

LƯƠNG ĐỨC PHẨM (Tổng Chủ biên)

LÊ VĂN CÁT (Chủ biên)

DƯƠNG HỒNG ANH - LÊ QUỐC HÙNG - NGÔ KIM CHI

NGUYỄN HỮU PHÚ - CAO THẾ HÀ - LÊ ANH TUẤN

Cơ sở khoa học trong công nghệ bảo vệ môi trường

TẬP BA

**CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC
TRONG CÔNG NGHỆ
MÔI TRƯỜNG**



NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

LƯƠNG ĐỨC PHẨM (TỔNG CHỦ BIÊN)

LÊ VĂN CÁT (CHỦ BIÊN)

DƯƠNG HỒNG ANH, LÊ QUỐC HÙNG, NGÔ KIM CHI,

NGUYỄN HỮU PHÚ, CAO THẾ HÀ, LÊ ANH TUẤN

CƠ SỞ KHOA HỌC

TRONG CÔNG NGHỆ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

TẬP BA

CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC

TRONG CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

Công ty cổ phần Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội - Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam
giữ quyền công bố tác phẩm

268-2009/CXB/5-472/GD

Mã số : 7K636H9 - NĐN

Sự phát triển như vũ bão của khoa học kỹ thuật trong vòng nửa thế kỷ gần đây đã làm cho môi trường sống của chúng ta ngày càng xấu đi và dẫn tới thảm họa về sinh thái. Trái Đất – ngôi nhà chung, cái nôi của sự sống muôn loài không còn là ốc đảo bình yên và xanh tươi nữa. Hằng ngày hàng ngàn cánh rừng bị tàn phá, lũ lụt, bão tố hoành hành cuốn trôi màu mỡ của đất, bầu khí quyển ngột ngạt với các khí thải độc hại, các chất thải của con người cũng như sản xuất công nghiệp, nông nghiệp ngày càng gây ô nhiễm nhiều hơn cho môi trường đất, môi trường nước (kể cả nước ngầm).

Nước ta trong thời kỳ công nghiệp hoá và hiện đại hoá cũng đang gặp những vấn đề bức xúc về môi trường như sự bùng nổ dân số, nạn phá rừng, đô thị hoá và công nghiệp hoá, sử dụng phân hoá học và hoá chất bảo vệ thực vật...

Chính vì vậy chúng ta cần hiểu rằng điều mấu chốt để giải quyết vấn đề môi trường là bảo vệ môi trường và bảo vệ môi trường chính là bảo vệ chúng ta.

Để công tác bảo vệ môi trường có kết quả, một trong những nhiệm vụ chủ yếu là triển khai công nghệ xử lý ô nhiễm môi trường. Trong những năm gần đây có một số ấn phẩm về công nghệ môi trường song vấn đề khoa học của lĩnh vực này chưa được đề cập đầy đủ và có hệ thống. Đáp ứng yêu cầu trên chúng tôi xin trân trọng giới thiệu với bạn đọc bộ sách “Cơ sở khoa học trong công nghệ bảo vệ môi trường”.

Bộ sách “Cơ sở khoa học trong công nghệ bảo vệ môi trường” do tập thể các nhà khoa học, công tác ở các Viện nghiên cứu và ở các trường Đại học biên soạn, làm tài liệu tham khảo cho những ai quan tâm về môi trường. Nội dung chủ yếu của bộ sách là các vấn đề cơ bản của khoa học – công nghệ xử lý môi trường.

BỘ SÁCH GỒM 4 TẬP

Tập một : Sinh thái học và môi trường.

Tập hai : Cơ sở vi sinh học trong công nghệ môi trường.

Tập ba : Các quá trình hoá học trong công nghệ môi trường.

Tập bốn : Mô hình hoá quá trình thiết bị công nghệ môi trường.

Nhà xuất bản và tập thể tác giả xin hoan nghênh các ý kiến đóng góp về những thiếu sót của nội dung bộ sách. Thư xin gửi về Nhà xuất bản Giáo dục, 81 Trần Hưng Đạo, Hà Nội.

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC

CHƯƠNG I

QUAN ĐIỂM CHUNG VỀ ĐÁNH GIÁ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG

1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ MÔI TRƯỜNG

Để hiểu về môi trường, đầu tiên chúng ta cần nhận thấy rằng đó không phải là hệ tĩnh. Các lực vật lý thay đổi một cách liên tục bề mặt trái đất thông qua việc thay đổi thời tiết, sóng biển, các hiện tượng thiên nhiên như núi lửa... Đồng thời, chúng thải khí, hơi nước và bụi vào trong không khí. Những chất này có thể quay trở lại đất hay biển ở một vùng nào đó xa nơi chúng đã sinh ra. Các phản ứng hoá học xảy ra trong không khí liên tục sinh ra ôzôn để bảo vệ con người khỏi những tia cực tím có hại đến từ Mặt Trời. Các cơ thể sống cũng đóng vai trò động thông qua việc hô hấp, bài tiết và cuối cùng là chết và phân huỷ, do đó tái tạo nên các nguyên tố hợp thành chúng rồi đưa trở lại vào môi trường. Vì thế, phân tích môi trường cần thực hiện ba đối tượng của môi trường, đó là nước, đất và không khí.

1.1. Sự ô nhiễm

Tổ chức Hợp tác và Phát triển Kinh tế đã đưa ra định nghĩa về sự ô nhiễm : *“Sự ô nhiễm có nghĩa là con người đưa trực tiếp hay gián tiếp các chất hoặc năng lượng vào môi trường dẫn đến những ảnh hưởng có hại về mặt bản chất như gây nguy hiểm cho sức khỏe con người, tổn hại tài nguyên sống hay can thiệp đến những điều kiện và sử dụng hợp pháp khác của môi trường”*.

Trước khi tập trung vào quan điểm hoá học về ô nhiễm, cần phải hiểu rằng không phải chỉ có một dạng ô nhiễm. Tiếng ồn là một ví dụ của ô nhiễm vật lý. Đơn giản như việc bơm thêm nước có nhiệt độ khác vào một con sông, môi trường xung quanh có thể ảnh hưởng đến đời sống dưới sông, đây là một dạng của ô nhiễm nhiệt. Tuy nhiên, ô nhiễm thường gắn liền với việc đưa các hợp chất hoá học vào môi trường. Quan điểm phổ biến thường xem các chất này như những hợp chất trái với thiên nhiên (vì thế chúng độc). Có lẽ một trong những ví dụ hiện nay được biết đến nhiều nhất là những lo lắng về sự phát tán của các cacbonclorofluro (CFCs). Hợp chất này làm cạn kiệt ôzôn trong tầng bình lưu, làm tăng cường độ của tia cực tím từ Mặt Trời đến bề mặt trái đất và làm tăng nguy cơ bị ung thư da. Mặc dù hiện nay người ta đã cấm sản xuất CFC tại các nước phát triển, nhưng để loại bỏ lượng CFC ra khỏi không khí cũng cần nhiều năm nữa và các hợp chất tương tự làm cạn kiệt ôzôn

ví dụ như hydrocloroflorocacbon (HCFCs) hiện vẫn đang được sản xuất. Do đó, những ảnh hưởng đến lớp ôzôn sẽ còn tồn tại trong vài chục năm.

Vấn đề xảy ra là sự thải thường xuyên hơn các hợp chất vốn sẵn có, ở nồng độ cao hơn “tự nhiên” vào môi trường. Cacbon đioxit (CO_2) là chất thiên nhiên trong không khí, được sinh ra do sự hô hấp của các cơ thể sống. Vấn đề tiềm tàng của việc nóng lên toàn cầu liên quan đến việc tăng nồng độ của CO_2 trong không khí do đốt cháy nhiên liệu gây ra, đồng thời với việc giảm diện tích rừng trên thế giới. Việc tăng nồng độ của một số các khí sinh ra trong thiên nhiên khác như metan, oxit nitơ làm cho vấn đề càng trở nên phức tạp hơn. Nitrat sinh ra tự nhiên như một phần của chu trình cố định của nitơ trong môi trường, tuy nhiên, việc sử dụng quá tải phân bón sinh ra dư lượng nitrat trong nước dẫn đến tăng trưởng quá mức các loại thực vật dưới nước và cuối cùng là làm chết các loài thủy sinh. Đây là quá trình phú dưỡng. Bảng 1.1 trình bày các vấn đề xảy ra do hàm lượng vượt trội của các loại hợp chất nitơ.

Bảng 1.1. Hiệu ứng trong môi trường khi dư lượng nitơ

Chất	Vấn đề
N_2O	Đóng góp vào hiệu ứng nhà kính và là chất làm cạn kiệt ôzôn tiềm tàng
NH_3	Có độc tố đối với cá, đặc biệt ở dạng trung hoà
NO_2^-	Có độc tố đối với các loại động vật dưới nước
NO_3^-	Đóng góp vào quá trình phú dưỡng trong khối nước, gắn liền với “xanh trẻ em”, có thể dẫn đến làm chết trẻ sơ sinh

1.2. Sự cần thiết của phân tích hoá học

Một chương trình kiểm soát hoàn chỉnh và chi tiết của phép phân tích môi trường sẽ bao gồm các giai đoạn sau đây :

– Nhận dạng vấn đề :

Đầu tiên là cần phải biết rằng vấn đề ô nhiễm được nhận biết không phải ngay từ đầu, khi nó vừa nảy sinh. Thuật ngữ “mưa axit” ban đầu là đề cập đến ảnh hưởng cục bộ của SO_2 và SO_3 sinh ra từ việc đốt than và được giới thiệu từ thế kỷ thứ XIX. Sự đốt cháy của các hợp chất khác như oxit nitơ, (NO và NO_2) thành mưa axit chỉ được biết đến vài năm sau đó. Chất làm cạn kiệt lớp ôzôn CFC được giới thiệu vào cuối những năm 1980 đầu 1990.

Hiện nay, đã có nhiều quan tâm đến các chất gây rối loạn nội tiết như “những chất làm thay đổi giới tính”. Những chất này thường gây ảnh hưởng ở những giai đoạn đầu phát triển bào thai của một số loài, gây ra sự biến đổi đặc tính giới, thường là chuyển giới tính từ con đực sang con cái. Những hợp chất này đang lan rộng trong môi trường, trong số đó, một vài loại đã được biết đến là có ảnh hưởng đến môi trường (như DDT), trong khi các chất khác trước đây được xem là hoàn toàn vô hại (như este phtalat dùng làm chất nhựa hoá trong vật liệu PVC).

– Quan trắc để xác định phạm vi của vấn đề :

Như chúng ta đã thấy, điều này bao gồm cả việc phân tích các hợp chất không tìm thấy một cách tự nhiên trong môi trường lẫn việc xác định các chất có hàm lượng lớn hơn “mức tự nhiên”. Việc xác định “mức tự nhiên” có thể là nhiệm vụ quan trọng yếu vì các mức này có thể thay đổi đáng kể theo vị trí và mùa. Việc định lượng các chất thải sinh ra sau nhiều thế kỷ và có thể là thực sự khó khăn để đánh giá cái gì là không ô nhiễm môi trường. Ví dụ các hợp chất gây ung thư là rất nguy hiểm có liên quan đến dioxin, ban đầu được coi là hoàn toàn do con người sinh ra một cách tự nhiên với hàm lượng vết.

– Xác định quy trình kiểm soát :

Việc xác định phương pháp thích hợp nhất nên bao hàm cả kiểm tra việc lựa chọn với quan trắc phân tích thích hợp, bao gồm phương pháp công nghệ như sử dụng quá trình khử sunfua khí ống khói để giảm sự phát tán SO_2 từ trạm năng lượng đốt than và phương pháp định hướng xã hội như khuyến khích sử dụng phương tiện công cộng thay cho xe riêng để giảm bớt việc thải khí.

– Cần đảm bảo tính pháp lý cho các quy trình kiểm soát ô nhiễm :

Các phương pháp kiểm soát ô nhiễm được sử dụng cần có sự đảm bảo của pháp luật quốc tế hay quốc gia.

– Quan trắc để khẳng định vấn đề đã được kiểm soát :

Phần lớn các quan trắc hiện nay là để khẳng định sự tuân thủ pháp luật. Quan trắc cũng cung cấp những bằng chứng khoa học cho những phát triển tiếp theo của luật pháp.

Các chất ô nhiễm thường có mặt một cách tự nhiên trong môi trường với những ảnh hưởng có hại của chúng gây ra do nồng độ cao hơn lượng chúng có trong thiên nhiên. Nghiên cứu về ô nhiễm cần tiến hành một khối lượng lớn các phân tích hoá học định lượng. Phương pháp phân tích cũng được ghi nhận trong quy trình kiểm soát ô nhiễm, trong soạn thảo pháp luật, trong

quan trắc ảnh hưởng của bất kỳ một chất ô nhiễm nào. Thực tế, hoá phân tích là một hợp phần quan trọng trong hầu hết các quan điểm nghiên cứu khoa học môi trường.

2. SỰ VẬN CHUYỂN CÁC CHẤT GÂY Ô NHIỄM TRONG MÔI TRƯỜNG VÀ QUAN ĐIỂM PHÂN TÍCH

2.1. Giới thiệu chung

Như chúng ta đã biết, ảnh hưởng của các hợp chất đến môi trường phụ thuộc vào hàm lượng của chúng, mà môi trường lại không phải là hệ tĩnh. Các chất được vận chuyển liên tục giữa ba khu vực của môi trường : khí quyển, thủy quyển và thạch quyển (vỏ trái đất). Ở mỗi giai đoạn vận chuyển, nồng độ của các hợp chất sẽ hoặc bằng cách chuyển pha, pha loãng hay tái tích tụ. Trước khi thảo luận về các phương pháp phân tích, chúng ta cần hiểu các quá trình này, nhờ đó chúng ta có thể :

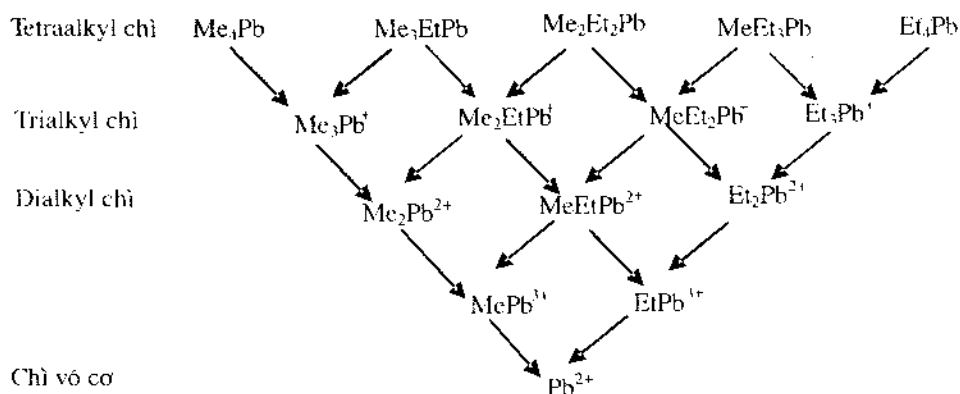
- Dự đoán hàm lượng các chất ô nhiễm tập trung nhiều ở đâu.
- Đánh giá ý nghĩa của hàm lượng các chất ô nhiễm đo được ở các vùng khác nhau của môi trường.

Để làm được việc đó, cần phải thảo luận về tính chất vật lý và hoá học của chất ô nhiễm.

2.2. Nguồn, phân tán, tái tích tụ và suy giảm của chất ô nhiễm

Có thể thấy rằng, mỗi dạng hoạt động của con người đều là nguồn gây ô nhiễm. Quan điểm phổ thông nhất là coi việc xả chất thải công nghiệp là nguồn gây ô nhiễm đầu tiên là không đúng. Đó chỉ là một ví dụ về nguồn điểm, tức là điểm xả được phân biệt và định vị rõ ràng. Nước thải từ các cống rãnh cũng là nguồn gây ô nhiễm. Ở nhiều vùng, đây là nguồn chủ yếu gây ô nhiễm nước. Tuy nhiên, đôi khi không thể phân biệt được chính xác điểm thải. Đó là khi việc ô nhiễm bắt nguồn từ các khối đất, ví dụ như muối nitrat chảy vào nước sau khi dùng phân bón và sự phát tán metan từ các khu vùi rác vào trong khí quyển, là những ví dụ về nguồn khuếch tán.

Cả đất và nước là những con đường chính để phát tán các hợp chất. Ví dụ như các hạt rắn bị phân tán đến một khoảng cách xa thông qua khí quyển. Một trong các sơ đồ tiêu biểu các dạng hợp chất của chì trong môi trường được trình bày trên hình 1.1.



Hình 1.1. Ví dụ về Tetraalkyl chì được đưa vào xăng dầu và các sản phẩm của chúng trong môi trường [61].

Một ví dụ tương tự là sự phát tán của các hợp chất hữu cơ “không tan trong nước”. Thực tế, không có vật liệu nào là hoàn toàn không tan trong nước. Ví dụ độ tan của các cấu tử dầu mỏ trong nước như isooctan (2,2,4-trimethylpentane) là 2,4mg/l. Nước là môi trường tốt để phân tán hợp chất này.

Người ta cũng thường bỏ qua áp suất hơi của các chất rắn. Xét các trường hợp sử dụng hợp chất hữu cơ rắn như naphthalen dùng trong băng phiến. Ở trường hợp này, sự vận chuyển trong không khí là ở cả trong pha rắn và trong pha hơi. Nếu muốn quan trắc hàm lượng của chất này trong không khí, chúng ta cần phân tích không chỉ các hạt lơ lửng mà còn phân tích phần khí của nó.

Khí quyển cũng là con đường phân tán tốt cho các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi. Cacbonhydro sẽ bị phân huỷ nhanh nhưng đóng góp vào việc ô nhiễm cục bộ dưới dạng “khói quang hoá”. Nếu hợp chất là bền hay phân huỷ chậm, ở khí quyển thấp hơn, ví dụ như các hợp chất chứa clo hay brom có thể đến tới tầng bình lưu (phần ở khí quyển nằm ở độ cao 1–50km). Ở độ cao này, các tia sáng bước sóng ngắn làm phân huỷ các hợp chất đó, gây ra một loạt các phản ứng hoá học làm cạn kiệt lớp bảo vệ ôzôn.

Khoảng cách các chất ô nhiễm di chuyển trong không khí có thể đến hàng trăm hay hàng ngàn kilomet. Người ta đã chỉ ra sự chuyển động của khí SO_2 trong không khí trên toàn châu Âu và khi núi lửa Helen hoạt động, các hạt rắn sinh ra có thể di chuyển xa hàng ngàn kilomet.

Sự phân tán của chất ô nhiễm trong nước hay trong khí quyển chắc chắn sẽ dẫn đến sự pha loãng của chất ô nhiễm. Như chúng ta đã thấy rằng ảnh

hưởng của các hợp chất hoá học trong môi trường có thể liên quan trực tiếp với hàm lượng của chúng, bạn có thể nghĩ rằng quá trình phân tán sẽ chỉ đơn giản là phát tán chất ô nhiễm và ở xa nguồn, chúng sẽ ảnh hưởng ít hơn. Đây có thể là trường hợp đặc biệt khi chúng ta coi hầu hết các dạng của ô nhiễm cuối cùng là bị phá huỷ bởi sự tấn công của vi sinh vật, quang hoá hay những sự phân huỷ khác và do đó làm thay đổi nồng độ và mức độ độc.

Những ví dụ cho các trường hợp này là :

- Các kim loại độc, ví dụ như hàm lượng cadimi, có thể tìm thấy trong các loại động vật có vỏ cao gấp 2 triệu lần hàm lượng này trong môi trường nước xung quanh (bảng 1.2).

- Hợp phần chính của hoá chất bảo vệ thực vật DDT là chất ô nhiễm tổng quát do chúng được sử dụng rộng rãi trong vài thập kỷ qua và đó là chất phân huỷ chậm. Chỉ có một ít chất hữu cơ đất là không chứa lượng vết chất này ở nồng độ mg/l hay lớn hơn.

- Việc pha loãng không ảnh hưởng đến ô nhiễm cục bộ diễn ra xung quanh ống xả hay ống khói trước khi phân tán. Một trong những ảnh hưởng được quan sát của chất phá vỡ nội tiết là sự “biến đổi giới tính” của cá đực. Hiện tượng này thường xảy ra ở những nơi gần đầu xả nước thải, nơi các chất ô nhiễm được đưa vào môi trường đầu tiên.

Bảng 1.2. Các ví dụ về tích tụ kim loại trong động vật có vỏ so với môi trường xung quanh

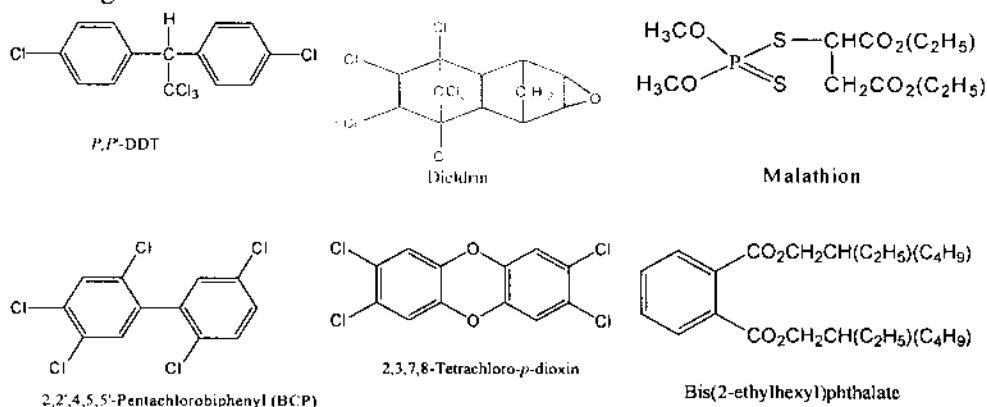
Kim loại	Hàm lượng tương đối trong động vật nghiên cứu
Cd	2260000
Cr	200000
Fe	291500
Pb	291500
Mn	55500
Mo	90
Ni	12000

Nhiều ảnh hưởng của sự ô nhiễm trước đây cũng đã bị đánh giá thấp. Việc nâng cao các ống khói thải khí SO₂ cho đến nay vẫn được xem như một phương pháp thích hợp để phát tán của nó. Nhưng vấn đề tiềm tàng của “mưa axit” đã bị bỏ qua.

Phần tiếp theo sẽ thảo luận những quan điểm chính về các chất ô nhiễm do khả năng tái tích lũy chúng ở những khu vực đặc biệt và trong các cơ thể sống. Điều này cung cấp những ví dụ để hiểu về sự vận chuyển của các chất ô nhiễm và có thể sử dụng để xác định các vị lấy mẫu thích hợp.

2.3. Sự vận chuyển và tái tích tụ các hợp chất hữu cơ trung hoà

Các hợp chất dễ dàng tích tụ là mối quan tâm toàn cầu thường là các chất dễ bay hơi và có khối lượng phân tử tương đối cao ($M > 200$). Chúng thường chứa các nguyên tử clo trong phân tử. Các hợp chất tiêu biểu được nêu trong hình 1.2.



Hình 1.2. Một vài chất hữu cơ trung hoà đáng quan tâm đối với môi trường

Các hợp chất có khối lượng phân tử tương đối thấp hơn có thể sinh ra một vài vấn đề khí quyển cục bộ. Phát tán của cacbonhydro từ xe cộ hiện được quan tâm nhiều do chúng đóng góp vào khối quang hoá ảnh hưởng đến nhiều thành phố trên thế giới. Tuy nhiên, trừ các hợp chất đặc biệt bền trong khí quyển (như cloroflrocacbon) hay được thải một lượng lớn, chúng có thể phát tán toàn cầu (như metan), chúng sẽ chỉ tồn tại cục bộ ở một số vùng.

Chúng ta sẽ thảo luận về cơ chế các hợp chất hữu cơ có thể tái tích tụ trong các cơ thể và tìm ra một nguyên nhân tại sao các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử lớn lại là mối quan tâm nhiều nhất.

2.3.1. Tích tụ sinh học

Trừ các hợp chất hữu cơ chứa các nhóm phân cực như $-\text{OH}$ hay $-\text{NH}_2$ hay là ion, chúng sẽ có độ tan thấp trong nước. Trong nhóm các hợp chất liên quan, độ tan giảm khi khối lượng phân tử tăng. Khi độ tan trong nước

giảm, độ tan trong dung môi hữu cơ tăng lên. Bất kỳ một chất hữu cơ hoà tan nào cũng dễ dàng vận chuyển vào trong mô chất béo, đặc biệt là ở những bộ phận tiếp xúc gần nhất với các chất lỏng, ví dụ như thận. Yếu tố tích tụ sinh học được định nghĩa như sau :

Yếu tố tích tụ sinh học = Hàm lượng của chất trong sinh vật/hàm lượng của chất ở nước môi trường xung quanh.

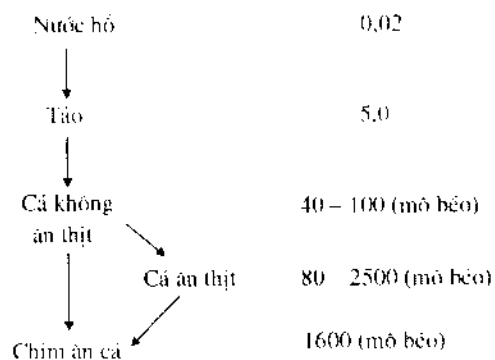
2.3.2. Tích tụ trong bùn lắng

Yếu tố này cũng liên quan đến độ tan thấp của các hợp chất hữu cơ có khối lượng phân tử cao trong nước, đồng thời với tính kỵ nước của các hợp chất hữu cơ không chứa nhóm phân cực. Các chất hữu cơ không tan hoặc kết tủa trong nước sẽ dính vào bất cứ chất rắn nào tồn tại trong cùng điều kiện. Diện tích bề mặt chất rắn càng lớn, khả năng hấp phụ các chất của nó càng cao. Người ta thấy rằng bùn lắng là chất thích hợp cho quá trình này. Điều này đặc biệt đúng ở các vùng nước lợ, nơi nước thải từ các khu công nghiệp và bùn lắng mịn chiếm ưu thế. Trong trường hợp này, thường là kích thước các hạt càng nhỏ, độ tích tụ của các chất trong bùn lắng càng cao. Đồng thời các chất hữu cơ đó cũng có thể bị một số loài ăn vào bụng (như trai, sò...), hoặc khi chất rắn đủ mịn, lơ lửng trong nước, các loài cá sống dưới đáy sẽ ăn chúng.

2.3.3. Sự gia tăng nồng độ chất ô nhiễm bằng con đường sinh học

Các động vật thu nhận thức ăn bằng cách ăn các loài cây hoặc động vật khác. Chuỗi thức ăn được thiết lập ở nơi để một loài sống sót lại phụ thuộc vào sự tiêu hao các loài trước. Nếu một chất ô nhiễm có mặt trong vật thể đầu tiên, như trong chuỗi thức ăn trình bày, hàm lượng của nó sẽ tăng lên trong mỗi loài tiếp theo. Chuỗi thức ăn được mô tả trên hình 1.3.

Mặc dù quan điểm về chuỗi thức ăn như vậy đã được đơn giản hoá trong các hiện tượng xảy ra trong tự nhiên (một vài loài chỉ là một nguồn thức ăn), nó không giải thích cho chúng ta tại sao hàm lượng chất ô nhiễm lớn nhất lại tìm thấy trong chim ăn cá ở cuối chuỗi thức ăn, hơn là trong cơ thể tiếp xúc gần nhất với chất ô nhiễm bị phát tán ban đầu.

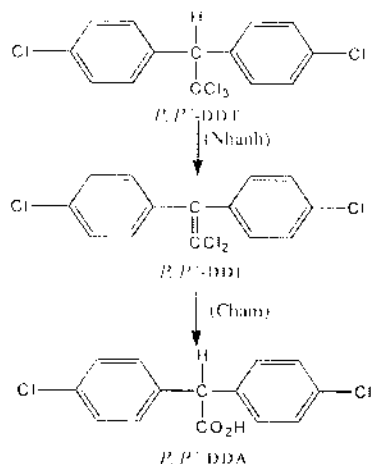


Hình 1.3. Sơ đồ mô tả DDT trong chuỗi thức ăn

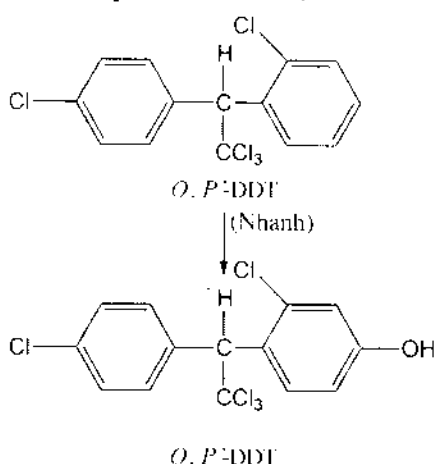
2.3.4. Sự suy giảm

Ngay cả nếu các hợp chất có xu hướng chuyển vào các cơ thể theo con đường như đã mô tả trên, cũng sẽ không tích lại trong cơ thể nếu chúng bị chuyển hoá nhanh chóng. Các chất sẽ bị phá vỡ cho đến khi một phân tử được sinh ra có độ tan trong nước đủ để được bài tiết. Độ tan có thể hoặc do nhóm phân cực gắn vào phân tử hoặc do nó có khối lượng phân tử tương đối thấp. Tốc độ chuyển hoá phụ thuộc mạnh vào cấu trúc của phân tử. Một trong những lý do tại sao các hợp chất hữu cơ chứa clo là mối quan tâm của môi trường là do sự chuyển hoá chậm của chúng.

Nếu lấy P, P'-DDT làm ví dụ, sự chuyển hoá của nó bao gồm hai giai đoạn như nêu trên hình 1.4. Giai đoạn đầu thường nhanh và chỉ sau vài ngày là kết thúc, trong khi đó giai đoạn hai lại vô cùng chậm, đối với một số loại, phải mất hàng nhiều tháng. Hình 1.5 là sơ đồ chuyển hoá của O, P'-DDT.



Độ tan trong nước tăng khi có
nhóm - CO₂H



Độ tan trong nước tăng khi có
nhóm - OH

Hình 1.4. Sự chuyển hoá của P, P'-DDT Hình 1.5. Sự chuyển hoá của O, P'-DDT

2.4. SỰ VẬN CHUYỂN VÀ TÁI TÍCH TỤ CỦA CÁC ION KIM LOẠI

Chúng ta vừa thảo luận sự vận chuyển của các hợp chất hữu cơ trung hoà trong trường hợp đơn giản hoá vì thường rất ít sự thay đổi hoá học xảy ra trên quá trình vận chuyển trong môi trường và các sản phẩm suy biến ban đầu thường có tính chất vật lý và hoá học tương tự như hợp chất gốc. Với các kim loại, vấn đề quan tâm là hoàn toàn khác. Các sản phẩm phản ứng trong trường hợp này thường có tính chất vật lý và hoá học hoàn toàn khác hợp chất ban đầu của chúng.

Trong môi trường, các kim loại thường được quan tâm nhiều nhất là dãy các kim loại chuyển tiếp đầu tiên và sau cùng như Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn và Cd, Pb, Hg, trong số đó, nhiều kim loại hiện đang được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp. Thường các kim loại như chì, cadimi và thủy ngân được gọi là các kim loại nặng. Chúng có yếu tố tích tụ sinh học cao trong các sinh vật biển (xem các giá trị của chì và cadimi trong bảng 1.2), độc tố mạnh và không như các nguyên tố chuyển tiếp khác, chúng có những chức năng sinh học tự nhiên chưa được biết đến.

Sau đây giới thiệu về các nguyên lý hoá học khống chế sự vận chuyển của kim loại trong môi trường nước và chỉ ra nơi có thể phát hiện hàm lượng cao của các kim loại này.

2.4.1. Sự hoà tan

Các kim loại vào môi trường thường là từ nước thải công nghiệp, nước thải từ các cơ sở sản xuất hay một phần là kết tủa khoáng xảy ra một cách tự nhiên. Sự kết tủa từ khí quyển thường là ở dạng muối không tan. Tuy nhiên, độ hoà tan của các kim loại tăng khi pH giảm. Vấn đề “mưa axit” làm chết cá được quy cho là do các kim loại độc trong đất rò rỉ ra, ảnh hưởng trực tiếp của pH trong môi trường cá sinh sống. Việc sử dụng đường ống chì để cung cấp nước sinh hoạt trong các vùng nước mềm, nước mang tính axit nghiêm trọng hơn là ở những vùng nước cứng và kiềm nhẹ.

Sự hoà tan thường được thúc đẩy nhờ quá trình tạo phức với các chất hữu cơ. Những chất này có thể là nhân tạo (như tác nhân tạo phức trong bột xà phòng), nhưng chúng cũng có thể xảy ra một cách tự nhiên. Axit humic và axit fulvic được sinh ra do phân huỷ các chất hữu cơ có thể hỗ trợ hoà tan các kim loại.

2.4.2. Sự kết tủa trong bùn lắng

Quá trình này thường xảy ra khi pH tăng. Đối với mỗi kim loại khác nhau, giá trị pH này có thể thay đổi, mặc dù ở điều kiện kiềm đủ mạnh tất cả các kim loại chuyển tiếp sẽ đều kết tủa. Sự kết tủa của các kim loại có hàm lượng tương đối cao có thể làm cho các kim loại ở lượng vết kết tủa theo. Hiện tượng này gọi là đồng kết tủa. Các kim loại cũng có thể tương tác với bùn lắng theo một loạt các cơ chế khác nhau như :

- Hấp phụ.
- Trao đổi ion (khoáng sét là các chất trao đổi ion thiên nhiên).
- Tạo phức trong bùn lắng.

Việc thay đổi bản chất oxy hoá hay khử của nước (biểu hiện qua thế oxy hoá – khử) có thể dẫn đến hoà tan hoặc làm kết tủa các ion kim loại. Hầu hết các kim loại chuyển tiếp có thể tồn tại ở một số trạng thái oxy hoá khác nhau trong dung dịch, ví dụ như sắt tồn tại ở trạng thái Fe^{2+} và Fe^{3+} . Trong môi trường axit nhẹ Fe^{2+} chiếm ưu thế. Ở môi trường kiềm oxy hoá, sắt bị oxy hoá và $Fe(OH)_3$ chiếm ưu thế. Ở điều kiện khử, tất cả các ion chứa lưu huỳnh (như SO_4^{2-}) bị khử thành S^{2-} và làm các ion kim loại như chì, cadimi kết tủa dưới dạng sulfua không tan.

2.4.3. Sự hấp thu do sinh vật

Từ những quan sát trên, có thể thấy rằng, con đường chính đi vào chuỗi thức ăn là từ bùn lắng thông qua cách chọn thức ăn của sinh vật. Rất nhiều kim loại được giữ lại trong thực vật dưới dạng ion đơn giản. Các kim loại khác, chẳng hạn như cadimi và thủy ngân có thể chuyển thành các hợp chất cơ kim đồng hoá trị và có tính chất như các hợp chất hữu cơ đồng hoá trị đã mô tả trước đây và sẽ tích lũy trong mô chất béo. Do đó sự phân bố của các kim loại trong thực vật là rất phụ thuộc vào từng kim loại và tính chất hoá học của nó. Bảng 1.3 trình bày sự phân bố của chì và cadimi trong con sò, loài động vật có vỏ (traí, sò).

Bảng 1.3. Hàm lượng của các nguyên tố lượng vết trong các bộ phận của sò, loài động vật có vỏ

Mẫu		Phần trăm trong toàn bộ thịt	Hàm lượng (mg/kg)	
			Pb	Cd
Con sò	Mang	10	52	<20
	Cơ	24	<5	<20
	Mô chất béo	17	8	2000
	Ruột	1	28	<20
	Thận	1	137	<20
	Tuyến sinh dục	20	78	<20
Bùn lắng		–	<5	<20
Nước biển (mg/l)		–	3	0,11

2.5. MỨC ĐỘ AN TOÀN

Chúng ta vừa thảo luận nhiều quan điểm cần thiết để xác định sự di chuyển của các chất ô nhiễm trong môi trường và nếu sự suy biến của hợp chất là chậm thì sự tái tích tụ có thể xảy ra như thế nào ?.

Việc giải thích các số liệu phân tích cần phải dựa vào mối quan hệ giữa nồng độ phân tích và tác động đến sinh vật. Mối quan hệ này không dễ xác định như chúng ta nghĩ lúc ban đầu.

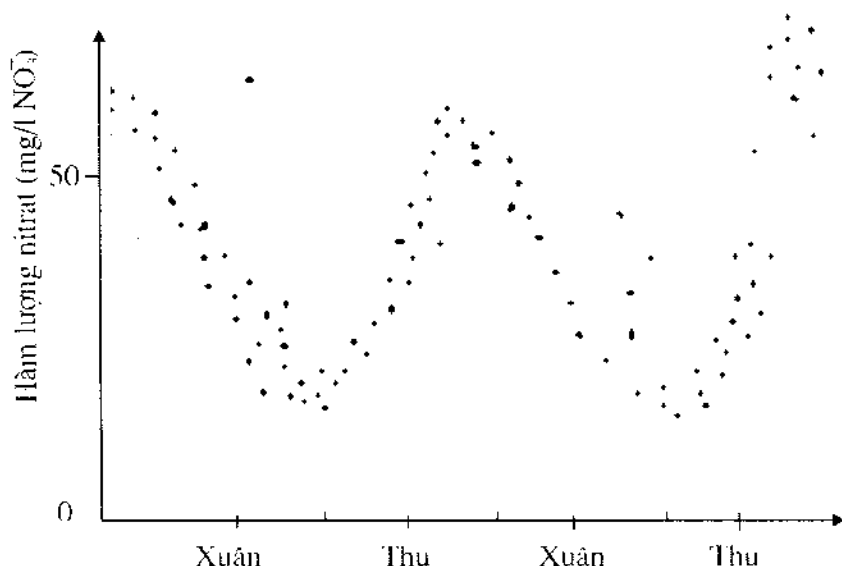
Việc kiểm tra độc tính được tiến hành trên nhiều hợp chất gây ra những vấn đề chủ yếu trong môi trường (nhưng không phải là tất cả). Phép thử chủ yếu là ở điều kiện ngắn ngày và thử “cấp tính”, ví dụ như xác định liều lượng hay nồng độ gây chết phần trăm số sinh vật thử nghiệm. Ví dụ như phép thử “LD₅₀” xác định liều gây chết cần thiết làm chết 50% sinh vật mẫu. Tuy nhiên, phép thử này không phù hợp với các bài toán môi trường, nơi mà các sinh vật tiếp xúc lâu dài với một liều lượng nhỏ hay hàm lượng thấp các độc tố. Tác động này có thể không gây chết nhưng việc giảm tốc độ tăng trưởng hay tăng tỉ lệ đột biến của một con vật, qua vài thế hệ vẫn dẫn đến việc giảm dân số của loài đó. Quan trắc ảnh hưởng mãn tính không thể thực hiện dễ dàng bên ngoài phòng thí nghiệm và có thể bị phức tạp hoá do sự có mặt của các chất ô nhiễm khác hoặc những yếu tố không kiểm soát được (như khí hậu). Điều này dẫn đến vấn đề tiếp theo là ảnh hưởng của hai hay nhiều chất ô nhiễm đồng thời có thể là nhiều hơn hay ít hơn là ảnh hưởng dự đoán của từng hợp chất riêng biệt. Ví dụ, ảnh hưởng của SO₂ và hạt bụi trong vài dạng khói lớn hơn nhiều so với ảnh hưởng của riêng hai cấu tử. Độ độc của amoniac trong nước giảm khi pH giảm (nghĩa là với việc tăng nồng độ ion hydro). Ion NH₄⁺, loại chiếm ưu thế trong điều kiện axit thì ít độc hơn phân tử không bị proton hoá tồn tại chính trong môi trường kiềm. Các thông tin về hàm lượng của các cấu tử thứ cấp thường là quan trọng không kém các phân tích chủ yếu, do đó phép phân tích càng trở nên phức tạp.

2.6. LẤY MẪU VÀ SỰ BIẾN THIÊN CỦA MẪU

2.6.1. Mẫu đại diện

Trước khi thảo luận về phân tích hoá học, chúng ta cần xem xét mẫu đại diện là gì. Không có hai thực vật sống nào có cùng một khoảng thời gian hết như nhau khi tiếp xúc với các chất ô nhiễm và do đó hàm lượng trong cơ thể của mỗi sinh vật là khác nhau. Hàm lượng nước thải có thể thay đổi nếu một nhà máy không vận hành vào ban đêm, ngày nghỉ cuối tuần hay quá trình sinh ra nước thải không hoạt động liên tục. Hàm lượng trong đất giữa các mẫu lại càng khác nhau. Với các mẫu nước hay khí quyển, hàm lượng của chất ô nhiễm có thể thay đổi theo giờ, theo ngày hoặc theo mùa. Hình 1.6 mô tả sự biến thiên tiêu biểu của hàm lượng nitrat tại một điểm lấy mẫu trong nước sông. Từ đó có thể thấy sự biến thiên chu kỳ trong năm.

Thậm chí ở vài điểm lấy mẫu liên tiếp gần nhau cũng đã khác nhau đáng kể, vì thế thể hiện sự thay đổi lớn trong thời gian ngắn. Người ta cũng tìm thấy các kết quả phân tích khác nhau ở nơi cách vài kilomet phía cuối nguồn, do sự vận chuyển chất vào và ra khỏi sông, do các phản ứng hoá học và sinh học xảy ra trong lòng sông. Bất kỳ một chiến lược lấy mẫu toàn diện nào cũng quan tâm đến việc phải lấy một số mẫu tại các địa điểm khác nhau ở những thời gian khác nhau. Kỹ thuật này sẽ được thảo luận ở những chương tiếp theo đối với từng phép phân tích riêng. Kết quả phân tích thu được từ những mẫu đơn không có nhiều ý nghĩa lắm.



