zeolite vẫn đạt hiệu quả cao nhất (98,7%), tiếp theo là cát thạch anh (97,7%) và cát mangan (96,1%). Ở mức nồng độ Mn^{2+} cao nhất (15 mg/L), hiệu suất xử lý của cát thạch anh và cát mangan có xu hướng giảm xuống còn 97,5% và 95%, trong khi zeolite vẫn duy trì hiệu suất cao hơn với 98,8%.



Hình 2. Hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} của ba loại vật liệu lọc: cát thạch anh, cát mangan, zeolite

Ghi chú: Số liệu trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n = 6$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $p = 5\%$.

Kết quả phân tích thống kê cho thấy hiệu suất xử lý của zeolite khác biệt có ý nghĩa thống kê so với hai vật liệu còn lại ($p < 0,05$). Sau quá trình lọc, nồng độ Mn^{2+} còn lại trong nước khi sử dụng zeolite là 0,14 mg/L, tương ứng với hiệu suất xử lý cao nhất (98,4%). Hiệu suất xử lý nổi bật của zeolite có thể được giải thích bởi đặc tính cấu trúc xốp và khả năng trao đổi cation mạnh, giúp hấp phụ hiệu quả các ion kim loại trong nước. Với diện tích bề mặt lớn và mật độ lỗ rỗng cao, zeolite có khả năng thu giữ các chất ô nhiễm ở nồng độ cao hơn so với các vật liệu lọc khác (Hamidpour et al., 2010).

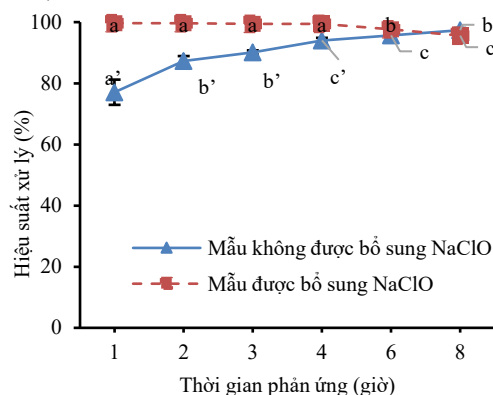
Tóm lại, kết quả thí nghiệm ở các điều kiện nồng độ Mn^{2+} khác nhau đã chứng minh được vật liệu lọc zeolite đạt hiệu quả cao nhất so với cát thạch anh và cát mangan. Do đó, zeolite được chọn làm vật liệu lọc cho các thí nghiệm tiếp theo.

3.2. Ảnh hưởng của yếu tố thời gian đến hiệu suất xử lý của Mn^{2+}

Thí nghiệm này được thực hiện nhằm xác định thời gian phản ứng tối ưu khi hấp phụ Mn^{2+} bằng zeolit, với và không bổ sung NaClO (5 mg/L, 10 mL), ở nồng độ Mn^{2+} đầu vào 5 mg/L – tương ứng với mức ô nhiễm trong nước mặt tại Việt Nam (Wilbers et al., 2014). Kết quả được trình bày trong Hình 3.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, mẫu nước bổ sung NaClO có hiệu suất xử lý Mn^{2+} cao trong giai đoạn đầu nhưng giảm dần theo thời gian. Ngược lại, mẫu không bổ sung NaClO có hiệu suất xử lý thấp ban đầu nhưng tăng dần theo thời gian phản ứng. Cụ thể, đối với mẫu nước bổ sung NaClO, hiệu suất xử lý Mn^{2+} đạt tối đa (99,4% - 99,7%) trong 4 giờ đầu tiên. Tuy nhiên, sau 6 giờ, nồng độ Mn^{2+} trong nước bắt đầu gia tăng trở lại, dẫn đến hiệu suất xử lý suy giảm (đạt 95,6% tại thời điểm 8 giờ). Hiện tượng này có thể do vật liệu hấp phụ bắt đầu bão hòa hoặc do sự hòa trộn của các hạt MnO_x vào dòng nước. Tuy nhiên, kết quả thí nghiệm đã chứng minh rằng việc bổ sung NaClO giúp nâng cao hiệu quả xử lý Mn^{2+} trong thời gian ngắn, đây là yếu tố quan trọng trong phương pháp lọc nhanh. Ngược lại, mẫu không bổ sung NaClO cho thấy xu hướng hiệu suất tăng dần theo thời gian phản ứng. Hiệu suất xử lý tăng từ 77,1% lên 97,4%, đồng thời nồng độ Mn^{2+} trong nước giảm từ 1,10 mg/L xuống 0,13 mg/L. Đặc biệt, trong khoảng 1 đến 2 giờ, hiệu suất xử lý tăng nhanh từ 77,1% lên 87,3%. Kết quả phân tích thống kê cho thấy, mẫu bổ sung NaClO và mẫu không bổ sung NaClO có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê trong khoảng 1 - 4 giờ ($p = 0,05$). Tuy nhiên, trong khoảng 6 - 8 giờ, nồng độ Mn^{2+} còn lại trong hai trường hợp

có xu hướng tương đồng. Theo Jiang et al (2023), việc bổ sung NaClO giúp đẩy nhanh quá trình oxy hóa Mn^{2+} thành $MnOx$ không hòa tan, từ đó giúp gia tăng hiệu quả xử lý Mn^{2+} trong nước (Jiang et al., 2023).



