

ẢNH HƯỞNG CỦA MƯA AXIT ĐẾN SỰ RÒ RỈ KIM LOẠI NẶNG TỪ ĐẤT Bùn CỨNG HÓA BẰNG XI MĂNG

Trần Văn Quân¹, Ngô Anh Quân²

TÓM TẮT

Xi măng được sử dụng phổ biến trong công nghệ cứng hóa/ổn định S/S (Solidification/Stabilization) nhằm xử lý đất bùn ô nhiễm các kim loại nặng như chì, asen, kẽm... Tuy nhiên, hỗn hợp đất bùn cứng hóa có nguy cơ bị mất ổn định cân bằng trong điều kiện mưa axit với pH thay đổi từ 2 đến 7, từ môi trường axit mạnh đến trung tính. Việc mất ổn định hỗn hợp này gây ra sự hòa tan khoáng xi măng thủy hóa từ đó gây ra việc rò rỉ kim loại nặng đặc biệt là chì ra môi trường xung quanh. Việc thực hiện các thí nghiệm đánh giá môi trường thường tốn kém. Do vậy, nghiên cứu tập trung xây dựng một mô hình số như một công cụ nhằm đánh giá việc rò rỉ kim loại chì ra môi trường dưới ảnh hưởng của mưa axit có pH lần lượt là 2, 4 và 7. Kết quả của mô hình được so sánh với kết quả thí nghiệm đã được công bố. Mô hình số có thể dự đoán tương đối chính xác lượng kim loại chì rò rỉ khi so sánh với kết quả thí nghiệm. Lượng kim loại chì rò rỉ lớn khi pH nhỏ, cùng với lượng ion canxi bị rửa trôi càng cao lượng chì rò rỉ càng lớn.

Từ khóa: Đất bùn cứng hóa, xi măng, kim loại nặng, ô nhiễm, mưa axit.

1. MỞ ĐẦU

Sự ô nhiễm của đất bởi kim loại nặng, đặc biệt là chì (Pb), là một vấn đề phổ biến trên toàn thế giới. Đất bị ô nhiễm chì (Pb) phân bố trên quy mô toàn cầu và hàm lượng chì cao thường gặp trong đất đô thị, nông nghiệp và khai thác mỏ quặng [1]. Các nguồn gây ô nhiễm chì chủ yếu đến từ các ngành công nghiệp hóa chất, hóa dầu và luyện kim, xử lý sơn có chứa kim loại chì, khí thải từ xăng dầu chì, lò đốt chất thải rắn và các hoạt động khai thác. Ví dụ, sự tăng trưởng kinh tế gần đây và quá trình đô thị hóa nhanh chóng ở các nước đang phát triển đặc biệt là sự ra đời hàng loạt của các khu công nghiệp đã dẫn đến sự ô nhiễm của đất với lượng kim loại nặng cao trong đó có chì. Ô nhiễm chì là một vấn đề môi trường nghiêm trọng có nguy cơ lớn đối với sức khỏe cộng đồng và môi trường. Vì vậy, việc xử lý đất bị ô nhiễm chì là ưu tiên cấp bách đối với các vấn đề môi trường.

Công nghệ xử lý cứng hóa/ổn định S/S (Solidification/Stabilization) được sử dụng rộng rãi để cố định kim loại nặng cũng như cải thiện hệ số thấm, hệ số khuếch tán và tăng cường độ bền của đất [2]. Chất kết dính gốc xi măng thường được sử dụng cho gia cố đất bằng công nghệ xử lý S/S [3]. Đất sau khi được xử lý bằng công nghệ S/S, các kim loại

nặng tồn tại trong đất dưới dạng các pha kim loại ngậm nước, các hợp chất kim loại canxi và hydroxit kim loại, ở dạng ít hòa tan, ít di động hoặc giảm độc hại [4]. Khi đất, được gia cố bằng công nghệ xử lý S/S dựa chất kết dính có tính chất xi măng, tiếp xúc với nước mưa hoặc nước ngầm, có thể xảy ra sự rò rỉ kim loại nặng. Hiện tượng này đã được ghi nhận trên nhiều nơi trên thế giới, quá trình rửa trôi kim loại nặng ra khỏi đất được cứng hóa bằng xi măng phụ thuộc vào hệ số khuếch tán và sự hòa tan của các khoáng có trong đất cứng hóa [5].