Hình 1.6. Sự biến thiên tiêu biểu của hàm lượng nitrat trong một con sông

2.6.2. Bảo quản mẫu

Sau khi mẫu được thu về cần phải giữ gìn sao cho nồng độ của các chỉ tiêu cần phân tích không bị thay đổi trong quá trình vận chuyển hay cất giữ. Vấn đề có thể nảy sinh khi các chất phân tích là chất bay hơi, dễ phân huỷ hay phản ứng với các cấu tử khác trong mẫu hoặc kết tủa trên thành bình chứa mẫu. Việc rò rỉ mẫu từ thành bình chứa mẫu (các ion kim loại từ bình thuỷ tinh và chất hữu cơ từ bình nhựa) có thể đưa chất nhiễm bẩn vào trong mẫu. Các quy trình lưu giữ mẫu cho mỗi loại mẫu và từng hợp chất cần phân tích khác nhau là khác nhau.

Bảng 1.4 nêu điều kiện bảo quản mẫu cho từng chỉ tiêu phân tích được trình bày dưới đây :

Bảng 1.4. Điều kiện bảo quản mẫu cho từng chỉ tiêu phân tích

Chỉ tiêu phân tích	Thể tích mẫu cần lấy, ml	Bình chứa	Bảo quản	Thời gian lưu giữ
Độ axit	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Độ bazơ	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Arsen	100	Nhựa, thuỷ tinh	HNO ₃ , pH<2	6 tháng
BOD	1000	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	6 giờ
Bromua	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
COD	50	Nhựa, thuỷ tinh	H ₂ SO ₄ , pH=2	7 ngày
Clorua	50	Nhựa, thuỷ tinh	–	7 ngày
Clo	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Màu	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Coliform, Fecal & tổng	100	Thuỷ tinh, thanh trùng	–	6 giờ
Các xyanua	500	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C, NaOH, pH=12	24 giờ
Ôxy hoà tan	300	Thuỷ tinh		–
Đầu đo			Xác định tại hiện trường	
Chuẩn độ Winkler	300	Thuỷ tinh		–
Florua	300	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	7 ngày
Độ cứng	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	7 ngày
Iodua	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
MBAS	250	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Kim loại :				
Hoà tan	200	Nhựa, thuỷ tinh	Lọc tại chỗ, HNO ₃ , pH<2	6 tháng

Huyền phù tổng	100		Lọc tại chỗ, HNO_3 , $\text{pH} < 2$	6 tháng
Thuỷ ngân :				
Hoà tan	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lọc tại chỗ, HNO_3 , $\text{pH} < 2$	38 ngày, bình thuỷ tinh
Tổng	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lọc tại chỗ, HNO_3 , $\text{pH} < 2$	13 ngày, bình nhựa cứng
Nitơ :				
Amonia	400	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C H_2SO_4 , $\text{pH} < 2$	24 giờ
Kieldahl	500	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C H_2SO_4 , $\text{pH} < 2$	24 giờ
Nitrat	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C H_2SO_4 , $\text{pH} < 2$	24 giờ
Nitrit	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Dầu và mỡ	1000	Thuỷ tinh	Lạnh, 4°C H_2SO_4 , $\text{pH} < 2$	24 giờ
Cacbon hữu cơ	25	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C H_2SO_4 , $\text{pH} < 2$	24 giờ
Thuốc trừ sâu gốc clo hữu cơ	250	Nhựa, màu hổ phách	Lạnh, 4°C	Chiết trong vòng 7 ngày
Thuốc trừ sâu gốc phốtpho hữu cơ	1200	Thuỷ tinh	Lạnh, 4°C , HCl 10% đến $\text{pH} = 4,4$	Chiết trong vòng 7 ngày
pH	25	Nhựa, thuỷ tinh	Đo tại hiện trường	6 giờ
Hợp chất phenol	500	Thuỷ tinh	Lạnh, 4°C , H_3PO_4 đến $\text{pH} < 4$; 1,0g CuSO_4	24 giờ

Phốtpho :				
O-phốtphat	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lọc tại hiện trường, 4°C	24 giờ
Dạng thuỷ phân hoà tan	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C, H ₂ SO ₄ , pH<2	24 giờ
Tổng	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Dư lượng trừ sâu :				
Dạng lọc được	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C,	7 ngày
Dạng không lọc được	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	7 ngày
Tổng	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	7 ngày
Dễ bay hơi	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	7 ngày
Những phần tử lắng	1000	Nhựa, thuỷ tinh	—	24 giờ
Selen	50	Nhựa, thuỷ tinh	HNO ₃ , pH<2	6 tháng
Silic	50	Nhựa	Lạnh, 4°C	7 ngày
Độ dẫn điện riêng	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Sunfua	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Sunfit	50	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C, 2ml kẽm axetat	24 giờ
Nhiệt độ	1000	Nhựa, thuỷ tinh	Đo tại hiện trường	—
Mùi	200	Thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	24 giờ
Độ đục	100	Nhựa, thuỷ tinh	Lạnh, 4°C	7 ngày

Nguồn : Các phương pháp phân tích nước và nước thải, 2000.

2.7. QUAN ĐIỂM PHÂN TÍCH TỔNG QUÁT

Chúng ta đã thấy có khá nhiều ion và hợp chất có thể tích lũy trong sinh vật, thậm chí ngay cả khi nồng độ nền là trong khoảng $\mu\text{g/l}$. Trong nhiều trường hợp các hợp chất có độc tính cao, không phân huỷ sinh học và tích tụ sinh học nhanh chóng, người ta quan tâm đến nồng độ thậm chí là đến giới hạn phát hiện của phép phân tích. Ví dụ như dioxin và nhóm PCB, thường thường người ta phải xác định đến nồng độ cỡ ng/l .

Ở giới hạn trên của thang nồng độ, các hợp chất thường quan trắc ở hàm lượng cỡ mg/l . Trong trường hợp này, có thể không cần phân tích các ion hay hợp chất riêng rẽ mà thường quan tâm đến tính chất của cả khối nước (ví dụ như độ cứng hay độ axit) và được xem như những chỉ tiêu chất lượng nước.

Có nhiều phương pháp được sử dụng trong phân tích nước. Một cách ngắn gọn, có thể tóm tắt như sau :

Phân tích thể tích (chuẩn độ) thường nhanh, chính xác, thiết bị đơn giản, rẻ tiền và có thể dùng để xác định trực tiếp tính chất khối nước. Ví dụ như độ cứng, có thể đo được bằng cách chuẩn độ đơn, bất kể ảnh hưởng của các ion khác. Tuy nhiên, nó hạn chế trong việc phân tích hàm lượng dưới mg/l và tiêu tốn sức lao động, mặc dù đã có thể tự động hoá. Kỹ thuật đo trọng lượng cũng cho các kết quả chính xác nhưng dễ bị ảnh hưởng của các nguyên tố khác và phương pháp này đòi hỏi kỹ năng phân tích cao. Hơn nữa, phương pháp này tiêu tốn thời gian do cần phải kết tủa, lọc, sấy khô. Trong nhiều trường hợp, người ta chỉ sử dụng phương pháp phân tích này làm phương pháp đối chứng để kiểm tra độ chính xác của phương pháp khác.

Phương pháp công cụ thích hợp khi phân tích hàm lượng nhỏ. Nói chung, khoảng làm việc tuyến tính (nghĩa là khoảng trong đó các giá trị đọc được tỉ lệ thuận trực tiếp với nồng độ chất) của thiết bị là ở mức mg/l , thường rất gần với nồng độ môi trường. Việc phân tích mẫu nhanh và có thể được tự động hoá. Tuy nhiên, cần phải chuẩn bị mẫu và căn chuẩn thiết bị, nếu không được tự động hoá, thời gian phân tích sẽ lâu. Độ chính xác thường thấp hơn so với các phương pháp cổ điển, mặc dù đối với hầu hết các ứng dụng, độ chính xác như vậy là đủ dùng. Phần lớn các phương pháp công cụ mà chúng ta thảo luận đều thuộc về một trong các loại sau đây :

- Phương pháp sắc ký (sắc ký khí, sắc ký lỏng hiệu năng cao, sắc ký khối phổ...).

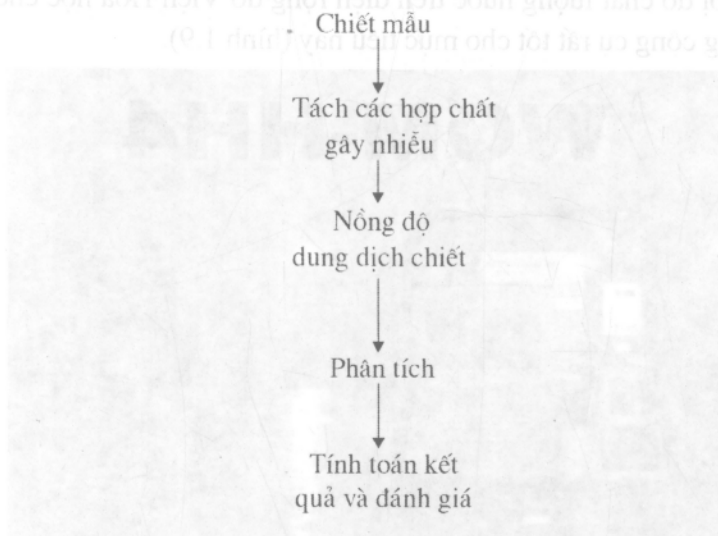
- Phương pháp quang (AAS, ICP, máy trắc quang ở các giải bước sóng khác nhau).

– Phương pháp điện hoá (đo điện thế hoặc đo von–ampe...) máy đo cực phổ thế hệ mới do Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam chế tạo (hình 1.7) rất thích hợp cho việc phân tích kim loại nặng trong nước, đất và khí.



Hình 1.7. Hệ đo von – ampe tự động chế tạo tại Viện Hoá học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Như trên đã đề cập, các phương pháp có thể đủ nhạy cho nhiều phép phân tích với một lượng mẫu cần dùng khá nhỏ. Việc làm giàu mẫu có thể sử dụng để giảm giới hạn phát hiện của phương pháp xuống thấp hơn. Hơn nữa, giai đoạn tách mẫu trước phân tích bao gồm việc loại bỏ các cấu tử gây nhiễu. Sơ đồ tóm tắt cho một phép phân tích đơn giản được nêu trên hình 1.8.



Hình 1.8. Các bước phân tích đơn giản

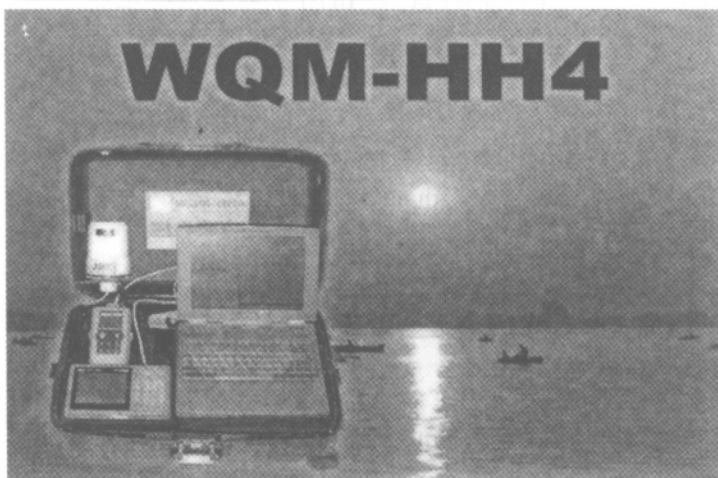
2.8. LỰA CHỌN PHÂN TÍCH PHÒNG THÍ NGHIỆM HAY HIỆN TRƯỜNG

Phần lớn các phép phân tích nước hay chất rắn tiến hành trong phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, nhiều trường hợp phân tích ngay tại hiện trường lại thích hợp hơn. Phân tích khí thường là tiến hành ngay tại điểm lấy mẫu.

Tại hiện trường, có thể phân tích *in situ* các thông số có khả năng tham gia phản ứng trong mẫu hoặc bị phân huỷ trong quá trình vận chuyển về phòng thí nghiệm. Để phân tích hiện trường, có thể sử dụng các thiết bị sau đây :

– *Thiết bị quan trắc xách tay cho các ion hay hợp chất đặc biệt* : Thiết bị này (do được nồng độ trong khoảng mg/l) đã được sử dụng để quan trắc chất lượng nước trong nhiều năm qua và được dùng rộng rãi tại các cơ sở cần đo nhanh và đơn giản. Những thiết bị quan trắc hiện trường gần đây có thể đo được hàm lượng các chất ô nhiễm đến cỡ $\mu\text{g/l}$ và thường được dùng để sàng lọc các mẫu phân tích, giảm được kinh phí cho phân tích trong phòng thí nghiệm. Thiết bị quan trắc hiện trường khí được dùng cho các khảo sát về y tế và phân tích tại chỗ. Thiết bị cũng được dùng để phát hiện các chất ô nhiễm đặc biệt tại các vùng đất bị nhiễm bẩn hoặc mới khai hoang.

– *Các thiết bị phức tạp hơn có thể đặt tại các khu vực an toàn hoặc trong các phòng thí nghiệm di động* : Loại thiết bị này thường dùng trong quan trắc khí và chúng là một phần của mạng lưới quan trắc chất lượng không khí. Các phòng thí nghiệm dùng để khảo sát khí các vùng đô thị và đất nhiễm bẩn, mới khai hoang. Đôi khi người ta quan trắc liên tục chất lượng nước tại các con sông lớn. Thiết bị đo chất lượng nước trên diện rộng do Viện Hoá học chế tạo là một trong những công cụ rất tốt cho mục tiêu này (hình 1.9).



Hình 1.9. Hệ thống máy đo chất lượng nước WQM-HH4

– *Thiết bị quan trắc liên tục các ống xả hay khí tại ống khói* : Thiết bị này có thể dùng để cảnh báo hàm lượng lớn trong ống khói thoát ra hay nước thải để giúp nhà sản xuất tuân thủ theo pháp luật quy định.

Tuy nhiên, cần xác định mức độ phức tạp cần thiết của các thiết bị đo hiện trường. Ở giai đoạn thiết kế, cần xem xét để giảm thiểu lượng hoá chất, dụng cụ tiêu hao, đảm bảo rằng thiết bị không bị tắc nghẽn và có thể giữ được sạch sẽ ngoài hiện trường (chủ yếu là máy đo quang và điện hoá). Tốt nhất là chúng có thể tự căn chỉnh và kết quả đo tự động được lưu giữ hoặc truyền về một địa điểm ở xa.

Mặc dù con đường chính của phân tích hoá học là làm trong phòng thí nghiệm, phân tích ngoài hiện trường vẫn đóng vai trò quan trọng, đặc biệt trong việc sàng lọc mẫu như đã nêu ở trên.

2.9. ĐẢM BẢO CHẤT LƯỢNG

Như trên đã đề cập, các chất ô nhiễm có thể có mặt trong môi trường ở nồng độ $\mu\text{g/l}$ và hàm lượng này có thể thay đổi trong khoảng rộng. Các mẫu phân tích có thể là nước, khí, chất rắn hay thực vật sống. Bất kể mẫu gì và ở nồng độ nào, vấn đề quan trọng là phương pháp phân tích và kết quả đưa ra phải là tin cậy.

– *Tin cậy* có nghĩa là phương pháp phân tích đã sử dụng phải được thông qua từ trước khi tiến hành phân tích, phải chỉ ra phương pháp cho kết quả chính xác đối với dạng mẫu được phân tích.

– Có một vài dấu hiệu sai số trong phương pháp.

Nếu quan tâm đến độ chính xác của phép phân tích, cần quan tâm đến cả các công đoạn khác như lấy mẫu và cách báo cáo những kết quả phân tích thu được. Các yếu tố quan trọng trong việc đánh giá độ chính xác của phép phân tích là :

- Quy trình lấy mẫu phải lấy được mẫu đại diện.
- Mẫu không bị nhiễm bẩn hay bị biến đổi trong quá trình bảo quản.
- Mẫu không bị nhiễm bẩn trong quá trình phân tích tại phòng thí nghiệm.
- Những tổn hao mẫu do chiết, tách và cô đặc cần phải được hạn chế tối đa.
- Không có các cấu tử gây nhiễu trong lần phân tích cuối cùng.
- Kết quả cần được tính chính xác và có thể dùng để tra cứu về sau.

Hầu hết các mối quan tâm trên đều có thể áp dụng trong mọi lĩnh vực của hoá phân tích nhưng khả năng nhiễm bẩn mẫu trong quá trình lấy mẫu,

bảo quản mẫu hay phân tích là đặc biệt quan trọng trong phân tích môi trường. Nhiều hợp chất là chất ô nhiễm tổng hợp và do đó có thể thấy chúng trong các vật liệu làm bình đựng mẫu, thiết bị sử dụng, dung môi và thậm chí trong không khí của phòng thí nghiệm.

Mối quan tâm thứ hai trong phân tích môi trường là các hợp chất gây nhiễu. Khi phân tích lượng vết hay siêu vết các chất, rất dễ có các chất ảnh hưởng không bị loại bỏ, thậm chí sau quá trình xử lý sơ bộ mẫu. Điều này đôi khi làm tăng kết quả phân tích lên cao hơn giá trị thực của chúng, do bản chất của các mẫu môi trường, rất khó để phán đoán được các chất gây nhiễm tiềm tàng và mẫu có thể chứa rất nhiều các hợp phần ngoài mong đợi.

Khái niệm : Đảm bảo Chất lượng và Kiểm soát chất lượng do đó rất quan trọng.

– *Đảm bảo chất lượng* : Phương pháp luận tổng quát cần thiết để giảm tối đa các sai số tiềm tàng.

– *Kiểm soát chất lượng* : Biện pháp dùng để khẳng định tính hiệu lực của các kết quả riêng rẽ

Các ví dụ của quy trình đảm bảo chất lượng có thể tóm tắt như sau :

– Quy trình lấy mẫu và bảo quản mẫu phải thực sự là đại diện và mẫu không bị thay đổi cho đến khi về đến phòng thí nghiệm.

– Lấy mẫu và phân tích mẫu lập.

– Định rõ trong sơ đồ phân tích độ tinh khiết của thuốc thử và thiết bị đo sạch sẽ.

– Kiểm tra lại tình trạng thiết bị và độ phân giải máy đo.

– Biết nguồn gốc các chất chuẩn sử dụng, khẳng định nồng độ của các dung dịch chuẩn sử dụng và có thể đối chiếu với các tiêu chuẩn Quốc tế.

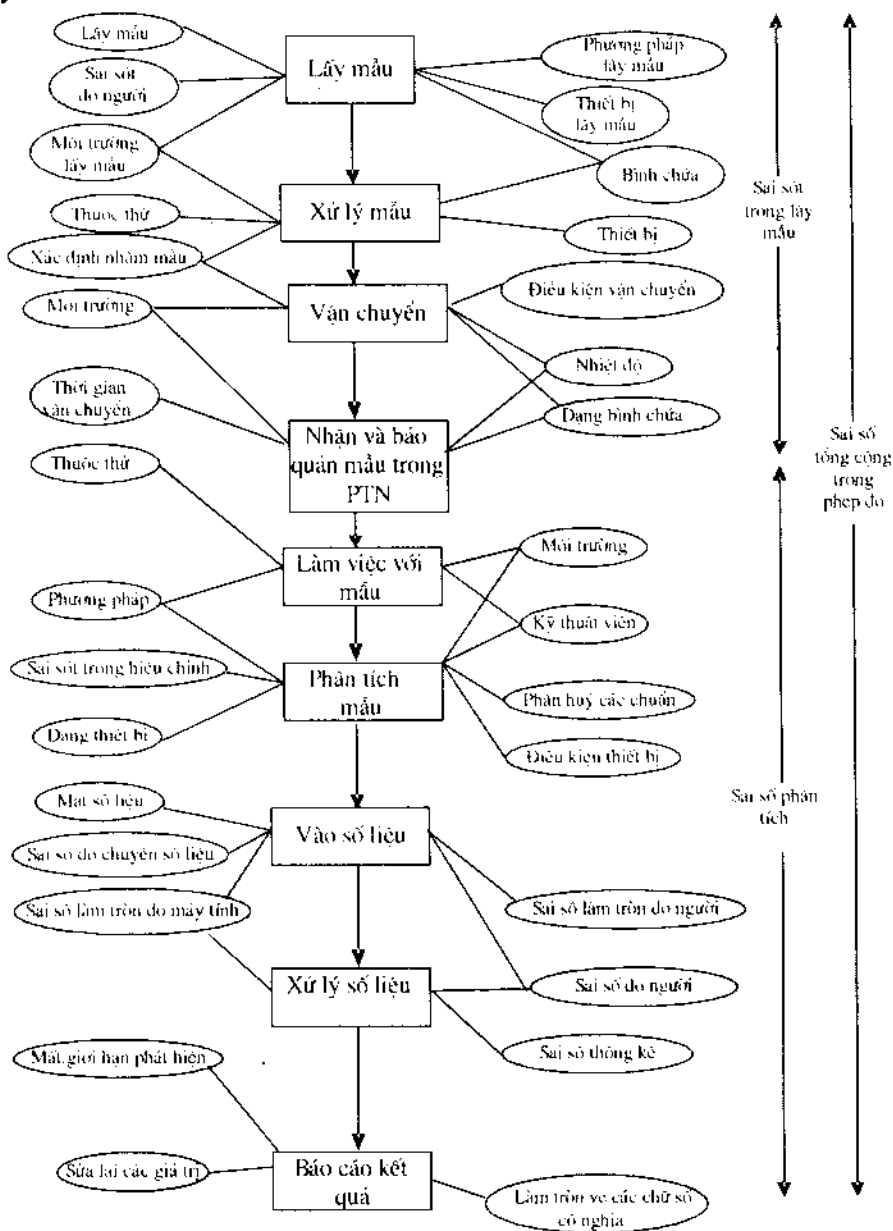
– Tiến hành phân tích các mẫu khác có thành phần đã biết để khẳng định độ tin cậy của phương pháp, bao gồm các loại sau :

+ **Mẫu trắng** : là mẫu được làm có thành phần rất giống với mẫu cần phân tích nhưng không chứa các chất quan tâm. Khi phân tích mẫu trắng, nếu thấy có chất cần quan tâm, chứng tỏ nó đã bị nhiễm bẩn.

+ **Mẫu mù** : là những mẫu mà người ta đã biết được lượng của các chất đưa vào mẫu. Việc phân tích mẫu thêm và không thêm cho phép đánh giá được chính xác lượng thêm vào. Các mẫu này dùng để nhận ra những sai số, lệch chuẩn của các phương pháp phân tích.

+ **Mẫu đối chứng** : là các mẫu có thành phần xác định, khi tiến hành phân tích trong các điều kiện như mẫu thực, nó phải cho kết quả như đã công bố.

Trong quá trình xử lý, báo cáo kết quả, khi xuất hiện những kết quả ngoài mong đợi, có thể sử dụng các bước nêu trong hình 1.10 để kiểm tra nguyên nhân dẫn đến sai số.



Hình 1.10. Các bước kiểm tra nguyên nhân gây sai số

CHƯƠNG II THUỐC TRỪ SÂU

I. GIỚI THIỆU

Thuốc trừ sâu là tên gọi chung của nhóm hoá chất được dùng để tiêu diệt hoặc kiểm soát các loại côn trùng và thực vật không mong muốn. Thuốc trừ sâu được sử dụng trực tiếp trong môi trường tự nhiên, trên cả diện tích canh tác rộng nên đồng thời cũng gây ảnh hưởng tới các khu vực lân cận. Chính điều đó làm tăng mối nguy cơ bị tiếp nhiễm thuốc trừ sâu đối với con người và các sinh vật.

Thuốc trừ sâu được bắt đầu sử dụng từ khá sớm, vào những năm 1000 trước công nguyên, người Hy Lạp đã đốt lưu huỳnh để diệt nấm mốc trong nhà. Tối trước những năm 1940, nhiều loại hoá chất như vôi, florua natri, boric axit, muối chứa arsen hoặc thủy ngân, một số dẫn xuất của dầu mỏ được dùng để diệt côn trùng và diệt nấm. Tuy nhiên chúng bộc lộ nhiều nhược điểm như không có hiệu quả với nhiều loại côn trùng, một số loại không bền vững trong môi trường nên phải sử dụng nhiều lần, trong khi đó các hợp chất chứa kim loại lại rất bền vững trong môi trường và có độc tính cao đối với con người cũng như động vật có vú.

Năm 1939 đánh dấu một mốc chính trong sự phát triển của các thuốc trừ sâu nói chung khi Nhà hoá học người Thụy Sĩ Paul Mueller của công ty Geigy đã đăng ký bản quyền cho thuốc diệt côn trùng para - diclodiphenyltricloetan (DDT). Với những thành công lớn trong việc sử dụng DDT cho nông nghiệp và đặc biệt để kiểm soát các vectơ bệnh, Mueller đã được tặng giải Nobel năm 1948 cho phát minh của mình. Việc sử dụng DDT và các thuốc diệt côn trùng cơ clo khác đã nhanh chóng phát triển trong suốt thập kỷ 40 và những năm sau đó. Tiếp theo các thuốc diệt côn trùng họ cơ clo người ta đã sản xuất và sử dụng một cách rộng rãi thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho. Tối năm 1962, cuốn sách mang tên “Mùa xuân câm lặng” (Silent Spring) của tác giả Rachel Carson được xuất bản. Cuốn sách này đã đưa ra bằng chứng cho thấy nhiều vấn đề về sinh thái có thể là hậu quả của việc sử dụng DDT. Thông tin này đã thực sự gây chú ý và là điểm bắt đầu cho các chương trình nghiên cứu ở quy mô lớn tại Mỹ cũng như nhiều quốc gia trên thế giới. Do các ảnh hưởng xấu tới môi trường sinh thái, hiện nay việc sử dụng DDT và các cơ clo khác đã bị cấm. Tuy nhiên, việc xử lý các kho thuốc trừ sâu cơ clo chưa sử dụng và việc sử dụng các hoá chất này một cách bất hợp

pháp đo giá thành thấp cũng như dư lượng tồn lưu lâu dài của chúng trong môi trường vẫn là vấn đề rất đáng lo ngại, nhất là tại các nước kém phát triển.

Với nỗ lực tìm ra những chất thay thế không gây ảnh hưởng xấu tới môi trường, người ta tăng cường thử nghiệm các loại thuốc trừ sâu tự nhiên có trong thực vật. Nhiều chất đã được chiết xuất từ thực vật, nhưng trong số đó chỉ có pyrethrum là có giá trị về thương mại và được cộng đồng chấp nhận. Pyrethrum là thuốc trừ sâu tự nhiên được lấy từ bột hoa khô của cây họ cúc (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Người ta cũng sản xuất các hoá chất tổng hợp tương tự với những hợp chất trừ sâu tự nhiên này. Bên cạnh đó các kỹ thuật phòng trừ dịch bệnh tổng hợp cũng được sử dụng để giảm lượng hoá chất cần dùng cho diệt trừ sâu bệnh.

Các thuốc trừ sâu có thể chia thành nhiều loại phụ thuộc vào mục đích sử dụng. Những nhóm chính có thể kể tới là thuốc diệt cỏ, diệt côn trùng và diệt nấm. Những họ thuốc trừ sâu chính được liệt kê trong bảng 2.1.

Bảng 2.1. Một số họ thuốc trừ sâu tiêu biểu

Mục đích	Họ thuốc trừ sâu
Diệt cỏ	Cacbamat, phenoxy axetic axit, triazin, phenylure
Diệt côn trùng	Cơ clo, cơ photpho, cacbamat, pyrethrin, pyrethroit
Diệt nấm	Dithiocacbamat, đồng, hợp chất chứa thủy ngân

2. THUỐC DIỆT CÔN TRÙNG HỌ CƠ CLO

Trong thập kỷ 40 và 50, các nhà máy hoá chất ở Bắc Mỹ và Tây Âu đã sản xuất hàng loạt loại thuốc trừ sâu hữu cơ với lượng lớn, đặc biệt cho mục đích diệt côn trùng. Hoạt chất trong hầu hết các loại thuốc trừ sâu này là hợp chất cơ clo, tức là hợp chất hữu cơ trong phân tử chứa clo. Các thuốc diệt côn trùng cơ clo tiêu biểu được giới thiệu cụ thể trong phần 2.4, chúng đều thuộc nhóm chất ô nhiễm hữu cơ bền vững (Persistent Organic Pollutants – POP). Tức là các chất ô nhiễm hữu cơ hội đủ ba thuộc tính bền vững, có độc tính cao và có khả năng vận chuyển xa trong môi trường. Trong họ này có tám chất được Chương trình Môi trường Liên hợp quốc (UNEP) xếp vào danh sách 12 loại POP cần phải kiểm soát và loại bỏ theo Công ước Stockholm đó là DDT, andrin, endrin, clodan, heptaclo, hexaclobenzen (HCB), mirex và toxaphen.

2.1. Đặc tính hoá lý và môi trường

Trong phân tử nhóm cơ clo chứa các liên kết cacbon – cacbon thơm, nối đôi, liên kết đơn cacbon – hydro và cacbon – clo, chỉ có một số ít liên kết đơn cacbon – cacbon, do vậy nhóm hợp chất này có tính phân cực thấp. Chúng có đặc tính hoà tan tốt trong môi trường “tương tự – hydrocacbon”, ví dụ trong mỡ của các cơ thể sống và hoà tan kém trong nước, trừ trường hợp trong phân tử có mặt nguyên tử O hoặc N. Độ tan trong mỡ của nhóm chất này nằm trong khoảng vài trăm tới vài ngàn gam trên lít, so với độ tan trong nước chỉ khoảng vài đơn vị tới vài trăm microgam/lít.

Quá trình phân huỷ của các hợp chất cơ clo trong môi trường diễn ra rất chậm. Hầu hết nhóm chất này rất bền vững trong đất, chúng có thời gian bán huỷ tới vài năm (bảng 2.2). Khả năng phân huỷ trong đất thay đổi phụ thuộc vào các điều kiện nhiệt độ, độ ẩm, quần thể vi sinh trong môi trường.

Bảng 2.2. Một số đặc tính hoá lý của một số thuốc diệt côn trùng họ cơ clo

Tên chất	Độ tan trong mỡ (g/l)	Độ tan trong nước (µg/l)	Thời gian bán huỷ trong đất (năm)
P, P' DDT	330	3,36	2,0 – 15,6
Heptaclo	1000	50	0,5 – 3,0
Diendrin	3700	20	0,04 – 0,7
Lindan	800	130	0,06 – 1,6

2.2. Đặc tính tích lũy sinh học

Nhiều hợp chất cơ clo được tìm thấy trong tế bào cá ở nồng độ cao hơn rất nhiều lần so với trong môi trường nước mà cá sinh sống. Hiện tượng này xảy ra đối với các hợp chất có tính kỵ nước như DDT. Quá trình tích lũy sinh học các hoá chất trong hệ thống sinh học có thể giải thích như sau : Trước tiên, các hoá chất này nằm trong nước, khi nước đi qua mang cá, chúng sẽ khuếch tán từ nước vào mô mỡ và nằm lại đó với nồng độ cao hơn, đây chính là quá trình tích lũy sinh học. Hệ số tích lũy sinh học (Bio Concentrated Factor – BCF) của một loại hoá chất biểu thị tỉ lệ nồng độ cân bằng của chất đó trong cá và trong môi trường nước xung quanh. Giá trị của hệ số BCF nằm trong khoảng rộng, các giá trị không chỉ khác nhau giữa chất này với chất khác mà đối với từng chất lại phụ thuộc vào loại cá, vì khả năng chuyển hoá các chất của từng loại cá là khác nhau.

Giá trị BCF của một loại chất có thể được dự đoán, với hệ số sai khác khoảng 10 lần, dựa trên một thí nghiệm đơn giản như sau : tạo cân bằng của hoá chất nghiên cứu (chất S) trong hệ hai pha lỏng nước và 1 – octanol, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$. Trong thí nghiệm này, 1 – octanol được chọn làm pha thay thế thích hợp cho môi trường mỡ cá. Hệ số phân bố, K_{OW} của chất S được xác định là :

$$K_{\text{OW}} = [\text{S}]_{\text{octanol}} / [\text{S}]_{\text{nước}} \quad (1)$$

Trong đó nồng độ của S có đơn vị là mol hoặc ppm.

Vì các hệ số K_{OW} có giá trị trong khoảng rộng nên để thuận tiện chúng thường được biểu diễn dưới dạng $\log_{10}$. Ví dụ, đối với DDT, K_{OW} có giá trị khoảng 1000000, như vậy $\log K_{\text{OW}}$ là 6. Các thí nghiệm thực tế cho thấy hệ số tích lũy sinh học của DDT nằm trong khoảng 20000 tới 400000, tùy thuộc vào loại cá. Giá trị của hệ số K_{OW} tương đối gần với giá trị BCF tìm được đối với cá. Mối quan hệ này không đúng khi phân tử chất cần nghiên cứu quá lớn để có thể khuếch tán vào cá.

Bảng 2.3. Giá trị hệ số phân bố K_{OW} của một số loại thuốc trừ sâu

Tên thuốc trừ sâu	Độ tan trong nước (ppm)	Log K_{OW}
HCB	0,0062	5,5 – 6,2
DDT	0,0034	6,2
Toxaphen	3	5,3
Diendrin	0,1	6,2
Mirex	0,20	6,9 – 7,5
Malathion*	145	2,9
Parathion*	24	3,8
Atrazin*	35 – 70	2,2 – 2,7

* : không thuộc họ cơ clo

Nguồn : K.Verschueren, *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, Newyork, Van Nostrand Reinhold, 1996.

Nhìn chung, hệ số phân bố K_{OW} của một chất có giá trị càng cao, thì chất đó thường có xu hướng bao xung quanh các vật chất hữu cơ trong đất hoặc trầm tích và cuối cùng sẽ di chuyển vào mô mỡ của động vật. Tuy

nhiên, nếu giá trị $\log K_{ow}$ cao khoảng 7 – 8 hoặc hơn nữa lại cho thấy các hoá chất hấp phụ mạnh vào đất hoặc trầm tích chứ không đủ độ linh động để đi vào tế bào sống. Do vậy các giá trị K_{ow} phổ biến nằm trong khoảng 4 – 7.

Cá tích lũy các chất hữu cơ từ nguồn thức ăn cũng như các chất hữu cơ hấp phụ trên các hạt rắn trong nước. Trong nhiều trường hợp, các hoá chất không bị chuyển hoá mà được tích lũy ngày càng nhiều trong mô mỡ của cá, như vậy nồng độ của chúng sẽ tăng dần theo thời gian. Nồng độ trung bình của nhiều loại hoá chất tăng một cách đột ngột theo chiều đi lên của dây chuyền thức ăn mà ở đó lần lượt loài này là thức ăn cho loài có trước. Trong suốt thời gian sống, lượng thức ăn thuộc loài phía dưới của dây chuyền mà cá ăn được gấp nhiều lần trọng lượng của chúng và cá giữ lại nhiều hơn là đào thải các hợp chất cơ clo trong thức ăn.

Việc nồng độ của một chất tăng dần theo dây chuyền thức ăn được gọi là sự khuếch đại sinh học. Về bản chất, sự khuếch đại sinh học là kết quả của các bước tích lũy sinh học dọc theo dây chuyền thức ăn. Sự khuếch đại sinh học được minh họa trong ví dụ sau đây. Nồng độ DDT trong nước biển thuộc bờ biển phía nam của quần đảo Long Island Sound đã từng cao tới 0,000003 ppm. Nồng độ DDT lên tới 0,4 ppm trong động vật phù du, 0,5 ppm trong mỡ của cá tuế, 2 ppm trong cá kim sổng trong vùng nước này và tới tận 25 ppm trong mỡ chim cốc và chim ưng biển ăn cá, như vậy hệ số khuếch đại sinh học là khoảng 10 triệu. Chính do cơ chế này, nồng độ DDT trong một số loại chim đã trở nên cao tới mức có thể làm suy giảm khả năng sinh sản của chúng. Sự tích lũy sinh học các thuốc trừ sâu cơ clo trong cá và những động vật khác chính là lý do giải thích cho việc phân lớn lượng các chất này đi vào cơ thể chúng ta hàng ngày là từ nguồn thực phẩm.

2.3. Độc tính và tác động sinh thái học

Thuốc diệt côn trùng cơ clo có hoạt tính với nhiều loại côn trùng và các sinh vật có liên quan. Mặc dù độ tan trong nước tương đối thấp nhưng một số chất có độc tính cao với cá, thể hiện là chất độc với nhiều loại cá ở nồng độ nhỏ hơn 1mg/l. Riêng nhóm xiclodien (xem phần 2.4) đặc biệt là andrin và diendrin có độc tính cao với động vật có vú.

Cơ chế hoạt động của nhóm cơ clo chưa được biết rõ ràng. Chúng có thể coi là các chất độc thần kinh do tấn công vào hệ thống thần kinh, sinh ra các cơn co giật, tiếp theo là mất khả năng vận động và dẫn tới cái chết. DDT tác động vào các axon thần kinh. Các hợp chất thuộc nhóm này đều gây kích

thích các enzym oxidaza đa chức năng (mixed-function oxidase – MFO) của các sinh vật bị tiếp nhiễm. Có thể quan sát thấy hiện tượng kháng thuốc trừ sâu cơ clo của các quần thể côn trùng nếu sử dụng lặp đi lặp lại một loại thuốc nào đó. Ví dụ với DDT, côn trùng sẽ phát triển enzym có khả năng loại clo để loại bớt HCl của DDT. Để phát triển khả năng kháng thuốc cần qua vài thế hệ côn trùng.

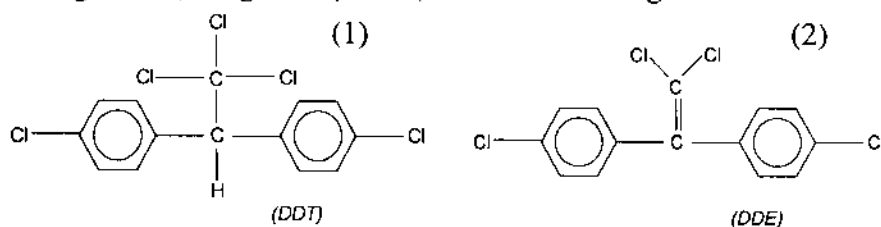
Tác động sinh thái học rõ ràng nhất quan sát được với DDT là làm giảm khả năng sinh sản thành công của các loài chim ăn thịt như chim ưng. Thực ra không phải DDT mà là diclodiphenyldicloeten (DDE) sản phẩm chuyển hoá của nó đã can thiệp vào hệ thống nội tiết, gây ảnh hưởng tới quá trình phát triển của trứng, làm giảm độ dày của vỏ trứng và dẫn tới làm giảm khả năng sinh sản thành công của chim. Hàng loạt hiệu ứng sinh thái học khác của các thuốc diệt côn trùng cơ clo cũng quan sát được đối với hệ sinh thái thủy quyển và trên mặt đất.

2.4. Một số thuốc diệt côn trùng tiêu biểu họ cơ clo

2.4.1. DDT

DDT là tên viết tắt của para-diclodiphenyl tricloetan. Năm 1945, DDT đã được thủ tướng Anh Winston Churchill nhắc tới như một loại thuốc kỳ diệu vì khả năng chống muỗi sốt rét và ruồi vàng rất hiệu quả. Theo đánh giá của Tổ chức Y tế Thế giới, chỉ riêng việc sử dụng trong chương trình phòng chống sốt rét DDT đã cứu sống 5 triệu người. Sau chiến tranh thế giới thứ hai, DDT được dùng cho cả mục đích kiểm soát các vector bệnh và bảo vệ mùa màng.

DDT có công thức cấu tạo như công thức (1). Khi mất HCl, DDT có thể chuyển hoá thành các sản phẩm như DDE vàDDD. DDE được sinh ra rất chậm trong môi trường do sự phân huỷ DDT ở môi trường kiềm hoặc do cơ chế kháng DDT (làm giảm độc tính) của các côn trùng.



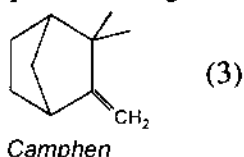
Chính đặc tính bền vững là một lợi thế lý tưởng khi dùng DDT tiêu diệt côn trùng. DDT bền vững do có áp suất hơi thấp dẫn tới tốc độ bay hơi chậm, phản ứng rất kém với các điều kiện ánh sáng, hoá chất hay vi sinh và hoà tan rất ít trong nước. Cũng như các thuốc diệt côn trùng cơ clo khác

DDT hoà tan rất tốt trong dung môi hữu cơ cũng như trong mô mỡ. DDT có thể tìm thấy cả trong các loài chim, cá sống ở sa mạc hay biển sâu. Trong cơ thể người, phần lớn DDT chuyển hoá rất chậm, nhưng cuối cùng cũng bị khử thành DDE (2). Phần lớn DDT trữ trong mô mỡ của con người là DDE có mặt trong các thực phẩm trước đó có DDT và đã bị chuyển hoá trong môi trường. Tuy nhiên, DDE cũng hầu như không bị phân huỷ sinh học, hoà tan trong mỡ rất tốt, do vậy nó tồn tại trong cơ thể trong thời gian dài.

