

PHƯƠNG PHÁP VÀ KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH CÁC THÔNG SỐ DỊCH CHUYỂN CỦA MỘT SỐ KIM LOẠI NẶNG TRONG ĐỐI KHÔNG BẢO HÒA NƯỚC

Người trình bày: TS. Dương Thị Thanh Thủy

1. SỰ CẦN THIẾT, MỤC ĐÍCH, ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT SỬ DỤNG

Sự cần thiết: Hai hệ số R và D là các tham số thành phần của mô hình diễn tả động học quá trình vận chuyển (transport) vật chất tan trong dòng nước thấm từ nguồn phát qua tầng không bão hòa nước xuống tầng bão hòa và đi vào nguồn nước sạch khai thác và cấp cho tiêu dùng.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x}$$

Mục đích của nghiên cứu này là xác định hệ số trễ (R) và hệ số khuếch tán thủy động lực (D) của một số ion kim loại nặng trong đối không bão hòa nước bằng phương pháp thực nghiệm.

Đối tượng của nghiên cứu này là bốn ion kim loại nặng là Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ và mẫu đất cát (Bình Thuận) và đất sét (Mẫn Xá và Châu Khê, Bắc Ninh).

Các kỹ thuật sử dụng trong nghiên cứu này bao gồm:

- + Xác định hệ số R bằng phương pháp hấp phụ cân bằng;
- + Xác định đồng thời hệ số R và D bằng phương pháp Genuchten sử dụng cột thấm.

2. XÁC ĐỊNH HỆ SỐ TRỄ (R) BẰNG PHƯƠNG PHÁP HẤP PHỤ CÂN BẰNG

ASTM - D4646-16. (2016). Standard Test Method for 24-h Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, www.astm.org

- ✓ 100 ml dung dịch 0.1 M CaCl₂ chứa bốn ion: Ni, Zn, Cd, Pb, nồng độ 45 ppm;
- ✓ 3 g đất (cát/sét);
- ✓ Khuấy ở nhiệt độ phòng;
- ✓ Theo thời gian (15, 30, 45, 60, 120 và 240 phút) lấy 2 ml dung dịch mẫu, ly tâm tách lấy phần dung dịch và xác định nồng độ các ion còn lại trong

dung dịch (chưa bị hấp phụ) bằng KT ICP MS để tìm thời gian hấp phụ đạt cân bằng.

- ✓ Hàm lượng kim loại đã hấp phụ trên các hạt đất (q_t) theo thời gian (t) được tính theo công thức:

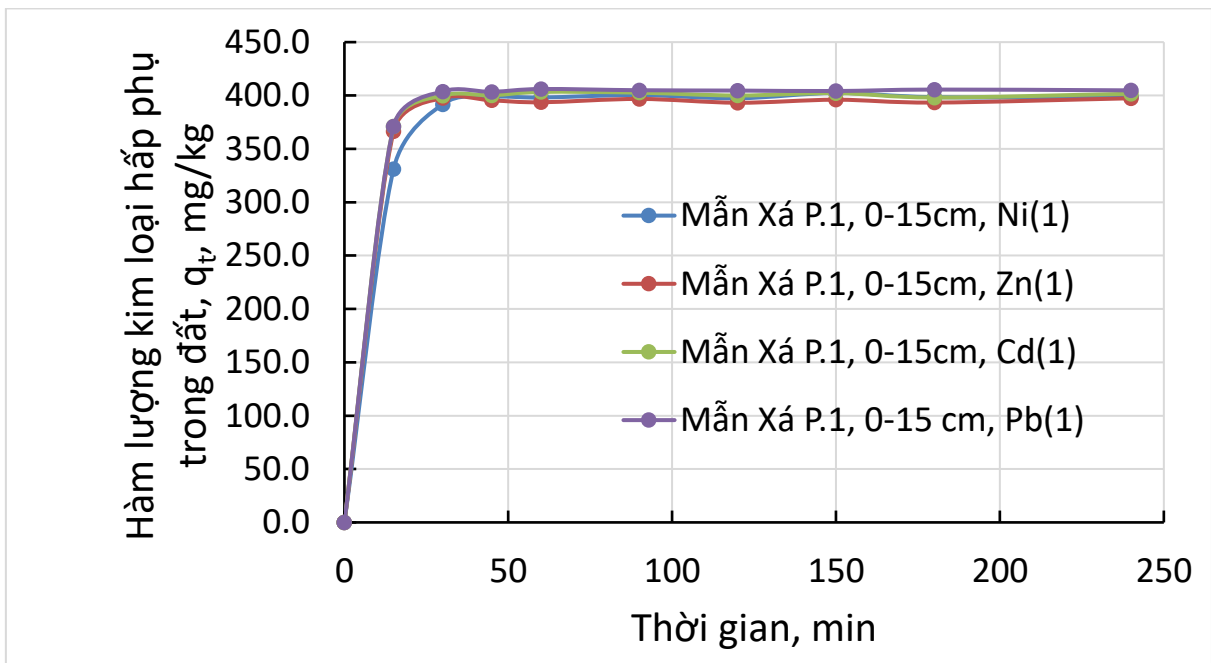
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times 100}{m}, \text{ mg/g}$$