Sự rò rỉ kim loại nặng từ đất cứng hóa do mưa axit gây ra là mối quan tâm ở nhiều nơi trên thế giới như Hoa Kỳ, đặc biệt là Trung Quốc nơi có tốc độ phát triển công nghiệp lớn nhất thế giới. Tại thành phố Nam Kinh, pH thấp nhất ghi nhận được do mưa axit là 2.89 có tính axit mạnh [6]. Độ pH của mưa axit rất khác nhau tùy thuộc vào vị trí, có thể từ pH có tính axit cao - 2,0 đến điều kiện trung tính - 7,0 [7]. Theo Phạm Thị Thu Hà và nnk [8], mưa axit đã được ghi nhận ở hầu hết các tỉnh thành trong cả nước, đặc biệt ở cả các khu vực nông thôn miền núi tại Việt Nam. Tần suất xuất hiện mưa axit tại các tỉnh đồng bằng sông Cửu Long đặc biệt cao, số liệu ghi nhận tần suất này trong mười năm là 58% tại Cần Thơ và 39,8% tại Cà Mau theo báo cáo của Nguyễn [9]. Đặc biệt với tình trạng nền đất yếu của ĐBSCL, công nghệ xử lý S/S có tiềm năng ứng dụng rộng rãi [10], do đó ảnh hưởng của mưa axit đến ứng dụng công nghệ xử lý S/S vào bùn hoặc đất yếu trong việc xử lý môi

¹ Trường Đại học Công nghệ Giao thông vận tải

² Viện Thủy công

Email: quaniv@utt.edu.vn

trường hay xây dựng là điều cần đáng được quan tâm.

Khi đất yếu hoặc bùn được cứng hóa bằng xi măng tiếp xúc với mưa axit, các ion H^+ có trong mưa axit sẽ dễ dàng phản ứng với các khoáng thủy hóa chủ yếu của xi măng như portlandite $Ca(OH)_2$ và canxi silicat hydrat C-S-H ($CSH_{1.6}$, $CSH_{0.8}$) hình thành trong đất, dẫn đến độ pH của đất giảm gây hòa tan dần dần $Ca(OH)_2$ và C-S-H. Kết quả là, một lượng ion Ca^{2+} nhất định có thể được giải phóng từ đất cứng hóa. Việc mất ion Ca^{2+} có thể tác động tiêu cực đến khả năng đệm của đất cũng như cấu trúc của hạt đất [6]. Hậu quả là, việc rò rỉ kim loại nặng từ đất cứng hóa bằng xi măng sẽ tăng lên gây ảnh hưởng tới môi trường xung quanh. Tuy nhiên, các nghiên cứu về tác động của mưa axit đối với tính chất lọc và khuếch tán của kim loại nặng là rất hạn chế. Hơn nữa, mối quan hệ giữa nồng độ ion Ca^{2+} bị rửa trôi và kim loại nặng rò rỉ ra môi trường chưa được định lượng. Du và nnk [11] đã nghiên cứu thực nghiệm vấn đề này.

Tuy nhiên các nghiên cứu thực nghiệm về ảnh hưởng của đất bùn cứng hóa đến môi trường xung quanh là tương đối ít ỏi và còn mới mẻ tại nước ta. Nhằm đưa ra một công cụ giúp đánh giá ảnh hưởng của mưa axit với hỗn hợp đất bùn cứng hóa bằng xi măng tới việc rò rỉ kim loại nặng ra môi trường xung quanh, mô hình số dựa trên mô hình truyền chất phản ứng sẽ được giới thiệu. Kết quả mô hình sẽ được so sánh với kết quả thực nghiệm công bố trong nghiên cứu của Du và nnk [11].

2. CƠ SỞ LÝ THUYẾT MÔ HÌNH TRUYỀN CHẤT, PHẢN ỨNG VÀ HÌNH HỌC MÔ HÌNH

2.1. Lý thuyết mô hình truyền chất và phản ứng

Các tính toán mô phỏng đều được tiến hành bởi mô hình truyền chất, phản ứng trong công cụ mô phỏng Toughreact [12]. Công cụ này mô phỏng quá trình phản ứng hóa học bao gồm các phương trình tạo phức trong dung dịch, hòa tan/kết tủa của các khoáng theo lý thuyết nhiệt động học với tốc độ phản ứng tức thời, theo phương trình 1 hoặc lý thuyết động học với tốc độ phản ứng của Lasaga và nnk [13] thỏa mãn phương trình 2.

$$IS = \log \left(K_{\pm}^{-1} \prod_{i=1}^m (\gamma_i C_i)^{\nu_i} \right) \quad m = 1, \dots, N_r \quad (1)$$

Trong đó: K_{\pm} : hằng số cân bằng của khoáng m ; ν_m : hệ số cân bằng; γ_i : hệ số độ hoạt động của

chất cơ bản j ; C_j : nồng độ chất j trong dung dịch (mol/kg nước); N_r : số lượng chất cơ bản; N_p : số lượng khoáng dưới cân bằng nhiệt động học. Trạng thái cân bằng hay không cân bằng của các khoáng trong dung dịch được mô tả thông qua chỉ số bão hòa IS (Index of Saturation). Đối với một khoáng, nếu $IS=0$, dung dịch ở trạng thái bão hòa, khoáng cân bằng không kết tủa, không hòa tan. Nếu $IS<0$, dung dịch ở trạng thái dưới bão hòa, khoáng tiếp tục bị hòa tan. Trong trường hợp cuối cùng, $IS > 0$, dung dịch trên bão hòa, hiện tượng kết tủa khoáng xảy ra.