Đối với DDT, mối lo lắng lớn hơn độc tính cấp tính là khả năng gây tác động mãn tính của nó đối với con người, như gây bệnh ung thư. Mặc dù DDT không được coi là chất gây ung thư truyền thống, nhưng một số nghiên cứu dịch tễ học ở phạm vi nhỏ đã phát hiện thấy nếu nồng độ DDE trong máu phụ nữ càng cao đường người đó càng dễ mắc bệnh ung thư vú. Tuy nhiên các nghiên cứu ở phạm vi rộng tại Mỹ sau đó lại thất bại trong việc khẳng định mối quan hệ giữa ung thư vú và DDE. Vì đường như thời gian tiếp nhiễm DDT không là nguyên nhân quan trọng của bệnh ung thư vú. Tuy nhiên các nghiên cứu này đã không đề cập tới một vấn đề hiện nay mới được đưa ra, đó là có hay không việc tiếp nhiễm trong giai đoạn thanh thiếu niên, khi mà vú đang phát triển nhanh, sẽ là yếu tố gây ung thư vú trong giai đoạn sau đó.

2.4.2. Toxaphen

Toxaphen là hỗn hợp của nhiều hợp chất có cấu trúc tương tự được sản xuất bằng cách clo hoá cacbonhydro camphen chiết xuất từ dầu thông. Toxaphen kỹ thuật có công thức phân tử trung bình là $C_{10}H_{10}Cl_8$.



Toxaphen được dùng để trừ nhiều loại sâu nhai gặm và chích hút trên cây ăn quả và cây công nghiệp. Đây là loại thuốc diệt côn trùng được sử dụng nhiều nhất ở Mỹ trong thời kỳ 1966 – 1976, tới năm 1990 thì bị cấm hoàn toàn. Toxaphen có độc tính cao với cá, gia súc và con người nhưng ít độc với ong mật. Toxaphen tích lũy trong mô mỡ và gây ung thư cho chuột thí nghiệm. Mặc dù đã bị cấm ở các nước đã phát triển và một số nước đang phát triển, nhưng toxaphen vẫn có thể lắng ở những vùng hồ nước xa nguồn sử dụng do sự vận chuyển ô nhiễm theo không khí từ những quốc gia còn sử dụng nhưng đã hạn chế.

2.4.3. Hexaclo – xyclohexan

Hexaclo – xyclohexan (HCH hay BHC, chú ý không nhầm lẫn với hexaclobenzen – HCB) là các hợp chất có công thức 1,2,3,4,5,6 – hexaclo xyclohexan. Trên thực tế có 8 đồng phân với công thức này, chúng chỉ khác nhau ở sự định hướng tương đối của các nhóm thế Cl. Hỗn hợp thương mại các đồng phân HCH được dùng để diệt muỗi và sử dụng trong nông nghiệp (xử lý hạt, phun lên cây), khử trùng kho, xử lý gỗ (diệt mối). Trên thực tế chỉ có một trong số 8 đồng phân có tác dụng diệt côn trùng, đó là γ HCH. Đồng phân này được tách riêng và có tên gọi là Lindan. Lindan còn được dùng làm hoạt chất trong một vài loại thuốc thương mại diệt chấy rận cho trẻ em. Tới thập kỷ 70, HCH bắt đầu bị hạn chế sử dụng do có xu hướng tích lũy sinh học và độ độc cao.

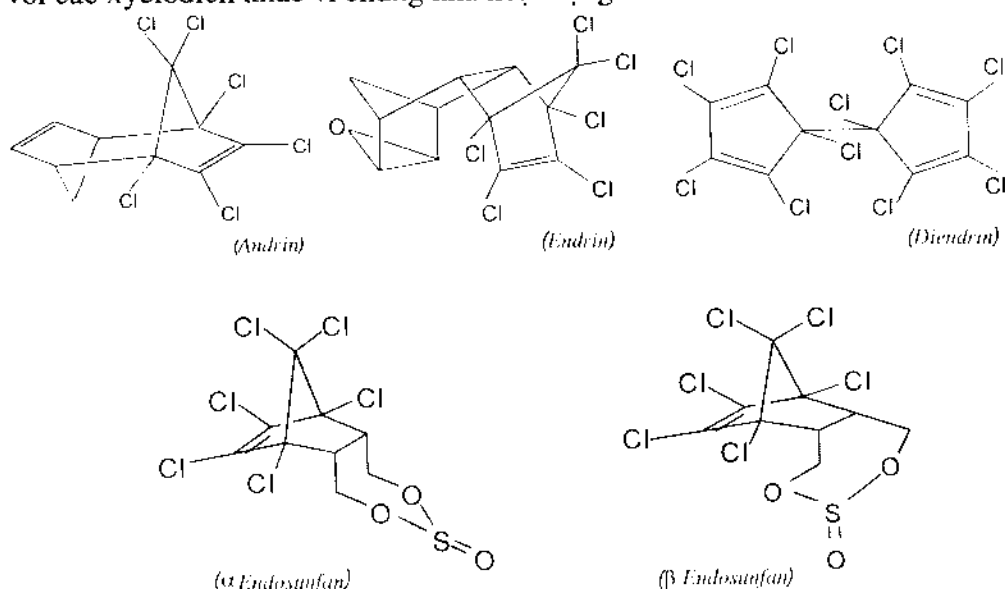
2.4.4. Các thuốc diệt côn trùng nhóm xyclodien

Xyclopentadien là sản phẩm phụ khá phổ biến của công nghệ lọc dầu. Sau khi được clo hoá hoàn toàn sẽ trở thành percloxcyclopentadien, hợp chất này có thể kết hợp với một số phân tử hữu cơ khác để sản xuất hàng loạt thuốc diệt côn trùng họ xyclodien như aldrin, endrin, diendrin, endosulfan, mirex... Chúng được sử dụng để diệt côn trùng trong đất, chống gián, mối, kiến lửa, châu chấu và các côn trùng khác.

Andrin và diendrin là hai loại thuốc trừ sâu xyclodien đầu tiên được đưa vào thị trường từ năm 1950. Chúng được sử dụng trong nông nghiệp (xử lý đất trước khi gieo trồng, chống mọt, bọ cánh cứng...), trong công nghiệp và dân dụng (chống mối mọt). Trong các điều kiện môi trường hiếu khí, qua phản ứng epoxy hoá phần lớn andrin chuyển thành diendrin là hợp chất bền vững hơn trong môi trường. Phần lớn andrin có mặt trong môi trường đều nằm ở môi trường đất do độ tan trong nước kém. Các nghiên cứu đã chỉ ra phải mất 1– 6 năm để chuyển hoá hết 75 – 100% andrin có trong đất sau khi sử dụng (với diendrin thì khoảng thời gian cần thiết là 3 – 25 năm). Do đặc tính bền vững, tiềm năng gây độc và xu hướng tích lũy trong mô mỡ cũng như những nghi ngờ về việc tăng rủi ro ung thư vú của phụ nữ, tăng tỉ lệ chết của đại bàng..., nên hiện nay các hợp chất này đã bị cấm sử dụng hoặc hạn chế sử dụng trong mọi lĩnh vực ở hầu hết các nước trên thế giới.

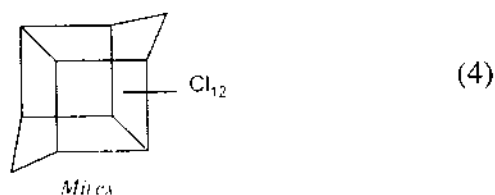
Endosulfan hiện nay vẫn được sử dụng tại nhiều quốc gia cho cả mục đích nông nghiệp (dùng nhiều cho bông và chè) và dân dụng. Khả năng tích

luỹ sinh học và tính bền vững trong môi trường của chúng kém hơn hẳn so với các xyclodien khác vì chúng khá hoạt động.



Hình 2.1. Công thức của một số thuốc trừ sâu xyclodien tiêu biểu

Mirex là một loại thuốc diệt côn trùng trong nhóm xyclodien, có công thức phân tử là $C_{10}Cl_{12}$. Mirex cũng được biết đến dưới tên thương mại là decloran được sử dụng làm chất phụ gia chống cháy cho nhiều vật liệu tổng hợp và tự nhiên. Phần lớn mirex/decloran được sử dụng vào thập kỷ 60, chúng đã bị cấm vào giữa thập kỷ 70 và đưa vào danh sách các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững của UNEP.



2.5. Lịch sử sử dụng thuốc trừ sâu cơ clo tại Việt Nam

Tại Việt Nam, thuốc trừ sâu được bắt đầu sử dụng từ thập kỷ 40 cho phòng trừ dịch bệnh. Tới năm 1957, tổng lượng thuốc trừ sâu sử dụng là 100 tấn/năm. Và cùng với sự phát triển của sản xuất, thuốc trừ sâu ngày càng được sử dụng nhiều về lượng và phong phú về chủng loại. Trong những năm cuối của thập kỷ 80, lượng thuốc trừ sâu sử dụng đã lên tới 10000 tấn/năm, con số này đã tăng lên gấp đôi vào những năm đầu thập kỷ 90

(21600 tấn/năm – năm 1990) và thậm chí chỉ tới năm 1995 đã tăng gấp ba (33000 tấn/năm). Diện tích đất canh tác có sử dụng thuốc trừ sâu đã tăng từ 0,48% năm 1960 lên tới 80 – 90% vào năm 1997 (nguồn : UNEP Regional Workshop on Management of POPs, March 1999, Hanoi, Vietnam).

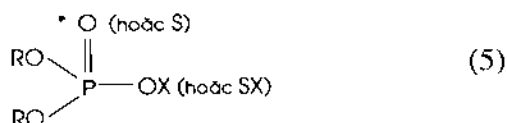
Trước năm 1985, Việt Nam sử dụng thuốc trừ sâu nhập khẩu từ các nước thuộc Liên Xô cũ và các nước XHCN với lượng không lớn khoảng 6500 tới 9000 tấn/năm. Đây chính là các loại thuốc trừ sâu có độc tính cao, bền vững trong môi trường như DDT, HCB, parathion etyl, metyl parathion, polyclocamphen... và một số thuốc trừ bệnh hại chứa thủy ngân, asen. Tuy nhiên trước năm 1992 không có con số thống kê cụ thể về lượng các thuốc trừ sâu cơ clo sử dụng tại Việt Nam. Năm 1992, Bộ Nông nghiệp và Công nghiệp Thực phẩm nay là Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn đã ban hành Quy định đăng kí thuốc trừ sâu đầu tiên ở Việt Nam và Danh mục thuốc trừ sâu (còn gọi là hoá chất bảo vệ thực vật – BVTV) hạn chế sử dụng và bị cấm sử dụng cho nông nghiệp. Có 22 loại hoạt chất thuốc BVTV bị cấm năm 1992 và danh sách kèm theo quyết định năm 1998 của Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn con số này là 26. Trong danh sách này có andrin, diendrin, endrin, DDT, chordane, toxaphene và heptalo.

Việt Nam là một trong những quốc gia có nguy cơ sốt rét cao, đặc biệt tại các khu vực rừng và núi cao. Từ năm 1949, DDT đã bắt đầu được sử dụng ở Việt Nam cho chương trình phòng chống sốt rét. Lượng lớn nhất được sử dụng vào các năm 1962, 1963 và 1981 (1000 tấn/năm). Năm 1994, Viện Kí sinh trùng và sốt rét ngừng cung cấp DDT cho các tỉnh, nhưng tại một số địa phương vẫn còn lưu giữ và sử dụng DDT. Tới năm 1995, Việt Nam chính thức ngừng sử dụng DDT trong việc kiểm soát vectơ truyền bệnh sốt rét. Như vậy mặc dù từ năm 1992, DDT đã nằm trong danh sách các hoá chất BVTV cấm sử dụng trong nông nghiệp nhưng cho tới hết năm 1994, DDT vẫn được sử dụng cho mục đích bảo vệ sức khỏe.

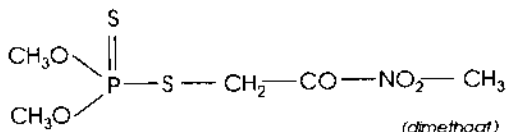
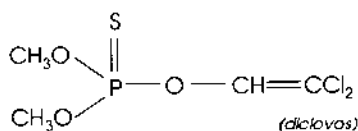
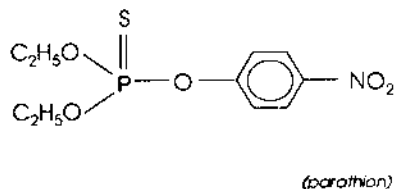
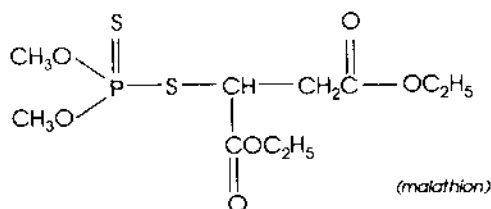
Về nguyên tắc, phần lớn các thuốc trừ sâu có độc tính cao và bền vững trong môi trường đều đã bị hạn chế và cấm sử dụng. Tuy nhiên, trong thực tế vẫn còn tình trạng lưu thông, buôn bán, sử dụng các thuốc trừ sâu ngoài danh mục và còn những kho thuốc trừ sâu, chủ yếu là thuốc thuộc thế hệ DDT, HCB chưa kịp tiêu thụ hoặc chưa được tiêu huỷ ở một số địa phương mà tới nay vẫn chưa có giải pháp khắc phục hữu hiệu.

3. THUỐC DIỆT CÔN TRÙNG HỌ CƠ PHÔTPHO

Thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho được sử dụng nhiều nhất trong nông nghiệp, tiếp đến là mục đích dân dụng. Trong chiến tranh thế giới lần thứ II, chúng còn được dùng làm khí độc quân sự. Trong cấu trúc của thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho, nguyên tử P trung tâm có hoá trị 5 liên kết với O hoặc S qua liên kết đôi, 2 nhóm metoxy (OCH_3) hoặc etoxy (OC_2H_5) qua liên kết đơn và nhóm thế dài OR hoặc SR qua liên kết đơn. Các hợp chất chứa liên kết $\text{P} = \text{S}$ khi vào cơ thể côn trùng sẽ chuyển thành $\text{P} = \text{O}$ có độc tính cao hơn. Các hợp chất chứa liên kết $\text{P} = \text{S}$ được sử dụng nhiều hơn $\text{P} = \text{O}$, do nó dễ thấm vào côn trùng và bền hơn.



Công thức của một số thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho tiêu biểu như diclofos, parathion, malathion và dimethoat được trình bày trong hình 2.2.



Hình 2.2. Công thức của một số thuốc diệt côn trùng tiêu biểu họ cơ photpho.

3.1. Đặc tính lí hoá với môi trường

Các thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho là những hoá chất tương đối hoạt động, chúng dễ bị thủy phân khi tiếp xúc với nước. Phản ứng này phụ thuộc vào pH, nếu pH càng cao thì tốc độ phản ứng thủy phân càng nhanh. Chu kỳ bán huỷ của chúng trong đất ngắn hơn nhiều so với nhóm cơ clo. Do không bền trong đất, trong mẫu sinh học, tan tương đối tốt trong nước và có độ kỵ nước khá thấp nên các thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho có khả năng tích lũy sinh học thấp. Các thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho nhìn

chung không bền. Xét trên khía cạnh môi trường chúng có ưu điểm hơn so với họ cơ clo do không tích lũy trong dây chuyền thức ăn để gây biểu hiện độc mãn tính và các ảnh hưởng xấu tới sức khỏe sau này.

3.2. Độc tính

So với họ thuốc sâu cơ clo, thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho có độc tính cấp tính cao hơn cho con người và động vật có vú. Những người sử dụng hoặc tiếp xúc với thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho có khả năng bị ngộ độc cấp tính do các chất này xâm nhập qua đường hô hấp, đường tiêu hoá hoặc hấp thụ qua da. Tuy nhiên, các sản phẩm chuyển hoá của thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho được đào thải tương đối nhanh qua nước tiểu. Sau khi sử dụng các thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho bị phân huỷ trong vòng vài ngày hoặc vài tuần, do vậy rất hiếm khi phát hiện thấy sự tích lũy sinh học trong dây chuyền thức ăn.

Các thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho gây độc thông qua việc ức chế enzym trong hệ thống thần kinh của cơ thể sống, đặc biệt là enzym axetyl cholin esteraza (ACh). Trong khoảng giữa các tế bào thần kinh chứa các ACh và Axetyl cholin (ACh). AC là chất truyền xung thần kinh, nó chỉ tồn tại trong cỡ thời gian giây để tương tác, sau đó sẽ bị phân huỷ bởi ACh. Như vậy, các vị trí tiếp nhận được làm sạch để nhận tín hiệu mới. Thuốc trừ sâu cơ photpho phản ứng với ACh tạo thành photphoryl cacbaryl enzym, làm nồng độ ACh giảm xuống. Như vậy việc phân huỷ AC diễn ra không đủ nhanh, các chất này sẽ bị tích lũy và làm ảnh hưởng tới đáp ứng của các cơ, gây ra hiện tượng co giật không kiểm soát được và dẫn tới cái chết.

3.3. Một số loại thuốc diệt côn trùng tiêu biểu họ cơ photpho

3.3.1. Diclofos

Diclofos tương đối dễ bay hơi nên được dùng nhiều cho mục đích dân dụng. Nó sẽ từ từ giải phóng khỏi các tấm dán trần nhà, đèn và hơi diclofos sẽ giết các côn trùng như ruồi. Nhựa tấm diclofos được dùng để làm vòng cổ diệt bọ chét cho chó mèo. Diclofos tương đối độc với các động vật có vú, giá trị liều gây chết qua đường miệng cho 50% số cá thể thí nghiệm (LOD_{50}) đối với chuột là 25 mg/kg.

3.3.2. Parathion

So với các thuốc trừ sâu cơ clo khác, parathion có độc tính cao với LOD_5 là 3 mg/kg. Vì không có cơ chế gây độc chọn lọc nên sử dụng parathion một cách thiếu thận trọng trong nông nghiệp có thể dẫn tới tiêu

diệt các loại chim và sinh vật không phải là đối tượng kiểm soát. Parathion đã bị cấm sử dụng ở một số nước công nghiệp. Tuy nhiên hiện nay nó vẫn được dùng chủ yếu vào mùa hè để diệt muỗi và chống lại virus Tây sông Nile.

3.3.3. Malathion và dimethoat

Malathion được đưa vào sử dụng từ những năm 50, nó không quá độc với động vật có vú ($LOD_{50} = 885 \text{ mg/kg}$) nhưng rất độc đối với côn trùng. Hơn thế, nếu không được cất trữ đúng quy cách nó có thể chuyển dạng isome thành hợp chất có độc tính cao hơn 100 lần. Malathion được phun rải để bảo vệ mùa màng, tiêu diệt ruồi, muỗi, virus. Dimethoat có nhóm chức như malathion được dùng chủ yếu trong nông nghiệp có $LOD_{50} = 250 \text{ mg/kg}$.

3.3.4. Diazinon

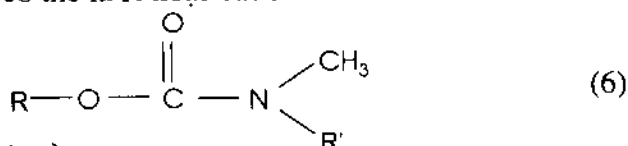
Diazinon có giá trị $LOD_{50} = 300 \text{ mg/kg}$, thường dùng để diệt các côn trùng trong nhà (kiến, gián), trong vườn và bãi cỏ (cả kiểm soát ấu trùng), phun cho chó mèo. Do có liên kết $P = S$, diazinon độc với chim nên bị hạn chế sử dụng trong một số thời điểm. Do xuất hiện bằng chứng trẻ em bị ảnh hưởng tới thần kinh do diazinon nên nó đã bị cấm sử dụng tại Bắc Mỹ.

3.3.5. Clopyrofos

Clopyrofos thuộc loại thuốc trừ sâu cơ photpho chứa nhóm $P = S$ có giá trị $LOD_{50} = 135 \text{ mg/kg}$. Clopyrofos thường được dùng để diệt gián, kiến, bọ chét và các côn trùng khác. Cuối thập kỷ 90, tại Mỹ, clopyrofos bị cấm sử dụng cho mục đích dân dụng, do ảnh hưởng tới sức khỏe, đặc biệt là đối với bào thai và trẻ em.

4. THUỐC DIỆT CÔN TRÙNG HỌ CACBAMAT

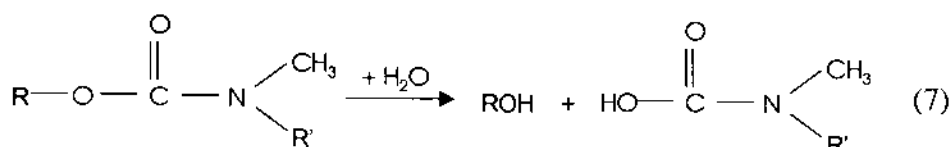
Cacbammat là dẫn xuất của axit cacbamic (H_2NCOOH), nó được dùng làm thuốc diệt côn trùng từ năm 1951. Trong phân tử, R chứa các nhóm vòng thơm còn R' có thể là H hoặc các nhóm thế khác.



4.1. Đặc tính môi trường

Phân tử thuốc diệt côn trùng họ cacbammat tương đối phân cực do chứa nhóm amin và este. Chúng hoà tan tốt trong nước so với thuốc diệt côn trùng họ cơ clo. Ví dụ, độ hoà tan của cacbaryl khoảng 120 mg/l . Các hợp chất này kém bền vững trong môi trường do sự có mặt của các nhóm hoạt tính

trong phân tử. Ví dụ, nhóm este dễ dàng bị thủy phân khi tiếp xúc với nước trong môi trường, đặc biệt trong môi trường kiềm. Người ta chỉ phát hiện thấy thuốc diệt côn trùng họ cacbamat trong môi trường nước trong thời gian từ 1,6 ngày tới 4 tuần. Phản ứng thủy phân diễn ra như sau :



Cacbamat rất độc với các động vật có vú, hấp thụ qua da, nhưng không tích lũy vì kém bền và hoà tan tốt trong nước. Con đường thoái biến sinh học chính của cacbamat là thủy phân và oxy hoá.

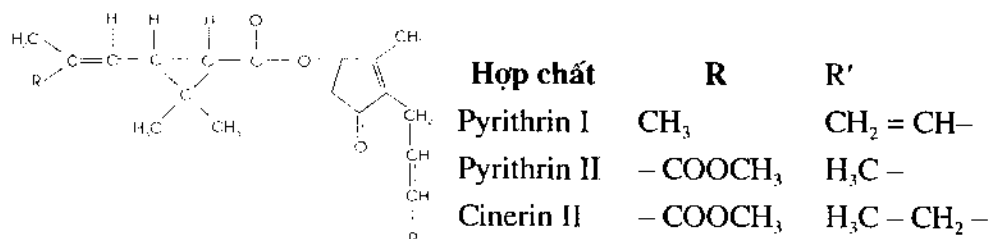
4.2. Cơ chế gây độc

Tương tự như các thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho, cơ chế gây độc của cacbamat cũng trên cơ sở ức chế sự loại bỏ hoặc phá huỷ của các ACh. Tuy nhiên điểm khác biệt là các ACh không bị tấn công hoặc thụ động hoá trong thời gian dài. Như vậy cacbamat chỉ gây nên sự trễ đáp ứng hoặc hiệu ứng ảnh hưởng lâu dài đối với hệ thần kinh.

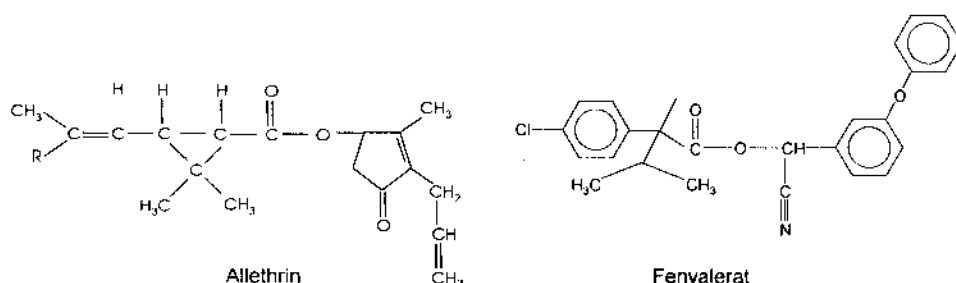
Một số cacbamat tiêu biểu là cacbofuran ($\text{LOD}_{50} = 8 \text{ mg/kg}$), cacbaryl ($\text{LOD}_{50} = 307 \text{ mg/kg}$), aldicab ($\text{LOD}_{50} = 0,9 \text{ mg/kg}$). Cacbaryl được dùng để diệt côn trùng trong vườn, thảm cỏ, nó có độc tính thấp với động vật có vú nhưng lại rất độc với ong. Aldicab là chất rất độc với người.

5. PYRETHRIN VÀ PYRETHROID

Pyrethrum (Pyrethrin) là chất diệt côn trùng tự nhiên được phát hiện trong hoa của các cây họ Cúc Chrysanthemum. Có 6 loại hoạt chất chính được chiết xuất từ cây họ Cúc với cấu trúc trình bày trong hình 3. Các hợp chất này đều là este, chính phần chức rượu và axit trong phân tử este sẽ đóng vai trò thụ động hoá các côn trùng. Tên gọi chung của các hợp chất tự nhiên này thường có đuôi – thrin. Sau này, người ta tổng hợp các hợp chất có cấu trúc và tính năng tương tự là pyrethroid hình 2.4, tuy nhiên tên gọi của các hợp chất này vẫn có đuôi là –thrins như các chất tự nhiên. Các hợp chất tổng hợp này có tính năng diệt côn trùng như các chất tự nhiên đồng thời cải thiện được tính bền trong điều kiện ánh sáng và ẩm.



Hình 2.3. Cấu trúc hoá học của một số hoạt chất cấu thành pyrethrum



Hình 2.4. Cấu trúc hoá học của một số pyrethroid tổng hợp

5.1. Đặc tính vật lý.

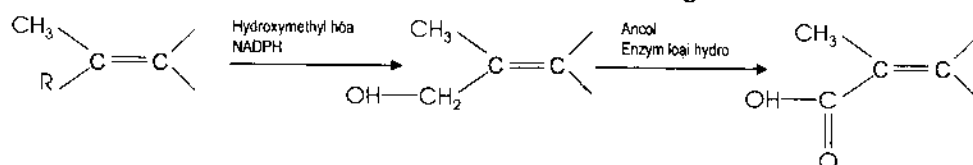
Trong cấu trúc của các hoạt chất pyrethoid có cả các nhóm không phân cực cũng như nhóm phân cực (ví dụ C=O). Do vậy các hợp chất này hoà tan tốt trong cồn và axeton, nhưng hoà tan trong nước rất kém. Về khía cạnh này, chúng khác với các hợp chất cơ photpho. Các pyrethoid có thể xếp vào nhóm ưa mỡ tương tự như các hợp chất cơ clo. Các pyrethoid có nhiệt độ sôi cao, áp suất hơi thấp do có khối lượng phân tử tương đối cao. Chỉ có một vài loại ví dụ alethrin có đủ khả năng bay hơi nên được tẩm vào các ống xoắn diệt muỗi. Khi các ống này được chiếu sáng alethrin bay hơi vào không khí và xua đuổi muỗi. Các pyrethrin tự nhiên không ổn định trong điều kiện không khí ẩm do sự có mặt của các nhóm este dễ thủy phân. Do trong cấu trúc phân tử chứa những nhóm liên kết đôi liên hợp C=C-C=O, các hợp chất này có khả năng hấp thụ bức xạ có mức năng lượng cao như bức xạ tử ngoại dẫn tới phản ứng phân huỷ quang hoá. Người ta tính rằng, yếu tố này dẫn tới giảm hoạt tính trừ sâu 20%/ năm, thậm chí ngay cả trong hạt hoa khô.

5.2. Độc tính và cơ chế gây độc

Các pyrethroid là chất độc thần kinh. Chúng trực tiếp hấp thụ qua lớp biểu bì do có tính ưa mỡ. Biểu hiện nhiễm độc pyrethroid rất đặc trưng cho chất độc thần kinh. Trước hết cơ thể bị kích thích, tiếp đó co giật, mất khả

năng tự điều khiển và dẫn tới cái chết. Về mặt cơ chế, các pyrethroid không phản ứng với ACh như các thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho và cacbamat, mà chúng hình thành liên kết hoá học yếu với các tế bào thần kinh tiếp nhận, thay thế vị trí của các ion K^+ , Na^+ có nhiệm vụ dẫn truyền thần kinh.

Các pyrethrin tự nhiên bị phân huỷ nhanh trong cơ thể côn trùng và động vật có vú, chúng thường có độc tính thấp đối với động vật có vú. Các liên kết este của pyrethrin tự nhiên không bền vững khi tiếp xúc với enzyme trong ruột côn trùng. Khi các pyrethrin tới tế bào, chúng bị oxy hoá bởi hệ thống enzyme oxydaza đa chức năng (MFO) như trong cơ chế hình 2.5.



Hình 2.5. Quá trình oxy hoá phân huỷ pyrethrin I

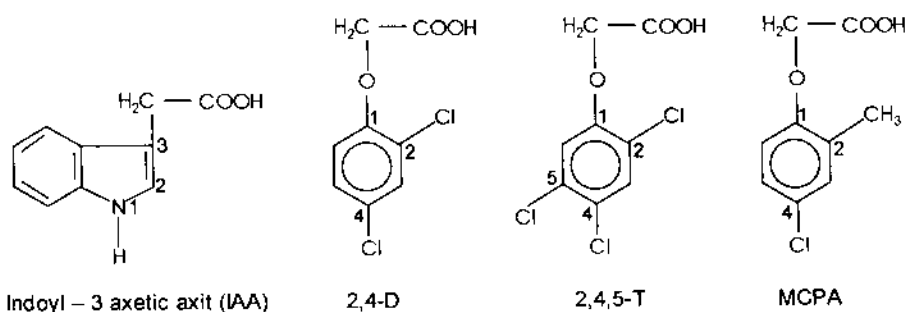
Ở nồng độ tương đối nhỏ, các pyrethroid gây hiệu ứng knockdown – tức là biểu hiện mất khả năng cảm ứng một cách tạm thời. Liều gây hiệu ứng knockdown thấp hơn nhiều so với liều gây chết. Hai hiệu ứng này cũng có cơ chế khác nhau, liên quan tới vị trí tác động khác nhau. Người ta còn quan sát thấy knockdown thường xảy ra đối với các pyrethroid tương đối phân cực trong khi đó các pyrethroid ưa mỡ hơn lại thường gây chết. Theo quy luật chung, các pyrethroid và pyrethrin đều rất độc với cá, cũng như ong ngay cả khi nó đã thủy phân.

Các pyrethroid và pyrethrin khi sử dụng cho mục đích dân dụng thường được dùng kèm với các chất hỗ trợ như piperonil butoxit với tỉ lệ khoảng 1 : 10. Những chất này có vai trò thụ động hoá MFO, làm giảm khả năng phân huỷ và giải độc thuốc trừ sâu của côn trùng.

6. THUỐC TRỪ CỎ HỌ PHENOXY AXETIC AXIT

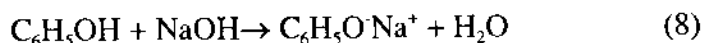
Thuốc trừ cỏ họ phenoxy axetic axit được sử dụng từ những năm cuối của Chiến tranh thế giới lần thứ II trên cơ sở cấu trúc các hormon của thực vật tự nhiên – các auxin.

Một ví dụ về auxin là Indoyl – 3 axit axetic (IAA). Do có cấu trúc tương tự với auxin nên các phenoxy axetic axit còn được gọi là các “hormon” diệt cỏ dại. Trong hình 2.6 là công thức của một số loại thuốc thông dụng như 2,4 – diclophenoxyaxetic axit (2,4 – D), 2,4,5 – triclophenoxyaxetic axit (2,4,5 – T) và 2 – metyl, 4 – clophenoxyaxetic (MCPA).



Hình 2.6. Cấu trúc hoá học của IAA và một số thuốc diệt cỏ họ phenoxy axetic axit

Để xem xét tới quá trình tổng hợp các thuốc trừ cỏ họ phenoxy, trước hết có thể bắt đầu từ phenol, hợp phân cơ sở của các hợp chất này. Phenol là một axit yếu, trong môi trường kiềm đặc của các bazơ mạnh như NaOH, nguyên tử hydro trong nhóm OH của phenol sẽ mất H^+ để trở thành anion phenoxy, $C_6H_5O^-$, và nằm ở dạng muối natri. Nhóm $O - Na^+$ khá hoạt động, có thể sử dụng tính chất này để hình thành phân tử có liên kết $C - O - C$. Do vậy nếu phân tử $R - Cl$ được đun nóng với ion phenoxy thì vòng benzen sẽ được nối với nhóm R qua nguyên tử oxy của nhóm phenoxy.

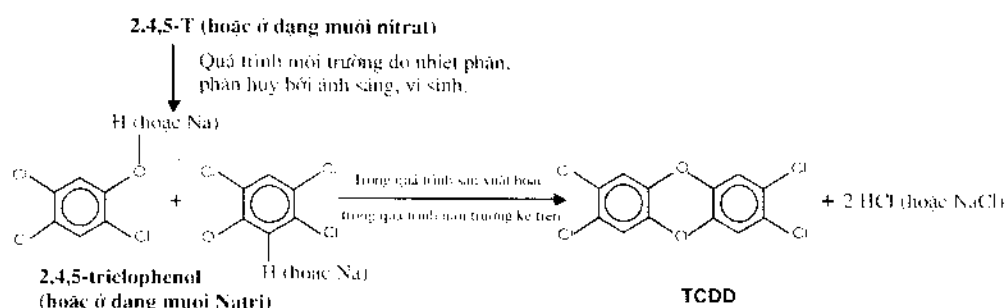


Trên nguyên tắc này, người ta điều chế được phenoxy axetic axit $C_6H_5 - O - CH_2COOH$ làm chất trung gian để sản xuất lượng lớn thuốc diệt cỏ nổi tiếng 2,4,5 T từ năm 1944. Trong các thuốc diệt cỏ thương mại, một số nguyên tử H trong số 5 nguyên tử H còn lại trên vòng benzen của phenoxy axetic axit được thay thế bởi nguyên tử clo.

Các thuốc diệt cỏ phenoxy axetic axit có tính phân cực, hoà tan tương đối tốt trong nước. Chúng có độc tính tương đối thấp đối với các động vật thủy sinh với giá trị LC_{50} cỡ từ vài trăm tới vài nghìn ppm. Chúng cũng tương đối kém bền trong môi trường.

Tuy nhiên xét trên khía cạnh môi trường thì các sản phẩm phụ có mặt ở lượng vết trong sản phẩm thương mại của loại thuốc trừ cỏ này là mối lo ngại lớn hơn nhiều so với sản phẩm chính. Đó chính là các dioxin mà đặc biệt là tetraclodibenzo dioxin (TCDD). Cơ chế có thể hình thành TCDD được trình bày trong hình 2.7. Nếu các điều kiện nhiệt độ, áp suất trong quá trình sản xuất thuốc diệt cỏ phenoxy axetic axit không được khống chế cẩn thận

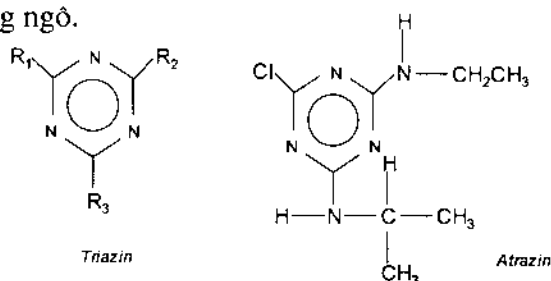
sẽ dẫn tới tăng lượng TCDD cũng như các dioxin khác sinh ra. Cũng có cơ sở cho rằng TCDD có thể được hình thành từ các thuốc diệt cỏ phenoxy axetic axit sau quá trình sử dụng trong môi trường. TCDD là một trong số những hợp chất tổng hợp độc nhất, có tính bền vững và tích lũy sinh học cao. Chính điều đó đã dẫn tới việc cấm sử dụng các thuốc diệt cỏ phenoxy axetic axit tại nhiều quốc gia.



Hình 2.7. Cơ chế giả thuyết tạo thành TCDD.

7. THUỐC TRỪ CỎ ATRAZIN VÀ CÁC TRIAZIN

Triazin là nhóm thuốc trừ cỏ có cấu trúc phân tử như hình 2.8, trong đó 3 nguyên tử C trong vòng benzen được thay thế bằng N, nhóm thế R_1 là Cl còn R_2, R_3 là các nhóm amin. Atrazin là hợp chất được biết đến nhiều nhất trong nhóm này với nhóm thế R_2 là $-NH-CH_2CH_3$ và R_3 là $-NH-CH(CH_3)_2$. Nó được bắt đầu sử dụng từ năm 1958, theo các số liệu tại Mỹ, atrazin chiếm tới 40% lượng thuốc diệt cỏ đã sử dụng và đặc biệt 75% lượng thuốc diệt cỏ đại trên khu vực trồng ngô.



Hình 2.8. Cấu trúc của Triazin và Atrazin.

Atrazin ngăn chặn quá trình quang hợp của thực vật bậc thấp ngay ở giai đoạn phản ứng quang hoá khởi đầu tức là khử cacbon dioxit trong không khí thành cacbonhydrat. Các thực vật bậc cao hơn như ngô có thể chịu được atrazin do chúng có khả năng phân hủy các chất này thành các sản phẩm chuyển hoá không độc. Tuy nhiên, nếu triazin tích lũy nhiều trong đất (thiếu điều kiện ẩm ướt để phân hủy) hoặc nếu dùng ở liều cao có thể làm cho không thực vật nào

mọc được. Rủi ro sinh thái của việc sử dụng atrazin ở phạm vi rộng là tiêu diệt các thực vật nhạy cảm dưới nước gần các khu vực sử dụng. Canada đã đưa ra tiêu chuẩn 2 ppb cho atrazin để đảm bảo an toàn cho hệ sinh thái nước.

Trong đất, atrazin bị phân huỷ bởi vi khuẩn, nhóm Cl được thay thế bằng OH, làm cho nó trở thành không độc với thực vật. Theo con đường chuyển hoá vi sinh khác, nhóm etyl hoặc nhóm isopropyl trong phân amin bị thay thế bằng hydro sẽ tạo thành những sản phẩm chuyển hoá độc với thực vật.

Atrazin hoà tan tương đối tốt trong nước (300 ppm), do vậy trong mùa mưa nó bị rửa trôi từ đất vào nước. Có thể phát hiện thấy atrazin ở nồng độ cỡ vài phần triệu trong nước thoát từ các khu vực nông nghiệp, thậm chí cả trong nước giếng. Mặc dù chỉ bền trong đất vài tháng nhưng khi các triazin và sản phẩm chuyển hoá của chúng đi vào nước thì thời gian bán huỷ sẽ là vài năm. Và không may mắn là rất khó loại bỏ atrazin khỏi nước uống bằng các cách xử lý thông thường trừ khi lọc bằng than hoạt tính.

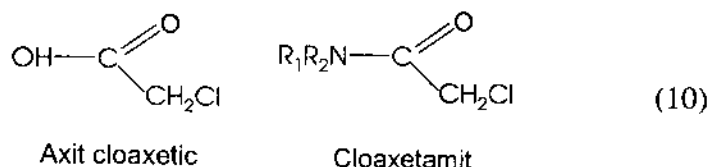
Vì hệ số BCF thấp hơn 10 nên việc tích lũy sinh học các triazin không đáng lưu ý. Atrazin cũng không phải là chất gây độc cấp (LOD_{50} khoảng 2000 mg/kg). Tuy nhiên, một số nghiên cứu sơ bộ về sức khoẻ của các nông dân đã tiếp xúc với atrazin ở nồng độ cao cho thấy tỉ lệ mắc ung thư cao và các ảnh hưởng xấu tới sinh sản. Mặc dù chưa có kết luận cuối cùng về mối quan hệ giữa atrazin và sức khoẻ con người, nhưng USEPA đã xếp atrazin vào danh sách các hợp chất có khả năng gây ung thư. Hiện nay, tại một số khu vực Bắc Mỹ, atrazin đã bị cấm sử dụng. Một số triazin khác cũng tương tự như atrazin là cyanazin, simazin và metribuzin.

8. MỘT SỐ LOẠI THUỐC TRỪ CỎ KHÁC

8.1. Cloaxetamit

Cloaxetamit là dẫn xuất của axit cloaxetic, $ClCH_2COOH$, trong đó nhóm OH được thay thế bởi nhóm amino. Các thuốc trừ cỏ phổ biến nhất của nhóm cloaxetamit là alaclo, metolaclo và axetoclo. Những hợp chất này chỉ có điểm khác nhau nhỏ là ở nhóm phức hữu cơ R_1 , R_2 dính vào N của amino.

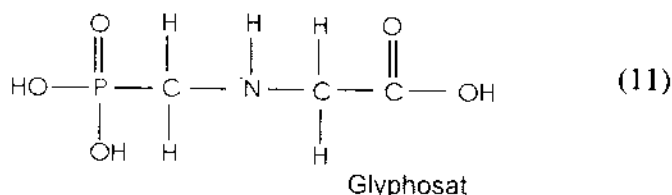
Alaclo là chất gây ung thư cho động vật, metolaclo cũng bị nghi ngờ. Giống các triazin, những thuốc trừ cỏ cloaxetamit cũng dễ dàng bị rửa trôi từ đất vào nước, một vài chất thể hiện tính độc với cá. Metaclo có thể phân huỷ trong môi trường dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời và nước. Tại Mỹ, người ta đã phát hiện alaclo và các sản phẩm phân huỷ của nó trong nước ngầm bên dưới các ruộng trồng ngô.



8.2. Glyphosat

Glyphosat là nhóm hợp chất có cấu trúc tương tự như cơ photpho chỉ khác ở chỗ một trong bốn nguyên tử oxy xung quanh photpho được thay thế bởi một gốc hữu cơ bao gồm nhóm metylen, $-\text{CH}_2-$, nối với một amino axit đơn giản là glyxin.