*Kết quả

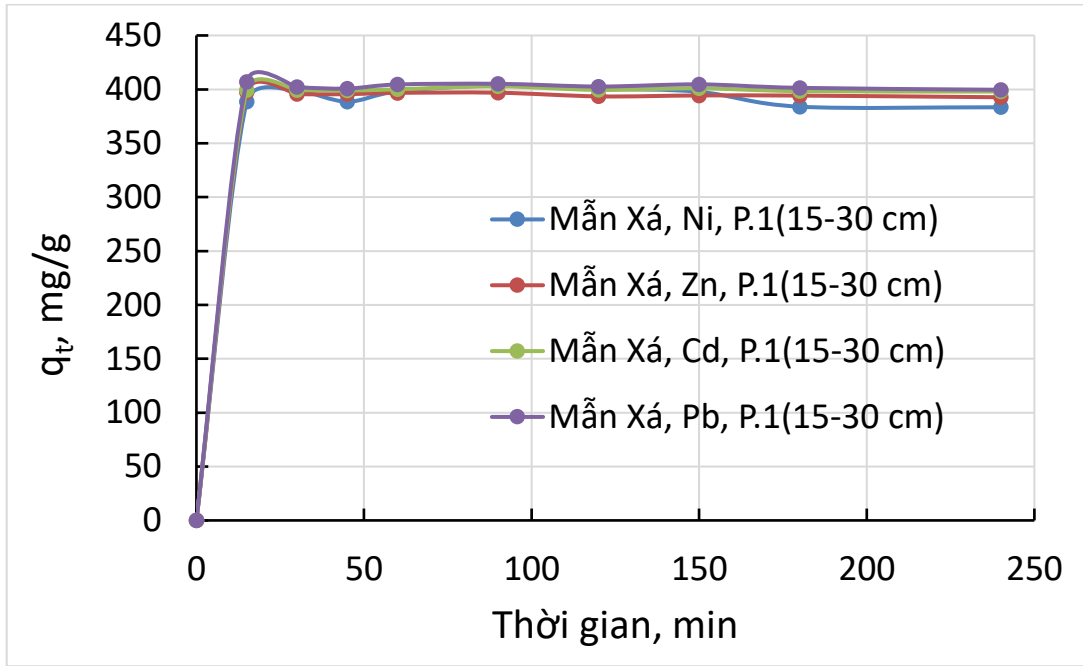
+ Đất Mẫn Xá

Sau 60 phút hấp phụ đạt cân bằng. Kết quả chi tiết như sau:

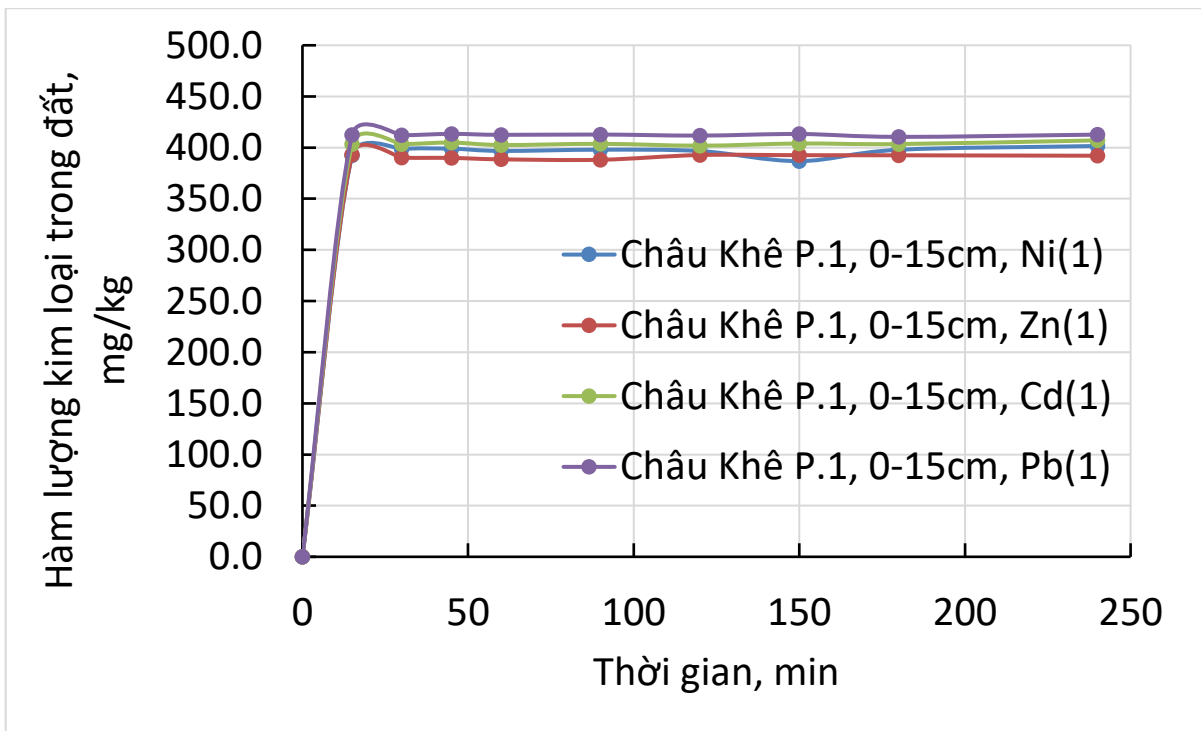
+ Đất Mẫn Xá, lớp: 0-15 cm

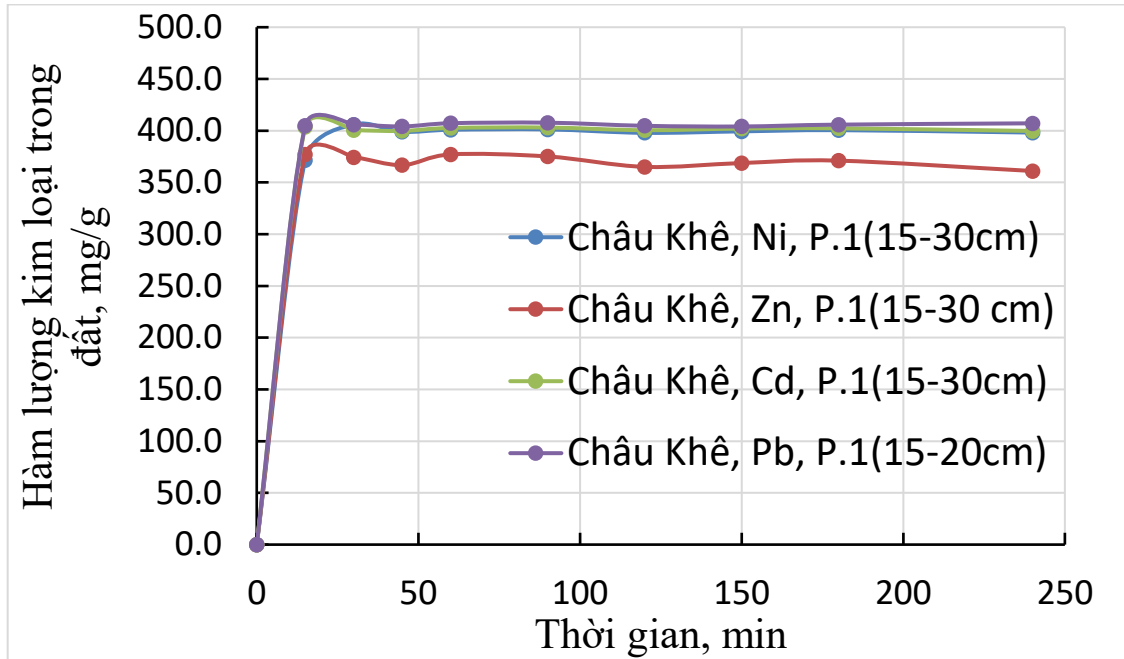


+ Đất Mẫn Xá, lớp: 15-30 cm



+ **Đất Châu Khê:** Hấp phụ trên đất Châu Khê diễn ra nhanh hơn: Cân bằng đạt sau 30 min





Hệ số R được xác định bằng biểu thức:

$$R = 1 + \rho_B \cdot k / \theta, \text{ nếu hấp phụ là tuyến tính}$$

Trong đó ρ_B là tỷ trọng khối (g/cm^3), k là hệ số hấp phụ tuyến tính ($q_e = k \cdot C_0$) và θ là độ xốp (*porosity*) của đất.

Tỷ trọng khối (ρ_B), tỷ trọng hạt đất (ρ_P) và độ xốp (θ) của mẫu đất được xác định theo *TCVN 11399: 2016: Chất lượng đất-Phương pháp xác định khối lượng riêng và độ xốp*

Tỷ trọng khối của mẫu đất:
$$\rho_B = \frac{m_{Đ.K}}{V_D}$$

Trong đó:

+ ρ_B (g/cm^3) là tỷ trọng khối của đất;

+ $m_{Đ.K}$ (g) là khối lượng mẫu đất (g) đã sấy khô (40 oC) đến khối lượng không đổi, sàng bỏ sạn và rễ-lá cây;

+ V (cm^3) là thể tích mẫu đất (vòng kim loại chuẩn DxH: 50x50 (mm)).

Tỷ trọng hạt của mẫu đất:

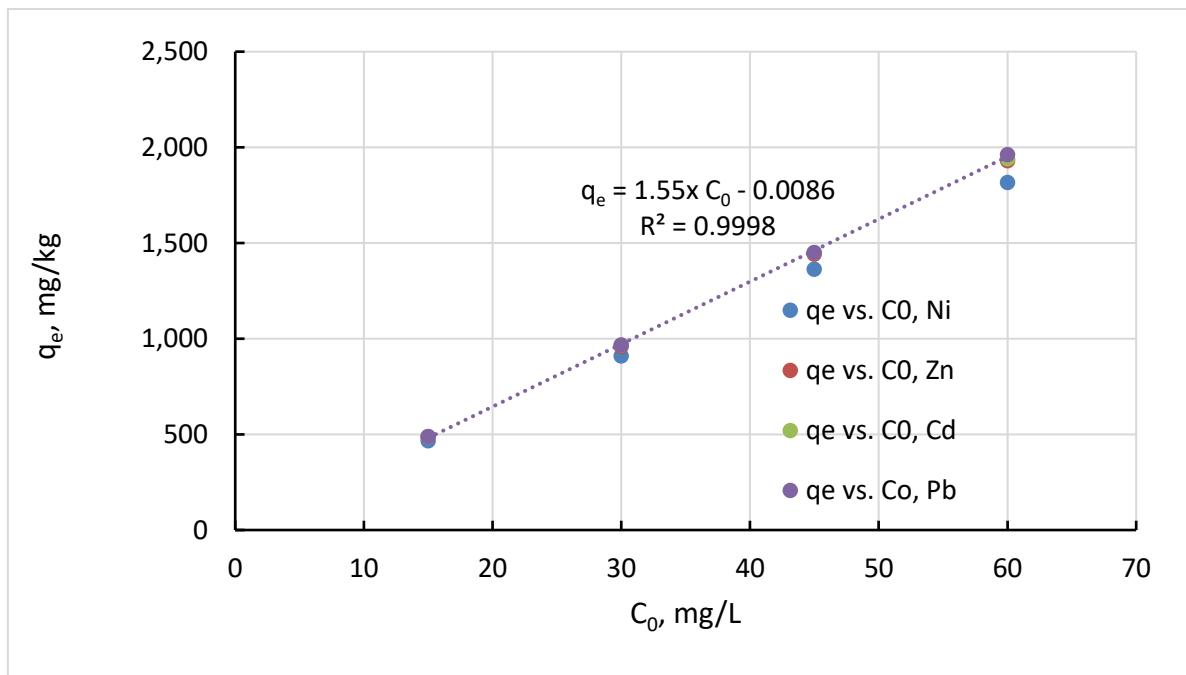
$$\rho_P = \frac{m_{Đ.K}}{(100 - m_N)}$$

Trong đó ρ_P (g/cm³) là tỷ trọng hạt đất (đất không còn chứa các loại khí); $m_{Đ.K}$ (g) là khối lượng mẫu đất khô kiệt; 100 là dung tích của bình định mức (100mL) sử dụng trong thí nghiệm và m_N (g) là khối lượng nước cho vào mẫu đất thử nghiệm và đun sôi để đuổi hết khí trong đất. Ở điều kiện nhiệt độ phòng tỷ trọng của nước là 1 g/cm³, do vậy m_N cũng là thể tích nước sau khi đã thay thế khí trong các lỗ rỗng đất.

Độ xốp của đất được tính theo công thức:

$$\theta = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_P}$$

Hệ số R của bốn ion kim loại nặng Ni, Zn, Cd và Pb trên nền đất sét Mẫn Xá, Châu Khê dao động từ 5,8 đến 9,3 xác định bằng pp hấp phụ cân bằng.



Kim loại	Địa danh mẫu đất	Lớp đất, cm	r_1 , g/cm ³	r_2 , g/cm ³	$q_{e,1}$	$q_{e,2}$	θ	k	R
Ni	Mẫn Xá	0-15	1,6		0,13		0,37	1,55	6,70
	Mẫn Xá	15-30		1,8		0,13	0,30		9,30
	Châu Khê	0-15	1,5		0,7		0,40		5,81

Kim loại	Địa danh mẫu đất	Lớp đất, cm	r_1 , g/cm ³	r_2 , g/cm ³	$q_{e,1}$	$q_{e,2}$	θ	k	R
	Châu Khê	15-30		1,6		0,65	0,32		7,75
Zn	Mẫn Xá	0-15	1,6		0,13		0,37		6,70
	Mẫn Xá	15-30		1,8		0,13	0,30		5,75
	Châu Khê	0-15	1,5		0,7		0,40		5,81
	Châu Khê	15-30		1,6		0,65	0,32		7,75
Cd	Mẫn Xá	0-15	1,6		0,13		0,37		6,40
	Mẫn Xá	15-30		1,8		0,13	0,30		8,86
	Châu Khê	0-15	1,5		0,7		0,40		5,81
	Châu Khê	15-30		1,6		0,65	0,32		7,75
Pb	Mẫn Xá	0-15	1,6		0,13		0,37		6,70
	Mẫn Xá	15-30		1,8		0,13	0,30		9,30
	Châu Khê	0-15	1,5		0,7		0,40		5,81
	Châu Khê	15-30		1,6		0,65	0,32		7,75

3. XÁC ĐỊNH ĐỒNG THỜI R VÀ D BẰNG PHƯƠNG PHÁP VAN GENUCHTEN

3.1. Đất sét Bắc Ninh: được lấy nguyên khối $F \times H = 50 \times 800$ (mm) vào các ống nhựa trong suốt

* Hệ thiết bị thí nghiệm

Cột thấm được ghép nối với các thiết bị phụ trợ là máy bơm nhu động cấp dung dịch chứa các ion từ thùng chứa vào đầu cột thấm, buồng chân không hỗ trợ dòng chảy, cốc thu dung dịch thoát từ cột thấm

- ✓ Dung dịch nạp: CaCl₂ 0,1M + 45 ppm Ni, Zn, Cd và Pb
- ✓ Nạp bằng bơm nhu động: tốc độ 0.198 cm/min theo tiết diện cột
- ✓ Cột đất: f50, H800