$$r_n = f(c_1, c_2, \dots, c_{N_c}) = \pm k_n A_n |1 - \Omega_n^0|^n \quad n = 1 \dots N_q \quad (2)$$

Trong đó các giá trị dương của r_n biểu thị sự hòa tan và giá trị âm là kết tủa, k_n là hằng số tốc độ phản ứng (số mol trên một đơn vị diện tích bề mặt khoáng và đơn vị thời gian), A_n là diện tích bề mặt phản ứng cụ thể trên mỗi kg H_2O . Hằng số tốc độ phản ứng k phụ thuộc vào pH của môi trường được biểu diễn thông qua phương trình 3:

$$k = k_{\pm}^{\text{ref}} \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] + k_{\pm}^{\text{ref}} \exp \left[\frac{-E_a^{\text{ref}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{\text{H}^+}^n + k_{\pm}^{\text{ref}} \exp \left[\frac{-E_a^{\text{ref}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right] a_{\text{OH}^-}^m \quad (3)$$

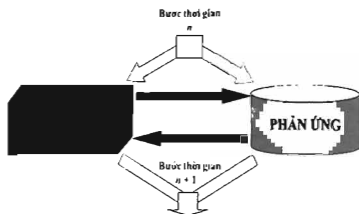
Trong đó, n là cơ chế trung tính với $pH=7$, a là độ hoạt động của các ion mà tốc độ phản ứng phụ thuộc; n là hệ số mũ; E_a là năng lượng kích hoạt; T nhiệt độ.

Phương trình kết hợp truyền chất và phản ứng được biểu diễn dưới dạng phương trình 4:

$$\frac{\partial \phi S_L C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (\phi S_L D_i \nabla C_i) - \nabla \cdot (q_i C_i) - \sum_{r=1}^{N_r} \nu_{r,i} R_r - \sum_{m=1}^{N_p} \nu_{m,i} R_m - \sum_{l=1}^{N_l} \nu_{l,i} R_l \quad (4)$$

Với ϕ là độ rỗng môi trường xốp ở đây có thể là môi trường hỗn hợp đất bùn cứng hóa, S_L là độ bão hòa của môi trường đất bùn cứng hóa, môi trường bão hòa $S_L=1$, C_i là nồng độ ion i có trong dung dịch; D_i hệ số khuếch tán hiệu quả trong môi trường hỗn hợp đất gá có; q là vận tốc của dòng nước, trong trường hợp không áp, $q=0$; R_r , R_m , R_l lần lượt là số mol của phản ứng tạo phức trong dung dịch (ví dụ tạo phức phân tử $CaCl_2$ bằng Ca^{2+} và Cl^-), phản ứng hòa tan/kết tủa của chất rắn và phản ứng của chất khí (ví dụ $CO_2 + H_2O \leftrightarrow HCO_3^- + H^+$); $\nu_{r,i}$, $\nu_{m,i}$ và $\nu_{l,i}$ lần lượt là hệ số cân bằng trong phản ứng.

Hình 1 thể hiện một bước thời gian trong quá trình mô phỏng kết hợp truyền chất và phản ứng trong môi trường xốp như bê tông và đất.



Hình 1. Kết hợp truyền chất và phản ứng trong một bước thời gian

Phần cố định hoặc chất rắn được đánh giá bằng các tính toán phản ứng hóa học, trong khi pha lỏng chỉ là kết quả của quá trình truyền chất. Từ quan điểm số, truyền chất và phản ứng được kết hợp thông qua một thuật toán lặp tuần hoàn. Các phản ứng hóa

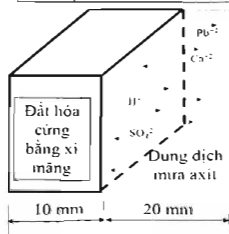
học được giải bằng phương pháp thành phần cơ bản theo thuật toán Newton Raphson. Dòng chảy và truyền chất dựa trên cách tiếp cận phần tử đại diện (Representative Elementary Volume - REV) trong tính toán thể tích hữu hạn. Để tìm hiểu kỹ hơn về cách giải các phương trình kết hợp truyền chất và phản ứng có thể tham khảo thêm trong nghiên cứu của Steefel và nnk [14].