Glyphosat được sử dụng làm thuốc diệt cỏ với tên gọi thương mại là Rounup. Hợp chất này ít độc, giá trị LD_{50} của nó khá cao cả khi tiếp xúc qua đường miệng và đường da, mặc dù vậy nếu bị tiếp nhiễm với lượng lớn hoặc ngộ độc cấp tính qua đường tiêu hoá cũng dẫn tới cái chết. Chưa có bằng chứng nào cho thấy glyphosat tích lũy trong tế bào động vật hay là tác nhân gây ung thư. Điều đó cũng đúng đối với sản phẩm phân huỷ ban đầu của nó khi bẻ gãy liên kết $\text{NH}-\text{CH}_2$ trong cấu trúc.



Glyphosat có khả năng ức chế sự tổng hợp các amino axit chứa vòng benzen, dẫn tới ngăn cản quá trình tổng hợp protein. Mặc dù glyphosat có thể tiêu diệt hầu hết các loại thực vật nhưng một số loài đậu tương biến đổi gen có thể chịu đựng được. Do vậy có thể dùng một mình glyphosat để diệt cỏ dại khi trồng các loài đậu tương biến đổi gen này, thay vì việc phải dùng phối hợp vài loại thuốc trừ cỏ như trước kia. Sau khi sử dụng trên đồng ruộng, glyphosat có xu hướng tích lũy trong đất hơn là bị rửa trôi vào nước như các atrazin hoặc alaclo. Như vậy nhìn chung các bằng chứng cho thấy glyphosat là loại thuốc diệt cỏ tương đối lành.

9. KẾT LUẬN

Thuốc trừ sâu có ứng dụng to lớn trong nông nghiệp và dân dụng với các mục đích tiêu diệt và kiểm soát các loại côn trùng và thực vật không mong muốn. Hầu hết thuốc trừ sâu đều là các hoá chất tổng hợp như các hợp

chất cơ clo, cơ photpho, cacbamat, axit phenoxyaxetic, chúng được sử dụng rộng rãi do có chi phí sản xuất tương đối thấp. Trong các thuốc trừ sâu có nguồn gốc tự nhiên, chỉ có các pyrethrin chiết xuất từ các cây họ Cúc (*Chrysanthemum*) đã được thương mại hoá thành công.

Theo dòng lịch sử của các thuốc trừ sâu tổng hợp, trước tiên phải kể tới nhóm thuốc diệt côn trùng cơ clo với đại diện tiêu biểu là DDT. Thuốc diệt côn trùng cơ clo đã đạt được thành công rực rỡ về thương mại trong suốt thập kỷ 60 và 70 của thế kỷ XX. Chúng có độc tính với diện rộng sinh vật, đặc biệt là các động vật thủy sinh và côn trùng. Trong số các phân nhóm cơ clo, cyclodien có độc tính với động vật có vú cao hơn so với các phân nhóm khác. Thuốc diệt côn trùng cơ clo có đặc tính bền vững, tồn tại lâu dài trong môi trường, có khả năng tích lũy sinh học cao (thể hiện qua tính ưa mỡ với giá trị $\log K_{ow}$ trong khoảng 2,67 – 6,36) và bị khuếch đại sinh học qua dây chuyền thức ăn. Đối với con người có nhiều con đường tiếp nhiễm thuốc trừ sâu cơ clo, đặc biệt qua thực phẩm, dư lượng thuốc trừ sâu cơ clo tích lũy trong cơ thể chủ yếu trong các mô mỡ và có thể truyền sang từ mẹ sang con trong thời kỳ mang thai cũng như qua sữa mẹ. Ảnh hưởng sinh thái chính đã được quan sát và quy kết nguyên nhân cho các hợp chất cơ clo, đặc biệt DDT là làm giảm tỉ lệ sinh sản thành công của một số loài chim. Hiện nay các thuốc diệt côn trùng cơ clo đã bị cấm sử dụng ở hầu hết các quốc gia do đặc tính bền vững và các hậu quả xấu cho môi sinh. Tuy nhiên việc kiểm soát và tiêu huỷ lượng thành phẩm chưa sử dụng cũng như theo dõi ảnh hưởng lâu dài của lượng tồn dư các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững này trong môi trường sinh thái vẫn là vấn đề đáng quan tâm tại nhiều quốc gia.

Tiếp sau nhóm clo là các thuốc diệt côn trùng cơ photpho và cacbamat, những nhóm này có độc tính với diện rộng sinh vật và hoạt động như các chất độc thần kinh theo cơ chế ức chế enzym ACh. Độc tính cấp tính của cơ photpho đối với con người và các động vật có vú cao hơn so với nhóm cơ clo. Tuy nhiên trên khía cạnh môi trường, chúng lại kém nguy hiểm hơn nhóm cơ clo do có độ phân cực cao hơn nên dễ bị thủy phân trong môi trường và có tính ưa mỡ kém hơn nên khả năng tích lũy sinh học thấp. Một số loại thuốc diệt côn trùng cơ photpho và cacbamat hiện nay đã bị cấm hoặc hạn chế sử dụng do phát hiện ảnh hưởng xấu tới các sinh vật có ích hoặc với sức khỏe con người đặc biệt là trẻ em.

Pyrethrin là nhóm chất có nguồn gốc tự nhiên được chiết xuất từ các cây họ Cúc, cùng với các hợp chất tổng hợp có cấu trúc tương tự là các pyrethroid

có khả năng diệt côn trùng theo cơ chế tấn công vào các vị trí tiếp nhận, thay thế các ion dẫn truyền thần kinh natri và kali. Nhóm chất này có độc tính tương đối thấp với các động vật có vú. Do cấu trúc phân tử gồm nhiều nhóm cacbonhydro có kích thước lớn, ít nhóm phân cực nên chúng hoà tan kém trong nước cũng như trong mỡ. Khi đi vào môi trường các pyrethrin và pyrethroid dễ dàng bị phân huỷ do quá trình thủy phân và bị mất hoạt tính.

Các họ thuốc trừ cỏ như axit phenoxaxetic, triazin, cloaxetamit được dùng trong nông nghiệp cũng như dân dụng tại nhiều quốc gia đã phát triển để giảm đáng kể chi phí nhân công cho việc tiêu diệt những loài thực vật không mong muốn. Nhìn chung các chất này đều dễ phân huỷ trong môi trường, có tính phân cực, không tích lũy sinh học và dễ hoà tan trong nước. Một số loại thuốc trừ cỏ đã bị cấm hoặc hạn chế sử dụng do nghi ngờ là có khả năng gây ung thư cho con người hay gây độc đối với các động thực vật thủy sinh như atrazin, alaclo. Riêng đối với nhóm phenoxaxetic axit, nguyên nhân cấm lại xuất phát từ sự có mặt không chủ ý của các sản phẩm phụ trong quá trình sản xuất, đó chính là các dioxin, những hợp chất rất bền vững, có độ độc và khả năng tích lũy sinh học cao (sẽ được đề cập trong chương sau).

Như vậy không có loại thuốc trừ sâu nào là tuyệt đối an toàn. Tuy nhiên nếu loại bỏ tất cả các thuốc trừ sâu tổng hợp lại dẫn tới tăng lây lan dịch bệnh do côn trùng, tăng giá thành thực phẩm và đều ảnh hưởng bất lợi tới sức khỏe con người. Bất kỳ quyết định nào về việc dừng sản xuất và sử dụng một loại thuốc trừ sâu đều phải cân nhắc, xem có khả năng thay thế bằng loại khác an toàn hơn không, nếu không phải xem xét tới các hậu quả cả của việc sử dụng cũng như không sử dụng nó.

Hiện nay, bên cạnh việc phát triển các loại thuốc trừ sâu có khả năng diệt trừ, kiểm soát chọn lọc những loài côn trùng nhất định thì các kỹ thuật phòng trừ dịch bệnh tổng hợp (IPM) được sử dụng để bảo vệ mùa màng và giảm lượng hoá chất cần dùng cho diệt trừ sâu bệnh. Từ năm 1993, Tổ chức bảo vệ Môi trường Mỹ đã khuyến khích phát triển các loại thuốc trừ sâu “có rủi ro thấp” chứa hoạt chất đảm bảo một hoặc nhiều tiêu chuẩn sau :

- Giảm rủi ro đối với sức khỏe con người.
- Giảm rủi ro đối với các sinh vật không phải là đối tượng tiêu diệt hoặc kiểm soát.
- Giảm tiềm năng gây ô nhiễm các nguồn tài nguyên môi trường.
- Được chấp nhận sử dụng trong chương trình IPM.

CHƯƠNG III

CÁC ĐỘC CHẤT HỮU CƠ ĐÁNG QUAN TÂM TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG THUỘC LOẠI THUỐC TRỪ SÂU

1. GIỚI THIỆU

Như chúng ta đã biết trong chương trước, các hợp chất sử dụng làm thuốc trừ sâu có thể là chất độc đối với con người, có khả năng tích lũy sinh học và gây ra những vấn đề môi trường. Nhưng đôi khi trong các sản phẩm thương mại những tạp chất ở lượng vết có độ độc rất cao mới chính là mối lo lắng cho sức khỏe. Dioxin chính là dẫn chứng tiêu biểu cho trường hợp này. Dioxin lần đầu tiên được tổng hợp trong phòng thí nghiệm vào năm 1872, nhưng không có khả năng ứng dụng và không được sản xuất một cách chủ định, ngoại trừ việc tổng hợp ở quy mô phòng thí nghiệm. Đáng lưu ý là các dioxin được hình thành không chủ ý từ nhiều quá trình hoá học có sự tham gia của clo (ví dụ sản xuất 2,4 – D hay 2,4,5 – T) hoặc các quá trình cháy như những sản phẩm phụ. Họ chất này rất được quan tâm do độc tính tương đối cao của nhiều chất thành viên như 2,3,7,8 – tetraclobibenzo [1,4] dioxin (2,3,7,8 – TCDD hoặc TCDD).

Khác với dioxin, polyclobiphenyl (PCB) là nhóm chất có nguồn gốc công nghiệp, có phạm vi sử dụng rất rộng từ phụ gia trong sơn, giấy copy, nhựa, dầu nhớt làm chất lỏng cách điện trong biến thế, tụ điện, chất lỏng truyền nhiệt, chất lỏng thuỷ lực,... PCB thương phẩm được sản xuất tại nhiều quốc gia dưới những tên thương mại khác nhau như Aroclor (Mỹ), Clophen (Đức), Fenclor (Italy), Kanechlor (Nhật Bản), Phenoclor (Pháp)... Trong thập kỷ 1960 và 1970, người ta đã phát hiện thấy sự có mặt phổ biến của PCB trong môi trường và những ảnh hưởng sinh học bất lợi có liên quan đến PCB cũng như tạp chất polyclodibenzofuran (PCDF) trong PCB. Tại Bắc Mỹ từ khi bắt đầu được thương mại hoá, năm 1929, tới khi phải ngừng sản xuất, năm 1977, đã có tới 600000 tấn PCB được sản xuất. Còn ở Việt Nam trước năm 1985, tổng lượng dầu chứa PCB được nhập khẩu từ Liên bang Xô Viết cũ, Trung Quốc và Rumania xấp xỉ 27000 – 30000 tấn. Hiện nay một số trạm biến thế vẫn sử dụng dầu chứa PCB do chưa tới thời hạn thay dầu, một số đã thay thế dùng các loại dầu không chứa PCB và một lượng dầu chứa sử dụng bị nghi ngờ chứa PCB đang được tồn trữ trong các kho chứa.

Dioxin và PCB là nhóm chất ô nhiễm hữu cơ bền vững, thường được tìm thấy trong môi trường ở dạng hỗn hợp. Chúng phân bố rất rộng trong môi trường, ở nồng độ tương đối nhỏ và có thể phát hiện được trong khí quyển, trong đất, trầm tích, thực động vật và trong cả con người. Do chúng có cấu trúc hoá học tương tự, có chung nhiều đặc tính hoá học, sinh học và môi trường nên có thể xem xét trong cùng một phần.

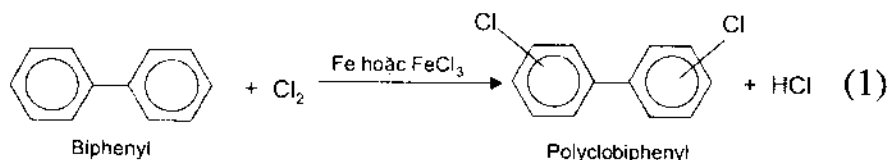
Trong chương này cũng đề cập tới nhiều độc chất hữu cơ khác đã trở thành những chất gây ô nhiễm nước, ô nhiễm không khí phổ biến hiện nay như các cacbonhydro thơm đa vòng, polybromdiphenyl, bisphenol A, phtalatete... Tìm hiểu về sự di chuyển toàn cầu và số phận của các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững trong môi trường. Phần kết thúc của chương sẽ đặc biệt lưu ý tới các hoá chất trong môi trường có khả năng gây rối loạn nội tiết và tác động tới hệ thống sinh sản.

2. CÁC HỢP CHẤT POLYCLOBIPHENYL VÀ DIOXIN

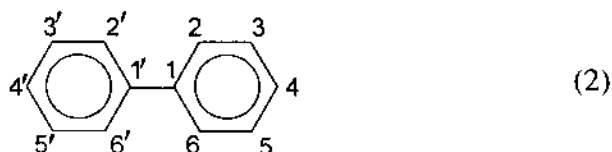
2.1. Cấu trúc phân tử, hệ thống đánh số và danh pháp của các PCB, dioxin và Furan

– PCB

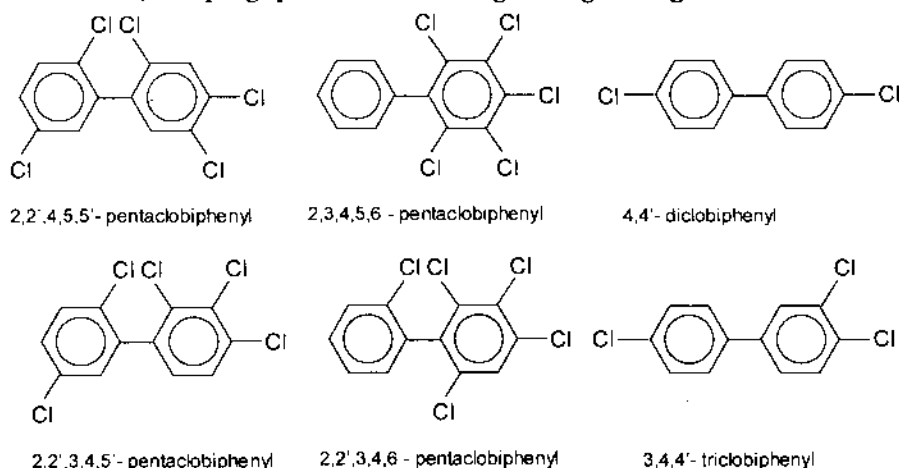
Các phân tử dạng biphenyl có hai vòng benzen nối với nhau bằng một liên kết đơn giữa hai nguyên tử cacbon đã mất hết hydro. Giống như benzen, nếu biphenyl phản ứng với Cl_2 khi có mặt xúc tác clorua sắt III, một số nguyên tử hydro sẽ bị thay thế bởi clo. Càng nhiều clo ban đầu và thời gian phản ứng càng dài thì quá trình clo hoá diễn ra càng mạnh và tạo thành các dẫn xuất polyclobiphenyl hay PCB.



Các PCB có cùng số nguyên tử clo nhưng ở những vị trí thế khác nhau được gọi là các đồng phân, còn các PCB có số lượng clo cũng như vị trí thế khác nhau được gọi là các congener. Phản ứng giữa biphenyl và clo tạo ra hỗn hợp của nhiều trong số 209 congener họ PCB; tỉ lệ các congener trong hỗn hợp phụ thuộc vào tỉ lệ clo và biphenyl ban đầu, thời gian và nhiệt độ phản ứng.



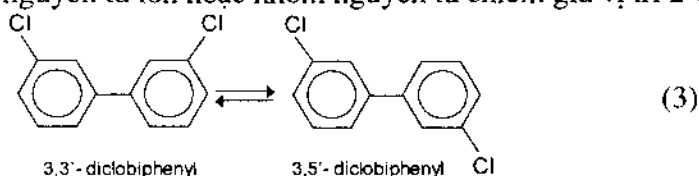
Trong hai vòng benzen của PCB, vòng có số nhóm thế clo nhiều hơn được đánh số bình thường, vòng thứ hai được chọn đánh số với dấu '. Sơ đồ đánh số bắt đầu từ cacbon nối giữa hai vòng. Trong vòng số một, nguyên tử cacbon này được đánh số 1, những nguyên tử cacbon tiếp theo được đánh số lần lượt từ 2 tới 6. Đối với vòng benzen thứ hai, nguyên tử cacbon ở vị trí nối hai vòng được đánh số 1', những nguyên tử cacbon tiếp theo được đánh số lần lượt từ 2' tới 6'. Chú ý là vị trí C-2' của vòng thứ hai nằm cùng phía với C-2 của vòng thứ nhất. Trong phần lớn các trường hợp hai vòng trong phân tử clobiphenyl là không tương đương vì các vị trí thế khác nhau. Khi viết tên các congener riêng biệt, các chỉ số được xếp theo thứ tự từ thấp tới cao, chỉ số có dấu ' được xếp ngay sau chỉ số tương đương không có dấu '.



Hình 3.1. Cấu trúc phân tử, tên của một số đồng phân pentaclobiphenyl và một số congener PCB khác

Các liên kết đơn C – C trong phân tử chất hữu cơ có khả năng quay rất nhanh, liên kết C – C nối giữa hai vòng phenyl của phần lớn PCB cũng có đặc tính này. Do vậy thường thì không thể phân lập được các hợp chất PCB tương ứng mà định hướng tương đối của hai vòng benzen là khác nhau. Ví dụ, giữa 3,3' và 3,5' – diclobiphenyl không thể đánh dấu riêng biệt vì chất này liên tục chuyển thành chất kia và ngược lại do liên kết C – C nối giữa hai vòng quay rất nhanh. Để đánh nhãn cho hợp chất, người ta dùng tên gọi sao cho nguyên tử clo thứ hai có chỉ số thấp nhất, do vậy phân tử này được

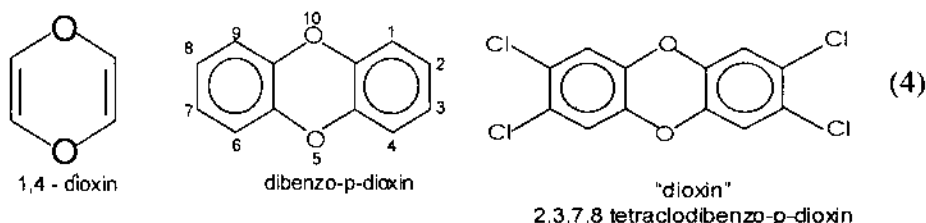
gọi là đồng phân 3, 3'. Mặc dù các vòng quay rất nhanh, nhưng định hướng tối ưu về năng lượng là vị trí mà hai vòng đồng phẳng hoặc gần đồng phẳng, trừ khi có những nguyên tử lớn hoặc nhóm nguyên tử chiếm giữ vị trí 2 và 2'.



Trên phạm vi thế giới, công ty Monsanto Corporation là nhà sản xuất PCB hàng đầu. Các sản phẩm Aroclor là hàng loạt hỗn hợp chứa nhiều loại PCB được mã hoá theo code gồm bốn chữ số. Ví dụ Aroclor 1242 là hỗn hợp của di -, tri -, tetra và pentachlorobiphenyl, trong đó con số 12 để chỉ số cấu tử PCB chính, còn hai số còn lại để chỉ hàm lượng clo, ví dụ là 42% trong trường hợp Aroclor 1242. Trong các sản phẩm thương mại, người ta chỉ tìm thấy khoảng 130 congener ; những đơn chất này không được phân lập riêng biệt thường được bán dưới dạng các hỗn hợp với hàm lượng clo trung bình trong sản phẩm từ 21 – 68 %.

– Dioxin

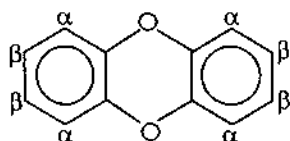
Một cách chính xác thì các dioxin là những dẫn xuất polyclo của dibenzo – p – dioxin. Phần tên gọi p – dioxin (hay 1,4 – dioxin) để chỉ vòng trung tâm trong đơn vị cấu trúc gồm ba vòng gọi chung là dibenzo – p – dioxin. Cấu trúc phân tử của p-dioxin và PCDD được chỉ ra dưới đây :



Vì những nguyên tử C nằm ở vị trí giao giữa hai vòng không còn hydro liên kết nên không cần phải đánh số. Do đó C-1 là nguyên tử C nằm ngay cạnh nguyên tử C nói trên và hệ thống đánh số sẽ được tiếp tục từ đây. Vị trí C-1 được lựa chọn để có chỉ số thấp nhất cho nhóm thế đầu tiên ; nếu sau khi sử dụng tiêu chí này cần phải có sự lựa chọn tiếp theo thì việc đánh số sẽ được tiếp tục để có chỉ số thấp nhất cho nhóm thế thứ hai... Theo quy ước, nguyên tử O cũng là một phần nằm trong dãy đánh số của hệ thống này (số 5 và 10), nhưng do O đã có trong tên p-dioxin nên chỉ số vị trí của chúng không được dùng trong tên của bất cứ hợp chất nào trong nhóm.

Thực sự có tới 75 congener dibenzo-p-dioxin chứa clo mà trong công thức có từ 1 tới 8 nguyên tử clo, đó chính là số lượng đồng phân tồn tại cho 8 loại công thức phân tử. Khi ghi tên các congener này, chỉ số của các nhóm thế clo được liệt kê từ thấp tới cao.

Tất cả các congener dioxin đều là những hợp chất đồng phẳng : các nguyên tử cacbon, ôxy, hydro và clo đều nằm trên cùng một mặt phẳng. Để thuận tiện, người ta quy ước nguyên tử cacbon của vòng benzen nằm gần nhân dioxin nhất gọi là cacbon alpha còn những nguyên tử nằm xa hơn là cacbon beta. Phân tử dibenzo - p - dioxin chưa bị thế có hai loại đối xứng cần quan tâm. Đó là đối xứng trái - phải và đối xứng trên - dưới, dẫn tới bốn nguyên tử cacbon β là tương đương như nhau và bốn nguyên tử cacbon α cũng như vậy. Do vậy chỉ có hai dạng monoclodibenzo- p - dioxin. Tính tương đương trên sẽ mất hoặc chỉ còn một phần khi có nhiều nguyên tử hydro bị thay thế.



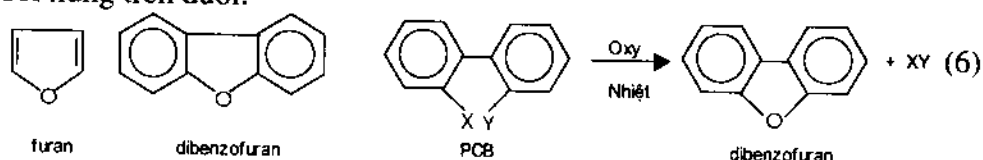
(5)

- Tập chất furan trong PCB

Đun nóng mạnh các PCB với sự có mặt của nguồn ôxy dẫn tới tạo thành một lượng nhỏ các dibenzofuran. Những hợp chất này có cấu trúc tương tự như dioxin, chỉ khác là tại vòng trung tâm mất một nguyên tử ôxy. Vòng furan chứa năm nguyên tử bao gồm một ôxy và bốn cacbon với hai liên kết đôi. Các dibenzofuran (DF) có hai vòng benzen nối vào hai phía đối diện của vòng furan. Như với dioxin, các congener của clodibenzofuran đều đồng phẳng, tức là tất cả nguyên tử C, O, H và Cl đều nằm trên cùng một mặt phẳng. Chúng được tạo thành từ PCB khi loại bớt nguyên tử X và Y liên kết với cacbon ở vị trí octo để nối lại và hình thành vòng furan nằm về cùng một phía so với liên kết C - C nối hai vòng benzen. Các nguyên tử X và Y có thể cùng là clo hoặc một clo, một hydro, do vậy phân tử bị loại ra có thể là Cl_2 hoặc HCl.

Phần lớn clo trong phân tử PCB ban đầu vẫn tồn tại trong dibenzofuran, các polyclodibenzofuran thông thường được gọi là PCDF. Sơ đồ đánh số những hợp chất này cũng tương tự như đối với dioxin. Tuy nhiên, theo thông lệ việc đánh số được bắt đầu từ cacbon nằm ở vị trí bên cạnh nguyên tử cacbon tạo thành liên kết C-C đối diện với ôxy. Trong khi họ clodibenzo-p-dioxin chỉ có 75 congener thì họ clodibenzofuran có tới 135 congener.

Giống như dioxin, các furan có cấu trúc đối xứng trái phải nhưng không có đối xứng trên dưới.



Hầu hết các mẫu PCB thương mại đều chứa một số tạp chất PCDF, nhưng thường chỉ vài ppm trong chất lỏng thành phẩm. Tuy nhiên, nếu PCB bị đun nóng ở nhiệt độ cao và nếu có mặt oxy, thì sự chuyển hoá PCB thành PCDF sẽ tăng lên và mức nhiễm bẩn sẽ tăng vài bậc nồng độ. Nồng độ furan trong chất lỏng làm lạnh chứa PCB đã qua sử dụng cao hơn so với trong loại chưa dùng, có lẽ do trong quá trình sử dụng chất lỏng này đã bị làm nóng tương đối.

2.2. Nguồn gốc nhiễm bẩn trong môi trường.

– PCB

Nguồn gốc của các hợp chất PCB tìm thấy trong môi trường hiện nay liên quan tới việc sử dụng chúng trong hiện tại và cả trong quá khứ, vì phần lớn PCB đã dùng trong quá khứ hiện vẫn tồn tại trong môi trường. Như đã giới thiệu, PCB có phạm vi ứng dụng thương mại rộng rãi, đặc biệt là làm phụ gia trong dầu sử dụng cho các biến thế, tụ điện và các thiết bị điện khác do có tính cách điện và bền nhiệt cao. Ở đây PCB đóng vai trò chất lỏng truyền nhiệt, truyền nhiệt ra vỏ máy để tản nhiệt vào môi trường. Thông thường các chất lỏng này ngoài PCB còn chứa một số dẫn xuất khác của clobenzen.

Việc dùng PCB trong các biến thế, tụ điện cỡ lớn được gọi là sử dụng trong “hệ thống đóng – có thể kiểm soát”. Lượng PCB trong những nguồn này có thể được thu hồi và thải bỏ đúng cách, nếu không có sự rò rỉ thì chúng sẽ không tiếp xúc trực tiếp với môi trường. Những tụ điện cỡ nhỏ hơn, ví dụ, sử dụng cho hệ thống chiếu sáng, máy điều hoà không khí, bơm, quạt cũng có thể chứa PCB thì khó có thể thu hồi được những lượng nhỏ hỗn hợp PCB trong những thiết bị nhỏ, phân tán như vậy. Các thiết bị chứa PCB này khi hết thời gian sử dụng sẽ bị thải ra bãi rác. Người ta gọi đây là “hệ thống đóng – không thể kiểm soát”, khái niệm “đóng” ở đây chỉ mang tính lý thuyết chứ trên thực tế những nguồn này rất khó thu hồi và thải bỏ đúng cách. Loại nguồn thải khác cũng được xếp vào dạng “hệ thống đóng – không thể kiểm soát” là các loại dầu nhờn và dầu thủy lực, tuy nhiên trong trường hợp này PCB không chứa trong các hệ thống kín mà tiếp xúc trực tiếp với môi trường.

Năm 1971, người ta đã thống kê có tới 90% PCB sử dụng tại Mỹ nằm trong các hệ thống đóng có thể và không thể kiểm soát. Còn với các nguồn mở mà từ đó PCB có thể làm nhiễm bẩn môi trường trực tiếp trong quá trình sử dụng thì rất nhiều và liên tục mở rộng như các chất dẻo hoá, chất chống cháy trong sơn, nhựa, hồ dán, mực in, giấy photocopy. Bảng 3.1 tổng kết các dạng sử dụng đóng và mở của PCB. Như vậy, một cách tổng quát, những nguồn chính đưa PCB vào môi trường bao gồm :

1. Quá trình tự cháy hoặc hoặc đốt không hoàn toàn chất thải rắn chứa PCB. Các lò đốt rác không đúng tiêu chuẩn có thể phát thải PCB vì điều kiện đốt không đảm bảo. Việc các lò đốt rác bằng phương pháp hoá học cần tuân thủ những điều kiện ngặt nghèo để đảm bảo phá huỷ 99,9999% PCB trong vật liệu là bắt buộc tại một số quốc gia.

2. Sự bay hơi của PCB khi sử dụng ở dạng mở.

3. Tai nạn chảy hoặc rò rỉ PCB từ những nguồn sử dụng dạng đóng.

4. Thải bỏ vào hệ thống cống và sau đó là việc phân tán bùn cống.

Bảng 3.1. Phân loại các nguồn sử dụng PCB

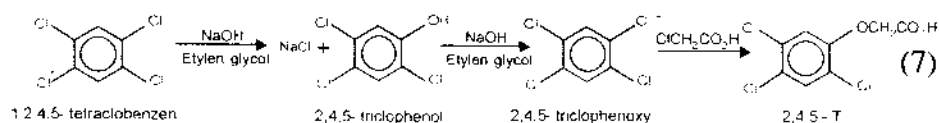
Hệ thống đóng – kiểm soát được	Hệ thống đóng – không kiểm soát được	Sử dụng mở
Các tụ điện lớn Các trạm biến thế lớn	Các tụ điện nhỏ Dầu thủy lực Dầu bôi trơn	Chất dẻo hoá, chất chống cháy trong sơn, nhựa, hồ dán, mực in, giấy photocopy

– Dioxin và furan

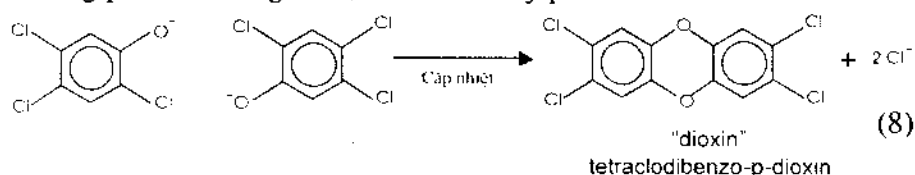
Nguồn gốc tạo thành dioxin có thể chia thành hai loại : các quá trình hoá học có sự tham dự của clo và các quá trình cháy.

Trước hết chúng ta sẽ tìm hiểu về sự hình thành dioxin trong các quá trình hoá học có sự tham dự của clo như sản xuất thuốc trừ sâu cơ clo, tẩy trắng giấy, bột giấy và một số quá trình khác.

Trong công nghiệp thuốc diệt cỏ 2,4,5 – T được sản xuất từ 2,4,5 – triclophenol, chất tạo thành do phản ứng của NaOH với một lượng tương ứng tetraclobenzen. Trong phản ứng tạo thành 2,4,5–triclophenol, nhóm OH sẽ thay thế một nguyên tử clo của tetraclobenzen.



Nhưng không may là cùng với quá trình tổng hợp còn xảy ra phản ứng phụ, chuyển một phần rất nhỏ sản phẩm triclorophenol thành ‘dioxin’. Trong phản ứng phụ này, hai anion triclorophenoxy sẽ phản ứng với nhau và loại bớt hai ion clorua để hình thành một vòng 6 nối hai vòng benzen đã bị clo hoá. Vòng 6 ở trung tâm chứa hai nguyên tử oxy nằm ở vị trí đối nhau, như cấu trúc trong phân tử đơn giản 1,4 – dioxin hay p – dioxin.

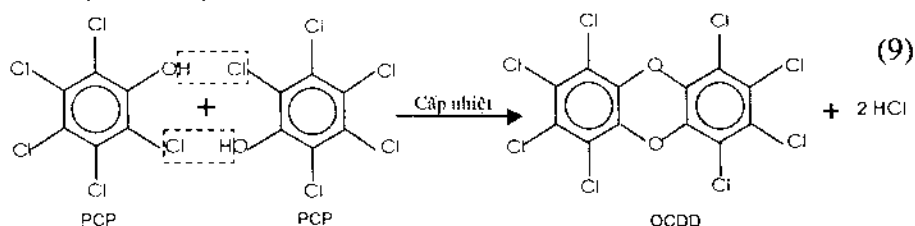


Về mặt động học, phản ứng phụ tạo thành dioxin là phản ứng bậc hai đối với ion clophenoxy. Như vậy tốc độ phản ứng sẽ tỉ lệ thuận với bình phương nồng độ của ion này. Dẫn tới hệ quả tốc độ phản ứng sẽ tăng vọt khi nồng độ ban đầu của ion clophenoxy tăng. Thêm vào đó, tốc độ phản ứng cũng tăng nhanh khi tăng nhiệt độ. Như vậy, sự hình thành các sản phẩm phụ dioxin có thể được giảm thiểu bằng cách kiểm soát nồng độ và nhiệt độ trong quá trình tạo thành triclorophenol. Nhiễm bẩn dioxin trong sản phẩm thương mại 2,4,5 – T có thể kiểm chế ở mức 0,1 ppm nếu giữ nồng độ và cả nhiệt độ ở mức thấp. Tuy nhiên người ta đã ngừng sản xuất và sử dụng 2,4,5 – T tại Bắc Mỹ từ giữa những năm 1980 vì mối lo ngại đối với tạp chất dioxin trong đó. Các thuốc diệt cỏ họ phenoxy axit như MCPA và 2,4 D cũng có thể chứa lượng vết congener dioxin.

Hỗn hợp 1:1 của 2,4 D và 2,4,5 – T gọi là chất da cam (Agent Orange) được dùng trên phạm vi rộng làm rụng lá cây trong cuộc chiến tranh của Mỹ ở Việt Nam. Hỗn hợp này có mức dioxin khoảng 10 ppm, điều đó cho thấy việc sản xuất triclorophenol để chuẩn bị tổng hợp 2,4,5 – T đã không được kiểm soát chặt chẽ. Kết quả là môi trường đất tại một số khu vực miền Nam Việt Nam bị ô nhiễm dioxin. Và dẫn tới hậu quả tiếp nhiễm dioxin đối với cư dân ở đây. Ảnh hưởng sức khoẻ do tiếp nhiễm dioxin sẽ được thảo luận ở phần sau.

Các hợp chất clophenol (ví dụ pentachlorophenol – PCP) được dùng làm vật liệu ban đầu cho quá trình sản xuất thuốc diệt cỏ đồng thời bản thân chúng cũng được sử dụng cho nhiều mục đích như diệt cỏ (ví dụ làm rụng lá trước

khi thu hoạch), diệt côn trùng (kiểm soát mối), diệt nấm (bảo vệ gỗ, xử lý hạt) và thuốc da. Những chất này được chế tạo bằng cách clo hoá trực tiếp phenol hoặc thuỷ phân clobenzen trong môi trường kiềm, nên các sản phẩm clophenol thương mại bị nhiễm bẩn bởi nhiều loại dioxin. Nhìn chung các hợp chất mà cấu trúc có chứa dẫn xuất halogen của phenol ở vị trí octo, hoặc các chất mà trong quá trình tổng hợp có những nguyên liệu này thường đi đôi với sự xuất hiện của dioxin.

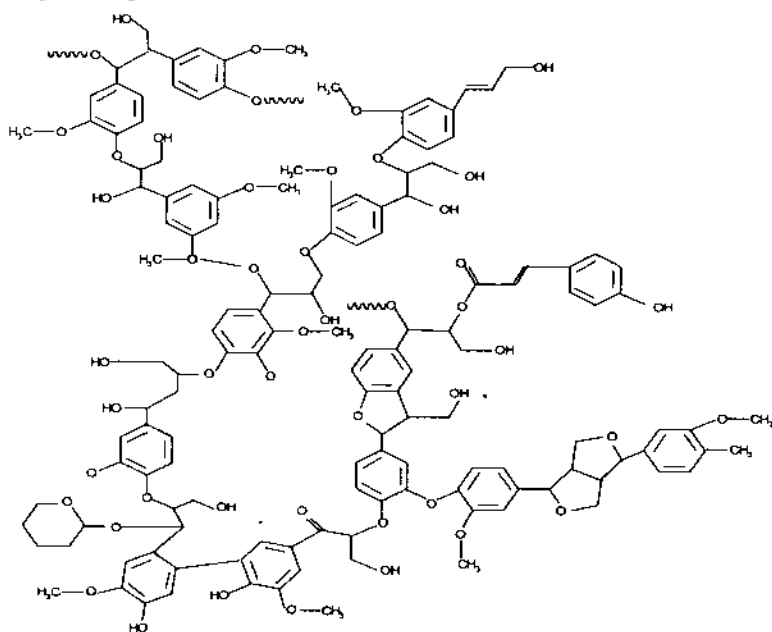


Nếu tẩy trắng bột giấy bằng clo nguyên tố sẽ tạo thành nhiều furan hơn so với dioxin. Congener furan có nồng độ cao nhất trong bột giấy là 1,2,7,8 – TCDF và dạng độc hơn là 2,3,7,8 – TCDF. Không may là dạng dioxin tạo thành phổ biến nhất trong quá trình tẩy trắng giấy và bột giấy lại là congener có độc tính cao 2,3,7,8 – TCDD. Giấy và dòng thải của sản xuất giấy chứa dioxin ở mức 10^{-12} trong quá khứ đã thải ra môi trường Bắc Mỹ vài trăm gam TCDD mỗi năm.

Vì các vấn đề ô nhiễm liên quan tới sự tạo thành dioxin và furan nên việc sử dụng clo nguyên tử, Cl_2 làm chất tẩy trắng giấy đã bị cấm từ tháng 4 năm 2001. Tại Mỹ và các nước phát triển, người ta đã chuyển sang dùng clodioxid thay thế cho clo nguyên tố để tẩy trắng giấy và bột giấy vì lượng furan và dioxin tạo thành rất thấp, thậm chí trong nhiều trường hợp không phát hiện được. Sự khác nhau là do cơ chế mà các tác nhân oxy hoá này tấn công vào lignin. Clo nguyên tố phản ứng để đính clo thế vào vòng thơm của lignin tạo thành sản phẩm dễ hoà tan trong môi trường kiềm và sau đó có thể bị rửa đi. Các thí nghiệm đã đưa ra giả thuyết là trong suốt quá trình oxy hoá lignin, hai hợp phần vòng benzen có thể ghép đôi để tạo thành hệ thống dibenzofuran hoặc dibenzo – p – dioxin, sau đó sẽ được clo hoá và tách khỏi hệ thống lignin. Ngược lại, clodioxid phá huỷ vòng thơm benzen theo cơ chế gốc tự do, do đó ít tạo thành các sản phẩm chứa vòng thơm. Một số bột giấy hiện nay được tẩy trắng mà không dùng các tác nhân chứa clo. Ôzon, hydroxyperoxít và cả oxy ở áp suất cao được dùng làm các chất tẩy trắng thay thế cho những nhà máy bột giấy toàn toàn không chứa clo (totally chlorine free – TCF).

Trong quá trình sản xuất giấy, người ta thường dùng clo để tẩy trắng bột giấy và giấy nghiền, đây chính là một nguồn sinh ra dioxin và furan. Các chất ô nhiễm này, trong số rất nhiều dẫn xuất chứa clo khác, là kết quả của phản ứng giữa clo và những phân tử hữu cơ từ bột giấy. Tại giai đoạn đầu tiên của quá trình sản xuất, lớp vỏ màu của bột giấy cần được xử lý do đặc tính hấp thụ ánh sáng của thành phần lignin trong sợi gỗ ban đầu. Cấu trúc tổng quát của lignin được trình bày trong hình 3.2. Để làm ra giấy trắng, dư lượng (khoảng 10%) của lignin sau giai đoạn xử lý ban đầu cần được loại bỏ. Những chất tẩy trắng bột giấy thông thường là các tác nhân oxy hoá. Nếu nhìn vào cấu trúc của lignin có thể thấy nhiều vị trí chứa phenol và ete phenol đã thế một lần hoặc phenyl diete thế hai lần ở vị trí octo. Từ những hợp phân có cấu trúc như vậy, dễ dàng để hình dung lignin là tiền chất của dioxin và furan khi chúng phản ứng với các tác nhân clo hoá như clo nguyên tố.

Hàng loạt quá trình công nghiệp, thường là ở nhiệt độ cao với sự có mặt của các chất chứa clo, bị phát hiện là nguồn gốc sinh ra dioxin. Ví dụ khi nóng chảy kim loại phế liệu có lẫn PVC. Dioxin có thể được tìm thấy trong bùn tạo thành khi dùng graphit làm anốt trong quá trình sản xuất clo theo phương pháp điện phân từ nước biển.



Hình 3.2. Cấu trúc chung của lignin

Nguồn : M.C. Cann và M.E. Connelly, *Real World Cases in Green Chemistry*
(Washington, D.C : American Chemical Society, 2000)

Ngoài quá trình hoá học thì các quá trình cháy là nguồn gốc chính thứ hai của dioxin. Tùy thuộc vào nguồn, dạng năng lượng sử dụng và nhiệt độ cháy sẽ sinh ra những hỗn hợp congener PCDD và PCDF rất khác nhau. Các quá trình cháy này bao gồm cả việc đốt chất thải rắn đô thị, các nhà máy đốt than làm năng lượng, những vụ cháy có mặt các hợp chất chứa clo (bao gồm cả PCB) hoặc thậm chí đốt các thực vật đã bị xử lý bằng thuốc diệt cỏ họ phenoxy axetic axit hay các loại gỗ đã dùng hoá chất bảo quản có clophenol. Khí phát thải từ các động cơ giao thông cũng lại là một nguồn khác do có những phụ gia trong nhiên liệu như 1,2 – dicloetan.

