

# Phương pháp xác định hệ số động học phản ứng trong nghiên cứu các quá trình xử lý nước thải

Analysis of reaction rate coefficients in wastewater treatment research processes

Hà Xuân Ánh

## Tóm tắt

Trong qui trình xử lý nước thải, đối với các quá trình vật lý, hóa học và sinh học được áp dụng nhằm chuyển đổi hoặc tách các thành phần có trong nước thải, thì tốc độ tiến hành phản ứng hóa học được xem như là một trong những yếu tố quan trọng nhất trong việc xác định hiệu quả của các phản ứng trên. Mục tiêu của bài báo trình bày cách xác định hệ số động học của phản ứng trong các quá trình nghiên cứu xử lý nước thải để làm cơ sở cho thiết kế công nghệ xử lý. Bằng phương pháp tích phân và phương pháp vi phân, bài báo thiết lập các công thức xác định hệ số động học phản ứng. Bên cạnh đó, bài báo trình bày ví dụ cụ thể minh họa cho phần cơ sở lý thuyết tổng quan. Nghiên cứu này sẽ tạo cơ sở cho việc nghiên cứu ứng dụng hiệu quả tốc độ phản ứng đối với các chu trình xử lý nước thải hiện đại.

**Từ khóa:** Tốc độ phản ứng, hằng số tốc độ, hằng số nhiệt độ, phản ứng đồng nhất – không đồng nhất

## Abstract

In the wastewater treatment process, for physical, chemical and biological processes applied to convert or separate the components in wastewater, the rate at which the chemical reaction is carried out is considered as one of the most important factors in determining the effectiveness of these reactions. The aim of the paper presents how to determine the kinematic coefficient of reaction in wastewater treatment research processes as a basis for design of treatment technology. By integrating and differential methods, the paper establishes the formulas for determining the reaction kinetic coefficient. Moreover, the paper presents concrete examples illustrating the basis of general theory. This research will provide a basis for the study of effective application of reaction rates to modern wastewater treatment process.

**Key words:** Reaction rate, speed constant, constant temperature, homogeneous reaction – heterogeneous

## Giới thiệu

Tốc độ của phản ứng là thuật ngữ đã dùng được dùng để biểu diễn sự thay đổi (tăng hoặc giảm) về số lượng mole của chất phản ứng trên một đơn vị thể tích, hay trên một đơn vị diện tích hoặc khối lượng trong một đơn vị thời gian (Denbigh và Turner, 1984). Định nghĩa này được áp dụng đối với cả hai loại phản ứng chính xảy ra trong xử lý nước thải là phản ứng đồng nhất (Homogeneous reaction) và phản ứng không đồng nhất (Heterogeneous reaction)

### Phản ứng đồng nhất (Homogeneous reaction)

Trong phản ứng đồng nhất, các chất phản ứng được phân phối đồng đều trong toàn bộ chất lỏng sao cho khả năng phản ứng tại bất kỳ điểm nào trong chất lỏng là như nhau. Phản ứng đồng nhất thường được thực hiện trong các lò phản ứng hỗn hợp, khuấy trộn hoàn chỉnh và dòng chảy đều.

Tốc độ phản ứng được xác định bởi:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d[N]}{dt} = \frac{\text{số mol}}{(\text{thể tích})(\text{thời gian})} \quad (1)$$

Nếu N được thay thế bởi VC, trong đó V là thể tích và C là nồng độ, phương trình (1) trở thành:

$$r = \frac{1}{V} \frac{d[VC]}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

Nếu thể tích V không đổi (tức là, trong điều kiện đẳng nhiệt, không bay hơi), phương trình (2) được rút gọn thành

$$r = \pm \frac{dC}{dt} \quad (3)$$

trong đó dấu cộng cho thấy sự gia tăng hoặc tích lũy của chất, dấu trừ cho thấy sự giảm của chất.

### Phản ứng không đồng nhất (Heterogeneous reaction)

Phản ứng không đồng nhất xảy ra giữa một hoặc nhiều thành phần có thể được xác định với các vị trí cụ thể, chẳng hạn như trên các nhựa trao đổi ion trong đó một hoặc nhiều ion được thay thế bằng một ion khác. Các phản ứng đối hơi sự có mặt của chất xúc tác pha rắn cũng được phân loại là không đồng nhất. Phản ứng không đồng nhất thường được thực hiện trong các công trình lọc (lọc muối, lọc ngược) (dẫn từ Smith (1981)).