2.2. Hình học mô hình

Đất gia cứng hóa trong nghiên cứu của Du và nnk [11] có thành phần là các khoáng thủy hóa xi măng, các thành phần khoáng khác của đất sét kaolin bao gồm kaolinite chiếm chủ yếu ngoài ra còn có muscovite và quartz (thạch anh), đồng thời một lượng kim loại chì Pb cũng được trộn vào trong hỗn hợp nhằm mô phỏng sự ô nhiễm chì của đất bùn cần được xử lý. Tỷ lệ cấp phối được sử dụng trong nghiên cứu của Du và nnk [11]: Đất/Xi măng/Chì=86/12/2 Các khoáng này được liệt kê trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần khoáng có trong 1 dm³ hỗn hợp đất cứng hóa

Stt	Khoáng	Công thức	Tỷ lệ thể tích
1	Quartz(alpha)	SiO ₂	0,00414
2	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0,790
3	Muscovite	KAl ₂ (AlSi ₃)O ₁₀ (OH) ₂	0,200
4	Portlandite	Ca(OH) ₂	0,0473
5	Calcite	CaCO ₃	0,0031
6	Monosulfaluminate	Ca ₂ Al ₂ CO ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₆	0,0027
7	C1.6sh	Ca _{1,6} (SiO _{3,6})(H ₂ O) _{2,58}	0,0325
8	C1.2sh	Ca _{1,2} (SiO _{3,2})(H ₂ O) _{2,06}	0,0
9	C0.8sh	Ca _{0,8} (SiO _{2,8})(H ₂ O) _{1,54}	0,0038
10	Goethite	FeOOH	0,0103
11	Hydrotalcite	Mg ₄ Al ₂ O ₇ .10H ₂ O	0,1408



Hình 2. Quá trình tương tác giữa nước mưa axit và hỗn hợp đất cứng bằng xi măng

Hình 2 mô tả cơ chế tương tác giữa nước dưới đất và các khoáng có trong hỗn hợp đất cứng hóa bằng xi măng. Thông qua cơ chế truyền chất, nước trong đất xâm thực vào hỗn hợp đất gia cố thông qua các lỗ rỗng và bắt đầu tạo ra quá trình mất cân bằng giữa các khoáng và dung dịch nước dưới đất, từ đó khiến các khoáng bị hòa tan và một số khoáng mới sẽ kết tủa.

Ngoài ra thành phần hóa học nước dưới đất được trình bày trong bảng 2 được lấy từ nghiên cứu của Jacques và nnk [15] và Du và nnk [11]. Bảng 3 trình bày nồng độ các chất có trong nước lỗ rỗng của đất cứng hóa được tính từ phần mềm Toughreact.

Bảng 2. Thành phần hóa học của nước ngầm được hình thành từ nước mưa [11], [15]

Thành phần ion	Nồng độ (mol/l)		
	2,0	4,0	7,0
pH			
CO ₃ ²⁻	2,67×10 ⁻⁴	1,37×10 ⁻³	2,67×10 ⁻³
Ca ²⁺	5,35×10 ⁻⁵	5,35×10 ⁻⁵	5,47×10 ⁻⁵
Cl ⁻	1,82×10 ⁻⁴	3,22×10 ⁻⁴	6,57×10 ⁻⁴
K ⁺	2,94×10 ⁻⁵	3,91×10 ⁻⁵	5,34×10 ⁻⁵
Na ⁺	1,79×10 ⁻⁴	3,72×10 ⁻⁴	8,79×10 ⁻⁴
Mg ²⁺	2,27×10 ⁻⁵	6,22×10 ⁻⁵	8,27×10 ⁻⁵
SO ₄ ²⁻	2,67×10 ⁻¹	1,31×10 ⁻¹	8,67×10 ⁻²
Al ³⁺	1,02×10 ⁻⁵	3,02×10 ⁻⁵	1,02×10 ⁻⁵
Pb ²⁺	0	0	0

Bảng 3. Thành phần hóa học của nước lỗ rỗng có trong đất cứng hóa

Thành phần ion	Nồng độ (mol/l)
pH	10,9
CO ₃ ²⁻	2,52×10 ⁻³
Ca ²⁺	4,93×10 ⁻²
Cl ⁻	1,34×10 ⁻⁵
K ⁺	8,94×10 ⁻⁴
Na ⁺	4,3×10 ⁻²
Mg ²⁺	1,39×10 ⁻²
SO ₄ ²⁻	8,5×10 ⁻²
Al ³⁺	6,7×10 ⁻¹⁰
Pb ²⁺	0,06679

2.3. Tham số tốc độ phản ứng

Bảng 4. Các tham số cho mô hình động lực học phản ứng

Stt	Khoáng	k(mol.m ⁻² s ⁻¹)	A(m ² /g)
1	Quartz(alpha)	3,98×10 ⁻¹⁴	0,00098
2	Kaolinite	6,61×10 ⁻¹⁴	0,00098
3	Muscovite	3,16×10 ⁻¹²	0,00098
4	Portlandite	2,24×10 ⁻⁸	16,5
5	Calcite	1,55×10 ⁻⁶	0,00098
6	Monosulfoaluminate	6,76×10 ⁻¹²	5,7
7	C1.6sh	2,75×10 ⁻¹²	41
8	C1.2sh	2,75×10 ⁻¹²	41
9	C0.8sh	2,75×10 ⁻¹²	41
10	Straetlingite	2,75×10 ⁻¹²	41
11	Ettringite	7,08×10 ⁻¹⁴	9,8
12	Goethite	Tức thì	
13	Brucite	Tức thì	
14	Hydrotalcite	Tức thì	-

Các tham số tốc độ phản ứng được trích dẫn từ các nghiên cứu của Tran và nnk [16], Baur và nnk [17], Palandri và nnk [18]. Bảng 4 liệt kê các tham số của tốc độ phản ứng các khoáng sử dụng trong mô hình.