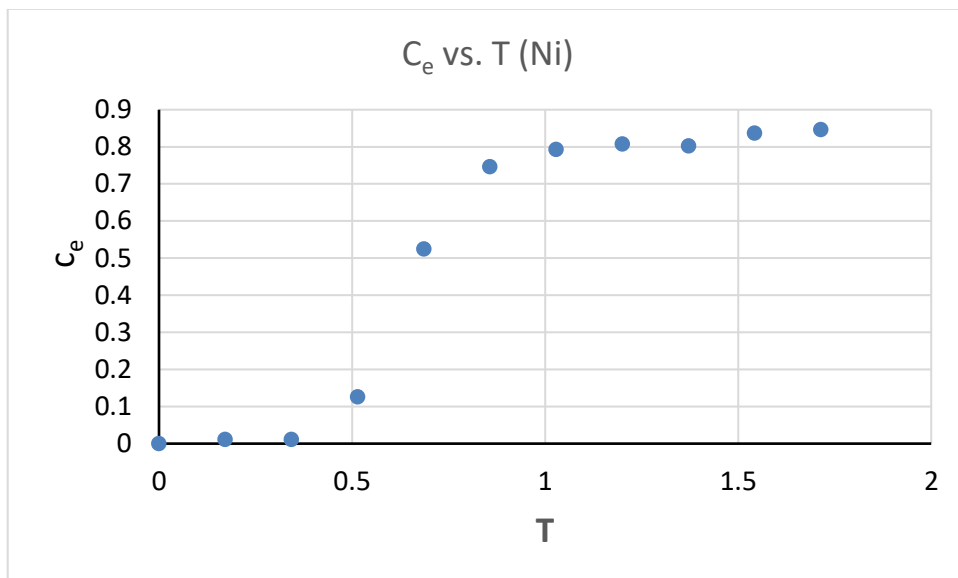
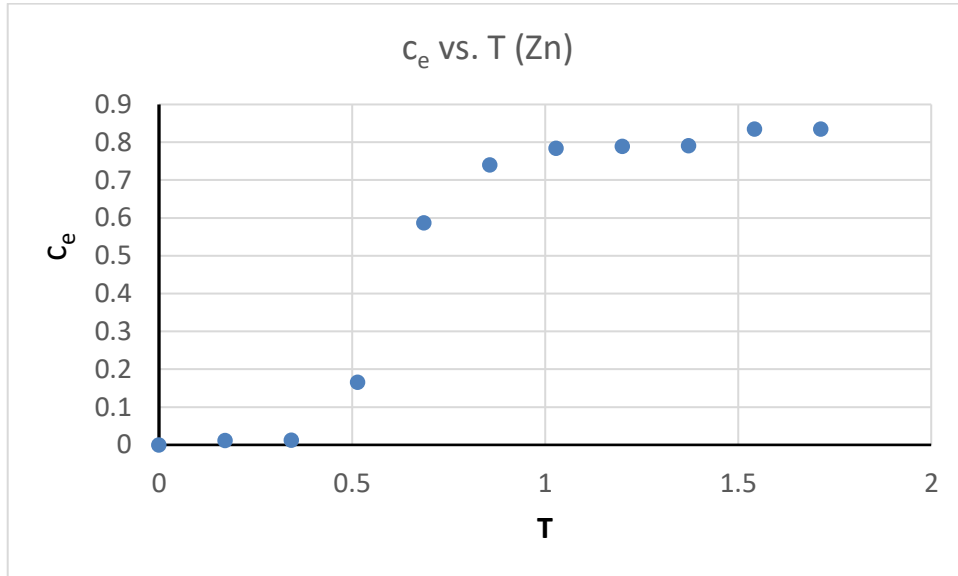
- ✓ Xác định đường cong thoát các ion: thu mẫu theo thời gian, phân tích xác định nồng độ các ion bằng ICP MS

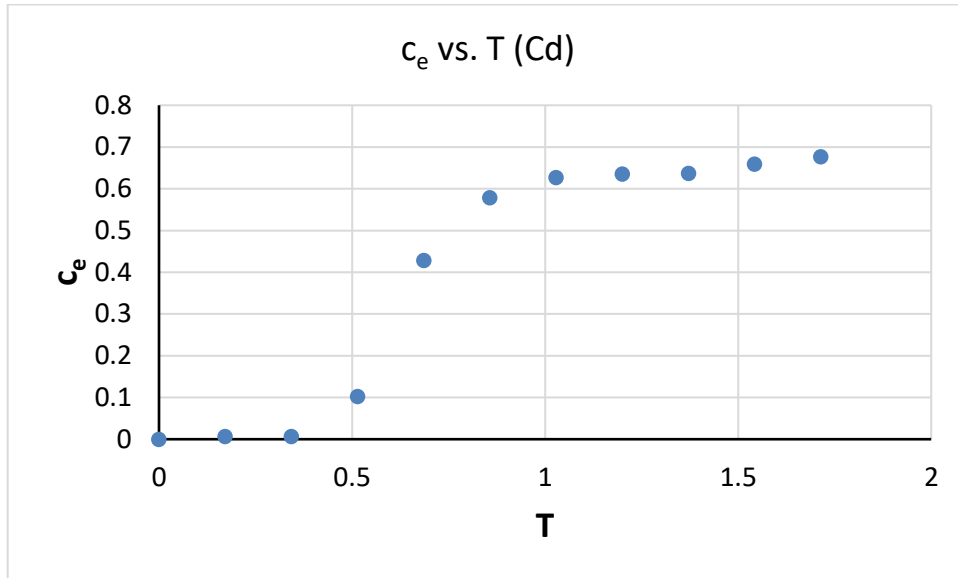


* **Kết quả:**

$$c_e = C_t/C_0$$

$$T = \vartheta.t/H$$





Các điểm thực nghiệm thể hiện Đường cong thoát nồng độ các ion kim loại là đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa nồng độ tương đối của ion kim loại trong dung dịch thoát ($c_e = C/C_0$) và phân thể tích rỗng của cột thấm ($T = v.t/H$ với v là tốc độ dịch chuyển của dung dịch theo cột thấm (cm/min), t là thời gian (min) và H là chiều cao (cm) cột thấm). Mối tương quan này được làm khớp với mô hình do van Genuchten (Genuchten, 1981) xác lập:

$$\beta R \frac{\partial C_1}{\partial t} + (1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} - \frac{\partial C_2}{\partial x}, \quad \text{và}$$

$$(1 - \beta)R \frac{\partial C_2}{\partial T} = \omega(C_1 - C_2)$$

Nồng độ tương đối ($c_e = C/C_0$) trên đường thoát nồng độ có dạng:

$$c_e = G(T) \exp\left(-\frac{\omega T}{\beta R}\right) + \frac{\omega}{R} \int_0^T G(\tau) H(T, \tau) d\tau$$

Với:

$$\beta = \frac{\theta_m + f\rho k}{\theta + \rho k};$$

$$\omega = \frac{\alpha L}{q} = \alpha L / (\theta_m \vartheta_m)$$

$$H(T, \tau) = \exp(-a - b) \left[\frac{I_0(\xi)}{\beta} + \frac{\xi I_1(\xi)}{2b(1 - \beta)} \right]$$

$$a = \frac{\omega\tau}{\beta R}$$

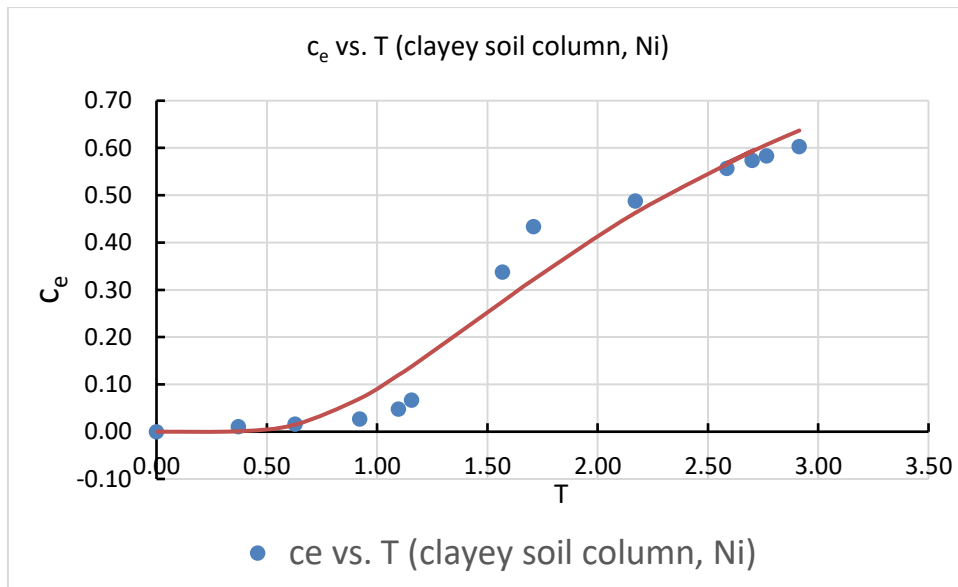
$$b = \frac{\omega(T - \tau)}{(1 - \beta)R}$$