Hiện nay, các lò đốt rác là nguồn thải nhân tạo lớn nhất của dioxin. Các dioxin và furan tạo thành trong vùng sau đốt của lò, khi nhiệt độ thấp hơn nhiều (250 – 500°C) so với trong ngọn lửa. Chúng hình thành trong quá trình phân huỷ oxy hoá của các cấu trúc giống graphit trong các hạt bồ hóng là sản phẩm cháy không hoàn toàn của chất thải, đồng thời có một lượng nhỏ clo trong chất thải và lượng vết kim loại làm xúc tác. Các nghiên cứu gần đây cho thấy vòng dibenzouran và dibenzo – p – dioxin tạo thành ở nhiệt độ cao (>650°C) và quá trình clo hoá diễn ra tích cực khi nhiệt độ được làm lạnh xuống dưới 650°C tới 200°C. Lượng furan hình thành từ lò đốt rác nhiều hơn hẳn so với dioxin. Về thành phần congener dioxin chứa nhiều clo (tới tám clo như OCDD) được tạo thành phổ biến hơn trong khi đó đối với furan các congener chứa bốn tới sáu clo lại chiếm đa số.

Sự phát thải PCDD và các hợp chất có liên quan khác từ quá trình cháy có thể giải thích theo ba cách :

1. Chúng đã có mặt ngay trong các vật liệu đem đốt và không bị phá huỷ trong quá trình cháy.
2. Được tạo thành trong quá trình cháy từ các tiền chất cơ clo (ví dụ clophenol, PCB) có mặt trong các vật liệu đem đốt.
3. Tạo thành từ phản ứng ở nhiệt độ cao giữa ion clorua và các phân tử hữu cơ không chứa clo.

Nguyên nhân cuối cùng đưa ra giả thuyết rằng dioxin có thể đã tồn tại trong môi trường từ rất lâu, khi mà con người bắt đầu đốt gỗ và than. Có thể hình dung được gỗ nhiễm bẩn ion clorua khi cháy chính là một nguồn gốc tự nhiên của lượng vết dioxin. Các mẫu tế bào của xác ướp Chile 2800 tuổi hay xác ướp trong băng của người Eskimo hơn 400 tuổi đã được phân tích để tìm hiểu ảnh hưởng từ những nguồn tự nhiên này hay từ việc đốt cháy gỗ, dầu mỡ

khí nấu ăn và sưởi ấm. Người ta đã phát hiện hepta và octa clodibenzo -p-dioxin ở mức pg/g trong tế bào xác ướp Eskimo. Có thể chắc chắn là phần lớn PCDD và PCDF tìm thấy trong môi trường hiện nay có nguồn gốc nhân tạo. Tại Mỹ, những nghiên cứu về các lỗ khoan trầm tích cho thấy nồng độ của các chất này tương đối thấp trước những năm 1940, nhưng sau đó đã tăng đáng kể, có thể do việc đốt cháy các vật liệu chứa dẫn xuất clo của cacbonhydro thơm.

2.3. Tính chất hoá lý của PCB và dioxin

Hầu hết các congener PCB đều không màu, ở dạng tinh thể rắn tại nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển, chỉ có một số congener ít clo hơn là ở trạng thái lỏng tại điều kiện này. Những đặc tính vật lý và hoá học làm cho PCB được sử dụng rộng rãi là khả năng hoà tan trong nước thấp, không cháy, bền với các chất oxy hoá, không bị thủy phân và có tính dẫn điện thấp. Khi số lượng clo tăng thì độ hoà tan trong nước và hoạt tính của PCB có xu hướng giảm. Có thể thấy xu hướng đó nếu xem bảng 3.2 liệt kê và so sánh một số tính chất của biphenyl, pentaclobiphenyl và decaclobiphenyl. Khả năng không cháy của PCB rất đáng lưu ý khi đốt chất thải bằng các lò đốt theo phương pháp hoá học. PCB cần được trộn với lượng rất dư các vật liệu cháy được (tức là các cacbonhydro) để đạt tới nhiệt độ cao cần thiết cho sự phân huỷ PCB. PCB hoà tan tốt trong môi trường mỡ so với nước, độ hoà tan trong mỡ có xu hướng giảm khi tăng số clo, trái ngược lại với tính tan trong nước. Mặc dù vậy, giá trị K_{ow} vẫn tăng khi số clo tăng như trong bảng 3.2. Trong số các PCB có cùng số lượng clo thì các chất có clo thế tại một hay nhiều vị trí 2,2',6,6' có giá trị K_{ow} tương đối thấp và độ tan trong nước cao.

Không giống các PCB đơn chất, các hỗn hợp PCB thương phẩm có nhiều tính chất vật lý khác. Các hỗn hợp Aroclor 1221, 1232, 1242 và 1248 đều là các dầu chảy không màu do tác động lẫn nhau của các hợp phần làm giảm điểm chảy. Aroclor 1254 với tỉ lệ clo cao hơn có dạng dầu nhớt màu vàng nhạt, trong khi Aroclor 1260 và 1262 là nhựa dính. Tỉ trọng của hỗn hợp tăng khi thêm clo, nhưng lúc nào cũng lớn hơn 1gcm^{-3} .

Nếu đốt hỗn hợp PCB ở nhiệt độ tương đối thấp (nhỏ hơn 700°C) trong sự có mặt của oxy sẽ tạo thành PCDF. Các vụ cháy hoặc nổ dầu chứa PCB dẫn tới sự hình thành PCDF trong phần dầu còn lại, trong khí phát thải cũng như trong cả bồ hóng.

Bảng 3.2. Một số đặc tính hoá lý của biphenyl, 2,2',4,5,5'-pentaclobiphenyl và decaclobiphenyl

	Biphenyl	2,2',4,5,5'-pentaclobiphenyl	Decaclobiphenyl
Khối lượng phân tử	154,2	326,4	498,7
Log K_{ow}	3,76	6,38	8,20
Độ tan trong nước (mol.l ⁻¹)	$4,4 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-9}$
Áp suất hơi tại 25°C (Pa)	$9,4 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-9}$
Điểm chảy (K)	344	349,5	578,9

Đặc tính hoá lý của các dioxin tương tự như PCB. Các dioxin đơn chất cũng hầu hết ở dạng rắn không màu, độ bay hơi và hoà tan trong nước giảm khi tăng kích thước phân tử. Giá trị log K_{ow} để đánh giá độ kị nước thay đổi từ 4,20 (tính cho hợp chất p – dibenzodioxin chưa thế clo) tới 8,20 cho dẫn xuất thế cả tám clo. Các tính chất của congener dioxin độc nhất, 2,3,7,8 – tetraclodibenzo – p – dioxin (tức 2,3,7,8 TCDD) cho trong bảng 3.3. Có thể thấy giá trị log K_{ow} của hợp chất này tương tự như của DDT là 6,20. Điều đó đưa ra giả thuyết các cacbonhydro và những hợp chất liên quan có hoạt tính sinh học tối đa xung quanh giá trị này.

Bảng 3.3. Một số đặc tính hoá lý của 2,3,7,8 – TCDD

Khối lượng phân tử	322
Log K_{ow}	6,80
Độ tan trong nước (mol.l ⁻¹)	6×10^{-8}
Độ tan trong metanol (mol.l ⁻¹)	3×10^{-2}
Độ tan trong benzenl (mol.l ⁻¹)	1,8
Áp suất hơi tại 25°C (Pa)	2×10^{-7}
Hằng số Henry (Pa m ³ mol ⁻¹)	3,34
Điểm chảy (K)	578
Nhiệt độ phân huỷ (K)	> 973

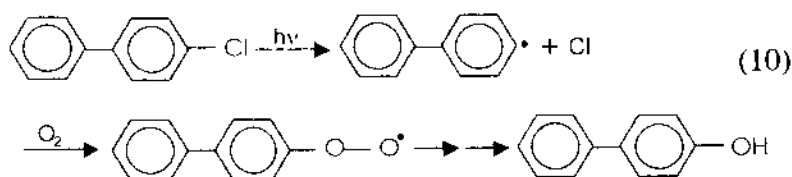
2.4. Phân bố và số phận của các hợp chất PCB và Dioxin trong môi trường

Lần đầu tiên vào năm 1966, PCB được biết là những chất ô nhiễm có mặt ở khắp nơi trong môi trường. Người ta ước lượng hiện nay có khoảng 400000 tấn PCB đang tồn tại trong môi trường, chiếm một phần ba lượng PCB đã sản xuất trên toàn thế giới. Trong lượng tổng này, khoảng 60% trong thủy quyển, chủ yếu là các đại dương, khoảng 1% trong khí quyển, phần còn lại là trong môi trường sống trên mặt đất.

Mặc dù có áp suất hơi tương đối thấp, nhưng quá trình vận chuyển và phân tán PCB trong khí quyển lại chính là yếu tố quan trọng dẫn tới sự xuất hiện của PCB ở những nơi rất xa như các vùng cực. Các đơn chất congener PCB không màu, do đó chúng không hấp thụ các bức xạ khả kiến (Vis), chúng hấp thụ nhẹ ở vùng bước sóng thấp của bức xạ tử ngoại (UV) trong ánh sáng mặt trời chiếu xuống trái đất. Phổ hấp thụ UV – Vis của biphenyl có dải hấp thụ chính là gần 200 nm và dải phụ ở khoảng 240 nm. Bước sóng UV hấp thụ phụ thuộc vào số lượng và vị trí của các nhóm thế clo. Các quá trình chuyển hoá quang hoá không phải con đường chính đối với các PCB nằm ở pha hơi, ngoại trừ đối với những congener chứa nhiều clo. Sự chuyển hoá quan trọng của PCB trong pha hơi là phản ứng với các gốc hydroxyl tự do ($\text{OH}^\bullet$). Bằng một số tính toán động học có thể xác định được thời gian sống của diclobiphenyl trong tầng đối lưu là 5 tới 11 ngày tùy thuộc vào từng đồng phân, còn đối với pentaclobiphenyl thời gian sống lên tới 60 đến 120 ngày. Các congener chứa càng nhiều clo càng ít hoạt động với $\text{OH}^\bullet$.

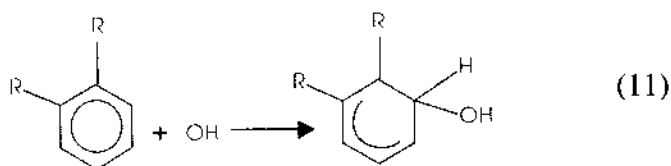
Dioxin cũng là họ chất ô nhiễm phổ biến tồn tại ở lượng vết trong khắp môi trường. Chúng thường xuất hiện hơn tại các khu vực công nghiệp. Dioxin bám theo những hạt rắn phát thải từ các lò đốt rác và các quá trình cháy khác, chúng tích tụ trong khí quyển và có thể xuất hiện mọi nơi. Phần dioxin hấp thụ trên các hạt rắn tìm thấy trong tầng bình lưu nhiều hơn so với PCB, đặc biệt là đối với các dioxin chứa nhiều clo. Octaclodibenzo – p – dioxin phát hiện được ở tầng bình lưu chủ yếu là trong phần hấp thụ trên các hạt rắn.

Chuyển hoá quang hoá trong pha hơi, đối với dioxin cũng như các furan, đóng vai trò quan trọng hơn so với PCB. So với biphenyl, chúng hấp thụ nhiều hơn tại các bước sóng dài hơn. Khi số clo tăng lên, dải hấp thụ chuyển về phía bước sóng dài. Điều đó có nghĩa là tăng khả năng hấp thụ năng lượng từ bức xạ mặt trời, dẫn tới hoạt tính lớn hơn của các phân tử.



Các sản phẩm chuyển hoá của PCB trong tầng bình lưu thường là dẫn xuất hydroxy – biphenyl. Các sản phẩm này có thể được tạo thành khi bề gãy liên kết C – Cl tạo thành gốc tự do trung gian, sau đó là phản ứng với oxy.

Trong khi quá trình tương tự với dioxin, cơ chế quan trọng hơn có lẽ là bề gãy liên kết C – O. Từ phản ứng giữa $\text{OH}\cdot$ và dioxin có thể đánh giá thời gian sống của các chất gốc là khoảng 7 giờ, còn với 2,3,7,8 – TCDD là khoảng 3 ngày. Phản ứng của $\text{OH}\cdot$ và các phân tử như dioxin là phản ứng phức tạp. Bước đầu tiên thường là thêm $\text{OH}\cdot$ vào vòng thơm. Sản phẩm có thể bao gồm các dẫn xuất hydroxy và các phân tử chứa vòng thơm bị bề gãy để mở vòng.



Khi số lượng clo tăng, tính tan trong nước của cả PCB và dioxin giảm, còn giá trị K_{ow} tăng. Trong các thủy vực, PCB và dioxin hấp thu lên trầm tích đáy và các hạt lơ lửng, bay hơi khỏi nước và tại các tầng nước trên, nơi ánh sáng mặt trời xuyên qua được, chúng có thể bị chuyển hoá quang hoá. Thời gian bán huỷ đối với sản phẩm chuyển hoá quang hoá của 2,3,7,8 – TCDD trong nước mặt vào mùa hè tại vĩ độ 40° bắc là khoảng 6 ngày. Các liên kết C – Cl trong phân tử PCB và dioxin bền vững đối với quá trình thủy phân. Vì có độ tan tương đối thấp trong nước và giá trị K_{ow} cao nên phần lớn các chất này hấp thu vào trầm tích tại gần nguồn thải. Các dioxin chứa 6 – 8 clo là những congener dioxin phổ biến nhất có mặt trong trầm tích.

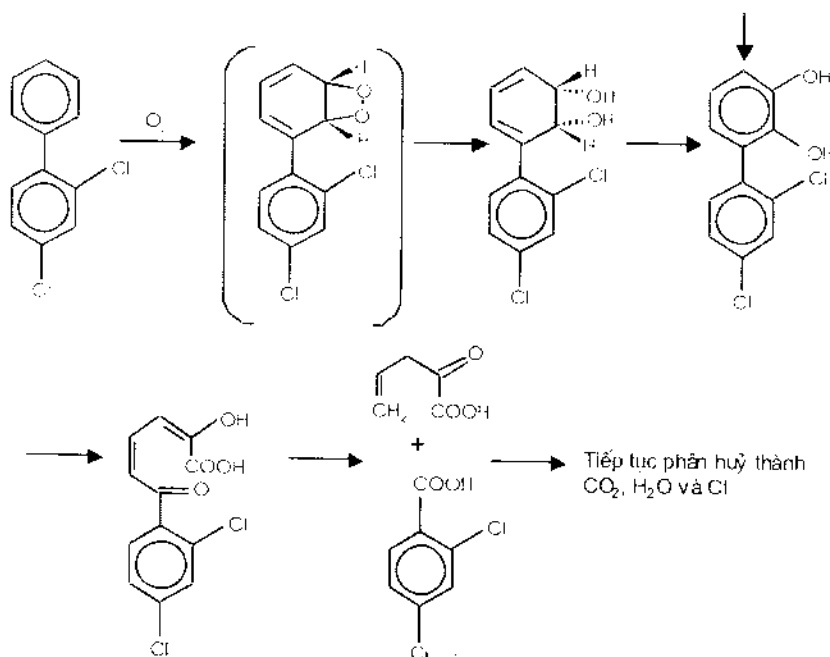
Quá trình vận chuyển PCB và dioxin trong các dòng sông là do sự giải hấp các hợp chất từ trầm tích và các hạt rắn ở thượng nguồn vào nước sau đó lại hấp thụ lại vào trầm tích và các hạt rắn ở hạ lưu cũng như do sự tự vận động của trầm tích.

Ở môi trường sống trên mặt đất, PCB và các dioxin có xu hướng hấp thu mạnh lên các vật chất hữu cơ có trong đất. Các congener chứa càng nhiều clo càng hấp thu mạnh hơn. Độ linh động của các hợp chất này trong đất phụ

thuộc vào các tính chất như tỉ trọng, độ ẩm của đất. Các congener càng nặng càng kém linh động.

Trong đất có thể xảy ra sự chuyển hoá sinh học dưới tác động của vi sinh vật. Các vi sinh vật phân huỷ PCB và có lẽ cả dioxin do hoạt động của enzym dioxygenaza. Các enzym này xúc tác cho hai nguyên tử oxy dính vào phân tử cơ chất. Để xảy ra điều này, trong vòng thơm cần có ít nhất hai nguyên tử cacbon kề nhau không có nhóm thế clo. Với những congener chứa nhiều clo trường hợp này không xảy ra, đồng thời chúng cũng là những congener bền nhất đối với quá trình chuyển hoá sinh học. Quá trình phân huỷ 2,4 – diclobiphenyl có thể xảy ra theo cơ chế mô tả ở hình 3.3, trong đó có sự hình thành dẫn xuất dihydroxy và sau đó là bẻ gãy vòng.

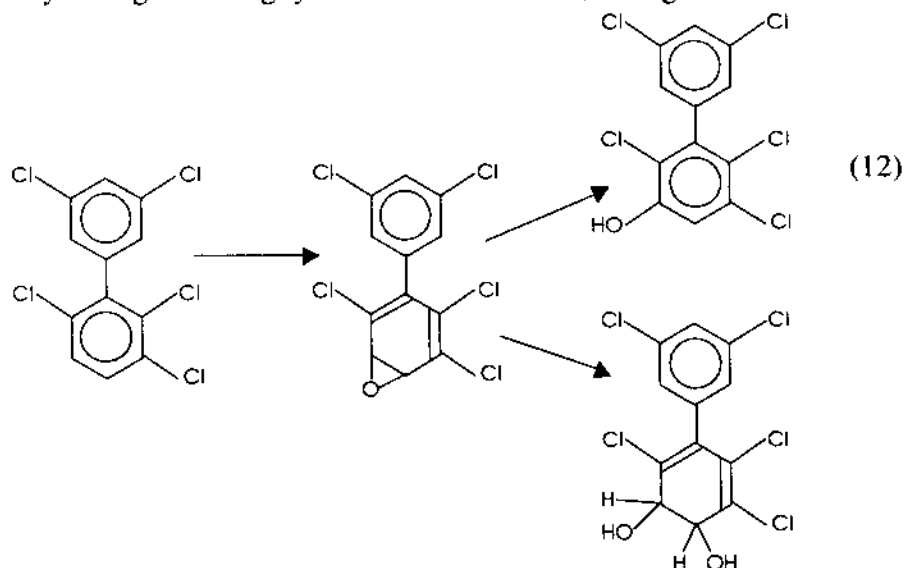
Các chất như PCB có thể bị loại bớt clo trong điều kiện yếm khí nhờ vi khuẩn. Các nhóm thế clo sẽ được thay thế bởi hydro của nước. Theo cách này, hexaclobiphenyl sẽ chuyển thành pentaclobiphenyl và tiếp tục loại bớt clo thành các sản phẩm chứa ít clo hơn. Quá trình này có thể xảy ra trong điều kiện trầm tích sông yếm khí cũng như khi phân huỷ yếm khí bùn cống. Các sản phẩm chứa ít clo hơn sẽ bị chuyển hoá sinh học tiếp tục dễ hơn so với các chất ban đầu chứa nhiều clo.



Hình 3.3. Con đường chuyển hoá sinh học có thể xảy ra của 2,4 – diclobiphenyl dưới tác dụng vi sinh

Động vật bậc cao như động vật có vú cũng có khả năng chuyển hoá sinh học các chất ô nhiễm này dựa vào hệ thống enzym oxydaza phức hợp. Việc đính một nguyên tử của phân tử oxy vào cơ chất PCB sẽ dẫn tới sự tạo thành vòng chứa ba oxy và tiếp tục phản ứng, như ví dụ dưới đây.

Chất gốc chưa thể như p – dioxin có thể bị chuyển hoá sinh học theo cơ chế tương tự nhưng 2,3,7,8 – TCDD lại rất bền vững. Cần chú ý rằng hợp chất này không có hai nguyên tử cacbon kề nhau, không có nhóm thế clo.

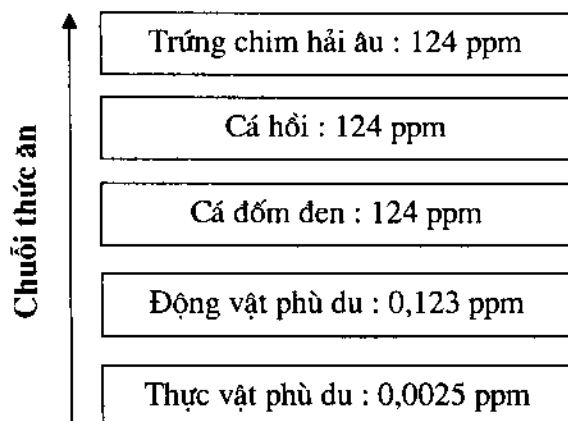


Nhìn chung, chuyển hoá sinh học tạo thành các dẫn xuất hydroxy phân cực hơn so với cơ chất ban đầu. Những dẫn xuất này sẵn sàng kết nối với các hợp chất như axit glucuronic tạo thành các phân tử hoà tan trong nước và có thể bị bài tiết khỏi cơ thể.

2.5. Sự tích lũy và khuếch đại PCB trong dây chuyền thức ăn

Qua dây chuyền thức ăn PCB bị khuếch đại sinh học do đặc tính bền vững và khả năng hoà tan trong mô mỡ của tế bào. Nếu lấy một thủy vực như hồ Ontario tại vùng Hồ Lớn, Canada làm ví dụ, có thể thấy sự tích lũy sinh học và khuếch đại PCB như trong sơ đồ hình 3.4. Tỷ lệ PCB trong trứng của hải âu tại vùng Hồ Lớn cao hơn trong động vật phù du tới 50.000 lần tại thời điểm đo. Theo thời gian, hàm lượng PCB trong trứng đã giảm theo hàm mũ với thời gian bán huỷ là 5 năm, hiện nay thời gian bán huỷ tính được là 7 năm. Biểu hiện phức tạp này xuất hiện do vẫn tiếp tục có những nguồn cung cấp đưa PCB vào hồ.

Nồng độ tương đối của các congener trong hỗn hợp PCB cũng thay đổi khi chúng vào môi trường. Các vi sinh vật trong đất, trong trầm tích và các sinh vật lớn như cá, ưu tiên chuyển hoá những congener tương đối ít clo. Như vậy tỉ lệ các congener chứa nhiều clo sẽ tăng theo thời gian do chúng bị phân huỷ chậm hơn. Ví dụ, trong cá hồi hồ Ontario năm 1977 so với năm 1993, phần congener chứa 4 hoặc 5 clo đã giảm 6% mỗi loại trong khi đó phần congener chứa 7 hoặc 8 clo lại tăng tương ứng 7% và 4%.



Hình 3.4. Tích lũy sinh học của PCB trong chuỗi thức ăn dưới nước ở vùng Hồ Lớn

2.6. Độc tính

– PCB

Nhìn chung PCB có tính độc cấp tính tương đối thấp. Liều độc cấp tính làm chết 50% số cá thể thí nghiệm (LD_{50}) theo đường miệng của nhiều hỗn hợp Aroclor đối với chuột khoảng 10g/ kg trọng lượng cơ thể. Giá trị này tương đương như LD_{50} của aspirin, cho thấy các hỗn hợp này ít độc hơn nhiều so với DDT và các thuốc trừ sâu cơ clo khác. Một nghiên cứu khác đưa ra giá trị liều nhỏ nhất gây biểu hiện lâm sàng cho người là 0,5 g. Cần phải lưu ý rằng độc tính của các hỗn hợp PCB rất khác nhau, phụ thuộc vào sự có mặt của các congener và lượng tạp chất PCDF. Tại Yusho, Nhật Bản năm 1968 xảy ra vụ ngộ độc thực phẩm do dầu nhiễm PCB làm hơn 1500 người chịu tác động sức khoẻ nặng nề nhưng nguyên nhân chính là do tạp chất PCDF trong PCB.

Ở liều cao PCB có thể gây ung thư cho động vật thí nghiệm. Theo USEPA, PCB được đưa vào danh sách những chất “có khả năng gây ung thư cho con người”. Tuy nhiên nghiên cứu về các nhóm người tiếp xúc nhiều

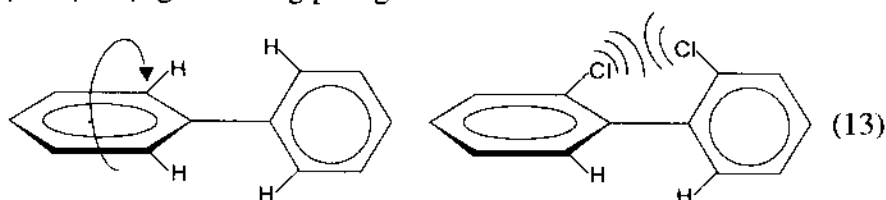
nhất với PCB ở nồng độ tương đối cao như công nhân trong các trạm điện lại không cho thấy tỉ lệ tử vong cao.

PCB có xu hướng gây độc mãn tính. Nhiễm độc mãn tính PCB làm phá huỷ gan và gây bệnh về da, làm nổi các mụn đầu đen, các u nang lớn tại vùng mặt, cổ, trong một số trường hợp cả ở vai, lưng và cơ quan sinh dục. Một số biểu hiện khác khi nhiễm độc mãn tính PCB là buồn nôn, nôn mửa, mệt nhọc, vàng da. Các quá trình sinh hoá trong cơ thể bị thay đổi như giảm lượng vitamin A, làm biến đổi sự chuyển hoá lipid và hormone.

Gần đây, người ta đã khám phá ra ảnh hưởng xấu tới sinh sản khi người mẹ bị nhiễm PCB từ thức ăn hàng ngày. Sandra và Joseph Jacobson cùng các đồng nghiệp tại trường đại học Wayne, Detroit đã nghiên cứu trong suốt hai thập kỷ về thế hệ con cái của các cư dân sống xung quanh hồ Michigan. Trong đó có những trẻ em sinh ra từ các bà mẹ thường xuyên ăn cá của hồ – những người có khả năng tích lũy PCB ở mức cao trong cơ thể. Các nhà khoa học đã phát hiện ra sự khác nhau đáng kể mang tính thống kê về các trẻ em sinh ra từ những bà mẹ có mức PCB cao. Sự khác nhau này không chỉ khi bắt đầu sinh ra mà tồn tại kéo dài, ít nhất tới độ tuổi mười một. Jacobson đã tìm thấy tại thời điểm sinh, các trẻ sơ sinh mà mẹ truyền cho nhiều PCB nhất sẽ có khối lượng trung bình hơi thấp và vòng đầu hơi nhỏ hơn các trẻ sơ sinh khác, đồng thời xác suất sinh thiếu tháng nhiều hơn. Kiểm tra ở độ tuổi bảy tháng và bốn năm, các trẻ em này có các biểu hiện nhận biết thị giác và các chỉ số thử chức năng thần kinh (ngôn ngữ và trí nhớ) kém hơn thông thường. Ở độ tuổi 11, những ảnh hưởng đối với trẻ em bị tiếp nhiễm PCB ở mức độ cao trước khi sinh vẫn còn xuất hiện. Chỉ số IQ của nhóm trẻ em này thấp hơn 6 điểm so với các nhóm khác. Nghiên cứu của Jacobson là một ví dụ rõ ràng về ảnh hưởng của các chất độc hoá học tới sức khoẻ con người. Một điều rất quan trọng được phát hiện là sự tiếp nhiễm PCB trước khi sinh có vai trò quan trọng hơn tiếp nhiễm sau khi sinh.

Các congener PCB riêng biệt có mức độ độc khác nhau. Những hợp chất độc nhất có chứa clo thay thế tại tất cả hoặc một số trong các vị trí 3,3',4,4',5,5'. Những congener này còn được gọi là PCB không có nhóm thế octo hay PCB đồng phẳng. PCB không có nhóm thế octo là PCB mà tại vị trí C ngay cạnh liên kết C – C nối giữa hai vòng phenyl không có nhóm thế clo. Có tất cả bốn vị trí octo (2,2',6,6') trong phân tử PCB. Các nhóm thế clo ở vị trí 3,3',5,5' và 4,4' được gọi tương ứng là các clo meta và para. Khi ở vị trí octo có chứa một hoặc nhiều nhóm thế clo, khả năng quay của hai vòng

phenyl xung quanh liên kết C-C bị cản trở do tương tác không gian giữa nhóm thế clo ở vị trí octo của một vòng và nhóm thế octo (là hydro hoặc clo) của vòng thứ hai. Như vậy với các phân tử PCB có clo thế ở vị trí octo không thể đạt được trạng thái đồng phẳng.



Congener PCB không có nhóm thế octo

Congener PCB có nhóm thế octo

Các PCB đồng phẳng là dạng độc nhất vì phân tử PCB chỉ có thể tương tác với receptor hay các vị trí hoạt động trong tế bào khi ở dạng đồng phẳng. Thí nghiệm trên chuột lang cho thấy dioxin 2,3,7,8-TCDD độc hơn 200 lần so với congener độc nhất của PCB là 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl. Hai phân tử này có cấu trúc khá tương tự, receptor đặc hiệu có thể tiếp nhận cả hai loại phân tử. Tuy nhiên phân tử dioxin gắn vào chặt hơn và vừa khít hơn với receptor.

Các PCB có nhóm thế clo tại vị trí octo ít độc hơn có thể do chúng không đạt được trạng thái đồng phẳng để tương tác với receptor hoặc chúng gây tác động độc theo cơ chế khác. Các hợp chất này chiếm thành phần chính trong hỗn hợp PCB thương mại, còn các congener đồng phẳng chỉ tồn tại ở lượng nhỏ.

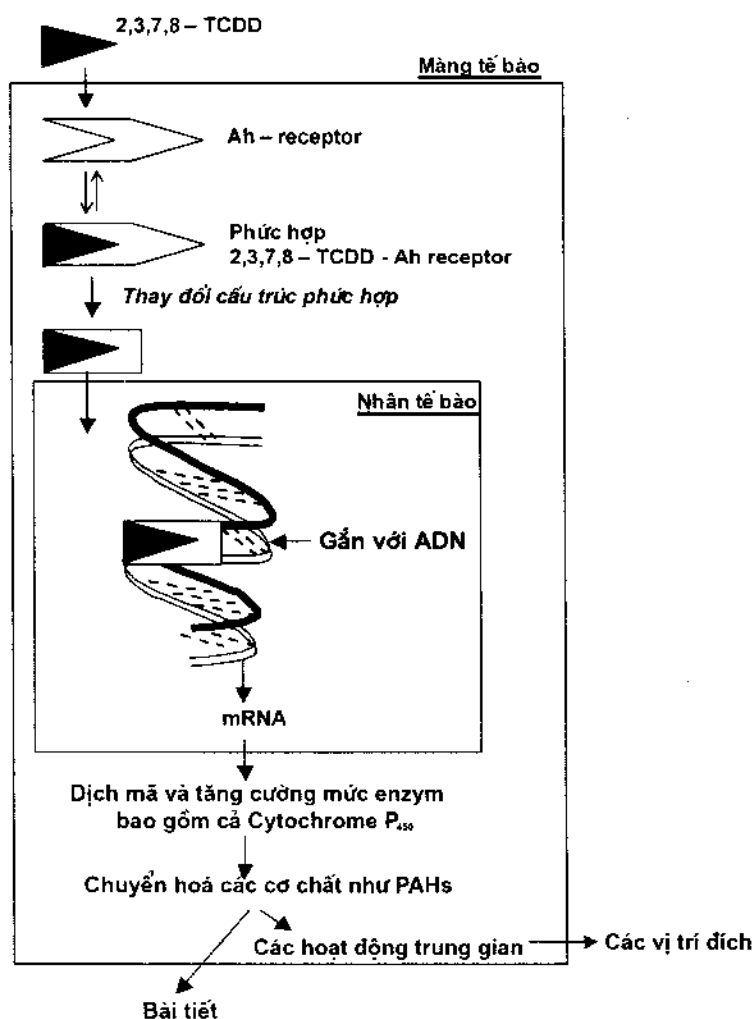
- Dioxin

Congener dioxin độc nhất là 2,3,7,8 - TCDD, đồng thời cũng là một trong những hợp chất độc nhất do con người tạo ra một cách không chủ ý. Tuy nhiên nếu dựa trên giá trị liều gây chết tối thiểu thì các độc tố gây uốn ván và ngộ độc thịt còn độc hơn nữa.

Độc tính cấp tính của 2,3,7,8 - TCDD có biểu hiện khác nhau đối với từng loài. Ví dụ, chuột lang là loài nhạy nhất, trong khi đó chuột đồng chịu đựng tương đối tốt, còn chuột nhắt và thỏ nhạy ở mức độ trung gian.

Một số bằng chứng cho thấy con người tương đối nhạy với nhiễm độc cấp tính dioxin. Một đặc điểm khác của 2,3,7,8 - TCDD là chậm gây chết. Khi dùng một liều gây chết, động vật thí nghiệm sẽ bị sụt cân, nhưng sau vài ngày thậm chí vài tuần cũng có thể chưa chết. Với một số loài thí nghiệm, cơ quan nội tạng bị ảnh hưởng chính là gan.

Người ta cho rằng 2,3,7,8 – TCDD gây độc bằng cách gắn vào protein nội bào là những phân tử hoà tan chứ không bao quanh màng tế bào. Các protein này được gọi là các receptor Ah. Tên gọi này để chỉ những receptor làm cho sinh vật đáp ứng với sự có mặt của các cacbonhydro thơm (Aromatic hydrocarbons). Đường như congener 2,3,7,8 – TCDD là hợp chất tối ưu nhất để gắn vào vị trí tương tác trên bề mặt phân tử receptor Ah. Các dioxin khác hoặc PCB, PCDF có khả năng gắn kết kém hơn nên cũng kém độc hơn.



Hình 3.5. Cơ chế gây độc giả thuyết của 2,3,7,8 – TCDD

Nguồn : Des W. Connell, *Basic Concepts of Environmental Chemistry*,
2nd edition ,CRC Press, Taylor & Francis Group, FL, 2005, p. 141

Tiếp theo sự gắn kết của 2,3,7,8 – TCDD vào receptor Ah, xảy ra các quá trình chuyển hoá và cấu trúc của receptor bị thay đổi. Phức hợp dioxin – receptor Ah vận chuyển vào trong nhân tế bào, nối với ADN tại vị trí có ái lực cao. Những vị trí này nằm ngay ở đoạn bắt đầu của gen cytochrome P₄₅₀. Việc nối với ADN gây ra sự sao chép phân tử truyền tin đặc biệt ARN, có vai trò tổng hợp cytochrome P₄₅₀ mới. Cytochrome P₄₅₀ có mối quan hệ mật thiết với các enzym xúc tác cho quá trình chuyển hoá sinh học của nhiều chất ưa mỡ, bao gồm cả các hormon, axit béo, một số thuốc và hydrocacbon như hydrocacbon đa vòng thơm (PAH). Tác động của cytochrome P₄₅₀ đến PAH có thể dẫn tới hàng loạt hoạt động trung gian gây ung thư hoặc gây biểu hiện độc do tương tác với những phân tử đích đặc biệt trong các cơ quan. Cơ chế hoạt động tương đối phức tạp này có thể là một phần nguyên nhân làm cho 2,3,7,8 – TCDD chậm gây chết.

Các bằng chứng gần đây đã đưa ra giả thuyết sự gắn kết của phức hợp dioxin – receptor vào ADN có thể làm cong hoặc biến dạng cấu trúc xoắn, làm cho các protein khác dễ liên kết vào ADN hơn, dưới sự kích thích của các enzym khác. 2,3,7,8 – TCDD kiểm chế sự tạo thành một số enzym đồng thời lại kích thích sự tạo thành một số enzym khác từ cytochrome P₄₅₀.

Hiện nay hậu quả ung thư và ảnh hưởng tới sinh sản do tiếp nhiễm 2,3,7,8 TCDD vẫn là vấn đề tranh cãi lớn. Trong khảo sát dịch tễ học, khó có thể loại trừ khả năng những tác động quan sát thấy lại do sự tiếp nhiễm tình cờ các hoá chất khác. Tuy nhiên, không còn nghi ngờ gì về các tác động như phá huỷ gan, hệ thần kinh và da của các dioxin, thêm vào đó đây là những chất kỵ nước nên có thể tích lũy trong các môi trường chất béo như trong tế bào mỡ và sữa mẹ. Bên cạnh vấn đề gây ung thư, các ảnh hưởng bất lợi của 2,3,7,8 – TCDD như tác động tới hệ miễn dịch, gây rối loạn nội tiết và sự phát triển của bào thai sẽ được đề cập tới trong phần sau.

Năm 2000, US EPA đã ban hành dự thảo báo cáo về các hiểm hoạ sức khoẻ liên quan tới dioxin. Báo cáo kết luận hỗn hợp của các dioxin mà con người phải tiếp nhiễm được coi là “giống như các tác nhân gây ung thư” và 2,3,7,8 – TCDD là chất gây ung thư cho con người – mặc dù đây chính là điểm gây tranh luận trong nhóm chuyên gia thẩm định báo cáo. Các thí nghiệm trên động vật cho thấy 2,3,7,8 – TCDD là chất có tiềm năng gây ung thư nhất tại nhiều vị trí. Cũng dựa vào các thí nghiệm trên động vật, ngưỡng tương đương 1000 pg của 2,3,7,8 – TCDD trên kg trọng lượng cơ thể ứng với khả năng gây ung thư do dioxin và furan. Để xác định mức chịu đựng tối đa

của con người khi tiếp nhiễm các hợp chất này, nhiều quốc gia đã áp dụng hệ số an toàn 100, dẫn tới giá trị trung bình 10pg/kg/ngày trong suốt cuộc đời.

2.7. Thang đo TEQ

Dioxin luôn được đưa vào môi trường ở dạng hỗn hợp các congener, do vậy rất khó đánh giá tiềm năng gây độc của các hỗn hợp này. Đồng thời cũng khó so sánh tiềm năng gây độc của hai hỗn hợp khác nhau. Để giải quyết vấn đề này, người ta đưa ra khái niệm hệ số độc tương đương (International Toxic Equivalence Factor – viết tắt là I – TEFs). Hệ số này biểu thị sự so sánh giữa độc tính do được (EC_{50} từ thí nghiệm trên động vật) của một congener với độc tính của 2,3,7,8 TCDD trong cùng phép đo.

Với định nghĩa này thì giá trị I – TEF của 2,3,7,8 TCDD là 1. Các congener khác kém độc hơn nên có I – TEF nhỏ hơn 1. Độc tính của các congener trong họ PCB và PCDF và gần đây là các polybrom biphenyl cũng được quy theo hệ số này, một số giá trị được nêu trong bảng 3.4. Giá trị I – TEF nếu nhân với nồng độ của hợp chất sẽ được lượng độc tương đương (TEQ) quy theo 2,3,7,8 – TCDD.

Đối với các mẫu môi trường, trong một số trường hợp người ta cũng đưa ra giá trị TEQ theo 2,3,7,8 TCDD, mặc dù hợp chất này không phải cấu tử chính đóng góp vào TEQ. Ví dụ trong dòng thải của công đoạn tẩy trắng giấy bằng clo thì cấu tử chính đóng góp vào lượng độc là tetraclofuran.

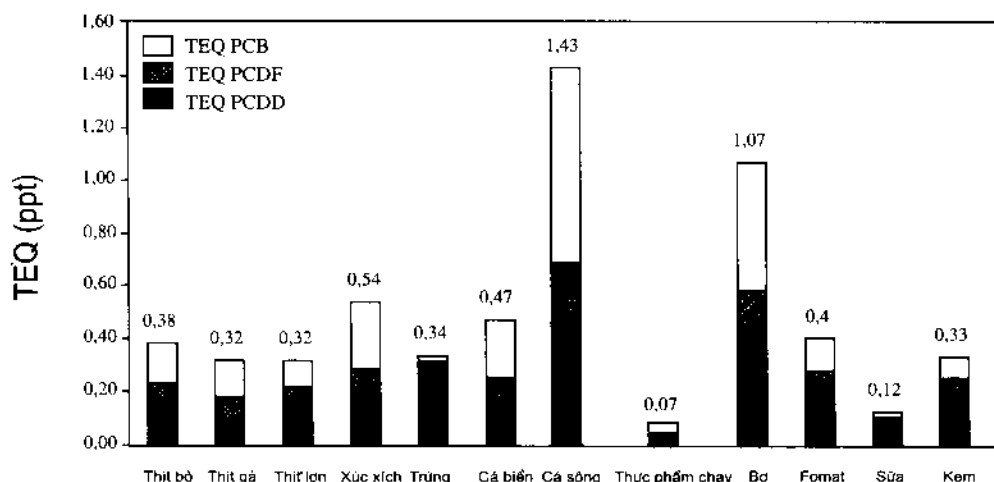
Bảng 3.4. Hệ số độc tương đương của một số hợp chất quan trọng trong các nhóm dioxin, PCB và furan

Congener	I – TEF
2,3,7,8 – tetraclodibenzo – p – dioxin	1
1,2,3,7,8 – pentaclodibenzo – p – dioxin	0,5
1,2,3,4,7,8 – hexaclodibenzo – p – dioxin	0,1
1,2,3,7,8,9 – hexaclodibenzo – p – dioxin	0,1
1,2,3,6,7,8 – hexaclodibenzo – p – dioxin	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – heptaclodibenzo – p – dioxin	0,01
Octaclodibenzo – p – dioxin	0,001

2,3,7,8 – tetraclobenzofuran	0,1
2,3,4,7,8 – pentaclobenzofuran	0,5
1,2,3,7,8 – pentaclobenzofuran	0,05
1,2,3,4,7,8 – hexaclobenzofuran	0,1
1,2,3,7,8,9 – hexaclobenzofuran	0,1
1,2,3,6,7,8 – hexaclobenzofuran	0,1
1,2,3,4,6,7,8 – heptaclobenzofuran	0,01
1,2,3,4,7,8,9 – heptaclobenzofuran	0,01
octaclobenzofuran	0,001
3,3',4,4' – tetraclobiphenyl	0,01
2,3,3',4,4' – pentaclobiphenyl	0,001
3,3',4,4',5 – pentaclobiphenyl	0,1
3,3',4,4',5,5' – hexaclobiphenyl	0,05
2,3,3',4,4',5 – hexaclobiphenyl	0,01

2.8. Dioxin, furan và PCB trong thực phẩm

Do có mặt phổ biến trong môi trường và có xu hướng hoà tan trong các chất béo nên các chất như dioxin, furan và PCB tích lũy sinh học trong dây chuyền thức ăn. Hơn 90% tiếp nhiễm dioxin của con người là từ nguồn thức ăn đặc biệt từ thịt, cá và các sản phẩm sữa. Dioxin và furan có trong cá và thịt ở mức vài chục hoặc vài trăm picogram (pg, hay 10^{-12} g) trên gam thực phẩm. Biểu đồ cột dưới đây sẽ cho biết giá trị TEQ của các chất ô nhiễm họ PCB, dioxin và furan trong nhiều loại thực phẩm bán tại các siêu thị Mỹ những năm 1990. Có thể thấy cá nước ngọt là đối tượng có mức độc chất cao nhất. Những thức ăn chay (rau, hoa quả, bột gạo, lúa mỳ...) có mức TEQ rất thấp so với các thực phẩm từ động vật.