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả loại bỏ Mn^{2+}

Ghi chú: Số liệu trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n = 6$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, a', b, b', c, c') khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $p = 5\%$.

Tóm lại, kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng hai phương pháp xử lý Mn^{2+} sử dụng zeolite không bổ sung NaClO và zeolite bổ sung NaClO có xu hướng hiệu suất khác nhau. Tuy nhiên, xét trên yếu tố thời gian phản ứng tối ưu cho phương pháp lọc nhanh, thời điểm 2 giờ được xác định là tối ưu, với hiệu suất xử lý đạt 99,6% đối với mẫu bổ sung NaClO và 87,3% đối với mẫu không bổ sung NaClO.

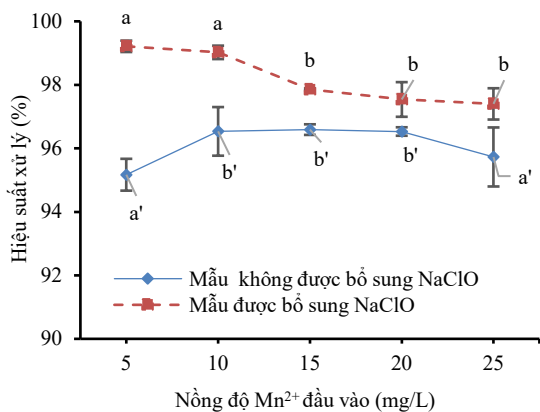
3.3. Ảnh hưởng của nồng độ Mn^{2+} đến hiệu suất xử lý của vật liệu lọc

Thí nghiệm 1 đã được tiến hành nhằm khảo sát khả năng hấp phụ Mn^{2+} của zeolite trong điều kiện có và không có bổ sung NaClO, tại các nồng độ 5, 10, 15, 20, 25 mg Mn^{2+} /L. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Hình 4.

Kết quả thí nghiệm (Hình 4) cho thấy mẫu nước bổ sung NaClO đạt hiệu suất xử lý Mn^{2+} cao ở hai nồng độ đầu tiên nhưng có xu hướng giảm dần khi nồng độ Mn^{2+} tăng. Trong khi đó, mẫu không bổ sung NaClO duy trì hiệu suất hấp phụ ổn định ở bốn nồng độ đầu, nhưng giảm mạnh ở nồng độ cao nhất.

Trong trường hợp bổ sung NaClO, hiệu suất xử lý Mn^{2+} đạt cao nhất tại nồng độ 5 mg/L và 10 mg/L, lần lượt là 99,2% và 99%, tương ứng với khối lượng Mn^{2+} được loại bỏ là 4,79 mg/L và 9,56 mg/L. Tuy nhiên, khi nồng độ Mn^{2+} tăng lên (15, 20, 25 mg/L),

hiệu suất giảm dần xuống 97,9%, 97,5% và 97,4%, với nồng độ Mn^{2+} còn lại tương ứng là 0,32 mg/L, 0,49 mg/L và 0,63 mg/L. Hiện tượng giảm hiệu suất này có thể do tỷ lệ $C_{NaClO}:C_{Mn^{2+}}$ khi NaClO dư thừa đối với Mn^{2+} dẫn đến tác động oxy hóa không đồng nhất và gây tình trạng dư lượng clo trong nước.



Hình 4. Tác động của nồng độ Mn^{2+} đến hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} của vật liệu lọc

Ghi chú: Số liệu trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n = 6$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, a', b, b') khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $p = 5\%$.