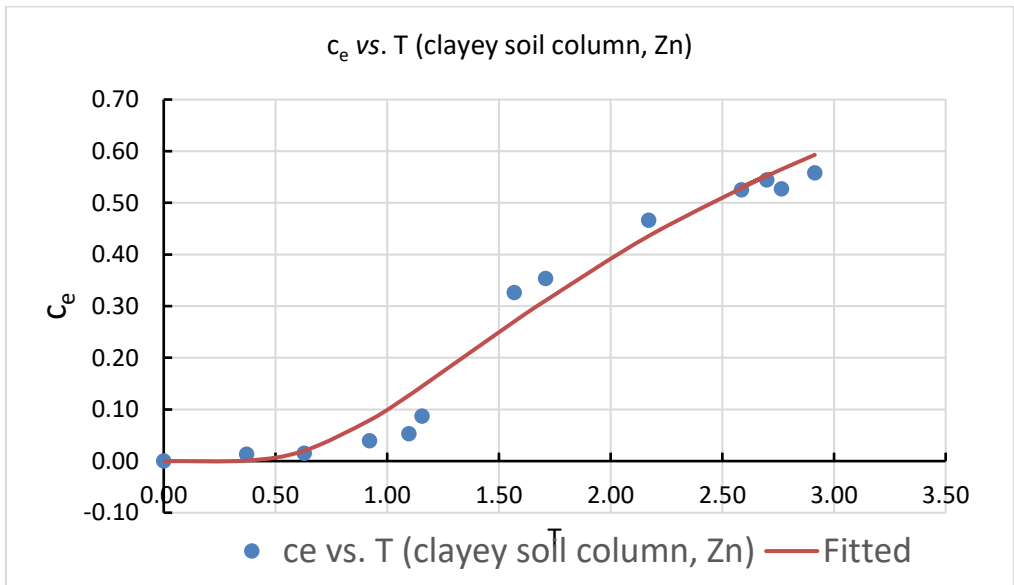
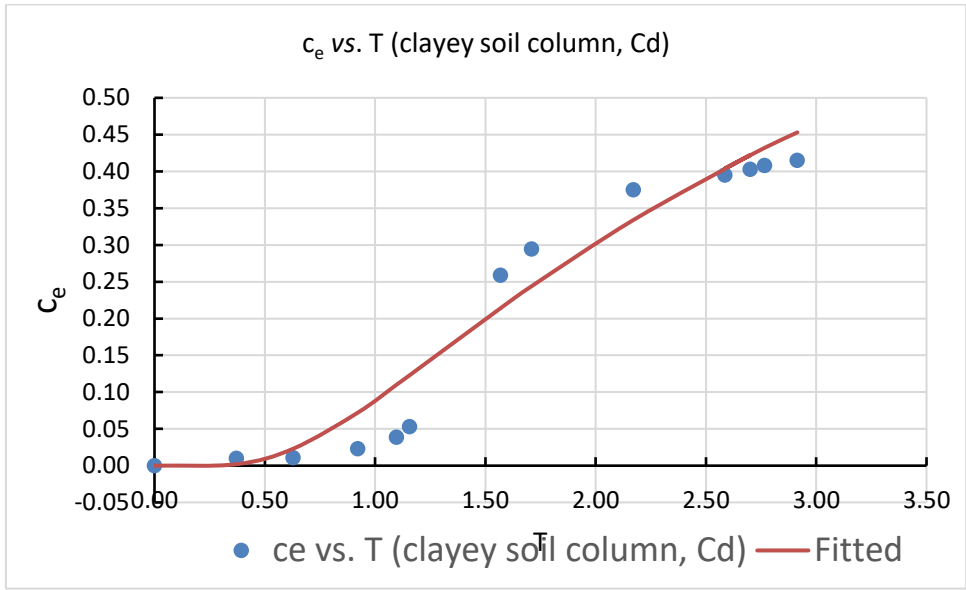
$$\xi = 2(a \cdot b)^{1/2}$$

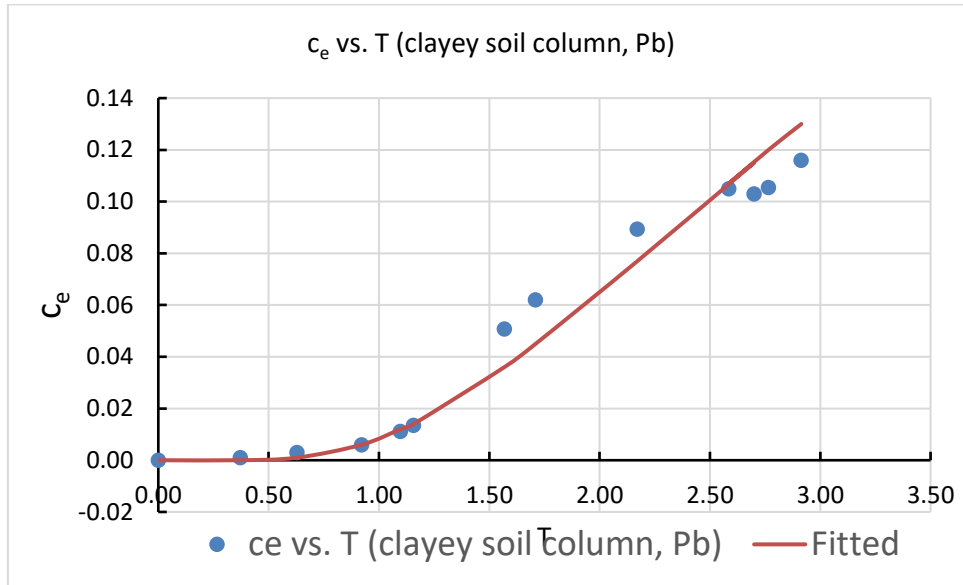
$$G(\tau) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{Pe}{4\beta R\tau}\right)^{1/2}(\beta R - \tau)\right] + \frac{1}{2} \exp(Pe) \operatorname{erfc}\left[\left(\frac{Pe}{4\beta R\tau}\right)^{1/2}(\beta R - \tau)\right]$$

*Kết quả

Sử dụng chương trình Computer code: STANMOD để làm khớp các điểm thực nghiệm với lời giải của mô hình Genuchten trong điều kiện dịch chuyển không cân bằng; Từ đó đồng thời tìm được giá trị hai đại lượng R và D!