Các khoáng được giả sử có tốc độ hòa tan bằng với tốc độ kết tủa. Hydrotalcite, Thaumassite và Brucite có tốc độ phản ứng nhanh, tuân theo lý thuyết nhiệt động học phản ứng.

2.4. Mô hình tạo phức bề mặt hấp thụ chi

Việc sử dụng xi măng trong việc cứng hóa đất bùn yếu giúp cải thiện hệ số thấm cũng như hệ số khuếch tán của các ion trong môi trường đất cứng hóa, đồng thời vừa xi măng mà trực tiếp là các

khoáng canxi silicate thủy hóa C-S-H, sắt hydroxit FeOOH giúp hấp thụ và cố định các kim loại nặng như Pb, Cd, As trên bề mặt thông qua quá trình tạo phức trên bề mặt. Quá trình này cũng có thể diễn ra tương tự trên bề mặt của thạch anh (Quartz) và Kaolinite.

Trong vật liệu xốp như đất hoặc xi măng, phản ứng vật lý và hóa học giữa các ion và bề mặt khoáng có thể xảy ra, đó là quá trình hấp thụ trên bề mặt khoáng. Những phản ứng này chủ yếu diễn ra trên bề mặt khoáng trong môi trường bê tông. Các anion và cation di chuyển qua vật liệu và các phản ứng giữa các ion này và bề mặt khoáng C-S-H được diễn ra (silanol ≡SiOH), xuất hiện. Sự hấp phụ các cation Ca²⁺; Na⁺; K⁺; các anion Cl⁻ và SO₄²⁻ trên lớp bề mặt

C-S-H ($\equiv\text{SiOH}$), FeOOH ($\equiv\text{HFO_sOH}$ và $\equiv\text{HFO_wOH}$), Quartz ($>\text{SiOH}$) và Kaolinite ($\equiv\text{KaoliniteOH}$) đã được tích hợp trong cơ sở dữ liệu của nhiệt động học phản ứng. Quá trình tạo phức

trên bề mặt các khoáng này có thể được biểu diễn bằng các phản ứng hấp phụ (Bảng 5). Các hằng số cân bằng được lấy từ cơ sở dữ liệu được phát triển bởi Tran và nnk [16], [20]–[21], Sverjensky và nnk [22].

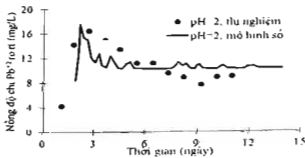
Bảng 5. Phương trình hấp phụ trên bề mặt C-S-H, FeOOH, Quartz và Kaolinite và hệ số cân bằng

Nhóm khoáng	Equation	$\log K_{25^\circ\text{C}}$
C-S-H	$\equiv\text{SiOH} \leftrightarrow \equiv\text{SiO} + \text{H}^+$	-12,7
	$\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{SiOCa}^+ + \text{H}^+$	-9,4
	$\equiv\text{SiOH} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{SiOHCl}^-$	-0,35
	$\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \equiv\text{SiOCaCl} + \text{H}^+$	-9,8
	$\equiv\text{SiOH} + \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \equiv\text{SiOCaSO}_4 + \text{H}^+$	-8,5
	$\equiv\text{SiOH}_{\text{nonmic}} + \text{Na}^+(\text{K}^-) \leftrightarrow \equiv\text{SiONa}(\text{K}) + \text{H}^+$	-13,75
	$\equiv\text{SiOH}_{\text{obermentic}} + \text{Na}^+(\text{K}^-) \leftrightarrow \equiv\text{SiONa}(\text{K}) + \text{H}^+$	-12,66
FeOOH	$\equiv\text{HFO_sOH} \leftrightarrow \equiv\text{HFO_sO} + \text{H}^+$	-8,93
	$\equiv\text{HFO_wOH} \leftrightarrow \equiv\text{HFO_wO} + \text{H}^+$	-8,93
	$\equiv\text{HFO_sOHCa}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{HFO_sOH} + \text{Ca}^{2+}$	-4,97
	$\equiv\text{HFO_wOCa}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{HFO_sOH} + \text{Ca}^{2+}$	5,85
	$\equiv\text{HFO_sOPb}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{HFO_wO} + \text{Pb}^{2+}$	-4,65
	$\equiv\text{HFO_wOPb}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{HFO_sO} + \text{Pb}^{2+}$	-0,3
Quartz	$>\text{SiOH} \leftrightarrow >\text{SiO} + \text{H}^+$	-8,1
	$>\text{SiOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow >\text{SiOH}_2^+$	-1,1
	$>\text{SiOH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow >\text{SiOPb}^+ + \text{H}^+$	-5,3
Kaolinite	$\equiv\text{KaoliniteOH} \leftrightarrow \equiv\text{KaoliniteO} + \text{H}^+$	-8,1
	$\equiv\text{KaoliniteOH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \equiv\text{KaoliniteOH}_2^+$	2,1
	$\equiv\text{KaoliniteOH} + \text{Pb}^{2+} \leftrightarrow \equiv\text{KaoliniteOPb}^+ + \text{H}^+$	-5,0