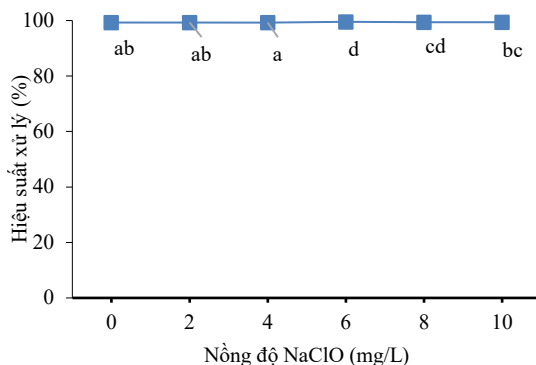
Ngược lại, mẫu không bổ sung NaClO có khả năng xử lý Mn^{2+} ổn định hơn. Tại nồng độ 5 mg/L, hiệu suất xử lý đạt 95,2%, với nồng độ Mn^{2+} còn lại là 0,23 mg/L. Mặc dù thấp hơn so với mẫu bổ sung NaClO, nhưng khi tăng thời gian phản ứng, hiệu quả có thể được cải thiện. Với các nồng độ tiếp theo (10, 15, 20 mg/L), hiệu suất xử lý dao động trong khoảng 96,5% - 96,6%, với khối lượng Mn^{2+} loại bỏ tương ứng là 9,32 mg/L, 14,36 mg/L và 18,56 mg/L. Tuy nhiên, tại nồng độ 25 mg/L, hiệu suất xử lý giảm xuống 95,7%, do vật liệu hấp phụ đã bão hòa. Trên cơ sở kết quả kiểm định thống kê, nồng độ Mn^{2+} 10 mg/L đã được chọn làm nồng độ tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo do hiệu suất xử lý cao và ổn định, đồng thời phản ánh đúng mức độ ô nhiễm trong môi trường nguồn nước cần xử lý.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ NaClO đến hiệu suất xử lý của vật liệu lọc

Trong thí nghiệm này, các nồng độ NaClO được khảo sát bao gồm 2, 4, 6, 8 và 10 mg/L, với lưu lượng cố định là 10 mL. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Hình 5.

Kết quả từ Hình 5 cho thấy, hiệu suất xử lý Mn^{2+} đạt mức cao nhất tại nồng độ NaClO 6 mg/L, với hiệu suất loại bỏ 99,5% và nồng độ Mn^{2+} sau xử lý

còn 0,04 mg/L. Điều này cho thấy tại mức nồng độ này, quá trình oxy hóa của NaClO kết hợp với hiệu suất hấp phụ của zeolite đạt mức tối ưu. Ở nồng độ 4 mg/L, hiệu suất xử lý giảm xuống còn 99,3%, với nồng độ Mn^{2+} còn lại sau xử lý là 0,07 mg/L. Các nồng độ NaClO khác, bao gồm 8 mg/L (hiệu suất 99,5%), 10 mg/L (99,4%) và 2 mg/L (99,3%), đều cho hiệu suất xử lý cao, với nồng độ Mn^{2+} còn lại dao động trong khoảng 0,06 - 0,07 mg/L. Tuy nhiên, hiệu suất ở nồng độ 8 mg/L và 10 mg/L có xu hướng giảm nhẹ so với 6 mg/L, có thể do lượng NaClO dư thừa trong nước gây ảnh hưởng đến quá trình oxy hóa, đồng thời làm phát sinh các ion clo tự do không mong muốn, dẫn đến sự suy giảm hiệu suất xử lý.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ NaClO đến hiệu quả loại bỏ Mn^{2+}

Ghi chú: Số liệu trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n = 3$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c, d) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $p = 5\%$.

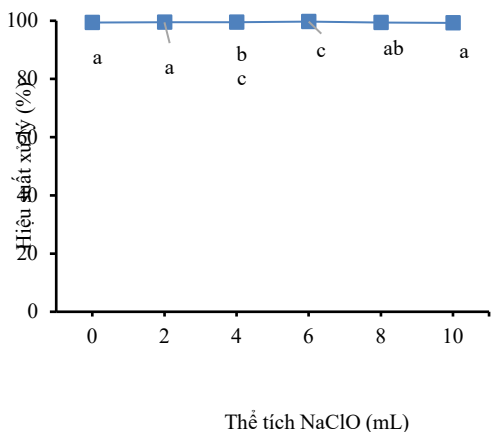
Kết quả kiểm định thống kê cho thấy, nghiệm thức với nồng độ NaClO 6 mg/L có sự khác biệt có ý nghĩa thống kê so với các nghiệm thức khác ($\alpha = 0,05$), với nồng độ Mn^{2+} sau xử lý thấp nhất (0,04 mg/L) và hiệu suất loại bỏ cao nhất (99,5%). Hiệu suất này có thể được giải thích bởi tỷ lệ phản ứng giữa $C_{NaClO}:C_{Mn^{2+}}$ đạt mức tối ưu ở tỷ lệ 2:1. Do đó, nồng độ NaClO 6 mg/L được lựa chọn cho các thí nghiệm tiếp theo.

Tóm lại, kết quả nghiên cứu đã xác định nồng độ NaClO 6 mg/L là mức nồng độ tối ưu cho các thí nghiệm tiếp theo, đảm bảo hiệu suất xử lý Mn^{2+} cao nhất và giảm thiểu lượng Mn^{2+} còn lại trong nước. Tuy nhiên, sự suy giảm hiệu suất ở nồng độ NaClO 4 mg/L cần được nghiên cứu sâu hơn, có thể liên quan đến sự phân bố không đồng đều của NaClO trong môi trường nước hoặc các yếu tố thí nghiệm khác.