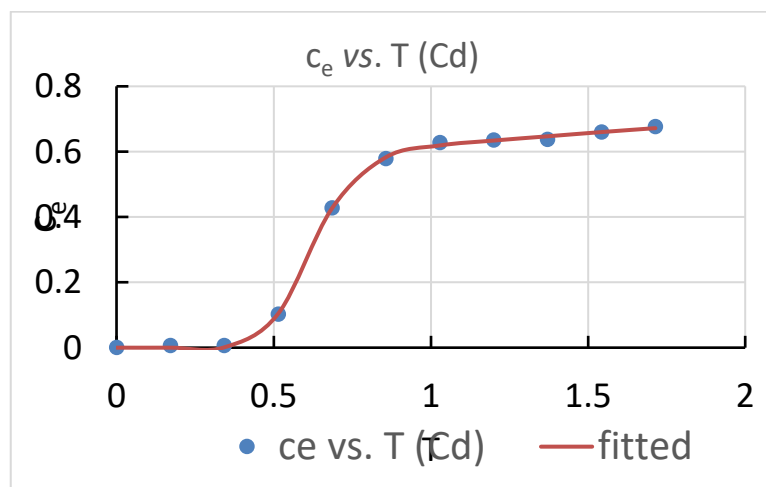
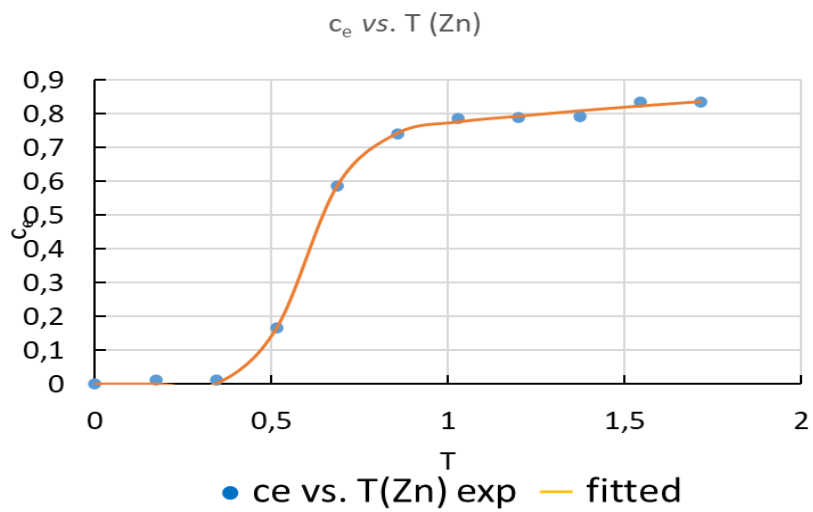
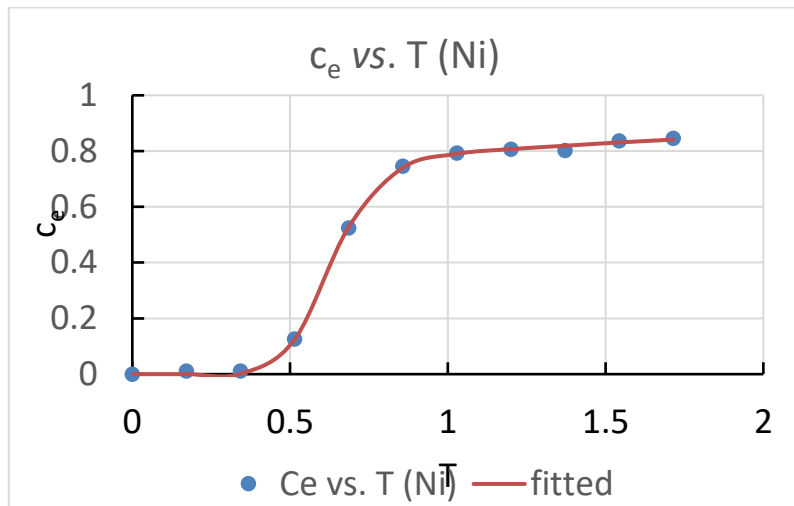


Kết quả xác định Hệ số phân tán thủy động lực

Ion	R	Pe	J, cm/min	H, cm	J.L, cm ² /min	D=9L/Pe, cm ² /min	D, m ² /day
Ni	2.86	4.07	0.194	8	1.553	0.382	0.23.10⁻²
Zn	3.20	3.11	0.194	8	1.553	0.499	0.30.10⁻²
Cd	5.27	1.54	0.194	8	1.553	1.009	0.61.10⁻²
Pb	55.00	0.26	0.194	8	1.553	5.974	3.58.10⁻²

3.2. Đất cát Bình Thuận: Nhồi cát khô vào cột thấm





Ion	R (eq)	R fit	Pe	J, cm/min	H, cm	J.L, cm ² /min	D=J.L/Pe, cm ² /min	D, m ² /day
Ni	2.8	1.2	49.0	0.654	35	22.89	0.46714	0.28.10 ⁻²
Zn	5.6	1.18	56.0	0.654	35	22.89	0.40875	0,25.10-2
Cd	6.5	2.79	52.5	0.654	35	22.89	0.43597	0.26.10 ⁻²

4. KẾT LUẬN

- Hệ số R xác định bằng PP cân bằng hấp phụ có giá trị cao hơn so với PP không cân bằng (van Genuchten!); Đặc biệt giá trị R của Pb trong thí nghiệm hấp phụ cân bằng cao một cách đặc biệt, đến 55 đối với đất sét!

- Giá trị D của Ni, Zn, Cd và Pb trong đất sét (Từ Sơn) có khác nhau, nhưng trong đất cát (Bình Thuận) giá trị D hầu như như nhau đối với Ni, Zn và Cd.

- Giá trị D của Pb là cao hơn so với D của Ni, Zn và Cd trong cả hai loại đất. Nguyên nhân?