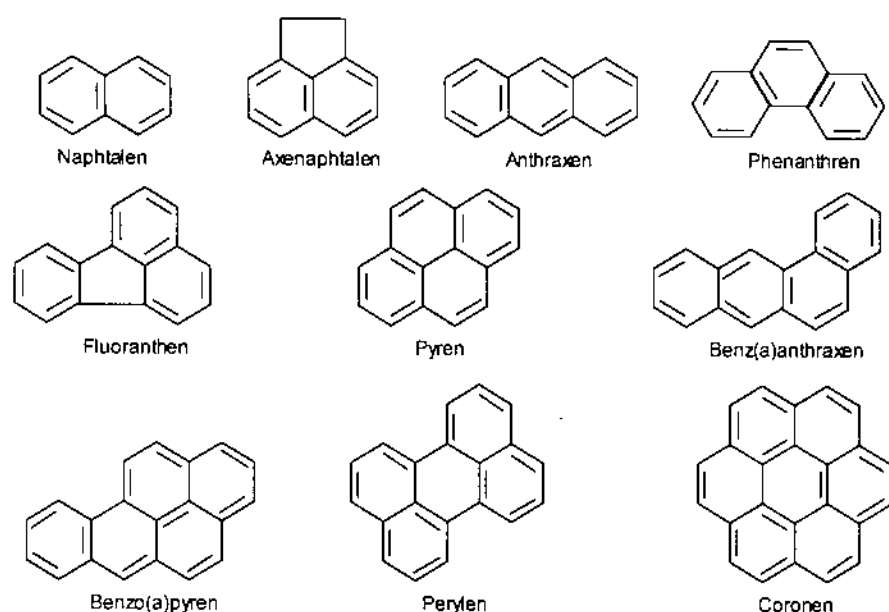
Hình 3.6. Giá trị TEQ của các chất ô nhiễm họ PCB, dioxin và furan trong một số loại thực phẩm bán tại các siêu thị Mỹ.

Nguồn : A. Schechter et al., "Levels of Dioxins, Dibenzofurans, PCB and DDE Congeners in Pooled Food Samples Collected in 1995 at Supermarkets Across the United States" *Chemosphere* 34 (1997): 1437.

3. CÁC CACBONHYDRO ĐA VÒNG THƠM (PAH)

3.1. Cấu trúc phân tử của PAH

PAH là một họ cacbonhydro trong phân tử có chứa một số vòng thơm kiểu benzen, trong đó hai vòng cạnh nhau tiếp giáp bởi hai nguyên tử cacbon. Ví dụ đơn giản nhất trong họ PAH là naphtalen, $C_{10}H_8$, gồm hai vòng benzen. Khi nối thêm vòng benzen thứ ba vào naphtalen, sẽ có hai kiểu, tạo thành phân tử chứa ba vòng benzen thẳng hàng – anthracen hoặc ba vòng theo kiểu nhánh – phenanthren. Coronen được coi là hợp chất PAH trong môi trường có khối lượng phân tử cao nhất gồm bảy vòng benzen nối với nhau theo cấu trúc như trong hình 3.7. Thông thường PAH chỉ chứa các vòng benzen, trong một số trường hợp cũng có cả vòng năm cạnh, ví dụ axenaphten và fluoranten. Ngoài naphtalen, hầu như các PAH khác không được sản xuất một cách thương mại. Chỉ có một số PAH tách từ nhựa than đá và sử dụng cho mục đích thương mại.



Hình 3.7. Cấu trúc hoá học của một số PAH điển hình trong môi trường

3.2. Các đặc tính vật lý của PAH

PAH là các chất rắn, có nhiệt độ nóng chảy 81 – 400°C, nhiệt độ sôi từ 200 – 590°C. Khi khối lượng phân tử tăng, kích thước tăng thì độ tan trong nước và áp suất hơi giảm. Độ tan và áp suất hơi của các PAH có giá trị tương đối thấp khi khối lượng phân tử nhỏ và rất thấp khi khối lượng phân tử cao. Như vậy các đặc tính độ tan và áp suất hơi sẽ ảnh hưởng rất nhiều tới số phận trong môi trường của các PAH có khối lượng phân tử thấp, ảnh hưởng này sẽ giảm khi tăng khối lượng phân tử.

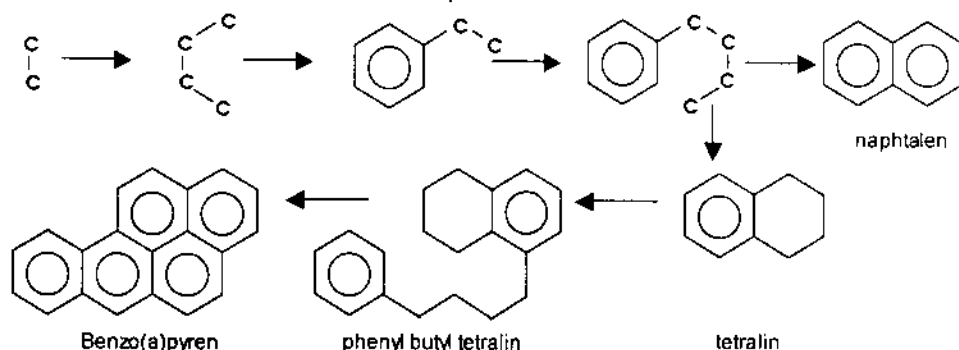
Bảng 3.5. Một số tính chất vật lý của các PAH điển hình trong môi trường

PAH	CTPT	KLPT	Điểm chảy (°C)	Điểm sôi (°C)	Áp suất hơi (kPa)	Độ tan trong nước (mol/l)	Log K _{ow}
Naphtalen	C ₁₀ H ₈	128,2	81	218	1,09 x10 ⁻²	2,48x10 ⁻⁴	3,36
Axenaphthalen	C ₁₂ H ₁₀	154,2	93	279	5,96 x10 ⁻⁴	2,55x10 ⁻⁵	3,92
Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	178,2	100	340	2,67 x10 ⁻⁵	7,25x10 ⁻⁶	4,57

Anthraxen	$C_{14}H_{10}$	178,2	218	342	$1,44 \times 10^{-6}$	$4,10 \times 10^{-7}$	4,54
Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$	202,3	107	384	$2,54 \times 10^{-4}$	$1,29 \times 10^{-6}$	4,90
Pyren	$C_{16}H_{10}$	202,3	149	404	$8,86 \times 10^{-7}$	$6,68 \times 10^{-7}$	5,18
Benzo(a)anthraxen	$C_{18}H_{12}$	228,3	157	438	—	$6,14 \times 10^{-8}$	5,61
Benzo(a)pyren	$C_{20}H_{12}$	252,3	178	495	$6,67 \times 10^{-11}$	$1,51 \times 10^{-8}$	6,04
Perylen	$C_{20}H_{12}$	252,3	277	503	—	$1,59 \times 10^{-9}$	6,04
Coronen	$C_{24}H_{12}$	300,4	438	590	—	$4,67 \times 10^{-10}$	6,90

3.3. Cơ chế hình thành PAH

Quá trình cháy hoàn toàn của cacbonhydro khi có mặt oxy sẽ tạo thành cacbondioxyt và nước. Tuy nhiên đây không phải là một quá trình đơn giản, nhất là đối với các chất hữu cơ trong môi trường tự nhiên. Ở nhiệt độ cao của ngọn lửa (lớn hơn 500°C), một số liên kết C – C, C – H và các liên kết khác bị bẻ gãy và hình thành gốc tự do. Tuỳ thuộc vào sự có mặt của oxy nhiều hay ít, rất nhiều mảnh sẽ phản ứng với oxy tạo thành cacbondioxyt và hơi nước. Nhưng thường là oxy không đủ hoặc không được phân tán và trộn lẫn thật tốt với những mảnh trên để phản ứng hoàn toàn tạo thành cacbondioxyt và nước. Một số mảnh sẽ phản ứng với nhau và có thể tạo thành các gốc tự do khác từ cacbonhydro ban đầu. Khi hỗn hợp bị làm lạnh, càng nhiều mảnh phức tạp hơn hình thành và có thể tạo ra các PAH.



Hình 3.8. Cơ chế giả thuyết hình thành PAH trong quá trình cháy

Lượng PAH tạo thành phụ thuộc vào nhiệt độ cháy và bản chất tự nhiên của vật liệu bị đốt. Tuy nhiên, bất kể loại vật liệu nào đem đốt như than, xenlulozơ, thuốc lá, polyetylen hay các polyme khác đều cho tỉ lệ PAH

tương tự tại một nhiệt độ xác định. Các PAH liệt kê trong bảng 5 là những PAH thông thường nhất tạo thành từ quá trình cháy. Ngoài ra còn phải kể tới sự hình thành các dẫn xuất ankyl của PAH, nếu nhiệt độ càng cao càng ít tạo ra dẫn xuất ankyl PAH.

PAH có thể xuất hiện trong suốt quá trình địa chất tạo thành các nhiên liệu hoá thạch. Khi tạo thành than và dầu, các vật chất có nguồn gốc sinh học bị bể gãy do áp suất và nhiệt độ (thường < 200°C). Ở điều kiện này có thể tạo ra PAH theo cơ chế tương tự như trong trường hợp cháy không hoàn toàn. Vì ở nhiệt độ thấp, quá trình chuyển hoá xảy ra chậm, hình thành nhiều loại PAH trong dầu mỏ và than. Một lượng khá lớn PAH tồn tại trong dầu thô và than so với lượng tạo thành từ quá trình cháy. Khi đốt dầu mỏ và than, một số PAH được giải phóng ở trạng thái không thay đổi, trong khi đó một số chuyển thành loại PAH khác. Và bản thân trong quá trình đốt này lại tạo thành nhiều loại PAH do cháy không hoàn toàn.

Có một số giả thuyết khác về sự tạo thành PAH qua con đường sinh học, tuy nhiên đây còn là vấn đề tranh cãi. Nhưng dù sao thì lượng PAH tạo thành từ nguồn gốc tổng hợp sinh học được cho là nhỏ hơn rất nhiều so với những nguồn khác.

3.4. Nguồn gốc của PAH

Có rất nhiều nguồn gốc tự nhiên của PAH trong môi trường. Trước hết phải kể tới cháy rừng và hoạt động của núi lửa. Lượng PAH được tạo thành thực tế rất khác nhau, phụ thuộc vào chu kỳ tự nhiên của các hiện tượng này. Các số liệu trong bảng 3.6 cho thấy những vụ cháy ở điều kiện mở có thể phát thải lượng rất lớn benzo(a)pyren. Phần lớn PAH đi vào môi trường từ các nguồn gốc nhân tạo như từ các quá trình công nghiệp, lò đốt rác, khí thải động cơ, các quá trình đốt cung cấp năng lượng trong công nghiệp và dân dụng.

Bảng 3.6. Benzo(a)pyren tạo thành từ các quá trình khác nhau

Quá trình	Hình thành
Đốt than trong nhà máy nhiệt điện	30 – 930 ng/m ³ khí phát thải
Lò đốt rác	17 – 2700 ng/m ³ khí phát thải
Các vụ cháy mở	2800 – 173000 ng/m ³ khí phát thải
Đốt cháy nhiên liệu của phương tiện giao thông	25 – 700 µg/l xăng
Hút thuốc	30 – 930 µg/g thuốc lá

Cần chú ý rằng hút thuốc lá cũng là nguồn PAH đáng kể, điều này rất quan trọng vì nguồn PAH này làm cho những người hút thuốc và cả những người không hút ở cạnh bị tiếp nhiễm. Hậu quả ung thư cũng như những ảnh hưởng khác của việc hút thuốc không phải do nicotin, mặc dù nicotin là chất độc, mà do tiếp nhiễm PAH tạo thành khi đốt cháy thuốc lá. Người ta phát hiện thấy nhiều PAH là sản phẩm của quá trình hút thuốc (xem bảng 3.7), trong đó có cả những chất gây ung thư như benzo(a)pyren.

Bảng 3.7. Nồng độ các PAH trong không khí xung quanh từ nguồn hút thuốc

PAH	Nồng độ không khí xung quanh (ng/m ³)
Fluoranthen	99
Pyren	66
Benzo(a)anthraxen	100
Benzo(b,j,k) fluoranthen	35
Benzo(a)pyren	22
Perylen	11

3.5. Sự có mặt và số phận của PAH trong môi trường

Tương ứng với rất nhiều nguồn tự nhiên và nhân tạo, các PAH có mặt phổ biến trong môi trường. Chúng có mặt ở khoảng nồng độ rộng, từ nồng độ rất cao trong các hạt rắn phát thải trong quá trình cháy, tới nồng độ rất thấp trong nước biển và nước ngọt. Do có cấu trúc vòng thơm liên hợp, các PAH tương đối bền vững trước sự tấn công của các hoá chất. Tuy nhiên mặt khác, những hợp chất thơm này hấp thụ mạnh các bức xạ tử ngoại và khả kiến, dẫn tới các chuyển hoá hoá học. Đặc tính này làm cho các PAH trở nên kém bền vững trong môi trường. Thêm vào đó, sự có mặt phổ biến các hợp chất này trong môi trường tự nhiên có thể dẫn tới phát triển các quần thể vi sinh vật có khả năng phân huỷ chúng.

Bảng 3.8. Nồng độ các PAH trong môi trường

PAH	Hạt rắn từ quá trình cháy (ng/kg)	Không khí đô thị điển hình (ng/m ³)	Một số loại cá (µg/kg)	Bùn thải đô thị (µg/kg khô)
Fluoranthen	4 – 400	1 – 15	300 – 3000	2 – 7
Benzo(a)anthraxen	2 – 160	0,1 – 20	20 – 200	1 – 4
Perylen	0,1 – 138	1	1 – 4	0,1 – 2
Benzo(a)pyren	0,2 – 64	1 – 1000	4 – 16	0,5 – 3
Coronen	0,1 – 40	2	1 – 10	0,1 – 2

Con đường phân huỷ chính của PAH là các quá trình hoá học, quang hoá hoặc chuyển hoá với sự có mặt của vi sinh vật. Trong nhiều điều kiện, các quá trình này có thể xảy ra đồng thời hoặc nối tiếp nhau. Những quá trình này phụ thuộc mạnh vào các điều kiện môi trường như nhiệt độ, lượng oxy, vi sinh vật...

Việc clo hoá hoặc ôzôn hoá nước thải đã xử lý cũng làm giảm đáng kể PAH trong đó. Các thực nghiệm trong phòng thí nghiệm cho thấy nhiều PAH chỉ bền vững trong khoảng vài phút hoặc vài giờ ở điều kiện này. Tương tự như vậy, PAH trong nước có thể phân huỷ trong thời gian ít hơn một giờ với sự có mặt của oxy hoà tan và dưới tác động ánh sáng mặt trời. Trong nước đục, quá trình phân huỷ này rất chậm do ánh sáng mặt trời bị giảm bớt và cũng do sự phân bố của các PAH trên bề mặt các hạt rắn và trầm tích đáy. Khi các PAH đã hấp phụ trên bề mặt các hạt rắn và trầm tích đáy thì tốc độ phân huỷ giảm rất nhiều. Các vi sinh vật phân huỷ PAH nhờ quá trình trao đổi chất giữa PAH và các thức ăn hữu cơ thông thường. Trong quá trình này, PAH bị oxy hoá và sau đó các sản phẩm oxy hoá dễ dàng chuyển hoá thành những chất đơn giản hơn. Sự phân huỷ vi sinh của PAH nhờ các quần thể vi sinh vật trong nước diễn ra với tốc độ khác nhau, tùy thuộc vào từng hợp chất. Thời gian bán huỷ của một số PAH trong hệ trầm tích nước được nêu trong bảng 3.9. Theo quy luật chung, tính bền vững của PAH tăng cùng với kích cỡ phân tử. Thời gian bán huỷ của các PAH với khối lượng phân tử cao như benzo(a)pyren có thể lên tới một năm.

Bảng 3.9. Thời gian bán huỷ của các PAH trong môi trường

<i>PAH</i>	Nước trong dưới ánh sáng mặt trời (H)	Hệ thống bùn – nước (tuần)
Naphtalen	–	2,4 – 4,4
Benzo(a)anthraxen	0,54	–
Phenanthren	–	4 – 18
Pyren	0,75	34 → 90
Benzo(a)pyren	0,034	200 → 300

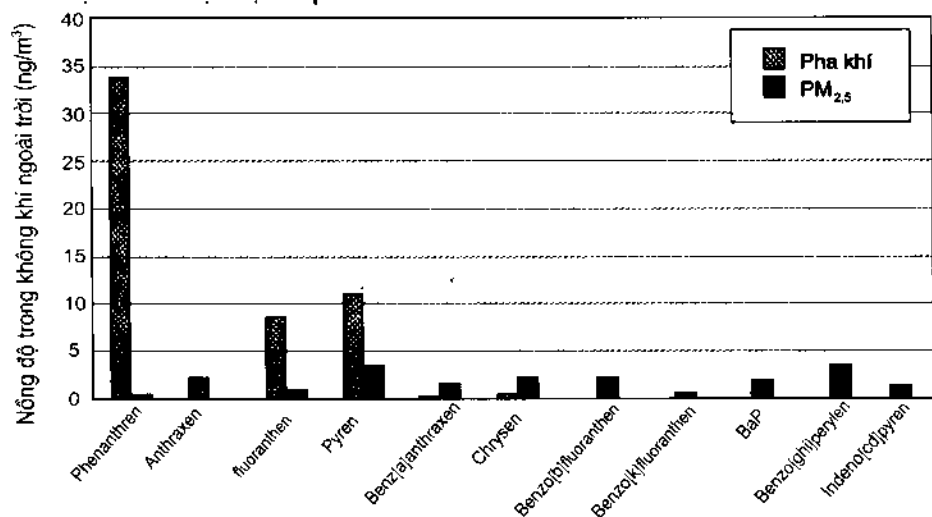
Do giá trị log K_{ow} của các PAH nằm trong khoảng 2 – 6,5 (trừ coronen), nên đây là những chất kỵ nước, có khả năng tích lũy sinh học. Tuy nhiên với các PAH tương đối kém bền và có khối lượng phân tử nhẹ như naphtalen khả năng này là hạn chế. Ngược lại các PAH với khối lượng phân tử cao như benzo(a)pyren, có tính bền, kỵ nước và do đó có khả năng tích lũy sinh học cao.

– Ô nhiễm không khí do PAH

PAH là nhóm chất gây ô nhiễm không khí phổ biến, có tác động xấu tới sức khỏe cư dân đô thị. Thông thường nồng độ PAH trong không khí ngoài trời là vài ng/m^3 , nếu giá trị này tăng gấp mười lần là biểu hiện môi trường ô nhiễm nặng. PAH ngoài trời được tạo thành do các vật liệu chứa cacbon bị đốt cháy không hoàn toàn. Nồng độ cao của PAH trong không khí trong nhà là do hút thuốc lá hoặc đốt than, củi.

Các PAH có bốn vòng hoặc ít hơn thường nằm ở trạng thái khí. Sau khi tồn tại trong không khí ngoài trời khoảng một ngày, các PAH này phân huỷ nhờ phản ứng gốc tự do. Các PAH có nhiều hơn bốn vòng thường không tồn tại lâu ở trạng thái khí trong không khí. Do áp suất hơi thấp, chúng bị ngưng tụ lại và hấp phụ trên bề mặt các hạt bồ hóng và tro. PAH được tìm thấy chủ yếu trên các hạt cỡ $1/10 \mu\text{m}$, đây là cỡ hạt mà con người có thể hít vào phổi qua đường hô hấp ($\text{PM}_{2.5}$: bụi có kích thước $< 2,5 \mu\text{m}$).

Hình 3.9 minh họa nồng độ của các PAH phổ biến nhất trong các mẫu không khí tại Thụy Điển. Bốn PAH nằm ngoài cùng bên trái biểu đồ là các PAH có bốn vòng, tồn tại chủ yếu ở trạng thái khí. Những PAH nhiều vòng hơn được tìm thấy trong các hạt bụi nhỏ. Các PAH có từ hai tới bốn vòng cũng có thể hấp phụ lên các hạt rắn vào mùa đông, khi áp suất hơi của chúng giảm mạnh ở nhiệt độ thấp.



Hình 3.9. Phân bố của các PAH riêng biệt hấp thu trên các hạt bụi mịn ($\text{PM}_{2.5}$) và trong pha khí trong mẫu không khí ngoài trời tại Thụy Điển.

Nguồn : C.E.Bostromt al."Cancer Risk Assessment for Polycyclic Aromatic Hydrocacbons" *Environmental Health Perspectives* 110 (supplement 3) (2002) : 451.

Các hạt bồ hóng có cấu trúc cacbon như graphit, chúng bao gồm nhiều tinh thể nhỏ. Mỗi tinh thể bao gồm nhiều lớp phẳng của cacbon dưới dạng các vòng benzen tiếp giáp nhau. Graphit có thể coi là PAH tới hạn (chúng gồm các lớp phẳng của các vòng benzen tiếp giáp nhau với số lượng rất lớn). Gần như không có hydro trong graphit ngoại trừ phần biên của các lớp. Bề mặt các hạt bồ hóng là vị trí lý tưởng hấp phụ các phân tử dạng khí.

PAH được đưa vào không khí từ nhiều nguồn : khí thải động cơ xăng, đặc biệt là động cơ diesel, “cao” khói thuốc lá, thực phẩm nướng cháy, khói đốt than, củi và các quá trình đốt nhiên liệu không hoàn toàn khác. Mặc dù PAH chỉ chiếm khoảng 0,1% trong các hạt bụi trong không khí nhưng lại là các chất ô nhiễm đáng lo ngại vì chúng có khả năng gây ung thư, ít nhất là đối với các động vật thí nghiệm. Tại các thành phố, khí thải của phương tiện giao thông vận tải đặc biệt là các phương tiện có động cơ diesel, các xe ô tô cũ là nguồn đóng góp chính của PAH trong không khí. Trong khí thải của động cơ diesel, không chỉ có PAH mà còn cả các dẫn xuất nitro của PAH. Những chất này thậm chí còn có hoạt tính ung thư cao hơn cả PAH tương ứng, ví dụ nitropyren và dinitropyren. Các dẫn xuất này được tạo thành do phản ứng của pyren với NO_2 và N_2O_4 . Có bằng chứng cho thấy PAH bị nitrat hoá do một số thành phần của khói quang hoá.

Gần đây khi nghiên cứu PAH phát thải từ tro ống khói các nhà hàng, người ta thấy tùy thuộc vào cách nấu nướng truyền thống của từng dân tộc, lượng PAH phát thải sẽ khác nhau, cụ thể là : kiểu Trung Quốc > kiểu phương Tây > đồ ăn nhanh > kiểu Nhật.

– Ô nhiễm nước do PAH

PAH cũng là các chất gây ô nhiễm nước trầm trọng. Chúng đi vào môi trường thủy quyển do tràn dầu từ các thùng chứa, bể lọc dầu hoặc lỗ khoan khai thác dầu ngoài khơi. Trong nước uống, nồng độ PAH thường ở mức vài ng/L. Nước uống không phải là nguồn quan trọng đưa PAH vào cơ thể. Một lượng PAH lớn hơn tích lũy sinh học trong mỡ của một số sinh vật biển, có liên quan tới thương tổn về gan và tạo khối u đối với một số loài cá.

Lượng rất lớn PAH sinh ra trong quá trình sản xuất creosot, một dẫn xuất của nhựa than, được sử dụng làm chất bảo quản gỗ, đặc biệt là cho các thanh tà vẹt. Có tới 80% trong số 200 hợp chất có mặt trong creosot là PAH, bao gồm cả các cấu tử gây ung thư.

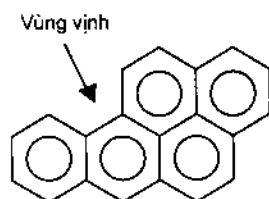
– PAH trong thức ăn

Đối với hầu hết những người không hút thuốc tại các quốc gia đã phát triển, nguồn tiếp nhiễm chính của PAH là từ thực phẩm chứ không phải do không khí, nước uống hay đất. Thịt nướng than, thịt hun khói, cá có mức PAH cao nhất trong các thực phẩm. Tuy nhiên các loại rau như xà lách, spinach có thể là nguồn PAH cao hơn, do các chất này lắng đọng trong không khí và nằm lại trên lá rau. Các loại ngũ cốc chưa tinh luyện cũng đóng góp đáng kể vào nguồn PAH trong thực phẩm.

3.6. Độc tính và khả năng gây ung thư của PAH

Mối quan tâm chính của con người đối với các PAH trong môi trường chính là do khả năng gây ung thư của nó. Nhiều PAH được phát hiện là các chất có hoạt tính gây ung thư mạnh cho động vật, đặc biệt benzo(a)pyren và benzo(a)anthracen gây ung thư cho người. Benzo(a)pyren được xếp vào bảng 15 chất hữu cơ dẫn đầu gây ung thư trong nước uống. Nếu thay thế một số nguyên tử hydro trong vài loại PAH bằng các nhóm methyl có thể còn tạo ra những dẫn xuất độc hơn so với PAH ban đầu. Với một số PAH, hiện chưa có bằng chứng rõ ràng để xếp vào loại chất gây ung thư hay không. Nhưng quan trọng là hầu hết PAH đều bị nghi ngờ là có khả năng gây ung thư ở một mức nào đó, dù ít hay nhiều.

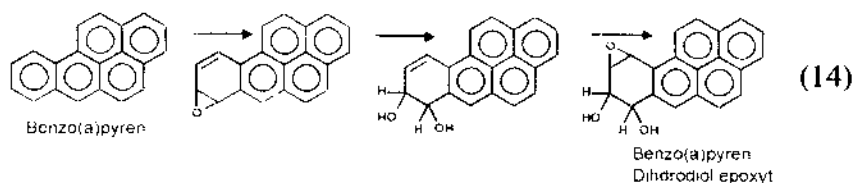
Vị trí không gian tương đối của các vòng trong phân tử PAH có vai trò quan trọng khi xác định khả năng gây ung thư của chúng đối với động vật. Trong phân tử những PAH có khả năng gây ung thư cao có “vùng vịnh” tạo thành do các vòng benzen tiếp giáp nhau theo kiểu nhánh. Sắp xếp các nguyên tử cacbon theo kiểu vùng vịnh làm tăng hoạt tính sinh học của các PAH.



(13)

Các nghiên cứu cho rằng bản thân phân tử PAH không phải là chất gây ung thư ; để trở thành dạng gây ung thư nó cần chuyển hoá trong cơ thể qua một số bước trao đổi chất. Sản phẩm đầu tiên của quá trình chuyển hoá PAH là epoxyt được tạo ra do thêm một nguyên tử oxy vào cấu trúc PAH. Các mảnh phân tử epoxyt sau đó được gắn thêm H_2O để tạo thành hai nhóm OH tại hai cacbon cạnh nhau. Phản ứng chuyển hoá tạo thành epoxyt và thêm H_2O

là nỗ lực của cơ thể để đưa nhóm OH vào các phân tử kỵ nước như PAH, làm cho chúng trở nên dễ hoà tan trong nước và sau đó có thể loại bỏ. Liên kết đôi còn lại trong vòng có chứa hai nhóm OH sau đó bị epoxy hoá để tạo thành dạng phân tử có hoạt tính ung thư. Nếu thêm H^+ vào phân tử này sẽ tạo thành dạng cation bền vững có thể gắn vào trung tâm của các phân tử sinh học như ADN và hemoglobin, dẫn tới nguyên nhân tạo thành các khối u. Tuy nhiên giai đoạn cuối này đòi hỏi một thời gian tương đối dài và hiện nay cũng chưa được hiểu rõ.



Đối với benzo(a)pyren và các PAH có vùng vịnh, một trong những sản phẩm trung gian của quá trình chuyển hoá nhiều bước này có thể thay đổi tạo thành những cation rất bền vững và gây ung thư.

PAH có tính độc cấp tính đối với động vật thuỷ sinh, các giá trị LD_{50} được nêu trong bảng 3.10. Theo quy luật, độc tính tăng khi khối lượng phân tử và giá trị $\log K_{ow}$ tăng. Đáng chú ý là bức xạ mặt trời làm tăng đáng kể độc tính của PAH đối với động vật thuỷ sinh. Người ta tin rằng, việc này là do sự hoạt hoá quang hoá của các phân tử PAH tồn tại trên hoặc trong các cơ thể chứ không phải PAH được tạo thành hay chuyển hoá từ các sản phẩm phân huỷ khác.

Bảng 3.10. Độc tính của các PAH đối với một số loài động vật dưới nước

PAH	Loài	LD_{50} (96 giờ) (mg/l)
Naphtalen	Cá	0,1 – 8,0
	Giáp xác	1,0 – 2,4
Axenaphtalen	Cá	0,6 – 3,0
Phenanthren	Cá	0,04 – 0,6

3.7. Tác động tới sức khoẻ con người và môi trường tự nhiên

Có rất nhiều thông tin về hiệu ứng độc mãn tính của PAH đối với động vật thuỷ sinh trong hệ tự nhiên cũng như trong phòng thí nghiệm. Nhìn chung khi tiếp nhiễm PAH, gây ra sự phát triển hình thái, sinh lý không bình thường ở cá. Nồng độ thấp của PAH là nguyên nhân làm trứng khó nở và giảm kích

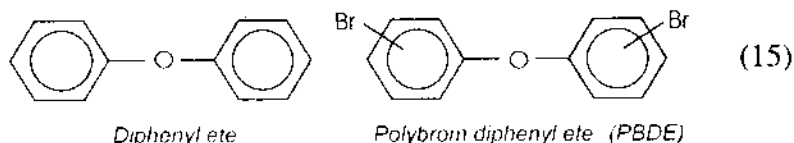
thuốc cũng như trọng lượng phôi. Đặc biệt đáng chú ý là xảy ra sự tạo thành các khối u và ung thư. Benzo(a)pyren kích thích sự sai khác của chromosome trong cá. Thêm vào đó, PAH còn gây tăng sản biểu bì. Một số loài cá có biểu hiện phát triển ung thư gan nếu bị tiếp nhiễm PAH.

Hút thuốc lá dẫn tới tỉ lệ tử vong cao do tác động ung thư và những hiệu ứng khác. PAH được coi là nguyên nhân gây ra hậu quả này. Tại một số vùng, cá hun khói có hàm lượng PAH khá cao cũng là một trong số các nguyên nhân gây ung thư. Tỉ lệ ung thư do ô nhiễm không khí cũng có liên quan tới sự có mặt của PAH.

4. POLYBROM DIPHENYL ETE (PBDE) – NHÓM CHẤT Ô NHIỄM HỮU CƠ BỀN VỮNG MỚI

Các hợp chất hữu cơ chứa nhiều brom thường được dùng làm chất chống cháy thương mại. Nhóm chất này có tác dụng chống cháy do khi đốt nóng, các nguyên tử brom được giải phóng và bắt giữ các gốc tự do trong ngọn lửa, do vậy làm tắt đám cháy. Lượng rất lớn các chất chống cháy được sử dụng trên toàn thế giới. Vì chúng rất bền vững, nên hiện nay chúng đang tích lũy trong môi trường và có thể phát hiện được cả ở Bắc Cực.

Các hợp chất polybrom diphenylete (PBDE), chiếm 5–30% trong bột polyurethan, trong sợi, các sản phẩm nhựa và các thiết bị điện tử với vai trò chất chống cháy. Cấu trúc phân tử của nhóm chất này tương tự như PCB chỉ khác ở liên kết ete giữa hai vòng. Do có tối đa 10 vị trí thế brom, nên nhóm chất này có tổng cộng 209 congener như PCB. Các đồng phân có ít hơn bốn brom thường không tồn tại trong các hỗn hợp thương phẩm.



Giống như PCB, các PBDE bền vững, ưa mỡ và có khả năng tích lũy sinh học, một số trong chúng là các chất độc. Tại Mỹ, gần đây người ta phát hiện thấy PBDE trong bùn thải đô thị (chủ yếu sau đó sẽ dùng bón cho đất nông nghiệp), trong một số loại cá đánh bắt trong tự nhiên và thậm chí cả trong cá voi xanh là loài chỉ sống dưới biển sâu.

Các sản phẩm thương mại của PBDE đều là hỗn hợp của nhiều congener, tuy nhiên số lượng congener tương đối ít hơn so với trong hỗn hợp PCB. Và khác với PCB, PBDE đều là các chất rắn ở điều kiện thường.

Độc tính của PBDE giảm khi số lượng brom tăng. Như vậy, PBDE ít độc nhất là decabrom diphenylete, congener thế hoàn toàn brom. Hợp chất này là thành phần chủ yếu (trên 97%) của hỗn hợp Deca, sản phẩm thương mại chính của PBDE trên thị trường, được sử dụng làm chất chống cháy trong nhựa dùng cho máy tính và tivi. Một số nhà khoa học cho rằng bản thân các PBDE trong Deca có độc tính không cao nhưng khi phân huỷ trong môi trường, bị mất một số clo nên độc tính của chúng có thể tăng. Hỗn hợp thương mại có tên gọi Octa chứa chủ yếu các congener có sáu hoặc bảy brom được dùng làm nhựa chịu nhiệt. Sản phẩm phổ biến thứ ba là Penta, chủ yếu gồm các congener có bốn hoặc năm brom. Chúng được sử dụng như chất chống cháy trong bọt polyurethan, tấm lót bọc đồ gỗ, vật liệu đệm cho các phương tiện giao thông. Trong nhóm PBDE, Tetra và pentabromdiphenylete là những chất phân bố rộng rãi nhất trong môi trường, đồng thời có khả năng tích lũy sinh học và độ độc cao nhất. Trong thành phần của hỗn hợp Penta, một số bọt polyurethan chiếm tới 30% khối lượng, đây là những sản phẩm dễ bị phân huỷ trong điều kiện ngoài trời thành những mảnh nhỏ hơn, dễ vận chuyển hơn, do vậy có thể phát hiện thấy chúng trong cả nước tự nhiên. Từ nguồn này, các phân tử PBDE có thể đi vào chuỗi thức ăn.

Các PBDE chứa nhiều brom (hơn sáu brom) có lẽ không tích lũy sinh học vì thay vào đó chúng gắn vào các hạt rắn và tích lũy trong trầm tích. Các congener có bốn đến sáu clo mà sinh vật đưa vào cơ thể, có tiềm năng tích lũy sinh học trong chuỗi thức ăn. Trong tương lai, chúng có thể là mối nguy hiểm đe dọa sức khỏe con người khi bị tiếp nhiễm qua thức ăn nhất là qua cá.

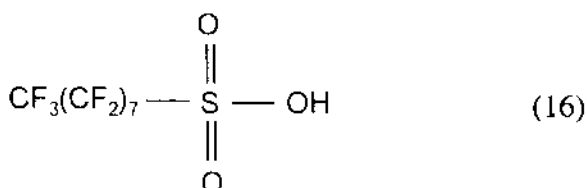
Mặc dầu hiện tại chỉ có ít số liệu, nhưng người ta được biết là nồng độ PBDE trong sữa mẹ ở Mỹ và Canada đã tăng rất nhanh trong thập kỷ 90, từ năm 1982 tới 2002 nồng độ này đã tăng 10 lần và con số đã đạt tới bằng nồng độ PCB. Mối lo ngại chính cho sức khỏe con người là các PBDE tương đối ít brom có thể ảnh hưởng tới hệ thống hormon và gan, ảnh hưởng tới sự phát triển của hệ thần kinh. Mặc dù không thể phủ nhận những giá trị to lớn như giảm thiểu mất mát về sinh mạng và của cải khi sử dụng các chất chống cháy, nhưng vì các lý do môi trường và tiềm năng ảnh hưởng tới sức khỏe, Ủy ban châu Âu đã cấm sản phẩm Penta và Octa. Còn tại Mỹ, cuối năm 2003 các nhà sản xuất Penta và Octa đã thông báo sẽ chấm dứt sản xuất những sản phẩm này vào cuối năm 2004.

Hai dẫn xuất cơ brom khác cũng được dùng làm chất chống cháy, là tetrabrombisphenol A (TBBPA) và hexabromxycyclododecan (HBCD). So với

PBDE, TBBPA ít thoát hoặc bay hơi vào môi trường hơn vì chúng có liên kết cộng hoá trị vào nhựa, trong khi đó PBDE chỉ được hoà tan vật lý vào nhựa. Polybrom biphenyl (PBBs) cũng đã được dùng cho mục đích chống cháy, nhưng hiện nay đã bị cấm.

5. PERFLOSUNFONAT

Các hợp chất hữu cơ đã được đề cập trước đây được xếp vào một trong hai loại kỵ nước hoặc kỵ dầu. Nhưng có một nhóm nhỏ các hợp chất có cả hai tính chất nói trên. Các chất hoạt động bề mặt chứa flo là những hợp chất bao gồm các phân tử và ion có phần đuôi cacbonhydro dài trong đó mỗi nguyên tử hydro đều bị thay thế bởi flo. Hợp chất nổi tiếng nhất được biết trong nhóm này là perflooctan sunfonat (PFOS) :



Perflo octan sunfonat (PFOS)

PFOS được dùng để chế tạo sản phẩm Scotchgard của hãng 3M, đây là loại sợi bảo vệ vì có cả tính chất kỵ nước và kỵ dầu. Các hợp chất trên cơ sở PFOS được sử dụng trong bột chống cháy, thuốc trừ sâu, mỹ phẩm, dầu nhờn, lớp phủ chịu dầu cho các sản phẩm giấy, chất bảm dính, sơn và chất đánh bóng. Gần đây, công ty 3M đã tự nguyện quyết định ngừng sản xuất PFOS vì chúng có khả năng tồn tại bền vững trong môi trường và bị phát hiện cả trong máu người. Mặc dù các hợp chất này không thật độc, nhưng đối với các nhà khoa học, nồng độ của chúng trong một số loài động vật hoang dã đã đạt tới mức đáng lo ngại.

6. CÁC CHẤT TRONG MÔI TRƯỜNG GÂY RỐI LOẠN NỘI TIẾT

Trong hai thập kỷ gần đây, các nhà khoa học đã cảnh báo về một mối đe dọa mới cho sức khỏe của các động vật hoang dã và có lẽ cả cho con người khi phải tiếp nhiễm các hoá chất tổng hợp trong môi trường. Một số chất có khả năng ảnh hưởng tới sức khỏe sinh sản của các động vật bậc cao – gây vô sinh theo một số cách và có thể làm tăng tỉ lệ ung thư tại các cơ quan sinh sản. Vấn đề này đã làm khuấy động dư luận qua cuốn sách “Tương lai bị đánh cắp của chúng ta” (Our Stolen Future) do theo Colburn và các cộng sự xuất bản năm 1996. Tuy nhiên, trong giới khoa học còn nhiều điều không rõ ràng và gây

tranh luận về việc liệu ở mức nồng độ môi trường, các hợp chất này có gây nguy hiểm trầm trọng cho sức khỏe con người hay không ?

6.1. Cơ chế hoạt động của các chất gây rối loạn nội tiết

Hoá chất can thiệp vào các hệ thống của cơ thể theo cách truyền một lượng rất nhỏ (cỡ ppt) những phân tử hoá học truyền tin gọi là các hormon. Những hormon này theo máu tới các cơ quan đích, trong đó có các cơ quan tham gia vào quá trình sinh sản của giống đực và giống cái. Các hormon tới được vị trí tiếp nhận là tín hiệu để một số loại tế bào khởi động. Những ảnh hưởng gây nhiều tới estrogen – hormon giới tính nữ là mối quan tâm chính của con người. Các hormon giới tính bao gồm cả estrogen chứa cấu trúc bốn vòng steroid. Chúng được sản xuất từ cholesterol trong buồng trứng của nữ giới và tinh hoàn của nam giới theo đáp ứng tín hiệu từ não bộ và các cơ quan khác.

Hoạt động của hormon được khởi động bằng cách gắn vào một vị trí tiếp nhận (receptor) đặc trưng trong tế bào. Các estrogen dính vào receptor tương ứng với nó bằng liên kết hydro của hai nhóm OH và lực hút vander Waal giữa hệ thống vòng của nó và chuỗi amino axit. Phức hợp hormon–receptor tạo thành sẽ gắn vào những vùng đặc trưng của ADN trong nhân tế bào, việc này sẽ xác định hoạt động của các gen. Một số hoá chất trong môi trường cũng có thể gắn vào các receptor của hormon, do đó chúng “bắt chước” hormon hay khoá hoạt động của hormon. Đặc biệt receptor estrogen cho phép một số hợp chất dính vào nó, thậm chí cả những chất chỉ có cấu trúc hơi tương tự như estrogen. Nhưng các chất này không dính vào receptor “chặt” như estrogen. Cùng với cơ chế can thiệp như trên, một số hợp chất còn làm tăng nhanh sự phá vỡ các hormon tự nhiên, và gần đây người ta còn khám phá ra một số chất thúc đẩy quá trình chuyển hormon nam thành hormon nữ.