3.5. Ảnh hưởng của lưu lượng NaClO đến hiệu suất xử lý của vật liệu lọc

Sau khi xác định được nồng độ NaClO phù hợp, thí nghiệm về ảnh hưởng của lưu lượng NaClO đến ảnh hưởng của quá trình oxy hóa cần được thực hiện thêm. Thí nghiệm 3.5 được thực hiện với vật liệu lọc được chọn ở thí nghiệm 3.1, thời gian phản ứng ở thí nghiệm 3.2 và nồng độ Mn^{2+} ở thí nghiệm 3.3, nồng độ NaClO được chọn ở thí nghiệm 3.4 với lưu lượng thí nghiệm là 2, 4, 6, 8, 10 mL.

Kết quả thí nghiệm ở Hình 6 cho thấy, hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} gia tăng ổn định ở mức lưu lượng NaClO (2 mL – 6 mL) với hiệu suất đạt (99,3% - 99,7%), đặc biệt tại lưu lượng NaClO (6 mL), hiệu quả xử lý đạt mức cao nhất, với hiệu suất là (99,7%) và nồng độ Mn^{2+} sau xử lý chỉ còn (0,03 mg/L). Điều này chứng tỏ ở lưu lượng này, khả năng oxy hóa và xử lý của hệ thống đạt mức tối ưu. Trong khi đó, ở mức lưu lượng NaClO (8 mL và 10 mL) lại có hiệu suất giảm hơn so với các mức lưu lượng khác khi chỉ đạt (99,3% - 99,4%). Điều này có thể là do dư thừa lưu lượng NaClO dẫn đến làm thay đổi môi trường phản ứng và có thể sinh ra các ion không mong muốn từ đó làm giảm khả năng xử lý.



Hình 6. Ảnh hưởng của lưu lượng NaClO đến hiệu quả loại bỏ Mn^{2+}

Ghi chú: Số liệu trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n = 3$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $p = 5\%$.

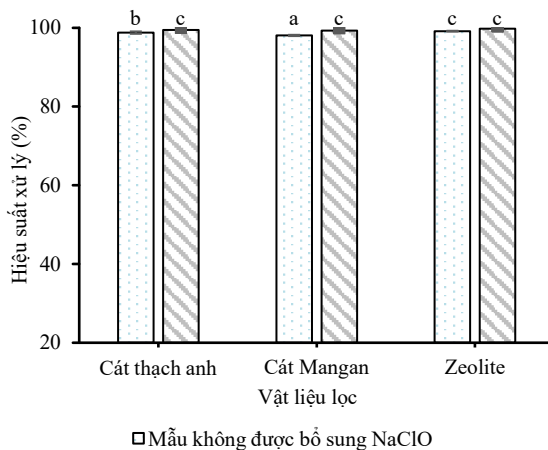
Theo kết quả kiểm định nồng độ Mn^{2+} sau xử lý và hiệu suất xử lý giữa các nghiệm thức nồng độ NaClO khác nhau cho thấy, lưu lượng NaClO (6 mL) khác biệt có ý nghĩa thống kê so với các nghiệm thức lưu lượng khác ($\alpha = 0,05$). Với nồng độ Mn^{2+} còn lại thấp nhất (0,03 mg/L) và hiệu suất loại bỏ cao (99,7%), điều này có thể giải thích là với lưu

lượng NaClO (6 mL) đã có thể cung cấp vừa đủ lượng NaClO cần thiết để oxy hóa được hầu hết lượng Mn^{2+} có trong nước cùng với hiệu quả xử lý của vật liệu lọc zeolite đã đảm bảo được khả năng loại bỏ Mn^{2+} .

Tóm lại, với kết quả thí nghiệm đã đạt được chọn thể tích NaClO (6 mL) làm lưu lượng NaClO cho các thí nghiệm phía sau, vì đây đây là mức lưu lượng đảm bảo hiệu quả xử lý cao nhất và giảm thiểu thiểu lượng Mn^{2+} còn lại sau xử lý ở mức thấp nhất.

3.6. Đánh giá hiệu quả của NaClO lên 3 loại vật liệu lọc trong quá trình xử lý Mn^{2+}

Hiệu quả của NaClO đối với ba loại vật liệu lọc trong xử lý Mn^{2+} được thể hiện trong Hình 7.



Hình 7. Ảnh hưởng của NaClO đến hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} của ba loại vật liệu lọc

Ghi chú: Số liệu trình bày là giá trị trung bình $\pm$ sai số chuẩn, $n = 3$. Những giá trị trong cùng một cột có kí tự (a, b, c) khác nhau thì khác biệt có ý nghĩa thống kê ở mức $p = 5\%$.