Đối với phản ứng không đồng nhất, trong đó S là diện tích bề mặt, biểu thức tương ứng sẽ là

$$r = \frac{1}{S} \frac{d[N]}{dt} = \frac{\text{số mol}}{(\text{diện tích})(\text{thời gian})} \quad (4)$$

Đối với các phản ứng liên quan đến hai hoặc nhiều chất phản ứng có hệ số cân bằng hóa học không đồng đều, tốc độ thể hiện trong một chất phản ứng sẽ không giống như tốc độ của các chất phản ứng khác. Ví dụ, đối với phản ứng:



nồng độ chất thay đổi đối với các chất phản ứng khác nhau được cho bởi công thức:

Th.S. Hà Xuân Ánh

Bộ môn Thoát nước

Khoa Kỹ thuật hạ tầng và Môi trường Đố thi

Email: haxuananh.hau@gmail.com

ĐT: 0904 88 79 88

Ngày nhận bài:

Ngày sửa bài:

Ngày duyệt đăng



$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} \quad (6)$$

Như vậy, đối với các chất phản ứng mà trong đó các hệ số cân bằng hóa học không bằng nhau, tốc độ của phản ứng được thể hiện như sau:

$$r = \frac{1}{c_j} \frac{d[C_j]}{dt} \quad (7)$$

Trong đó, hệ số  $1/c_j$  là âm đối với các chất phản ứng và là dương đối với sản phẩm

Từ quy luật hoạt động có thể chỉ ra rằng, tốc độ phản ứng của một phản ứng đã cho tỷ lệ thuận với nồng độ còn lại của các chất phản ứng. Do đó, một phản ứng liên quan đến một thành phần A, thì tốc độ của phản ứng được viết bởi:

$$r = \pm k C_A \quad (8)$$

Trong đó k là hằng số tỷ lệ được định nghĩa như một tốc độ phản ứng riêng (cũng được biết đến như là hằng số tốc độ phản ứng, hằng số vận tốc, hằng số tốc độ). Tốc độ phản ứng riêng có các đơn vị của phản ứng hóa học riêng và nồng độ Theo phương trình (8), đơn vị của tốc độ phản ứng riêng sẽ là:

$$k = \frac{r}{C} = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} \frac{1}{C} = \frac{\text{mol}}{\text{L.s}} \frac{1}{\text{mol/L}} = \frac{1}{s} \quad (9)$$

Trong ứng dụng, tốc độ của phản ứng r được tính toán dựa vào ảnh hưởng của nồng độ và hằng số tốc độ riêng k có tính đến ảnh hưởng của tất cả các biến khác có khả năng ảnh hưởng đến phản ứng.

**Yếu tố ảnh hưởng tới tốc độ phản ứng**

Đối với các biến của mọi tính huống được đưa ra, nhiệt độ luôn là quan trọng nhất. Sự phụ thuộc của nhiệt độ vào hằng số tốc độ phản ứng riêng r quan trọng bởi sự cần thiết phải điều chỉnh nhiệt độ. Sự phụ thuộc nhiệt độ của tốc độ phản ứng được đưa ra bởi mối quan hệ Hof-Arrhenius.

$$\frac{d(\ln k)}{dT} = \frac{E}{R^2} \quad (10)$$

trong đó:

k = hằng số tốc độ của phản ứng tại nhiệt độ T; T = nhiệt độ, K=273,15+ °C;

E = năng lượng hoạt động (một giá trị đặc trưng đối với phản ứng hóa học, J/mol)

R = hằng số khí lí tưởng, 8,314J/mol.K (1,99 cal/mol.K)

Tích phân hai vế của phương trình (12) từ T<sub>1</sub> đến T<sub>2</sub> ta có

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{RT_2 T_1} - \frac{E}{RT_1 T_1} = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (11)$$

Với k<sub>1</sub> được xác định bởi nhiệt độ cho trước và với E cho trước, k<sub>2</sub> có thể tính được.