Nhóm các chất can thiệp vào hệ thống nội tiết sản xuất và truyền hormon được gọi là các estrogen môi trường hay tổng quát hơn là hormon môi trường, các chất gây rối loạn nội tiết (endocrine disrupting chemicals – EDC).

6.2. Các hoá chất gây rối loạn nội tiết trong môi trường

Mặc dù các EDC có thể tấn công hoặc khoá receptor hormon nhưng nhìn chung cấu trúc của các chất tổng hợp này không thật sự giống với hormon giới tính tự nhiên, mặt khác giữa các hoá chất tổng hợp có rất nhiều cấu trúc tương tự. Rất nhiều phân tử được xác định là các EDC chứa một hay nhiều nhóm hydroxyl như các estrogen. Methoxy và kepon là hai thuốc trừ sâu cơ clo chứa ôxy thuộc loại EDC. Các EDC khác thuộc họ cơ clo như PCB, dioxin và các

thuốc diệt cỏ khác (hình 11) lại không chứa ôxy. Tuy nhiên khi chuyển hoá chúng trong cơ thể, nhóm hydroxyl sẽ dính vào một số nguyên tử cacbon chưa liên kết với clo và tạo thành dẫn xuất hydroxyl của hợp chất cơ clo. Dẫn xuất này có hoạt tính hormon cao hơn so với hợp chất ban đầu. Với PAH quá trình hydroxyl hoá cũng dẫn tới kết quả tương tự.

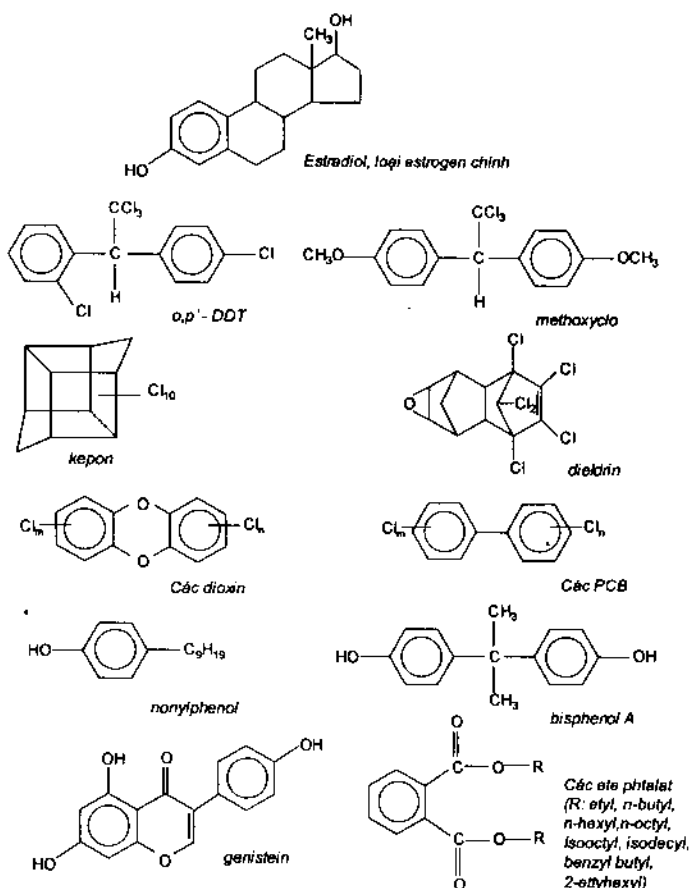
Hầu hết các EDC môi trường là ancol và thường có vòng phenol như trong hormon steroid tự nhiên. Nonylphenol là một ví dụ quan trọng. Octylphenol (chủ yếu là C_8 và một phần nhỏ C_9 liên kết với vòng phenol) còn có hoạt tính hormon cao hơn. Các alkylphenol này xuất hiện trong môi trường, có mặt trong cả nước uống từ sự chuyển hoá của phenolethoxylat. Các phenolethoxylat được dùng làm chất tẩy rửa, sơn, nhựa. Sau khi thải vào môi trường chúng bị phân huỷ trong các nhà máy xử lý nước thải, các sản phẩm chuyển hoá có thể tiếp tục đi vào nước mặt, bùn thải, đất nông nghiệp. Phenolethoxylat cũng được sử dụng làm chất tạo nhũ tương trong thuốc trừ sâu và các nonylphenol tạo ra có thể đi vào chuỗi thức ăn qua việc phun rải thuốc trừ sâu vào rau quả. Hiện nay Ủy ban châu Âu đang chuẩn bị ban hành quy định cấm sử dụng các ethoxylat.

Bisphenol A là hợp chất thuộc họ phenol được coi là một EDC đáng quan tâm trong môi trường. Bisphenol A được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp polyme cho nhựa polycarbonat và một số loại nhựa hạt epoxy. Khi các hộp nhựa đựng thực phẩm bị đun nóng để khử trùng, hợp chất này có thể bị thôi một phần nhỏ khỏi nhựa. Mặc dù các nhà sản xuất tuyên bố là trong những điều kiện sử dụng và rửa thông thường, bisphenol A không thể thôi ra từ nhựa, nhưng một số nhóm người tiêu dùng lại khiếu nại về bằng chứng một lượng nhỏ các hợp chất này thôi ra từ nhựa polycarbonat làm chai đựng nước và sữa cho trẻ sơ sinh. Cũng có các nghi ngờ cho rằng bisphenol A có thể thôi ra từ chất hàn răng.

Một loại diol có hoạt tính hormon khác là genistein, có cấu trúc tương tự như estrogen. Genistein được sản xuất từ tự nhiên nhiều hơn từ con đường tổng hợp nhân tạo. Chúng là thành viên của nhóm chất tự nhiên flavonoid. Genistein có mặt ở nồng độ cao trong sản phẩm gỗ, đậu nành và các sản phẩm từ đậu nành. Các nhà khoa học đã phát hiện thấy genistein dòng thải nhà máy giấy có ảnh hưởng tới sinh sản và gây dị tật tương tự chuyển thành giống cái đối với cá sống trong vùng nước nhận dòng thải này. Cả nonyl phenol và genistein đều thể hiện tác động này khi làm thí nghiệm trên động vật ở liều rất thấp. Genistein có tác động xấu hay tốt cho

sức khoẻ con người chưa xác định rõ, mặc dù một số nhà khoa học lo ngại về mức genistein trong thực phẩm làm từ sữa đậu nành cho trẻ sơ sinh.

Các phthalatete cũng được sử dụng phổ biến để làm chất dẻo hoá trong nhiều loại nhựa thông thường, từ nguồn này chúng có thể đi vào môi trường do không có liên kết hoá học với polyme. Các hợp chất này cũng có hoạt tính hormon. Con người tiếp nhiễm di - 2 - ethylhexyl phthalat (DEHP) từ vật liệu bao gói thực phẩm. Hoá chất này có mặt trong nhiều đồ dùng nhựa dân dụng, trong đó chất dẻo hoá phthalat chiếm tới 45% khối lượng vật dụng. Sự có mặt của DEHP trong các dụng cụ y tế bằng nhựa như túi PVC trong tĩnh mạch cũng gây lo ngại là một lượng nhỏ chất dẻo hoá có thể đi vào người bệnh trong quá trình chữa trị. Ủy ban châu Âu đã cấm sử dụng chất dẻo phthalat trong các đồ chơi PVC cho trẻ em dưới 3 tuổi.



Hình 3.11. Cấu trúc của estradiol và một số chất trong môi trường gây rối loạn nội tiết người và động vật

Các hợp chất được bàn tới ở trên hiện là những EDC quan trọng nhất đã biết. Tuy nhiên khả năng gây rối loạn nội tiết của nhiều chất tổng hợp còn chưa được khám phá.

6.3. Tác động tới động vật hoang dã

Hậu quả tác động của các EDC thường không thể quan sát ở những động vật có vú trực tiếp tiêu hoá những chất này. Các tác động thường thể hiện nhiều hơn do việc truyền estrogen từ mẹ sang bào thai hoặc sang trứng. Việc này làm rối loạn cân bằng hormon ở đối tượng nhận và gây bất bình thường khi sinh sản hoặc thay đổi các quá trình trong cơ thể dẫn đến ung thư khi các đối tượng nhận phát triển tới tuổi trưởng thành. Trong quá trình phát triển, bào thai đặc biệt nhạy với dao động của mức hormon. Vì vậy nếu tiếp nhiễm lượng nhỏ hormon tự nhiên hay các EDC môi trường đều dẫn tới những thay đổi sinh lý học khác với những hậu quả sẽ xảy ra nếu người trưởng thành tiếp nhiễm cùng một lượng như vậy.

Ví dụ nổi tiếng nhất về ảnh hưởng của các hoá chất giống hormon trong môi trường tới động vật hoang dã ở tại hồ Apoka, Florida, Mỹ với loài cá sấu tại đây. Năm 1980, một lượng lớn DDT và các chất tương tự bị tràn vào hồ. Giữa những năm 1980, giáo sư Louis Guilette, Jr., của trường đại học Florida tại Gainesville đã phát hiện thấy rất ít trứng cá sấu nở và trong số cá sấu con mới nở rất ít con sống sót, đe dọa tới tương lai của quần thể cá sấu tại hồ Apoka. Hơn thế nữa, cá sấu con mới nở có hệ sinh sản không bình thường, hầu như không tiếp tục sinh sản được. Tỷ lệ của estrogen tự nhiên so với hormon giới tính nam testosterone tăng cao trong cá sấu non, dẫn tới hậu quả cơ quan sinh dục của cá sấu đực có kích thước nhỏ hơn bình thường. Các hậu quả này là do DDE, sản phẩm chuyển hoá của DDT gây nên. Các nghiên cứu cho thấy DDE ức chế hormon sinh dục nam dính vào receptor.

Các thực nghiệm đã tìm thấy thành phần có khả năng gây rối loạn nội tiết nhất trong hỗn hợp DDT thương mại không phải là isome p,p' DDT, cấu tử chính chiếm tới 77% khối lượng, mà là isome o, p' DDT chỉ chiếm khoảng 20% khối lượng. Một số nhà khoa học dự đoán rằng, những phụ nữ tiếp xúc trực tiếp với o, p' DDT khi phun rải thuốc trừ sâu có nguy cơ phát triển ung thư vú cao hơn so với những người tiếp nhiễm DDE qua thức ăn.

Các nghiên cứu năm 2002, 2003, phát hiện thuốc trừ cỏ atrazin ở nồng độ môi trường cỡ ppb có thể làm thay đổi cân bằng hormon trong nòng nọc ếch và ảnh hưởng tới sự phát triển giới tính của chúng. Atrazin làm tăng nồng độ enzym có khả năng chuyển hormon giới tính nam testosterone thành

hormon giới tính nữ estrogen. Khoảng 20% nồng độ được phát triển thành lưỡng tính tức là có cả tinh hoàn và buồng trứng. Như vậy với các EDC ngoài cách tấn công hoặc khoá receptor của hormone, còn có cách can thiệp khác là làm rối loạn cân bằng hormone.

Các nhà khoa học còn phát hiện thấy cả hormone estrogen tự nhiên và dẫn xuất tổng hợp dùng để tránh thai khi có mặt trong nước thải có thể gây ra hiện tượng chuyển thành giống cái với một số loài cá. Hiện tượng này cũng được phát hiện tại một số khu vực thuộc Anh và nguyên nhân bị quy cho nonylphenol trong nước thải.

6.4. Tác động tới con người

Trong thời gian từ năm 1948 – 1971, nhiều phụ nữ sử dụng estrogen tổng hợp DES (diethylstilbestrol) để tránh xảy thai, nghiên cứu về các bé gái sinh ra từ những bà mẹ này đã cho thấy bằng chứng đáng lo ngại về ảnh hưởng “bất chước estrogen” khi các bào thai phát triển. Nhiều bé gái khi trưởng thành bị vô sinh và một số ít mắc căn bệnh rất hiếm là ung thư âm đạo, đây chính là hậu quả của việc tiếp nhiễm DES khi còn là bào thai. Còn các trẻ em nam sinh ra từ những bà mẹ dùng DES có biểu hiện tăng tỉ lệ bất bình thường ở cơ quan sinh dục, giảm số lượng tinh trùng, có thể tăng rủi ro ung thư cơ quan sinh dục, nhưng khả năng sinh sản không bị ảnh hưởng.

Mặc dầu có những bằng chứng về việc nồng độ cao của các EDC trong môi trường gây ra tác động xấu cho sinh sản của các động vật hoang dã và các động vật thí nghiệm, nhưng không thể chắc chắn rằng những tác động tương đương cũng sẽ xảy ra với con người tại nồng độ mà chúng ta tiếp nhiễm. Sự giảm số lượng tinh trùng và tăng tỉ lệ ung thư cơ quan sinh dục nam, thường được cho là ví dụ của các tác động xấu từ EDC cũng có thể là hiện tượng thông thường. Số lượng tinh trùng và tỉ lệ ung thư cơ quan sinh dục nam rất khác nhau giữa các vùng địa lý và sự khác nhau đó không có mối tương quan chặt chẽ với sự khác nhau về mức ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, hiện tại mức dioxin trung bình trong cơ thể người chỉ thấp hơn một bậc so với liều thấp nhất gây các vấn đề về sinh sản của thể hệ sau trong các thí nghiệm với chuột.

Các nghiên cứu gần đây còn cho thấy các EDC có thể ảnh hưởng tới đặc tính giới tính cho con người : các bé gái bị tiếp nhiễm EDC trong khi còn là bào thai có tuổi dậy thì sớm hơn thông thường khoảng một năm, còn các bé trai thì không. Có lẽ tác động lớn nhất được phát hiện của các hormone môi trường tới sinh sản là ảnh hưởng của dioxin và furan tới tỉ lệ giới tính nam : nữ (thông thường là 0,51). Các khảo sát dịch tễ học đối với những

nhóm người bị tiếp nhiễm dioxin trong tai nạn ở Seveso, Italia và bị ngộ độc dầu chứa PCB ở Đài Loan cho thấy nam giới bị tiếp nhiễm dioxin, furan hoặc PCB ở nồng độ cao trong thời kỳ niên thiếu tới khi trưởng thành có nhiều con gái hơn con trai. Còn những nam giới bị tiếp nhiễm ở tuổi trưởng thành lại không cho kết quả tương tự. Gần đây, một nghiên cứu ở Áo cũng cho thấy các công nhân tiếp nhiễm TCDD trong công việc nếu ở độ tuổi dưới 20 thì sau đó sẽ có nhiều con gái hơn con trai.

Như vậy tiếp nhiễm các hormon môi trường thuộc họ dioxin-furan-PCB có thể dẫn tới hậu quả sau này về đặc tính giới tính của thế hệ sau. Đáng ngạc nhiên là nam giới tiếp nhiễm với hỗn hợp PCB công nghiệp qua thức ăn ở mức cao hơn bình thường lại dẫn tới tỉ lệ sinh con trai : gái cao hơn thông thường, có lẽ do một số congener PCB biểu hiện như estrogen, trong khi đó một số khác lại giống các hormon nam, tác động cuối cùng phụ thuộc vào tỉ lệ giữa các loại này.

Ngoài những hormon môi trường có nguồn gốc tổng hợp, một số nhà khoa học còn tính tới ảnh hưởng sức khỏe của việc chúng ta tiêu hoá lượng lớn các chất bất chước estrogen có nguồn gốc thực vật (phytoestrogen) trong đó có genistein. Nguồn của các hoá chất tự nhiên này là các sản phẩm đậu nành, xúp lơ xanh, lúa mì, táo và anh đào. Cũng có bằng chứng cho rằng các phytoestrogen có khả năng bảo vệ cơ thể khỏi một số bệnh ung thư. Điều đáng lưu ý là các phytoestrogen nhanh chóng bị chuyển hoá trong cơ thể và có lẽ không tồn tại đủ lâu để có thể truyền ảnh hưởng tới bào thai đang phát triển, trong khi đó các hormon môi trường có nguồn gốc tổng hợp lại tồn tại trong mỡ nhiều hơn là chuyển hoá.

Một câu đố khó giải đáp nữa trong câu chuyện về các hormon môi trường liên quan tới quan hệ liều lượng – ứng đáp. Không giống như phần lớn các chất độc là ứng đáp tăng với liều lượng tiếp nhiễm hoặc ít trường hợp đồ thị đi ngang, thì đồ thị ứng đáp đối với hoạt động của estrogen và các chất bất chước nó lại có hình chữ U ngược. Tác động mạnh nhất xảy ra ở liều lượng thấp, liều lượng cao hơn lại làm giảm ứng đáp của hệ. Ví dụ, ảnh hưởng của atrazin tới nồng độ nọc được một số nhà khoa học quan sát thấy chỉ ở nồng độ rất nhỏ, chứ không phải ở mức nồng độ cao.

6.5. Quá trình di chuyển ở khoảng cách dài của các chất ô nhiễm không khí

Thật ngạc nhiên khi người ta khám phá ra các hợp chất tương đối kém bay hơi như các cơ clo hay PAH có thể di chuyển vài nghìn km theo không khí từ nguồn phát thải tới tận những vùng sạch của trái đất như Bắc cực.

Gần đây, trên cơ sở sử dụng các nguyên tắc hoá lý, người ta đã một phần hiểu được một cách định lượng về sự di chuyển ở khoảng cách dài của các chất ô nhiễm không khí.

Nhờ quá trình phân bố toàn cầu, các chất ô nhiễm di chuyển với tốc độ khác nhau và lắng đọng tại các vùng địa lý khác nhau tùy thuộc vào tính chất vật lý của chúng. Phần lớn các chất ô nhiễm hữu cơ bền vững đều có đủ khả năng để bay hơi, thường là tương đối chậm, tại nhiệt độ môi trường thông thường từ những vị trí tạm thời của chúng như mặt đất hoặc nước. Tuy nhiên, vì áp suất hơi của mọi chất hoá học đều tăng theo hàm mũ cùng với nhiệt độ, quá trình bay hơi thường xảy ra dễ dàng ở vùng nhiệt đới và cận nhiệt đới, do vậy những khu vực địa lý này thường ít là bến đỗ cuối cùng của các chất ô nhiễm. Ngược lại, nhiệt độ không khí thấp thích hợp cho việc ngưng tụ và hấp thu các chất dạng khí vào các hạt rắn lơ lửng trong khí quyển, phần lớn những hạt rắn này sau đó sẽ lắng đọng lại trên bề mặt trái đất. Như vậy các vùng Bắc cực và Nam cực sẽ là bến đỗ cuối cùng cho những chất ô nhiễm tương đối linh động đã không bị lắng đọng tại các vĩ độ thấp hơn do tính bay hơi cao. Và không may mắn là các hợp chất này lại càng phân huỷ chậm ở các vùng cực do nhiệt độ rất thấp.

Bảng 3.11. Độ linh động dự đoán của các chất ô nhiễm bền vững trong khí quyển

	Độ linh động kém	Độ linh động trung bình	Độ linh động tương đối cao	Độ linh động cao
Đặc tính				
Áp suất hơi của chất lỏng tại 25°C (pascal)		10^{-4}	10^{-2}	1
Nhiệt độ ngưng tụ		30°C	-10°C	50°C
K_{ow}		10^{10}	10^8	10^6
Ví dụ				
PAH	> 4 vòng	4 vòng	3 vòng	1 – 2 vòng
Clobenzen	–		5 – 6 Cl	0 – 4 Cl
PCB	8 – 9 Cl	4 – 8 Cl	1 – 4 Cl	0 – 1 Cl
PCDD/PCDF	4 – 8 Cl	2 – 4 Cl	0 – 1 Cl	–
Thuốc trừ sâu	Mirex	DDT Toxaphen Clodan	HCB Dieldrin Hexachlorocyclohexan	Bảng phiên

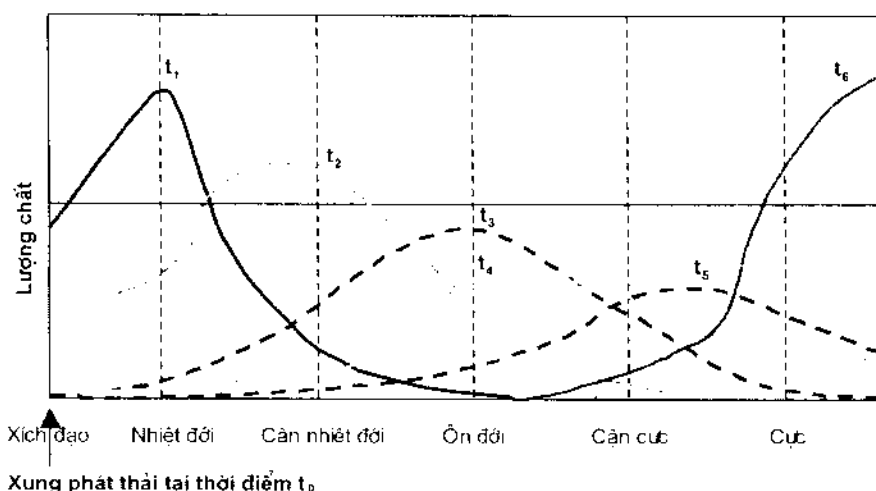
Ví dụ về các chất ô nhiễm có thể di chuyển tới vùng cực là các clobenzen chứa nhiều nhóm thế clo, các PAH có ba vòng, PCB, dioxin và furan ít clo (bảng 3.11). Những chất có khả năng bay hơi cao hơn như naphthalen và các clobenzen chứa ít clo không lắng đọng cả ở nhiệt độ lạnh tại các vùng cực ; chúng tiếp tục di chuyển cho tới khi các chất này bị phân huỷ hoá học, thường khởi đầu do va chạm với gốc hydroxyl tự do.

Như trong bảng 3.11, độ linh động của các hoá chất tăng khi áp suất hơi của dạng ngưng tụ (đo tại 25°C với chất lỏng bị làm lạnh sâu) tăng. Thêm vào đó độ linh động tăng khi nhiệt độ ngưng tụ của dạng hơi giảm. Do vậy, các chất không ngưng tụ cho tới khi nhiệt độ xuống tới -30°C hoặc thấp hơn nữa như ở các vùng cực. Các chất có nhiệt độ ngưng tụ thấp hơn -50°C vẫn tồn tại trong không trung.

Trong thang đo độ di chuyển linh động như trên, DDT xếp vào mức độ trung bình. Nó có khả năng bay hơi đủ nhanh nhưng lại có nhiệt độ ngưng tụ tương đối cao, có nghĩa là phần lớn hợp chất này sẽ lắng đọng ở các vùng có vĩ độ trung bình (đặc biệt là vào mùa đông) và chỉ một phần nhỏ tới được vùng cực.

Mặc dù theo mô hình, PCB được dự đoán là sẽ lắng đọng chủ yếu tại các vùng ôn đới hơn là tới các vùng cực, nhưng quá trình di chuyển cũng đủ lớn để các động vật bị nhiễm PCB. Người ta đã ghi nhận mức nhiễm PCB của gấu Bắc cực tại Spitsbergen, Na Uy là 90 ppm. Thậm chí sữa của các bà mẹ sống tại các vùng xa phía bắc có mức PCB cao hơn so với những người cũng sống ở vùng ôn đới, một phần do thực phẩm mà họ sử dụng có nhiều mỡ và các cơ clo ưa tích lũy trong môi trường này.

Do sự thay đổi khác nhau của nhiệt độ không khí trong suốt quá trình di chuyển, phần lớn các phân tử của các chất linh động sẽ thực hiện nhiều vòng bay hơi, lắng đọng theo xu hướng di chuyển tới vùng khí hậu lạnh hơn. Quá trình vận chuyển này có thể được minh hoạ trong hình 3.12 cho một vùng của một chất ô nhiễm tương đối linh động phát thải tại thời điểm t_0 tại vùng xích đạo. Tại thời điểm t_1 , phần lớn chất ô nhiễm vẫn ở khu vực nhiệt đới, nhưng tới thời điểm t_2 chúng đã di chuyển phần lớn tới vùng cận nhiệt đới và tiếp tục tới vùng cực.



Hình 3.12. Mô phỏng phân bố địa lý theo thời gian của một chất ô nhiễm phát thải từ xích đạo.

Nguồn : F.Wania and D.Mackay, "Tracking the Distribution of an Airborne Pollutant" Environmental Science and Technology 30(1996) : 390A.

7. KẾT LUẬN

Ngoài các thuốc trừ sâu, nhiều hoá chất tổng hợp sử dụng trong công nghiệp, dân dụng hay tạo thành từ hoạt động sản xuất, sinh hoạt và cả các quá trình tự nhiên đã trở thành những chất ô nhiễm môi trường phổ biến và đáng quan tâm, điển hình là các nhóm PCB, dioxin và PAH.

PCB và dioxin là các nhóm chất có cấu trúc hoá học, đặc tính vật lý và ảnh hưởng tới môi trường tương tự nhau. Chúng tồn tại trong môi trường ở dạng hỗn hợp nhiều congener, với các tỉ lệ khác nhau và là các chất ô nhiễm bền vững trong môi trường, có độ tan trong mỡ cao dẫn tới khả năng tích lũy sinh học cao. Quá trình quan trọng nhất để chuyển hoá và phân huỷ PCB trong pha hơi là phản ứng với gốc hydroxyl tự do trong khí quyển. Còn với dioxin, chuyển hoá quang hoá trong pha hơi lại đóng vai trò quan trọng do khả năng hấp thụ bức xạ mặt trời tại dải UV. Mặc dù có độc tính cấp tính thấp nhưng các PCB gây hậu quả nhiễm độc mãn tính lâu dài và dư lượng PCB có thể truyền từ mẹ sang con qua thời gian mang thai gây những ảnh hưởng xấu tới sức khoẻ của thế hệ sau. Trong số các dioxin – nhóm chất được sinh ra không chủ định từ quá trình cháy và tổng hợp một số hoá chất thương mại thì 2,3,7,8 TCDD là congener độc nhất, đồng thời nó cũng là một trong những hợp chất độc nhất mà con người tạo ra một cách không chủ ý. Các tác động như phá huỷ gan, hệ thần kinh và da của dioxin là không còn nghi ngờ. Tuy nhiên hậu

quả ung thư và ảnh hưởng tới sinh sản hay sự phát triển của bào thai do tiếp nhiễm 2,3,7,8 TCDD vẫn là vấn đề tranh cãi lớn.

Sinh ra từ các quá trình cháy có nguồn gốc tự nhiên (như cháy rừng, các hoạt động địa chất) hay nhân tạo (đốt cháy nhiên liệu), PAH là nhóm chất ô nhiễm có mặt phổ biến trong môi trường không khí, trầm tích, nước và động thực vật. Đây là các chất ô nhiễm bền vững trong môi trường, thuộc vào nhóm ưa mỡ và có khả năng tích lũy sinh học. Nhiều PAH được khẳng định là các chất gây ung thư cho con người với con đường tiếp nhiễm chủ yếu thông qua khói thuốc, không khí cũng như thực phẩm.

Ngày càng nhiều loại các hoá chất được tổng hợp để phục vụ nhu cầu của con người ; Song hành với sự phát triển đó danh sách các chất ô nhiễm ngày càng được kéo dài và những ảnh hưởng bất lợi mới cho môi trường cũng như sức khoẻ con người cũng dần được khám phá. Những nhóm chất ô nhiễm mới có tính chất bền vững như các chất chống cháy chứa brom, các perflorinated, hay những chất có khả năng gây rối loạn nội tiết như các loại phthalat, bisphenol, ankyphenol... hiện đang được quan tâm do sự có mặt rất phổ biến của chúng trong cuộc sống cũng như những hậu quả chưa lường hết đối với môi sinh.

CHƯƠNG IV – HẤP PHỤ

1. KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Vật chất tồn tại ở bốn trạng thái : khí, lỏng, rắn và plasma, ba trạng thái đầu là đối tượng được tiếp xúc thường xuyên trong cuộc sống. Trạng thái vật chất có khả năng chuyển hoá lẫn nhau, ví dụ khi tăng hay giảm nhiệt độ, một chất lỏng chuyển thành dạng hơi (khí) hoặc trở thành trạng thái rắn. Đặc trưng căn bản của ba trạng thái trên là sự phân biệt về động năng, tức là khả năng chuyển động của chúng. Động năng của các chất khí rất lớn, trong điều kiện áp suất và nhiệt độ bình thường, các chất khí chuyển động với tốc độ vài trăm m/giây, dẫn đến thể tích chiếm chỗ của chúng trong không gian là rất lớn. Động năng của các chất lỏng thấp hơn so với chất khí, các phân tử chuyển động chậm, khoảng cách giữa các phân tử khá gần nhau nên tương tác giữa các phân tử khá lớn, tuy vậy tương tác giữa các phân tử không đủ lớn để “cột” chặt một phân tử nào đó ở một vị trí cố định. Giữa các phân tử chất lỏng tồn tại những khoảng không gian trống gọi là các “lỗ hổng”, thể tích của “lỗ hổng” tăng khi nhiệt độ tăng. Vật chất tồn tại ở trạng thái rắn có động năng thấp, các nguyên tử, phân tử được cố định ở những vị trí xác định trong mạng.

Khi các pha tiếp xúc với nhau sẽ hình thành các gianh giới giữa các pha : khí/ rắn, khí/ lỏng, lỏng/ rắn, lỏng/ lỏng. Các chất khí khi tiếp xúc với nhau sẽ hoà trộn nhanh chóng cũng như các chất lỏng với chất lỏng (tan trong nhau) và chất rắn tan với chất lỏng. Tại các vùng gianh giới phân cách pha, vật chất của pha nọ có thể xâm nhập vào các pha khác : các chất ở pha khí khi thâm nhập vào một chất lỏng được gọi là hiện tượng hấp thụ. Do khi tồn tại trong chất lỏng, các chất khí được phân bố đều trong toàn bộ thể tích chất lỏng nên còn được gọi là quá trình phân bố ba chiều. Một chất khí hay một chất tan được tích tụ lại trên bề mặt một chất rắn hay chất lỏng được gọi là một quá trình phân bố hai chiều vì nó chỉ xảy ra ở trên bề mặt và được gọi là quá trình hấp phụ.

Hấp phụ được định nghĩa là hiện tượng tích tụ một chất trên bề mặt một chất rắn hoặc một chất lỏng khác. Hấp phụ trên bề mặt một chất lỏng, ví dụ các chất hoạt động bề mặt, chất tẩy rửa trên mặt nước tạo ra bọt và làm giảm sức căng bề mặt của gianh giới tiếp xúc giữa nước và khí. Hiện tượng hấp phụ thường gặp trong thực tế là quá trình hấp phụ trên bề mặt một chất rắn, vì vậy khi đề cập đến quá trình hấp phụ thường được hiểu là sự tích lũy của các chất khí, hơi và các chất tan (vô cơ, hữu cơ, tích điện, không tích điện) trong một chất lỏng (chủ yếu là nước) trên bề mặt một chất rắn.

Trong một hệ hấp phụ, chất rắn được gọi là chất hấp phụ, chất có khả năng tích lũy trên bề mặt chất rắn là chất bị hấp phụ.

Hiện tượng hấp phụ xảy ra được là do lực tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ. Lực tương tác yếu, không hoặc rất ít thay đổi cấu trúc điện tử của chất hấp phụ, năng lượng tỏa ra thấp gây ra hiện tượng hấp phụ vật lý. Lực tương tác của hệ đủ mạnh, tạo ra được các liên kết hoá học, làm thay đổi cấu trúc điện tử của các thành phần tham gia trong hệ hấp phụ, năng lượng sinh ra lớn, đó là hiện tượng hấp phụ hoá học.

Nhìn chung các chất hấp phụ dạng rắn không tích điện, các loại khí, chất hữu cơ không hoặc chỉ tích điện từng phần thì quá trình hấp phụ xảy ra trong đó thường là hấp phụ vật lý, trừ các quá trình hấp phụ đặc thù trong các phản ứng xúc tác dị thể tại nhiệt độ khá cao. Chất bị hấp phụ dạng vô cơ trong chất lỏng khi tương tác với chất hấp phụ thường theo cơ chế hấp phụ hoá học dưới hình thức tạo thành dạng phức chất.

Hấp phụ các chất tan trong pha lỏng được xem là quá trình hấp phụ hỗn hợp, một hệ có nhiều chất bị hấp phụ cùng tham gia. Trong một hệ hấp phụ hỗn hợp sẽ xảy ra hiện tượng hấp phụ cạnh tranh, tính chất hấp phụ của hệ không chỉ phụ thuộc vào tương tác giữa chất bị hấp phụ với chất hấp phụ mà còn bị chi phối bởi tương tác giữa chất tan với dung môi và dung môi với chất hấp phụ. Hệ hấp phụ có dung môi là nước, chất bị hấp phụ là dạng hữu cơ, chất hấp phụ là than hoạt tính thể hiện đặc trưng : bề mặt than hoạt tính có tính chất kỵ nước, ưa chất hữu cơ ; chất hữu cơ cũng có tính kỵ nước (hiện tượng tách pha nước/hữu cơ hoặc tạo nhũ), vì lý do đó chất hữu cơ sẽ có lợi thế cạnh tranh về mặt hấp phụ so với nước. Hệ hấp phụ gồm silicagel (SiO_2) có bề mặt ưa nước (do mật độ cao của nhóm OH trên bề mặt), nước hoặc rượu là các chất bị hấp phụ tồn tại trong dung môi hữu cơ, quá trình hấp phụ xảy ra sẽ ưu tiên cho các chất tan phân cực. Quy tắc thông dụng cho các hệ hấp phụ hỗn hợp là : các chất có bản chất giống nhau có tương tác mạnh hơn và vì vậy có khả năng hấp phụ mạnh. Hấp phụ hỗn hợp khí cũng xảy ra theo quy tắc trên, tuy nhiên tác động của các chất bị hấp phụ khác không nhiều do mật độ của chúng không lớn như trong trường hợp của dung môi. Lực tương tác trong một hệ hấp phụ có tính cộng hợp : một phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn sẽ tương tác với từng nguyên tử (phân tử) của chất bị hấp phụ nằm trong vùng có tương tác. Lực tương tác trong một hệ gồm nhiều loại, ví dụ lực định hướng, lực tán xạ, lực lưỡng cực, tứ cực, lực hấp phụ của hệ thống là tổng của các lực trên. Lực tương tác xuất phát từ chất bị

hấp phụ cũng có tính cộng hợp từ các thành phần cấu tạo nên phân tử : một paraffin mạch dài (nhiều nhóm CH_2) tương tác với một chất hấp phụ nào đó tốt hơn so với một phân tử paraffin mạch ngắn.

Nhờ vào tính năng hấp phụ khác nhau của các chất bị hấp phụ trên một chất hấp phụ cụ thể, một hỗn hợp chất bị hấp phụ được tách riêng, dẫn tới việc ứng dụng kỹ thuật hấp phụ trong công nghệ môi trường. Ví dụ, có thể tách các chất hữu cơ độc hại trong nước sinh hoạt, nước thải, từ không khí cũng như tách và làm sạch các sản phẩm trong công nghiệp.

Tùy thuộc vào đối tượng cần xử lý (tách), chất hấp phụ cần được lựa chọn cho phù hợp. Các chất hấp phụ được nghiên cứu rất phong phú, tuy vậy trong thực tế ứng dụng chỉ tập trung vào bốn loại chính, loại thương phẩm lưu hành rộng rãi trên thị trường, với mức tổng doanh thu trên thị trường thế giới vào năm 1996 [1] :

- Than hoạt tính : 1 tỉ USD
- Zeolit các loại : 100 triệu USD
- Silicagel : 27 triệu USD
- Nhôm oxit : 26 triệu USD

Chọn lựa và sử dụng một chất hấp phụ cho một mục tiêu cụ thể được thực hiện thông qua các nghiên cứu : khả năng và tốc độ hấp phụ của hệ, khả năng tái sinh chất hấp phụ, đánh giá tính năng hoạt động của hệ hấp phụ thông qua việc nghiên cứu pilot (thí nghiệm quy mô lớn) hoặc tính toán thiết kế dựa trên các mô hình được lựa chọn thích hợp.

2. ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ

Tính toán khả năng hấp phụ của một hệ cụ thể có thể thực hiện theo một số mô hình (lý thuyết), tuy vậy kết quả thu được chỉ đạt được ở mức hạn chế ngay cả với hệ hấp phụ tương đối đơn giản, ít có tính ứng dụng đối với các hệ trong thực tế. Giải pháp được sử dụng là : sử dụng các mô hình (lý thuyết hoặc kinh nghiệm) để xử lý các số liệu thí nghiệm, rút ra các thông số đặc trưng cho khả năng hấp phụ và so sánh các thông số thu được đối với các hệ hấp phụ khác nhau, dẫn đến quyết định chọn lựa một chất hấp phụ thích hợp.

Khả năng hấp phụ của một hệ được đánh giá qua số liệu của đường đẳng nhiệt hấp phụ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ mô tả mối tương quan của nồng độ chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ a , với nồng độ của chính nó ở trạng thái không hấp phụ (pha ngoài) C , ở trạng thái cân bằng tại một nhiệt độ không đổi :

$$a = f(C) \quad \text{tại } T \quad (1)$$

Dựa trên các giả thiết khác nhau và bị ràng buộc vào bản chất của hệ hấp phụ (ví dụ cấu trúc xốp, bản chất tương tác của hệ), có rất nhiều mô hình mô tả mối tương quan của $a = f(C)$.

Khi nồng độ chất bị hấp phụ thấp, mối quan hệ giữa a và C là tuyến tính được mô tả qua mô hình Henry :

$$a = K_H \cdot C \quad (2)$$

K_H : hằng số hấp phụ Henry

Với giả thiết : bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất về năng lượng (tương tác), trên bề mặt chất rắn được chia thành các vùng nhỏ, mỗi vùng chỉ chứa một phân tử chất bị hấp phụ ; không xuất hiện tương tác giữa các chất bị hấp phụ với nhau trên bề mặt chất rắn, hấp phụ và giải hấp phụ (chất bị hấp phụ tách ra khỏi bề mặt chất rắn) ở thế cân bằng động (tốc độ hấp phụ và giải hấp phụ bằng nhau), mô hình hấp phụ theo Langmuir có dạng :

$$a = a_m \cdot \frac{K_L \cdot C}{1 + K_L \cdot C} \quad (3)$$

K_L : hằng số hấp phụ Langmuir

a_m : dung lượng hấp phụ tối đa của hệ

Khác với phương trình Langmuir mô tả quá trình hấp phụ đơn lớp (đầy nhất một lớp chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn), phương trình đẳng nhiệt Brunnauer, Emmett, Teller (BET) mô tả quá trình hấp phụ đa lớp, cũng với những giả thiết như đối với phương trình Langmuir, chỉ có điều khác là sau khi bề mặt chất rắn bị chiếm hết chỗ thì tiếp tục xảy ra lớp hấp phụ thứ hai, thứ ba, thứ n. Tương tác hấp phụ chỉ xảy ra đối với lớp đầu tiên, các lớp trên đó tương tác với nhau giống như quá trình ngưng tụ trong chất lỏng từ chất khí. Cơ chế này không thích hợp cho hấp phụ trong pha lỏng, tuy vậy phương trình BET được sử dụng như một công cụ tiêu chuẩn để xác định diện tích bề mặt của chất hấp phụ, thông thường là xử lý số liệu hấp phụ khí nitơ tại -196°C .

Phương trình BET có dạng

$$\frac{p}{p_o - p} \cdot \frac{1}{a} = \frac{1}{A \cdot a_m} + \frac{A - 1}{A \cdot a_m} \cdot \frac{p}{p_o} \quad (4)$$

p, p_o : áp suất và áp suất bão hoà của chất (khí) bị hấp phụ

a, a_m : dung lượng hấp phụ và dung lượng hấp phụ đơn lớp

A : hằng số đặc trưng cho nhiệt hấp phụ, nhiệt trùng ngưng

Có rất nhiều các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ được xây dựng nhằm mô tả sát hơn quá trình hấp phụ : phương trình Dubinin– Radushkevich, Toth, Radke– Prausnitz.

Do sử dụng các giả thiết khác nhau phù hợp với điều kiện tương ứng với hệ nghiên cứu, phạm vi áp dụng của từng mô hình bị giới hạn, không có mô hình nào có tính chất phổ quát, vì vậy khi sử dụng cần chọn lựa (trên cơ sở thí nghiệm) một mô hình mô tả sát nhất các số liệu thí nghiệm.

Khi nghiên cứu về khả năng hấp phụ trong pha lỏng, Freundlich thiết lập được phương trình đẳng nhiệt trên cơ sở số liệu thực nghiệm :

$$a = K_F \cdot C^{1/n} \quad (5)$$

K_F : hằng số hấp phụ Freundlich ; $1/n$ là trị số đặc trưng cho tương tác hấp phụ của hệ. Điều đáng chú ý là giá trị của $K_F = a$ khi $C = 1$ đơn vị, nói cách khác K_F chính là dung lượng hấp phụ khi $C = 1$, giá trị K_F có thể sử dụng để so sánh khả năng hấp phụ của một hệ đang khảo sát, giá trị K_F lớn đồng nghĩa với hệ có khả năng hấp phụ cao ; n là đại lượng đặc trưng cho tương tác hấp phụ của hệ : giá trị n lớn ($1/n$ nhỏ) thể hiện lực tương tác hấp phụ mạnh, dạng hấp phụ thiên về cơ chế hấp phụ hoá học với tính chất không thuận nghịch, khi đó a nhanh chóng đạt giá trị lớn ở vùng C thấp và tăng chậm khi C tiếp tục tăng.