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

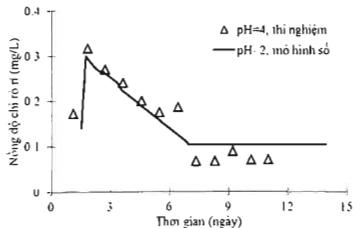
Xét đến ảnh hưởng của nước mưa đến khả năng rửa trôi Ca^{2+} cũng như rò rỉ Pb^{2+} , chỉ xét đến 10 mm chiều dài lớp hỗn hợp đất cứng hóa bão hòa trong môi trường nước mưa ở nhiệt độ 25°C nhằm giảm thời gian mô phỏng, môi trường nước mưa xét ở 20 mm chiều dài (Hình 1).

3.1. Kiểm nghiệm chính xác mô hình bằng kết quả thí nghiệm

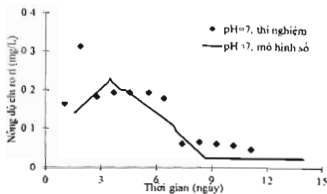


Hình 3. So sánh kết quả mô hình và kết quả thí nghiệm về sự rò rỉ của chì Pb sau 12 ngày tiếp xúc nước mưa axit pH=2. Kết quả thí nghiệm của Du và nnk [11]

Kết quả của mô hình số được so sánh với kết quả thí nghiệm của Du và nnk [11]. Hình 3, 4 và 5 biểu diễn kết quả so sánh về hàm lượng chì rò rỉ của đất bùn cứng hóa sau 12 ngày ngâm trong dung dịch mưa axit với các pH=2, 4 và 7.



Hình 4. So sánh kết quả mô hình và kết quả thí nghiệm về sự rò rỉ của chì Pb sau 12 ngày tiếp xúc nước mưa axit pH=4. Kết quả thí nghiệm của Du và nnk [11].

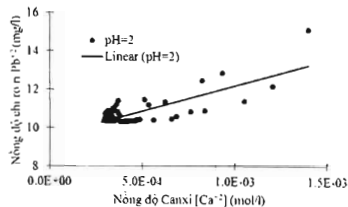


Hình 5. So sánh kết quả mô hình và kết quả thí nghiệm về sự rò rỉ của chì Pb sau 12 ngày tiếp xúc nước mưa axit pH=7. Kết quả thí nghiệm của Du và nnk [11].

Kết quả so sánh cho thấy mô hình có khả năng dự đoán tương đối chính xác lượng kim loại chì bị rò rỉ tại các pH=4 và 7 và kém chính xác ở pH=2 có độ axit mạnh. Tuy nhiên các kết quả dự đoán của mô hình cho thấy khả năng dự đoán gần đúng lượng chì rò rỉ theo thời gian của đất bùn cứng hóa.

3.2. Ảnh hưởng pH, mất canxi Ca^{+2} tới rò rỉ chì Pb^{+2}

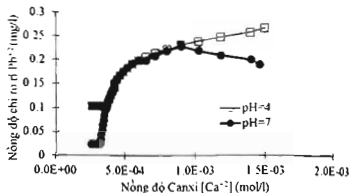
Hình 6 và 7 cho thấy việc rò rỉ của kim loại chì phụ thuộc không những vào pH của mưa axit mà còn phụ thuộc vào hàm lượng ion canxi bị rửa trôi. Hình 6 là mô tả sự phụ thuộc của lượng chì rò rỉ theo nồng độ canxi Ca^{+2} bị rửa trôi với $pH_{mưa axit}=2$.