Hệ số nhiệt độ Bởi vì đa số các quy trình xử lý nước thải đều được thực hiện trên một phạm vi nhiệt độ tương đối hẹp,  $\frac{E}{RT_2 T_1}$  trong phương trình (11) có thể được giả thiết là không đổi cho tất cả các mục đích thực tế. Nếu  $\frac{E}{RT_2 T_1}$  được ký hiệu là C, thì phương trình (11) có thể được viết thành  $\ln \frac{k_2}{k_1} = C(T_2 - T_1)$ . Do đó  $\frac{k_2}{k_1} = e^{C(T_2 - T_1)}$  Thay thế e<sup>C</sup> trong phương trình bởi một hệ số nhiệt độ là θ, chúng ta thu được biểu thức sau:

$$\frac{k_2}{k_1} = \theta^{(T_2 - T_1)} \quad (12)$$

Phương trình (12) được sử dụng phổ biến trong lĩnh vực kỹ thuật xử lý để điều chỉnh giá trị của hằng số tốc độ hoạt động nhằm phân ảnh hưởng của nhiệt độ. Tuy nhiên, cần lưu ý rằng mặc dù giá trị được giả sử là không đổi, nhưng nó thường có thể thay đổi đáng kể theo nhiệt độ. Giá trị cho một số hệ thống xử lý sinh học thay đổi từ khoảng 1,020 đến 1,10.

**Phương pháp ví dụ tính toán**

Tốc độ xảy ra phản ứng thường được xác định bằng cách đo nồng độ của chất phản ứng hoặc sản phẩm khi phản ứng hoàn thành. Các kết quả đo được sau đó được so sánh với các kết quả tương ứng thu được từ các phương trình tỷ lệ tiêu chuẩn khác nhau mà theo đó phản ứng được nghiên cứu dự kiến sẽ liên hành.

Một số biểu thức tốc độ phản ứng với các thứ tự phản ứng khác nhau như sau:

$$r = \pm k \quad (\text{Bậc } 0) \quad (13)$$

$$r = \pm k C \quad (\text{Bậc } 1) \quad (14)$$

$$r = \pm k(C - C_S) \quad (\text{Bậc } 1) \quad (15)$$

$$r = \pm k C^2 \quad (\text{Bậc } 2) \quad (16)$$

$$r = \pm k C_A^x C_B^y \quad (\text{Bậc } 2) \quad (17)$$

$$r = \pm \frac{kC}{K+C} \quad (\text{Bậc bão hòa hoặc hỗn hợp}) \quad (18)$$

$$r = \pm \frac{kC}{(1+\pi)^n} \quad (\text{Bậc một bị tri hoán}) \quad (19)$$

Biểu thức tỷ lệ đã được sử dụng để mô tả sự chuyển đổi các thành phần nước thải trong các quá trình xử lý. Khi nồng độ C lớn, tốc độ phản ứng là bậc 0 và khi nồng độ thấp, tốc độ phản ứng là bậc nhất. Đồ thị trên tương ứng với phương trình (18), được gọi là loại phương trình bão hòa (hay còn được gọi là phương trình dạng Monod)

Thông thường, các hằng số tốc độ phản ứng được xác định bằng cách sử dụng các kết quả thu được từ các thí nghiệm dòng chảy liên tục và các thí nghiệm quy mô thí điểm. Sử dụng dữ liệu từ các thí nghiệm hàng loạt, các hệ số có thể được xác định bằng nhiều phương pháp khác nhau bao gồm (1) phương pháp tích phân và (2) phương pháp vi phân.

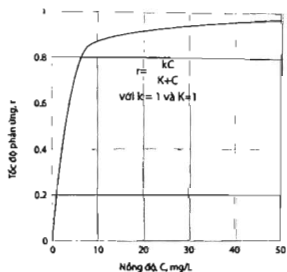
**Vi dụ về việc xác định bậc phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng.**

Cho tập dữ liệu sau đây, thu được sau bề phản ứng trộn. Xác định bậc của phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng bằng cách sử dụng tích phân và phương pháp sai phân.

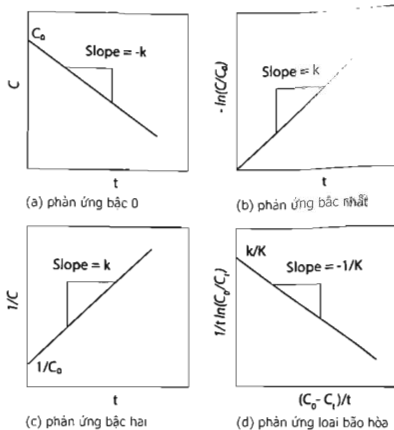
Thời gian (ngày)	Nồng độ (mol/L)
0	250
1	70
2	42
3	30
4	23
5	18
6	16