Dữ liệu từ Hình 7 cho thấy, NaClO có tác động đáng kể đến hiệu suất xử lý Mn^{2+} của cả ba loại vật liệu lọc. Đối với các mẫu không bổ sung NaClO, nồng độ Mn^{2+} còn lại sau xử lý của cát thạch anh, cát mangan và zeolite lần lượt là 0,12 mg/L, 0,19 mg/L và 0,08 mg/L, tương ứng với hiệu suất xử lý 98,8%, 98,1% và 99,2%. Khi bổ sung NaClO, nồng độ Mn^{2+} sau xử lý giảm rõ rệt, lần lượt còn 0,06 mg/L, 0,07 mg/L và 0,02 mg/L, tương ứng với hiệu suất xử lý tăng lên 99,5%, 99,3% và 99,8%. Kết quả này cho thấy, chất lượng nước sau xử lý ở các mẫu có bổ sung NaClO đều đạt Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về chất lượng nước sạch QCVN 01-1:2018/BYT ($C_{Mn^{2+}} \leq 0,1$ mg/L).

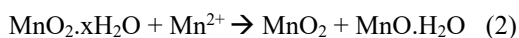
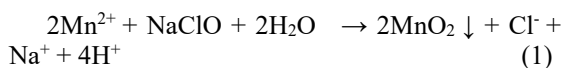
Kết quả phân tích thống kê cho thấy có sự tương tác đáng kể giữa loại vật liệu lọc và sự có mặt của

NaClO ($\alpha = 0,05$), điều này chứng minh rằng hiệu quả xử lý Mn^{2+} không chỉ phụ thuộc vào bản chất của vật liệu mà còn bị ảnh hưởng mạnh bởi sự hỗ trợ oxy hóa từ NaClO. Trong ba loại vật liệu, zeolite cho thấy hiệu suất xử lý cao nhất ở cả hai điều kiện, tuy nhiên vẫn có sự cải thiện đáng kể khi bổ sung NaClO, đạt hiệu suất gần như tối ưu. Đối với cát thạch anh và cát mangan, mặc dù hiệu suất xử lý ban đầu thấp hơn so với zeolite, nhưng khi có mặt NaClO, hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} được cải thiện rõ rệt. Điều này cho thấy vai trò quan trọng của NaClO như một tác nhân oxy hóa mạnh, thúc đẩy quá trình chuyển hóa Mn^{2+} thành MnO_2 , tạo điều kiện thuận lợi để Mn^{2+} bị hấp phụ và loại bỏ trên bề mặt vật liệu lọc.

Tóm lại, NaClO không chỉ giúp nâng cao hiệu suất xử lý Mn^{2+} mà còn tối ưu hóa hiệu quả của từng loại vật liệu lọc. Việc bổ sung NaClO đặc biệt quan trọng đối với cát thạch anh và cát mangan, giúp tăng cường hiệu quả xử lý Mn^{2+} , trong khi zeolite vẫn duy trì hiệu suất xử lý cao khi có sự hỗ trợ của NaClO. Do đó, NaClO được xác định là một yếu tố quan trọng giúp đảm bảo hiệu suất xử lý Mn^{2+} cao và ổn định trong các hệ thống lọc nước.

3.7. Cơ chế loại bỏ mangan với sự hỗ trợ của quá trình oxy hóa NaClO

Trong nước mặt, mangan thường tồn tại ở dạng phức hợp mangan hữu cơ và mangan vô cơ. Khi có sự hiện diện của NaClO, ion Mn^{2+} sẽ bị oxy hóa thành các oxit mangan không hòa tan (MnO_x), chủ yếu là MnO_2 , với cấu trúc bề mặt dạng xốp và hình thái tương tự bọt biển (Cheng et al., 2021; Patil et al., 2016). Các hạt MnO_2 không hòa tan này có thể được loại bỏ dễ dàng thông qua các quá trình lắng và lọc trong hệ thống xử lý nước uống tiêu chuẩn. Ngoài ra, MnO_x mới hình thành có khả năng hấp phụ mạnh đối với Mn^{2+} hòa tan, hỗ trợ quá trình loại bỏ Mn^{2+} hiệu quả hơn. Đồng thời, quá trình này còn thúc đẩy sự hình thành màng oxy hóa tự động xúc tác trên bề mặt vật liệu lọc, góp phần nâng cao hiệu suất xử lý (Jang et al., 2022; Zhao et al., 2020). Do đó, lượng Mn^{2+} dư trong nước có thể được hấp phụ nhanh chóng bởi MnO_x tạo thành trong hệ thống lọc. Đặc biệt, lớp màng oxy hóa tự xúc tác này chứa nhiều vị trí hoạt động, giúp tăng cường khả năng hấp phụ và oxy hóa Mn^{2+} trong quá trình vận hành dài hạn.