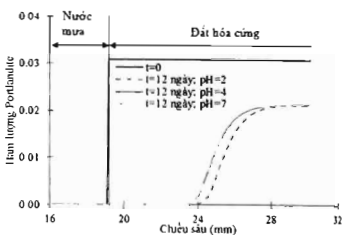
Hình 6. Hàm lượng chì rò rỉ theo nồng độ canxi Ca^{+2} bị rửa trôi với $pH_{mưa axit}=2$

Hàm lượng ion canxi bị rửa trôi càng lớn thì lượng chì bị rò rỉ càng nhiều. Điều này quan sát được rõ hơn khi pH của nước mưa là 4 và 7 được trình bày trong hình 6. Với pH bằng 4 và 7, lượng chì rò rỉ thấp hơn rõ rệt so với pH=2, khi mà với pH=2, lượng chì bị rò rỉ lớn nhất lên tới 16,5 mg/l, lớn hơn rất nhiều khoảng 55 lần 0,3 mg/l tại pH=4 và 7. Đồng thời việc hòa tan portlandite diễn ra mạnh mẽ ở pH thấp hơn

kéo theo lượng ion canxi mất cũng lớn hơn. Hình 8 chỉ ra việc lượng portlandite hòa tan lớn nhất khi pH nhỏ nhất. Khiến hiện tượng rửa trôi diễn ra mạnh nhất kéo theo lượng chì bị rò rỉ là nhiều nhất, gây nguy cơ ô nhiễm kim loại nặng vào môi trường. Có thể thấy kết quả này của mô hình số trùng với các kết quả thực nghiệm của Du và nnk [6], [11].



Hình 7. Hàm lượng chì rò rỉ theo nồng độ canxi Ca^{+2} bị rửa trôi với $pH_{mưa axit}=4, 7$



Hình 8. Hàm lượng Portlandite bị hòa tan trong đất cứng hóa bằng xi măng

4. KẾT LUẬN

Đã xây dựng mô hình số nhằm đánh giá khả năng rò rỉ kim loại nặng trong đất bùn cứng hóa sử dụng xi măng do mưa axit. Mô hình dự đoán hàm lượng rò rỉ kim loại chì Pb^{+2} theo thời gian, kết quả của mô hình đã được so sánh với kết quả của thí nghiệm đã được công bố trước đó. Kết quả mô hình tương đối phù hợp với kết quả thí nghiệm cho thấy mô hình số xây dựng có độ chính xác tương đối cao. Do vậy, mô hình số này có thể được sử dụng làm công cụ đánh giá khả năng rò rỉ kim loại nặng do mưa axit gây ra thay vì tiến hành các thí nghiệm. Ngoài ra, mô hình đã cho thấy hàm lượng chì rò rỉ phụ thuộc rất lớn vào pH của mưa axit, pH càng thấp hàm lượng chì rò rỉ càng lớn gấp 55 lần so với hàm

lượng chỉ rõ ri tại pH=4 và 7. Đồng thời lớp Portlandite bị hòa tan sâu hơn trong trường hợp pH=2 so với pH=4 và 7, hiện tượng gây ra lượng ion canxi bị rửa trôi lớn hơn làm tăng hàm lượng chỉ ri. Các nghiên cứu nhằm kiểm tra tính chính xác của mô hình với điều kiện đất bùn cứng hóa tại Việt Nam.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả trân trọng cảm ơn sự hỗ trợ của để tài khoa học và công nghệ "Nghiên cứu công nghệ cứng hóa đất bùn nạo vét để sử dụng trong san lấp mặt bằng thay thế cát", Mã số ĐTDL.CN-33/19.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- J. H. Park, N. Bolan, M. Megharaj, and R. Naidu, "Comparative value of phosphate sources on the immobilization of lead, and leaching of lead and phosphorus in lead contaminated soils," *Science of The Total Environment*, vol. 409, no. 4, pp. 853–860, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.scitotenv.2010.11.003.
- J. R. Conner, "Chemical fixation and solidification of hazardous wastes," *VAN NOSTRAND REINHOLD, NEW YORK, NY(USA)*, 1990, 1990.
- M. T. B.D. Bone, L. H. Barnard, D.I. Boardman, P.J. Carey, C.D. Hills, H.M. Jones, C.L. MacLeod, "Review of scientific literature on the use of stabilisation solidification for the treatment of contaminated soil, solid waste and sludges," Bristol. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.04.005.
- X. D. Li, C. S. Poon, H. Sun, I. M. C. Lo, and D. W. Kirk, "Heavy metal speciation and leaching behaviors in cement based solidified/stabilized waste materials," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 82, no. 3, pp. 215–230, Apr. 2001, doi: 10.1016/S0304-3894(00)00360-5.
- G. E. Voglar and D. Lestan, "Solidification/stabilisation of metals contaminated industrial soil from former Zn smelter in Celje, Slovenia, using cement as a hydraulic binder," *J. Hazard. Mater.*, vol. 178, no. 1–3, pp. 926–933, Jun. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.02.026.
- Y.-J. Du, N.-J. Jiang, S.-L. Shen, and F. Jin, "Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay," *J. Hazard. Mater.*, vol. 225–226, pp. 195–201, Jul. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.072.
- H. D. Sharma and K. R. Reddy, *Geoenvironmental Engineering: Site Remediation, Waste Containment, and Emerging Waste Management Technologies / Wiley*. Hoboken: John Wiley, 2004.
- T. H. Phạm, Đỗ Thị Ngọc Ánh, M. T. Trần, N. K. Bui, and T. S. Lê, "Đánh giá diễn biến mưa axit ở tỉnh Hòa Bình giai đoạn 2000 - 2014," *Tạp chí Khoa học ĐHQGHN: Các Khoa học Trái đất và Môi trường*, vol. 32.
- T. K. L. Nguyễn, "Nghiên cứu thực nghiệm về ảnh hưởng của mưa axit lên rau cải và tôm sú," *Phản ứng Khí tượng Thủy văn và Môi trường phía Nam*, 2005.
- Ngô A. Q. and Nguyễn Q. D., "Cứng hóa bùn - Giải pháp hiệu quả để xử lý nền đất yếu," *Khoa học - Công nghệ và đổi mới sáng tạo*, p. 3, 2019.
- Y.-J. Du, M.-L. Wei, K. R. Reddy, Z.-P. Liu, and F. Jin, "Effect of acid rain pH on leaching behavior of cement stabilized lead-contaminated soil," *J. Hazard. Mater.*, vol. 271, pp. 131–140, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.02.002.
- T. Xu, N. Spycher, E. Sonnenthal, L. Zheng, and K. Pruess, "TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Transport in Variably Saturated Geologic Media, Version 2.0," p. 240, 2011.
- A. C. Lasaga, *Kinetic theory in the earth sciences*. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1998.
- C. I. Steefel *et al.*, "Reactive transport codes for subsurface environmental simulation," *Comput Geosci*, vol. 19, no. 3, pp. 445–478, Jun. 2015, doi: 10.1007/s10596-014-9443-x.
- D. Jacques, L. Wang, E. Martens, and D. Mallants, "Modelling chemical degradation of concrete during leaching with rain and soil water types," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, no. 8, pp. 1306–1313, Aug. 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.02.008.
- V. Q. Tran, A. Soive, and V. Baroghel-Bouny, "Modelisation of chloride reactive transport in concrete including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation," *Cement and Concrete Research*, vol. 110, pp. 70–85, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2018.05.007.