**Bảng 1.1. Biểu thức về tốc độ phản ứng tương ứng cho các quy trình hóa học và sinh học trong xử lý nước thải**

Quá trình	Biểu thức	Chú thích
<b>Quá trình chuyển đổi</b>		
Chuyển đổi vi khuẩn	$r_c = -kC$	$r_c$ = tốc độ của quá trình, $M/L^3T$ $k$ = hằng số tốc độ phản ứng bậc 1, $1/T$ $C$ = nồng độ chất hữu cơ còn lại, $M/L^3$
Phản ứng hóa học	$r_c = \pm k_n C^n$	$r_c$ = tốc độ của quá trình, $M/L^3T$ $k_n$ = hằng số tốc độ phản ứng, $(M/L^3T)^{n-1}/T$ $C$ = nồng độ của thành phần, $(M/L^3T)^n$ $n$ = bậc của phản ứng (đối với bậc hai 2)
Phân hủy tự nhiên	$r_d = -k_d N$	$r_d$ = tốc độ phân hủy, $số/T$ $k_d$ = hằng số tốc độ phản ứng bậc 1, $1/T$ $N$ = số lượng sinh vật còn lại, số
<b>Quá trình phân tách</b>		
Hấp thụ khí/ phân giải khí	$r_{ab} = k_{ab} \frac{A}{V} (C_s - C)$	$r_{ab}$ = tốc độ hấp thụ, $M/L^3T$ $r_{da}$ = tốc độ phân giải, $M/L^3T$ $k_{ab}$ = hệ số hấp thụ, $L/T$
	$r_{de} = -k_{de} \frac{A}{V} (C_s - C)$	$k_{da}$ = hệ số phân giải, $L/T$ $A$ = diện tích, $L^2$ $V$ = thể tích, $L^3$ $C_s$ = nồng độ bão hòa của thành phần trong chất lỏng, $M/L^3$ $C$ = nồng độ của thành phần trong chất lỏng, $M/L^3$
Bồi lắng	$r_s = \frac{v_s}{H} (SS)$	$r_s$ = tốc độ bồi lắng, $1/T$ $v_s$ = vận tốc lắng, $L/T$ $H$ = độ sâu, $L$ $SS$ = chất rắn lắng, $L^3/L^3$
Bay hơi	$r_v = -k_v (C - C_s)$	$r_v$ = tốc độ bay hơi trên một đơn vị thời gian trên một đơn vị khối lượng, $M/L^3T$ $k_v$ = hằng số bay hơi, $1/T$ $C$ = nồng độ của thành phần trong chất lỏng, $M/L^3$ $C_s$ = nồng độ bão hòa của thành phần trong chất lỏng, $M/L^3$



Hình 1-1 Đồ thị miêu tả mối quan hệ giữa tốc độ phản ứng và nồng độ



Hình 1-2 Phân tích đồ họa để xác định thứ tự phản ứng và hằng số tốc độ phản ứng

7	13
8	12

Sử dụng phương pháp tích phân: Đầu tiên chúng ta phát triển dữ liệu cần thiết để vẽ đồ thị dữ liệu, giả sử phản ứng là bậc 1 hoặc bậc 2.

Thời gian (ngày)	Nồng độ (mol/L)	$-\log(C/C_0)$	$1/C$
0	250	0,000	0,004
1	70	0,553	0,014
2	42	0,775	0,024
3	30	0,921	0,033
4	23	1,036	0,043
5	18	1,143	0,056
6	16	1,194	0,063
7	13	1,284	0,077
8	12	1,319	0,083

Tiếp theo, để xác định xem phản ứng là bậc 1 hay bậc 2, ta vẽ biểu đồ đường  $-\log(C/C_0)$  và  $1/C$  so với  $t$  như dưới đây. Do biểu đồ  $1/C$  so với  $t$  là một đường thẳng, nên phản ứng là bậc hai đối với nồng độ  $C$  (Hình 1-3)

Cuối cùng, để xác định hằng số tốc độ phản ứng, quan sát rằng hệ số góc (độ dốc) bằng  $k$

Hệ số góc của đường  $= \frac{0,084 - 0,024}{8d - 2d} = 0,010/d$  lúc là  $k = 0,010/d$