Tuy nhiên, so với Mn^{2+} hòa tan, các phức hợp Mn^{2+} hữu cơ có khả năng chống oxy hóa cao hơn, ngay cả khi sử dụng các chất oxy hóa mạnh như NaClO hay $KmnO_4$. Kết quả các nghiên cứu trước đây cho thấy, sự hiện diện của các hợp chất hữu cơ làm tăng đáng kể nhu cầu chất oxy hóa để oxy hóa cùng một hàm lượng mangan, so với giá trị tính toán lý thuyết. Ngoài ra, các phức hợp mangan hữu cơ không thể bị oxy hóa dễ dàng bởi oxy hòa tan như quá trình loại bỏ Mn^{2+} trong nước ngầm (Lin et al., 2015; Song et al., 2021). Nguyên nhân có thể là do Mn^{2+} tạo phức hoặc tạo liên kết chelate với các hợp chất hữu cơ trong nước mặt, dẫn đến việc Mn^{2+} bị bao bọc một phần hoặc hoàn toàn, ngăn cản quá trình oxy hóa.

Trong quy trình xử lý có sự hỗ trợ của NaClO, NaClO trước tiên phá vỡ cấu trúc phức hợp hữu cơ mangan, giải phóng Mn^{2+} tự do và các hợp chất hữu cơ đi kèm (Yang et al., 2020). Khi đó, Mn^{2+} tự do có thể tiếp xúc trực tiếp với NaClO và bị oxy hóa hoàn toàn thành MnO_x không hòa tan, từ đó nâng cao hiệu quả loại bỏ Mn^{2+} khỏi nước mặt.

Nhìn chung, kết quả thí nghiệm cho thấy cả ba loại vật liệu lọc đều có khả năng loại bỏ Mn^{2+} hiệu quả, với hiệu suất xử lý đều trên 97%. Trong đó, zeolit cho kết quả cao nhất: 97,7% khi không bổ sung NaClO và 99,8% khi có NaClO. Nồng độ Mn^{2+} sau xử lý trong hầu hết các nghiệm thức đều thấp hơn 0,1 mg/L, đáp ứng QCVN 01-1:2018/BYT và phù hợp với các tiêu chuẩn quốc tế như WHO (0,4 mg/L) và USEPA (0,05 mg/L). Điều này khẳng định tiềm năng ứng dụng thực tiễn của mô hình trong xử lý nước nhiễm mangan.

Mặc dù NaClO chỉ góp phần tăng hiệu suất xử lý thêm 1 – 2%, vai trò của nó vẫn đáng chú ý. NaClO hoạt động như chất oxy hóa mạnh, thúc đẩy quá trình chuyển Mn^{2+} thành MnO_2 , từ đó đẩy nhanh sự hình thành lớp MnO_x xúc tác trên bề mặt vật liệu lọc, đặc biệt là zeolit. Lớp phủ này không chỉ nâng cao hiệu quả xử lý ngay lập tức mà còn giúp duy trì độ ổn định và kéo dài tuổi thọ vật liệu trong điều kiện vận hành lặp lại.

Ngoài ra, khi nồng độ Mn^{2+} đầu vào cao hoặc vật liệu lọc có dấu hiệu suy giảm hiệu năng hấp phụ, việc bổ sung NaClO giúp kiểm soát nồng độ Mn^{2+} đầu ra dưới ngưỡng quy chuẩn, đảm bảo an toàn chất lượng nước. Điều này đặc biệt quan trọng trong các hệ thống xử lý quy mô nhỏ như hộ gia đình hoặc điểm cấp nước nông thôn, nơi điều kiện vận hành không ổn định.

Từ các kết quả thu được, việc sử dụng NaClO được khuyến nghị như một biện pháp hỗ trợ linh hoạt, áp dụng khi điều kiện nguồn nước đầu vào bất lợi hoặc khi yêu cầu đầu ra nghiêm ngặt hơn, nhằm gia tăng độ tin cậy cho hệ thống xử lý.

4. KẾT LUẬN

Kết quả nghiên cứu giúp xác nhận vai trò nổi bật của zeolit trong loại bỏ Mn^{2+} khỏi nước, đặc biệt khi kết hợp với NaClO. Hiệu suất xử lý của zeolit tại các nồng độ Mn^{2+} ban đầu 5 – 15 mg/L đạt trên 97%, với thời gian phản ứng là 2 giờ. Khi bổ sung NaClO, hiệu suất tăng lên đến 99,6% (Mn^{2+} còn 0,019

mg/L), cao hơn so với mẫu không bổ sung (87,32%, Mn^{2+} còn 0,61 mg/L). Nồng độ Mn^{2+} ban đầu 10 mg/L và NaClO ở 6 mg/L với thể tích 6 mL là điều kiện tối ưu, giúp đạt hiệu suất loại bỏ trên 99% và Mn^{2+} sau xử lý dưới 0,1 mg/L. Ngoài zeolit, NaClO cũng cải thiện hiệu quả lọc của cát thạch anh và cát mangan, điều này cho thấy vai trò kép vừa là chất oxy hóa vừa hỗ trợ tăng cường hiệu suất vật liệu lọc. Kết quả mở ra tiềm năng ứng dụng thực tiễn trong xử lý nước cấp, giúp kiểm soát nồng độ Mn^{2+} , nâng cao chất lượng nước và bảo vệ sức khỏe cộng đồng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO (REFERENCES)