17. I. Baur, P. Keller, D. Mavrocordatos, B. Wehrli, and C. A. Johnson, "Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate," *Cement and Concrete Research*, vol. 34, no. 2, pp. 341-348, Feb. 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.08.016.

18. J. L. Palandri and Y. K. Kharaka, "A compilation of rate parameters of water-mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling," U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2004-1068, Mar. 2004. Accessed: Mar. 22, 2020. [Online]. Available: <https://pubs.usgs.gov/of/2004/1068/>.

19. V. Q. Tran, A. Soive, S. Bonnet, and A. Khelidj, "A numerical model including thermodynamic equilibrium, kinetic control and surface complexation in order to explain cation type effect on chloride binding capability of concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 191, pp.

608-618, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.10.058.

20. A. Soive and V. Q. Tran, "External sulfate attack of cementitious materials: New insights gained through numerical modeling including dissolution/precipitation kinetics and surface complexation," *Cement and Concrete Composites*, vol. 83, pp. 263-272, Oct. 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.07.024.

21. V. Q. Tran *et al.*, "Temperature effects on chloride binding capacity of cementitious materials," *Magazine of Concrete Research*, pp. 1-39, Dec. 2019, doi: 10.1680/jmacr.19.00484.

22. D. A. Sverjensky and N. Sahai, "Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 60, no. 20, pp. 3773-3797, Oct. 1996, doi: 10.1016/0016-7037(96)00207-4.

INFLUENCE OF ACID RAIN ON HEAVY METAL LEACHING OF STABILIZED SOIL USING CEMENTITIOUS BINDER

Tran Van Quan, Ngo Anh Quan

Summary

Cement is commonly used in solidification/stabilization technology S/S to treat contaminated soil with heavy metals such as lead, arsenic, zinc ... However, the equilibrium of stabilized soil has a risk of instability under acid rain conditions with pH ranging from 2 to 7, from strong acidic to neutral environment. The instability of stabilized soil causes the dissolution of the cement matrix thereby causing the leaching of heavy metals, especially lead, into the surrounding environment. Conducting environmental assessment experiments is often costly. Therefore, the paper's research focuses on building a numerical model as a tool to assess lead leaching into the environment under the influence of acid rain with pH of 2, 4 and 7, respectively. The results of numerical model were compared with the experimental results from the literature. The numerical model can predict fairly accurately the amount of lead leaching. The amount of lead leaching is highest when the pH is smallest. The greater calcium ion is leached out inducing the higher of lead leaching.

Keywords: *Stabilized soil, cement, heavy metals, lead, pollution, acid rain.*

Người phản biện: PGS.TS. Hoàng Phó Uyên

Ngày nhận bài: 24/2/2020

Ngày thông qua phản biện: 25/3/2020

Ngày duyệt đăng: 01/4/2020