Sử dụng phương pháp vi phân:

$$n = \frac{\log[-(dC_1/dt)] - \log[-(dC_2/dt)]}{\log(C_1) - \log(C_2)}$$

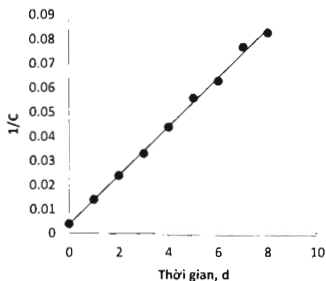
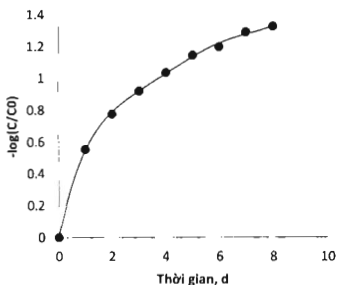
Sử dụng dữ liệu thực nghiệm thu được ở ngày 3 và 6

Thời gian (ngày)	Nồng độ (mol/L)	$\frac{C_{t+1} - C_t - 1}{2}$	$\frac{dC_t}{dt}$
0	250		
1	70		
2	42		
3	30	(23-42)/2	-9,5
4	23		
5	18		
6	16	(13-18)/2	-2,5
7	13		
8	12		

Chúng ta tính được  $n = \frac{\log(9,5) - \log(2,5)}{\log(30,0) - \log(16,0)} = 2,07$  nên sử dụng  $n=2$  tức là phản ứng bậc hai. Hằng số tốc độ phản ứng được xác định bởi  $\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$  với  $t = 2$ . Tính được  $k = 0,0103/d$  và sử dụng  $k = 0,010/d$ .

#### Kết luận

Bài báo trình bày một cách có hệ thống về việc xây dựng và xác định tốc độ phản ứng trong xử lý nước thải. Hệ



Hình 1-3.

Bảng 1-2 Phương pháp tích phân và vi phân được sử dụng để xác định hằng số tốc độ phản ứng

Biểu thức Phương pháp tích phân	Phương pháp được sử dụng để xác định hằng số tốc độ phản ứng
Phản ứng bậc 0 $r_c = \frac{dC}{dt} = -k \quad C - C_0 = -kt$	Đồ thị, bằng cách so C với t
Phản ứng bậc 1 $r_c = \frac{dC}{dt} = -kC \quad \ln \frac{C}{C_0} = -kt$	Đồ thị, bằng cách so $-\ln \frac{C}{C_0}$ với t
Phản ứng bậc 2 $r_c = \frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad \frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$	Đồ thị, bằng cách so 1/C với t
Phản ứng bão hòa $r_c = \frac{dC}{dt} = -\frac{kC}{K+C} \quad kt = K \ln \frac{C_0}{C_0 - (C_0 - C_1)}$	Đồ thị, bằng cách so $1/t \ln(C_0/C_1)$ với t
Phương pháp vi phân $r_c = \frac{dC}{dt} = -kC^n$	Phân tích, bằng cách giải $n = \frac{\log[-(dC_1/dt)] - \log[-(dC_2/dt)]}{\log(C_1) - \log(C_2)}$ Khi đã biết bậc của phản ứng, hằng số tốc độ phản ứng có thể được xác định bằng cách thay thế như thể hiện trong hình 1-2

số động học phản ứng được thiết lập bằng phương pháp tích phân và phương pháp vi phân với kết quả và có sai số không đáng kể. Bên cạnh đó, một số công thức xác định tốc độ phản ứng cho một số quy trình xử lý cụ thể cũng được đưa ra. Thông số nhận được là cơ sở cho việc xây dựng tính toán thiết kế công nghệ trong các chu trình xử lý nước thải. Đây là một trong những yêu cầu quan trọng được áp dụng cho các nghiên cứu thực nghiệm tiếp theo, đặc biệt đối với việc thiết kế các thiết bị trộn, nơi mà quá trình xử lý diễn ra nhanh nhất và mạnh nhất/.

#### Tài liệu tham khảo

1. Larry D. Benefield (1980). *Biological Process Design for Wastewater Treatment*, D. Benefield, Larry, W. Randall Clifford. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ 07632.
2. K. G. Denbigh, J. C. R. Turner (1984). *Chemical Reactor Theory: An Introduction*, Cambridge University Press, third edition.
3. Metcalfe & Eddy (2014). *Wastewater engineering, Treatment and Resource Recovery*, Inc. McGraw-Hill Education, fifth edition.
4. Hoàng Huệ. *Xử lý nước thải*. NXB Xây dựng 2005.