- Adam, M. R., Salleh, N. M., Othman, M. H. D., Matsuura, T., Ali, M. H., Puteh, M. H., Ismail, A., Rahman, M. A., & Jaafar, J. (2018). The adsorptive removal of chromium (VI) in aqueous solution by novel natural zeolite based hollow fibre ceramic membrane. *Journal of Environmental Management*, 224, 252-262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.043>
- Alexakis, D. E. (2021). Linking DPSIR model and water quality indices to achieve sustainable development goals in groundwater resources. *Hydrology*, 8(2), 90. <https://doi.org/10.3390/hydrology8020090>
- Agusa, T., Kunito, T., Fujihara, J., Kubota, R., Minh, T. B., Trang, P. T. K., Iwata, H., Subramanian, A., Viet, P. H., & Tanabe, S. (2005). Contamination by arsenic and other trace elements in tube-well water and its risk assessment to humans in Hanoi, Vietnam. *Environmental Pollution*, 139, 95–106. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.04.033>
- Cheng, Y., Xiong, W., & Huang, T. (2021). Mechanistic insights into effect of storage conditions of Fe-Mn co-oxide filter media on their catalytic properties in ammonium-nitrogen and manganese oxidative removal. *Separation and purification technology*, 259, 118102. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118102>
- Eaton, A. (2021). Assessment of manganese occurrence in drinking water in the United States. *ACS ES&T Water*, 1(11), 2450-2458. <https://doi.org/10.1021/acsestwater.1c00293>
- Dion, L.-A., Bouchard, M. F., Sauvé, S., Barbeau, B., Tucholka, A., Major, P., Gilbert, G., Mergler, D., & Saint-Amour, D. (2016). MRI pallidal signal in children exposed to manganese in drinking water. *Neurotoxicology*, 53, 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2016.01.004>
- Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., Holm, P. E., & Hansen, H. C. B. (2010). Sorption hysteresis of Cd (II) and Pb (II) on natural zeolite and bentonite. *Journal of hazardous materials*, 181(1-3), 686-691. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.067>
- Hoang, T. H., Bang, S., Kim, K.-W., Nguyen, M. H., & Dang, D. M. (2010). Arsenic in groundwater and sediment in the Mekong River delta, Vietnam. *Environmental Pollution*, 158, 2648–2658. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.05.001>
- Hülsmann, S., Sušnik, J., Rinke, K., Langan, S., van Wijk, D., Janssen, A. B., & Mooij, W. M. (2019). Integrated modelling and management of water resources: the ecosystem perspective on the nexus approach. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 40, 14-20. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2019.07.003>
- Jang, S. B., Choong, C. E., Pichiah, S., Young Choi, J., Yoon, Y., Choi, E. H., & Jang, M. (2022). In-situ growth of manganese oxide on self-assembled 3D-magnesium hydroxide coated on polyurethane: Catalytic oxidation mechanism and application for Mn (II) removal. *Journal of Hazardous Materials*, 424, 127267. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127267>
- Jiang, S., Guo, X., Wang, Y., Wen, X., Chang, H., Wang, J., Li, G., Liang, H., & Tang, X. (2023). NaClO-based rapid sand filter in treating manganese-containing surface water: Fast ripening and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(1), 109082. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109082>
- Knocke, W. R., Hamon, J. R., & Thompson, C. P. (1988). Soluble manganese removal on oxide-coated filter media. *Journal-American Water Works Association*, 80(12), 65-70. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1988.tb03151.x>
- Knocke, W. R., Occiano, S. C., & Hungate, R. (1991). Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media: Sorption rate and removal

- mechanism issues. *Journal-American Water Works Association*, 83(8), 64-69.
<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1991.tb07201.x>
- Le, L. T. (2019). Remarks on the current quality of groundwater in Vietnam. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1163-1169.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-9631-z>
- Li, G., Hao, H., Zhuang, Y., Wang, Z., & Shi, B. (2019). Powdered activated carbon enhanced Manganese (II) removal by chlorine oxidation. *Water research*, 156, 287-296.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.03.027>
- Li, G., Pan, W., Zhang, L., Wang, Z., Shi, B., & Giammar, D. E. (2020). Effect of Cu (II) on Mn (II) oxidation by free chlorine to form Mn oxides at drinking water conditions. *Environmental Science & Technology*, 54(3), 1963-1972.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.9b06497>
- Lin, P., Zhang, X., Wang, J., Zeng, Y., Liu, S., & Chen, C. (2015). Comparison of different combined treatment processes to address the source water with high concentration of natural organic matter during snowmelt period. *Journal of Environmental Sciences*, 27, 51-58.
<https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.04.013>
- McCormick, N., Earle, M., Ha, C., Hakes, L., Evans, A., Anderson, L., Stoddart, A., Langille, M., & Gagnon, G. (2021). Biological and physico-chemical mechanisms accelerating the acclimation of Mn-removing biofilters. *Water Research*, 207, 117793.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117793>
- Nkele, K., Mpenyana-Monyatsi, L., & Masindi, V. (2022). Challenges, advances and sustainabilities on the removal and recovery of manganese from wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 377, 134152.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134152>
- Pacini, V. A., Ingallinella, A. M., & Sanguinetti, G. (2005). Removal of iron and manganese using biological roughing up flow filtration technology. *Water Research*, 39(18), 4463-4475.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.08.027>
- Pankow, J. F., & Morgan, J. J. (1981). Kinetics for the aquatic environment. *Environmental Science & Technology*, 15(10), 1155-1164.
<https://doi.org/10.1021/es00092a004>
- Patil, D. S., Chavan, S. M., & Oubagaranadin, J. U. K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 468-487.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.028>
- Piispanen, J. K., & Sallanko, J. T. (2010). Mn (II) removal from groundwater with manganese oxide-coated filter media. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45(13), 1732-1740.
<https://doi.org/10.1080/10934529.2010.513256>
- Schullehner, J., Thygesen, M., Kristiansen, S. M., Hansen, B., Pedersen, C. B., & Dalsgaard, S. (2020). Exposure to manganese in drinking water during childhood and association with attention-deficit hyperactivity disorder: a nationwide cohort study. *Environmental Health Perspectives*, 128(9), 097004.
<https://doi.org/10.1289/EHP6391>
- Song, Y., Jiang, J., Qin, W., Zhu, J., Gu, J., & Ma, J. (2021). Simultaneous photometric determination of oxidation kinetics and average manganese valence in manganese products in situ formed in the reactions of aqueous permanganate with model organic compounds and natural organic matters. *Separation and Purification Technology*, 256, 117774.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117774>
- Tang, X., Wang, J., Zhang, H., Yu, M., Guo, Y., Li, G., & Liang, H. (2021). Respective role of iron and manganese in direct ultrafiltration: from membrane fouling to flux improvements. *Separation and purification technology*, 259, 118174.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118174>
- Tang, X., Zhu, X., Huang, K., Wang, J., Guo, Y., Xie, B., Li, G., & Liang, H. (2021). Can ultrafiltration singly treat the iron-and manganese-containing groundwater? *Journal of Hazardous Materials*, 409, 124983.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124983>
- Thieu, V. V. D., Dinh, T. T. H., Nguyen, T. T. T., Nguyen, T. L. C., Nguyen, B. A., & Pham, A.-D. (2022). Assessment of Heavy Metal Pollution in the Surface Water of the Doi-Cho Dem-Ben Luc Rivers, Vietnam. *Inżynieria Mineralna*, (2), 85-90.
- Wilbers, G.-J., Becker, M., Sebesvari, Z., & Renaud, F. G. (2014). Spatial and temporal variability of surface water pollution in the Mekong Delta, Vietnam. *Science of the Total Environment*, 485, 653-665.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.03.049>
- Wong, J. M. (1984). Chlorination-filtration for iron and manganese removal. *Journal-American Water Works Association*, 76(1), 76-79.
<https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1984.tb05265.x>
- Yang, H., Tang, X., Luo, X., Li, G., Liang, H., & Snyder, S. (2021). Oxidants-assisted sand filter to enhance the simultaneous removals of manganese, iron and ammonia from groundwater: formation of active MnOx and involved mechanisms. *Journal of hazardous*

- materials*, 415, 125707.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125707>
- Yang, H., Yan, Z., Du, X., Bai, L., Yu, H., Ding, A., Li, G., Liang, H., & Aminabhavi, T. M. (2020). Removal of manganese from groundwater in the ripened sand filtration: Biological oxidation versus chemical auto-catalytic oxidation. *Chemical Engineering Journal*, 382, 123033. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123033>
- Zhao, X., Liu, B., Wang, X., Chen, C., Ren, N., & Xing, D. (2020). Single molecule sequencing reveals response of manganese-oxidizing microbiome to different biofilter media in drinking water systems. *Water Research*, 171, 115424. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115424>