Từ thực nghiệm sẽ thu được các cặp giá trị a, C , từ các giá trị a, C có thể xử lý theo các phương trình đẳng nhiệt khác nhau (phù hợp với các giả thiết được sử dụng khi xây dựng phương trình) và từ đó rút ra các kết luận về khả năng hấp phụ của một hệ cần khảo sát. Tuy vậy trong thực tiễn quá trình hấp phụ hầu như không xảy ra với hệ một cấu tử chất bị hấp phụ mà là một hệ hấp phụ hỗn hợp. Cho tới nay phương trình đẳng nhiệt mô tả hệ hấp phụ hỗn hợp chỉ có khả năng mô tả hạn chế đặc trưng hấp phụ của hệ, khả năng ứng dụng trong thực tế không lớn.

3. CẤU TRÚC CỦA CHẤT HẤP PHỤ

Đặc trưng rõ rệt nhất của chất hấp phụ so với các chất rắn khác là cấu trúc xốp và diện tích bề mặt của nó. Một vật liệu rắn có độ phân tán cao (kích thước nhỏ, dạng bột) có diện tích lớn hơn loại có độ phân tán thấp, nói cách khác, diện tích bề mặt của một chất rắn tỉ lệ thuận với độ phân tán. Chất rắn có cấu trúc xốp là hệ phân tán cao.

Cấu trúc xốp được đặc trưng bởi độ xốp cấu thành từ các mao quản và diện tích bề mặt là tổng diện tích của các thành mao quản. Các mao quản tạo thành độ xốp có hình dạng khác nhau : hình trụ, hình cầu, hình lọ mực được sắp xếp theo cùng chiều hoặc ngẫu nhiên. Kích thước của mao quản được xem là đường kính của một hình trụ đối với mao quản hình trụ hoặc là giá trị tương đương đối với các dạng mao quản khác. Theo IUPAC (Hội Hoá học ứng dụng quốc tế) có thể phân loại các mao quản theo kích thước của chúng : mao quản nhỏ có đường kính $< 20 \text{ \AA}$, (2nm), mao quản trung bình nằm trong khoảng 20 đến 500 $\text{\AA}$, lớn hơn là mao quản lớn. Sự phân chia mao quản như trên dựa theo đặc trưng hấp phụ của chất rắn trong pha hơi. Trong vùng mao quản nhỏ, cơ chế hấp phụ là cơ chế lấp đầy thể tích mao quản. Trong vùng mao quản trung bình xảy ra hiện tượng ngưng tụ mao quản, tức là hiện tượng hơi (khí) hoá lỏng tại áp suất thấp hơn áp suất bão hoà do các phân tử chất bị hấp phụ bị hạn chế chuyển động trong vùng mao quản này. Trong mao quản lớn, hấp phụ có thể xảy ra theo kiểu đơn lớp, đa lớp nhưng không có hiện tượng ngưng tụ. Do cơ chế hấp phụ trên, có thể lựa chọn phương pháp nghiên cứu cấu trúc xốp thích hợp cho từng vùng. Mao quản lớn có diện tích bề mặt thấp (tính theo đơn vị khối lượng), dung lượng hấp phụ không cao, tuy vậy nó có vai trò rất quan trọng đối với quá trình khuếch tán, tốc độ hấp phụ của hệ. Do không xuất hiện ngưng tụ mao quản và khả năng hấp phụ thấp nên phương pháp hấp phụ không thích hợp cho nghiên cứu cấu trúc. Phương pháp nén thủy ngân là thích hợp cho vùng này. Sử dụng phương trình ngưng tụ mao quản Kelvin cho phép xác định thể tích xốp và diện tích bề mặt của vùng mao quản trung bình. Từ số liệu hấp phụ hơi cho phép xác định thể tích mao quản nhỏ theo phương trình Dubinin.

Phương pháp BET thường được sử dụng để đánh giá diện tích bề mặt của chất hấp phụ mặc dù ý nghĩa vật lý của đại lượng này là không rõ ràng đối với mao quản nhỏ.

3.1. Độ xốp của chất hấp phụ

Trong một chất rắn xốp, thể tích của nó bao gồm hai phần : phần chất rắn chiếm chỗ và phần không gian rỗng. Từ đó dẫn đến hai đại lượng khối lượng riêng : khối lượng riêng thực và biểu kiến. Khối lượng riêng thực ρ_1 là tỉ lệ giữa khối lượng và thể tích của phần chất rắn. Khối lượng riêng biểu kiến ρ_b là tỉ lệ giữa khối lượng với tổng thể tích của vật liệu xốp.

Độ xốp β được định nghĩa là tỉ lệ của phần thể tích rỗng so với tổng thể tích :

$$\beta = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_t} \quad (6)$$

Khi biết ρ_b và ρ_t có thể tính tổng thể tích xốp V_x của vật liệu trên một đơn vị khối lượng :

$$V_x = \frac{1}{\rho_b} - \frac{1}{\rho_t} \quad (7)$$

Thể tích phần rắn của vật liệu được xác định bằng cách đo với khí heli ; thể tích tổng được đo với thủy ngân ở áp suất thấp do thủy ngân có sức căng bề mặt lớn không có khả năng thâm nhập vào mao quản.

Thể tích hay độ xốp của vật liệu là đại lượng tổng đặc trưng cho tập hợp mao quản trong chất rắn xốp, không đặc trưng cho từng mao quản riêng biệt.

3.2. Mao quản và sự phân bố theo kích thước

Trong một chất xốp, khoảng không gian rỗng bị chia cắt bởi các phần chất rắn, hình dạng của các không gian đó có hình thù không cố định với kích thước không đều nhau trừ một vài trường hợp đặc biệt như tinh thể zeolit.

Để thuận lợi cho nghiên cứu và ứng dụng, người ta cần ổn định chúng theo một đặc trưng nào đó để phản ánh cấu trúc xốp của chúng. Hai mô hình được sử dụng vào mục đích trên là mô hình mao quản song song và mô hình mao quản ngẫu nhiên. Mô hình đầu giả thiết rằng không gian rỗng trong chất hấp phụ là các hình trụ rỗng có độ lớn nào đó, các hình trụ được sắp xếp cùng chiều, song song với nhau. Theo mô hình mao quản ngẫu nhiên thì các hình trụ được sắp xếp một cách ngẫu nhiên.

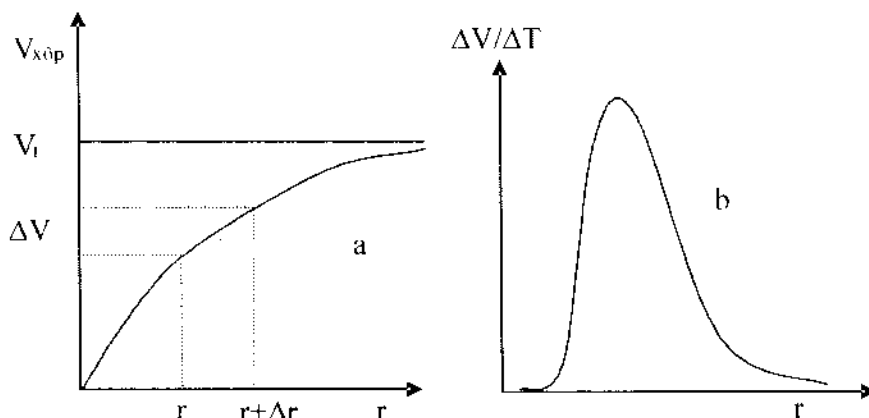
Với giả thiết các mao quản là hình trụ thì đặc trưng quan trọng nhất của nó sẽ là đường kính của mao quản, chiều dài của nó được xem là cùng độ dài với kích thước hạt của vật liệu. Độ xốp của vật liệu chính là tổng của tập hợp mao quản trong vật liệu.

Rất ít vật liệu có hệ mao quản có cùng kích thước, kích thước của mao quản nằm trong một khoảng rộng. Với các phương pháp khác nhau có thể xác định được tổng thể tích của mao quản trong từng vùng kích thước mao quản, mối quan hệ giữa thể tích mao quản (và cả diện tích bề mặt) trong vùng kích thước nào đó được gọi là sự phân bố thể tích xốp theo kích thước mao quản (hình 4.1).

Trên hình 4.1.a cho thấy, chất hấp phụ có thể tích mao quản nằm trong vùng khảo sát có thể tích là V_p , trong vùng mao quản Δr (từ r đến $r + \Delta r$) thể tích mao quản là ΔV . Biểu diễn mối tương quan trên theo phương pháp vi

phân (số) $\Delta V/\Delta r$, nhận được đường phân bố vi phân (hình 4.1b). Vùng cực đại thể hiện là vùng có nhiều số lượng mao quản nằm trong khoảng độ lớn tương ứng hay mao quản có xác suất cao nhất của vật liệu. Diện tích nằm dưới đồ thị tương ứng tổng thể tích xốp.

Có nhiều phương pháp để xác định đường phân bố thể tích mao quản : phương pháp nén thủy ngân và phương pháp hấp phụ được xử lý theo các phương trình khác nhau.



Hình 4.1. Đồ thị phân bố thể tích mao quản theo độ lớn

a) Phân bố theo tổng (tích phân), b) Phân bố vi phân

Thủy ngân là một chất lỏng có sức căng bề mặt lớn, góc thấm ướt lớn, trong điều kiện bình thường không thấm vào mao quản. Khi tăng áp suất thì thủy ngân có thể thấm vào, mao quản có kích thước càng nhỏ thì càng cần áp suất cao. Quan hệ giữa độ lớn (bán kính) của mao quản mà thủy ngân thâm nhập được với áp suất nén được Washburn nghiên cứu và có tương quan :

$$r_p = -\frac{2\delta}{p} \cdot \cos \theta \quad (8)$$

δ : sức căng bề mặt của thủy ngân, θ là góc thấm ướt.

Thế các giá trị δ , θ vào phương trình trên :

$$r_p(\text{\AA}) = 75000/p \quad (9)$$

Trong thực tế giá trị p sử dụng chỉ có giới hạn do áp suất có thể phá vỡ cấu trúc xốp. Với áp suất thông dụng của các thiết bị hiện nay (pororimeter), vùng đo chỉ “với” tới 60 – 70 Å (đường kính). Áp dụng phương trình (9), do lượng thủy ngân thâm nhập vào mao quản ứng với áp suất p , sẽ thiết kế được đường phân bố.

Nếu giả thiết mao quản là hình trụ, khi biết được thể tích và bán kính có thể xác định được diện tích bề mặt của mao quản :

$$S = 2V/r \quad (10)$$

S : diện tích bề mặt trong vùng khảo sát.

Do r và V nằm trong khoảng rộng nên giá trị S chỉ có thể tính được theo phương pháp tích phân số đường phân bố :

$$S = \int_{r_p} \frac{2}{r_p} \cdot \left(\frac{dV}{dr_p} \right) \cdot dr_p = - \frac{1}{\delta \cos \theta} \int p dV \quad (11)$$

Từ đường đẳng nhiệt hấp phụ khí (hơi) có thể thu được một số thông tin về cấu trúc xốp của chất hấp phụ. Các chất bị hấp phụ thường dùng cho mục đích trên là nitơ, argon, krypton và benzen. Đường đẳng nhiệt hấp phụ thường được đo ở nhiệt độ thấp để hạn chế hiện tượng hấp phụ hoá học. Quá trình tách các phân tử đã bị hấp phụ ra khỏi bề mặt chất rắn là quá trình giải hấp phụ, một trong những phương pháp giải hấp phụ là giảm áp suất cân bằng của hệ. Đường đẳng nhiệt hấp phụ chất khí thu được khi nâng dần áp suất của hệ, khi giảm áp suất sẽ nhận được đường giải hấp phụ. Nếu chất hấp phụ chỉ chứa mao quản nhỏ (zeolit bột) hoặc mao quản lớn thì đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ trùng nhau, nếu nó chứa mao quản trung bình thì ở vùng áp suất 0,3 – 0,4 p/p_s (p_s là áp suất bão hoà) đường giải hấp phụ sẽ nằm cao hơn đường hấp phụ, ví dụ p/p_s = 0,85 trở lên thì hai đường lại trùng nhau. Hiện tượng đó gọi là trễ, mà một trong những nguyên nhân quan trọng là do ngưng tụ mao quản – sự hoá lỏng dưới áp suất bão hoà.

Với giả thiết mao quản là hình trụ, trong đó có xảy ra hiện tượng ngưng tụ mao quản. Vòm cầu lõm do chất lỏng tạo ra có bán kính r_k gọi là bán kính Kelvin, nó có liên hệ với áp suất trên đường đẳng nhiệt giải hấp phụ trong phương trình Kelvin.

$$r_k = \frac{2v_m \delta \cdot \cos \theta}{RT \ln(p/p_s)} \quad (12)$$

V_m là thể tích mol của chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn ; δ, θ là sức căng bề mặt của góc thấm ướt giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ. r_k chưa phải là bán kính của mao quản vì trước khi ngưng tụ các chất bị hấp phụ đã tồn tại nhiều lớp trên bề mặt chất rắn với một độ dày t nào đó, vì vậy bán kính mao quản :

$$r_p = r_k + t \quad (13)$$

Có nhiều phương pháp để xác định t , thông dụng nhất là phương pháp Halsey :

$$t = \delta [K / (RT \cdot \ln p / p_s)]^{1/3} \quad (14)$$

K là hằng số phụ thuộc vào bản chất của chất bị hấp phụ. Với chất bị hấp phụ là khí nitơ, tại nhiệt độ -196°C , độ dày t được tính :

$$t = 3,5 [5 / \ln(p / p_s)]^{1/3} \quad (15)$$

Cũng tương tự như phương pháp nén thủy ngân, người ta sẽ xác lập được mối quan hệ giữa thể tích chất bị hấp phụ trong mao quản trung bình với độ lớn r_p của nó cũng như diện tích bề mặt tương ứng trong vùng này. Đánh giá sự phân bố thể tích mao quản nhỏ theo thể tích là công việc rất khó khăn, kết quả nhận được phụ thuộc rất nhiều vào mô hình được sử dụng, số liệu khá tản mạn nên khó khăn khi ứng dụng vào thực tế [2, 3, 4].

Cấu trúc xốp của chất hấp phụ liên quan mật thiết đến diện tích bề mặt : chất rắn có hệ thống mao quản nhỏ có diện tích bề mặt lớn, diện tích bề mặt của chất chứa mao quản lớn thì nhỏ. Diện tích bề mặt của một chất hấp phụ thường được xác định theo phương pháp hấp phụ khí nitơ tại -196°C , từ số liệu hấp phụ đơn lớp (phủ kín bề mặt lớp đầu tiên) và diện tích chiếm chỗ của một phân tử nitơ ($16,2 \text{ \AA}$) sẽ tính ra diện tích bề mặt (phương pháp Brunnauer, Emmett, Teller, BET). Tuy là một đặc trưng quan trọng của chất hấp phụ, nhưng giá trị tuyệt đối của diện tích bề mặt chỉ là một đại lượng tương đối trong một số ứng dụng : với các mao quản có kích thước nhỏ rất khó phân biệt rõ ràng giữa thể tích và diện tích, kích thước của phân tử nitơ nhỏ so với phần lớn chất bị hấp phụ khác nên diện tích đo được từ nó một phần sẽ không được sử dụng do hiệu ứng “rây phân tử”.

Cấu trúc chất hấp phụ còn được đặc trưng bởi các nhóm chức tồn tại trên bề mặt chất rắn, hình thành trong quá trình chế tạo hoặc cất giữ, ví dụ các nhóm OH với mức năng lượng khác nhau trên bề mặt chất hấp phụ oxit kim loại hay hỗn hợp kim loại (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , zeolit) hoặc các nhóm chức COOH, OH, keton trên bề mặt than hoạt tính. Các nhóm chức trên bề mặt thể hiện tính chất axit yếu hoặc bazơ yếu tùy thuộc vào cấu trúc của chúng, chủ yếu là các loại axit yếu có khả năng phân ly dưới điều kiện pH cao. Sự có mặt của các nhóm chức làm thay đổi tính chất điện tích, tính phân cực của bề mặt chất hấp phụ và có khả năng trao đổi ion hay tạo phức chất (hấp phụ hoá học) trên bề mặt chất rắn [5, 6] đối với các hợp chất vô cơ,

kim loại nặng, các hợp chất tích điện. Tính chất bề mặt của các nhóm chức có thể biến tính thông qua các phản ứng hoá học, ví dụ khi sử dụng biện pháp oxy hoá (với axit nitric hay với H_2O_2) để tăng cường mật độ nhóm chức axit yếu. Ngược lại nếu muốn có bề mặt chất hấp phụ có tính kỵ nước thì có thể nung để phá huỷ nhóm OH hoặc silan hoá bề mặt (xử lý chất hấp phụ và chất mang trong phương pháp sắc ký).

4. CHẾ TẠO CHẤT HẤP PHỤ

Chất hấp phụ khá đa dạng về chủng loại có nguồn gốc tự nhiên hay nhân tạo. Chất hấp phụ tự nhiên có thành phần SiO_2 (chủ yếu) là diatomit, nhôm oxit là quặng bauxit, hỗn hợp của hai loại oxit trên là một số dạng zeolit (Fauasit, Mordenit, Clinoptilolite...), một số dạng sét cấu trúc 2:1 như montmorillonit (bentonit), vermiculite hay Illite. Các chất hấp phụ tự nhiên thường có dung lượng hấp phụ không cao nên thường được biến tính trước khi sử dụng hoặc sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất loại có phẩm cấp cao hơn.

Diatomit chính là khung xương của loại tảo cát sống trong vùng nước mặn, nước lợ. Khi chết các chất hữu cơ bị phân huỷ để lại bộ xương rất xốp. Thành phần chủ yếu là SiO_2 , diện tích bề mặt thấp ($< 10m^2/g$), độ xốp cao (70 – 80%), thể tích xốp lớn ($1,2 - 1,5cm^3/g$). Diatomit được biến tính làm chất trợ lọc, chất mang sắc ký, chất mang vi sinh hoặc chất cách âm, cách nhiệt. Sét montmorillonit, vermiculite, illite có dạng cấu trúc lớp 2:1 (lớp oxit nhôm bị kẹp giữa hai lớp oxit silic), có tính trương nở cao (bentonit), có tính năng trao đổi ion. Chúng được biến tính để sử dụng cho một số mục đích : dung dịch khoan dầu, đất hoạt tính tẩy trắng dầu mỡ, hấp phụ kim loại nặng và chất hữu cơ trong nước, nước thải [7, 8, 9].

Chất hấp phụ tổng hợp thường được sử dụng là than hoạt tính, zeolit, silicagel và nhôm oxit. Chất hấp phụ được đặc trưng bởi độ phân tán cao, diện tích bề mặt lớn, được chế tạo dựa trên các nguyên tắc : loại trừ, kết tụ, kết tinh thuỷ nhiệt.

Phương pháp loại trừ là sử dụng các biện pháp hoá học hay vật lý để loại bỏ bớt một phần chất rắn của nguyên liệu để từ đó tạo ra độ xốp. Ví dụ khi hoạt hoá than, sử dụng hơi nước, khí CO_2 hoặc O_2 để tạo ra các loại sản phẩm bay hơi như CO_2 , CO, CH_4 , khi bay hơi sẽ hình thành lỗ xốp. Nhôm oxit được tạo ra từ nhôm hydroxit qua quá trình nung ($400-500^\circ C$), khi nung xảy ra quá trình tạo sản phẩm là nước (dehydrat), độ xốp hình thành từ các phân tử nước tách ra. Than hoạt tính được sản xuất từ vỏ trấu

qua quá trình tạo thành sản phẩm natri silicat Na_2SiO_3 , thông qua phản ứng của SiO_2 (thành phần chiếm khoảng 30% trong trấu) với NaOH hoặc Na_2CO_3 . Natri silicat là hợp chất hoá học tan trong nước, khi rửa sẽ tách ra và tạo nên độ xốp của chất hấp phụ [10, 11].

Phương pháp kết tụ là tạo ra một cấu trúc xốp từ vật liệu có kích thước nhỏ hơn, khác với tạo viên bằng phương pháp cơ học, vật liệu để tạo cấu trúc xốp có kích thước rất nhỏ, ví dụ các dạng polyme, keo phân tán trong chất lỏng. Sử dụng các tác nhân vật lý hay hoá học làm chúng co cụm lại, liên kết với nhau. Khi sấy khô, đuổi hết dung môi bay đi thì khoảng cách của chúng giảm, tăng độ bền cơ học của vật liệu tạo thành. Diện tích bề mặt chính là tổng diện tích của các hạt nhỏ. Chế tạo silicagel hoặc các chất hấp phụ polyme hữu cơ chính là dựa trên nguyên tắc kết tụ, nó còn có tên là phương pháp sol–gel [12, 13].

Kết tinh thuỷ nhiệt là phương pháp chế tạo zeolit. Từ một hỗn hợp phản ứng vô định hình của ôxit nhôm và silic có tỉ lệ khác nhau, dưới điều kiện nhiệt độ sẽ tạo ra các tinh thể zeolit.

5. ĐỘNG HỌC HẤP PHỤ

Chất hấp phụ có cấu trúc xốp, diện tích bề mặt lớn. Diện tích bề mặt của chất hấp phụ gồm hai phần : diện tích bên trong và bên ngoài của hạt chất hấp phụ. Diện tích bên ngoài có trị số rất nhỏ, mức độ đóng góp của nó vào tổng diện tích là không đáng kể, vì vậy quá trình hấp phụ xảy ra là ở trong lòng hạt chất bị hấp phụ. Để tiếp cận được đến các trung tâm hấp phụ ở phía trong, các chất bị hấp phụ cần được dịch chuyển từ ngoài vào và khi giải hấp phụ phải dịch chuyển từ phía trong ra. Quá trình dịch chuyển được gọi là quá trình chuyển khối. Quá trình hấp phụ diễn ra theo nhiều giai đoạn kế tiếp nhau : chuyển khối ngoài, chuyển khối qua màng, chuyển khối bên trong và quá trình hấp phụ thật sự, “gắn” chất bị hấp phụ lên bề mặt chất hấp phụ. Trong một quá trình kế tiếp nhiều giai đoạn, giai đoạn nào có tốc độ chậm nhất sẽ quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình. Nhìn chung, đối với các chất hấp phụ có diện tích bề mặt lớn thì quá trình chuyển khối bên trong hạt và qua màng thường là bước có tốc độ chậm, quyết định tốc độ hấp phụ của hệ.

5.1. Quá trình chuyển khối trong hệ hấp phụ

Chuyển khối là hiện tượng dịch chuyển vật chất trong không gian, bao gồm hai dạng chính : do đối lưu và khuếch tán phân tử. Chuyển khối do đối lưu do nhiều nguyên nhân : chênh lệch áp suất, nhiệt độ (gây ra hiện tượng

gió, sóng nước, sự chuyển động của các khối khí trong tầng bình lưu, dòng chảy trong sông, suối...).

Chuyển khối do khuếch tán phân tử có tốc độ chậm hơn nhiều mà nguyên nhân của nó là do sự dịch chuyển của các phân tử gây ra bởi động năng của chúng.

Khuếch tán là một quá trình san bằng nồng độ của một chất (chất khuếch tán) trong một pha. Với một hệ có nhiều pha cùng tồn tại thì quá trình khuếch tán trong từng pha là độc lập với nhau, khuếch tán qua ranh giới giữa các pha cũng là một quá trình độc lập đối với khuếch tán trong từng pha. Quá trình khuếch tán sẽ kết thúc khi sự khác biệt của nồng độ chất khuếch tán không còn tại mọi vị trí trong một hệ mặc dù sự chuyển động của các phân tử chất khuếch tán vẫn diễn ra. Nguyên nhân của hiện tượng là : các chất khuếch tán chuyển động về mọi hướng với xác suất khác nhau, xác suất cao về phía có nồng độ thấp và ngược lại. Khi quá trình khuếch tán kết thúc, các chất khuếch tán vẫn tiếp tục chuyển động nhưng với xác suất như nhau về mọi hướng. Có thể sử dụng nhiều phương pháp khác nhau để mô tả quá trình khuếch tán, đi từ các thông số vi mô (phân tử) theo phương pháp thống kê hoặc dựa trên các thông số vĩ mô (nồng độ chất khuếch tán) để mô tả [14, 15, 16].

Để mô tả quá trình khuếch tán được sử dụng nhiều là áp dụng định luật khuếch tán của Fick.

Định luật Fick I mô tả quá trình khuếch tán trong trạng thái ổn định, tức là nồng độ của chất khuếch tán tại một vị trí cố định trong hệ có giá trị không đổi trong suốt thời gian diễn ra quá trình khuếch tán. Với một số giả thiết, phương trình khuếch tán có dạng :

$$\frac{dn}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dC}{dx} \quad (16)$$

$$\text{hoặc } J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (17)$$

dn/dt là số mol chất khuếch tán vận chuyển được trong một đơn vị thời gian ; A là tiết diện của quá trình khuếch tán ; dC/dx là sự chênh lệch nồng độ theo chiều khuếch tán ; D là hệ số khuếch tán ; J là dòng khuếch tán. Dấu âm (-) mang ý nghĩa vật lý là quá trình khuếch tán, chuyển khối về phía có nồng độ thấp. Ý nghĩa của phương trình trên là lượng chất khuếch tán tỉ lệ thuận với tiết diện khuếch tán, sự chênh lệch nồng độ và tính năng khuếch tán (D) của chất khuếch tán.

Trong trường hợp nồng độ chất khuếch tán ở từng vị trí cũng biến động theo thời gian (do bị tiêu thụ hay sinh ra từ phản ứng hoá học, hấp phụ...) quá trình khuếch tán ở trạng thái không ổn định, trường hợp này được mô tả qua định luật Fick II.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (18)$$

Ý nghĩa vật lý của định luật II là : sự biến động nồng độ của chất khuếch tán theo thời gian tại một vị trí (x) chính bằng tích số của hệ số khuếch tán với sự biến đổi nồng độ theo đạo hàm bậc hai theo vị trí đó.

Phương trình (18) viết theo tọa độ ba chiều (x, y, z) có dạng :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) = \nabla^2 C \quad (19)$$

Trong đó ∇ là toán tử Laplace

Trong kỹ thuật, hệ tọa độ hình cầu (x, y, z tính theo cạnh huyền của tam giác vuông, cạnh huyền là bán kính) được sử dụng khá thường xuyên để mô tả một quá trình nào đó. Phương trình (19) viết theo tọa độ hình cầu có dạng :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (20)$$

Nghiên cứu về khuếch tán bao gồm hai nội dung chính : đánh giá sự phân bố nồng độ của một cấu tử cần quan tâm do khuếch tán (khi biết D) hoặc từ sự phân bố nồng độ (đo được) để tính hệ số khuếch tán nhằm so sánh về tính năng chuyển khối của một hệ.

Hệ số khuếch tán của một hệ có thể tính toán từ số liệu thực nghiệm thông qua một mô hình cụ thể tương ứng với điều kiện hoạt động của hệ : giải phương trình khuếch tán với các điều kiện ban đầu, điều kiện biên thích hợp sẽ nhận được hàm $C = f(t, x)$ nằm trong mối tương quan với D, đo các giá trị C theo t và x sẽ tính được D [17].

Hệ số khuếch tán cũng có thể tính toán từ các thông số phân tử theo các phương trình được hình thành từ lý thuyết, từ kinh nghiệm hoặc bán kinh nghiệm để nhằm phục vụ một mục đích cụ thể nào đó [15, 16].

5.2. Khuếch tán trong pha khí

Khác hẳn với trạng thái rắn, các chất khí có động năng rất lớn, thể tích chiếm chỗ của chúng nhỏ, khoảng cách giữa các phân tử lớn, tương tác giữa chúng rất nhỏ.

Tốc độ chuyển động của các chất khí rất lớn : trong điều kiện bình thường một phân tử ôxy chuyển động với tốc độ khoảng 450m/giây, phân tử hydro chuyển động với tốc độ khoảng 2000m/giây. Trong khi chuyển động chúng va chạm lẫn nhau, trao đổi năng lượng và xung lượng (gây ra áp suất) và vì vậy tốc độ và hướng chuyển động của chúng thay đổi liên tục. Vận tốc trung bình của một chất khí phụ thuộc vào khối lượng của khí và nhiệt độ :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (21)$$

M : là khối lượng phân tử, R là hằng số khí.

Mức độ va chạm giữa các phân tử khí với nhau phụ thuộc vào tốc độ chuyển động và mật độ hạt, kích thước phân tử. Giữa hai lần va chạm các phân tử khí sẽ dịch chuyển được một độ dài nhất định, λ : độ dài tự do trung bình được tính từ tích số của tốc độ trung bình với thời gian trên số lần va chạm. Độ dài tự do trung bình không phụ thuộc vào nhiệt độ, tỉ lệ nghịch với mật độ hạt (áp suất). Trong điều kiện bình thường của khí quyển, độ dài tự do trung bình của ôxy hoặc nitơ có giá trị khoảng 10^{-5} cm. Cũng trong điều kiện tương tự, khi áp suất có giá trị 10^{-6} at thì λ có thể đạt tới 10cm. Từ lý thuyết động học chất khí và định luật khuếch tán I, hệ số khuếch tán của một chất khí được tính :

$$D = \frac{1}{3} \lambda \bar{v} \quad (22)$$

Theo biểu thức (22) thì hệ số khuếch tán của một chất khí phụ thuộc vào phân tử lượng và nhiệt độ ở mức căn bậc hai của hai yếu tố trên, cũng như phụ thuộc vào kích thước phân tử của chất khuếch tán ($\lambda \sim 1/\text{kích thước}$).

Trong một hệ chứa hai chất khí, hệ số khuếch tán của hai chất là không thể phân biệt, chúng có giá trị như nhau. Hệ số khuếch tán của một hỗn hợp hai chất khí có thể tính toán theo nhiều dạng công thức kinh nghiệm [5, 15, 16], ví dụ tính theo Gilliland :

$$D = \frac{0,043.T^{1,5}(1/M_1 + 1/M_2)^{0,5}}{p.(V_1^{1/3} + V_2^{1/3})} \quad (23)$$

Trong đó p là áp suất, M_1, M_2, V_1, V_2 là khối lượng phân tử và thể tích mol của hai chất khí 1, 2.

Điểm khác biệt của các phương trình kinh nghiệm so với phương trình rút ra từ lý thuyết động học chất khí là mức độ phụ thuộc của hệ số khuếch tán vào

hiệt độ, với mức độ $D \sim T^{1.5}$. Kết quả tính D từ các phương trình khác nhau có kết quả không giống nhau, thường sai lệch so với giá trị thực nghiệm 15 – 30%, hệ số khuếch tán của các chất khí trong điều kiện thông thường của môi trường (p, T) khoảng $10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$ [18].

5.3. Khuếch tán trong pha lỏng

Mật độ phân tử trong chất lỏng cao hơn nhiều so với trạng thái khí, giữa các phân tử chất lỏng tồn tại các “lỗ trống”, tức là khoảng không gian rỗng không chứa phân tử, khoảng không gian rỗng tăng khi nhiệt độ tăng. Một chất tan trong chất lỏng sẽ nằm ở khoảng không gian trống. Chất lỏng là nước có cấu trúc đặc biệt hơn so với các chất lỏng khác do trong hệ còn tồn tại thêm hiện tượng tương tác cầu hydro (tương tác giữa các nhóm OH với nhau giữa các phân tử) với mức độ khá mạnh. Chính do tương tác cầu hydro mà nước có tính chất rất đặc biệt so với các chất lỏng khác : nhiệt độ sôi cao, nhiệt dung riêng lớn (nhất), thể tích nhỏ nhất ở 4°C , tính dẫn nhiệt và hằng số điện môi cao. Hằng số điện môi cao là yếu tố làm giảm lực tương tác tĩnh điện của các ion tồn tại trong nước hay nói cách khác là tăng cường khả năng phân ly của các phân tử, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hoà tan các muối, cho phép các ion cùng dấu điện tích tiến sát đến nhau hơn so với các dung môi có hằng số điện môi cao.

Ở trạng thái lỏng, một phần các phân tử nước tồn tại trong trạng thái tập hợp, gắn kết với nhau bởi cầu liên kết hydro. Mô hình mô tả trạng thái tập hợp của nước được chấp nhận rộng rãi là mô hình tập hợp mỏng (flickering-cluster) của Frank và Wen.

Trong nước tồn tại các tập hợp gồm từ vài chục đến trăm phân tử nước, liên kết với nhau thêm bởi lực liên kết cầu hydro. Tập hợp mỏng có thời gian sống rất ngắn, khoảng 10^{-10} giây. Chúng được hình thành và phân huỷ liên tục do sự chuyển động nhiệt của các phân tử. Tại 0°C một tập hợp mỏng bao gồm khoảng 60 – 70 phân tử nước, giảm xuống còn khoảng 10 phân tử ở 100°C . Tuy vậy số lượng tập hợp mỏng lại tăng khi nhiệt độ tăng nên các phân tử nước không nằm trong tập hợp – loại ở trạng thái tự do, giảm chậm khi nhiệt độ tăng [19].

Do tính tập hợp mỏng của nước, sự chuyển động của các phân tử nước không dễ dàng như của các phân tử đơn lẻ, mà là sự chuyển động của một tập hợp công kênh, nứu kéo lẫn nhau kèm theo sự hình thành và phá huỷ.

Cơ chế khuếch tán của một chất tan trong dung môi (chất lỏng) là sự dịch chuyển – bước nhảy của các chất tan từ các lỗ trống này qua lỗ trống khác. Khác với khuếch tán trong pha khí, khuếch tán trong chất lỏng chịu tương tác rất lớn của chất khuếch tán với dung môi và sự khác biệt về kích thước phân tử của chất khuếch tán và dung môi. Các chất hữu cơ có phân tử lượng thấp, các ion kim loại, các ion vô cơ, các chất khí có kích thước gần với kích thước phân tử của dung môi, sự khác biệt lớn tồn tại đối với các chất khuếch tán dạng polyme, protein, một số các sản phẩm sinh hoá. Vì lý do đó, phương pháp tính hệ số khuếch tán chỉ có thể áp dụng trong một vùng nào đó của kích thước phân tử chất khuếch tán. Hai yếu tố gây cản trở chính là sự phụ thuộc quá mạnh của hệ số khuếch tán vào nồng độ và khối lượng riêng của chất khuếch tán ít biến đổi so với mật độ mol (nồng độ tính theo mol/l) khi thay đổi thể tích chất lỏng.

Khi đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ lên quá trình khuếch tán cho thấy các chất khuếch tán tương tác mạnh với dung môi bởi các lực tương tác giữa các phân tử, chủ yếu là tương tác vật lý do khoảng cách gần giữa chúng. Để có thể dịch chuyển, các chất khuếch tán cần một năng lượng “hoạt hoá” nhất định để thoát khỏi tương tác hút của dung môi. Vì lý do đó, khuếch tán trong pha lỏng được xem là quá trình “kích hoạt”.

Sự phụ thuộc của hệ số khuếch tán vào nhiệt độ được thể hiện :

$$D = D_0 \cdot e^{-E/RT} \quad (24)$$

D_0 là hệ số không phụ thuộc vào nhiệt độ, E là năng lượng hoạt hoá.

Sự phụ thuộc của hệ số khuếch tán vào nhiệt độ cũng tương tự như sự chuyển động kéo trượt của chất lỏng phụ thuộc vào độ nhớt, vì vậy trong nhiều trường hợp có thể đo năng lượng hoạt hoá khuếch tán thông qua sự phụ thuộc của độ nhớt vào nhiệt độ. Do khuếch tán trong hệ hai cấu tử (dung môi và chất khuếch tán) có giá trị năng lượng hoạt hoá gần giống quá trình kéo trượt chất lỏng, nên dẫn đến suy đoán là sự dịch chuyển của các chất khuếch tán chừng mực nào đó bị khống chế bởi quá trình trượt ra khỏi vị trí cân bằng của các phân tử đó trong dung môi. Trong quá trình phát triển lý thuyết “lỗ hổng” của chất lỏng, người ta giả thiết rằng tốc độ khuếch tán được quyết định bởi sự tạo ra các lỗ hổng sát cạnh các phân tử khuếch tán, khi đó các chất tan dễ dàng nhảy vào chiếm các vị trí lỗ hổng. Vậy thì năng lượng hoạt hoá sẽ tương ứng với năng lượng tạo ra lỗ hổng.

Sự tương tác giữa chất khuếch tán với dung môi đóng vai trò quan trọng đối với quá trình khuếch tán. Khả năng tương tác phụ thuộc trước hết vào tính tương đồng về bản chất phân tử : các chất tan có độ phân cực cao (rượu, amin) có khả năng khuếch tán chậm trong dung môi phân cực (nước), và thuận lợi hơn trong dung môi không phân cực. Với các chất tan có lớp vỏ hydrat lớn, khuếch tán chậm hơn loại có lớp vỏ hydrat nhỏ do khi dịch chuyển cả lớp vỏ cũng dịch chuyển theo, các phân tử nhỏ có khả năng dịch chuyển thuận lợi hơn so với các phân tử có kích thước lớn.

Hệ số khuếch tán của các phân tử lớn như polyme, protein dạng hình cầu, trung hoà điện tích có thể tính theo công thức Stokes – Einstein :

$$D = \frac{RT}{6\pi r \eta N} \quad (25)$$

R : hằng số khí

r : bán kính chất khuếch tán

η : độ nhớt của dung môi

N : số Avogadro

Nếu chất khuếch tán là hình cầu và V là thể tích mol của chất khuếch tán thì (25) trở thành :

$$D = \frac{10^{-7} \cdot T}{\eta V^{0,33}} \quad (26)$$

D khi đó tỉ lệ nghịch với $V^{0,33}$, gần như tỉ lệ với $1/M$ (M là phân tử lượng). Hai biểu thức (25), (26) không áp dụng được cho các chất khuếch tán có phân tử lượng nhỏ hơn 1000.

Phương trình Wilke – Chang được xây dựng trên cơ sở kinh nghiệm, được đánh giá là có độ chính xác khá cao, lệch khoảng 10% so với giá trị thực nghiệm.

$$D = \frac{7,4 \cdot 10^{-8} (\psi \cdot M_2)^{0,5} \cdot T}{\eta V^{0,66}} \quad (27)$$

V: thể tích mol của chất khuếch tán ; M_2 : khối lượng phân tử của dung môi ; ψ : hằng số liên hợp đặc trưng cho dung môi (với các dung môi không phân cực như benzen, heptan, etc ψ có giá trị là 1,0, cho nước là 2,6, cho metanol và etanol là 1,9 và 1,5).

Phương trình (27) có thể sử dụng để tính hệ số khuếch tán cho các phân tử nhỏ hoặc trung bình. So với phương trình Stokes – Einstein thì hệ số

khuếch tán rất nhạy cảm đối với độ lớn của phân tử chất khuếch tán, thay đổi theo $V^{0,66}$ thay vì $V^{0,33}$.

Phương trình Wilke – Chang cũng chỉ khá rõ ảnh hưởng của dung môi, yếu tố quan trọng nhất là độ nhớt. D tỉ lệ nghịch với độ nhớt nhưng được bù lại bởi đại lượng căn bậc hai của phân tử lượng của dung môi (độ nhớt tăng khi phân tử lượng của dung môi tăng) và khả năng liên hợp của dung môi.

Độ nhớt của dung môi (loại dung môi) có ảnh hưởng rất lớn đến hệ số khuếch tán. Tại 25°C, giá trị độ nhớt của một số dung môi (đơn vị centi poises) như sau : ete (0,12), axeton (0,33), benzen (0,65), nước (1,0), etanol (1,2), axit axetic (1,3), n – butanol (2,9), etylen glycol (19), cresol (21), glycerin (1500). Giá trị $1/\eta$ trong các trường hợp trên nằm trong khoảng $6,6 \cdot 10^{-4}$ (glycerin) và 4,35 (ete), sự cách biệt giữa chúng tới 6600 lần, trong khi đó $M^{0,6}$ chỉ khác nhau khoảng 2,5 lần. Trên cơ sở các số liệu trên có thể dự đoán : một chất khuếch tán nào đó trong các dung môi nêu trên có giá trị hệ số khuếch tán khác nhau tới 2000 lần, là một sự khác biệt lớn.

5.4. Khuếch tán trong chất rắn xốp

Khuếch tán trong chất rắn xốp của chất khí và của chất tan trong dung môi là khác nhau, trừ trường hợp trong các mao quản nhỏ, khi kích thước của phân tử chất khuếch tán rất gần với đường kính mao quản.

Khuếch tán của các chất khí trong mao quản theo các cơ chế khác nhau : cơ chế thông thường, khuếch tán Knudsen và khuếch tán kích hoạt.

Khuếch tán theo cơ chế thông thường giống như khuếch tán trong pha khí, nguyên nhân xảy ra khuếch tán là do các phân tử khí va chạm lẫn nhau. Khuếch tán do cơ chế thông thường xảy ra khi độ dài tự do trung bình của các phân tử nhỏ hơn đường kính mao quản. Khi đó xác suất va chạm giữa các phân tử khí sẽ lớn hơn so với xác suất va chạm giữa các phân tử khí với thành mao quản, khuếch tán xảy ra do va chạm giữa các phân tử khí với nhau chiếm vai trò quan trọng, giống như trường hợp khuếch tán trong pha khí (thông thường), sự có mặt của mao quản không ảnh hưởng đến cơ chế khuếch tán. Hệ số khuếch tán được tính giống như đối với khuếch tán chất khí :

$$D_N = \frac{1}{3} \lambda \cdot \bar{v} \quad (28)$$

D_N : hệ số khuếch tán thông thường

Trong trường hợp độ dài tự do trung bình lớn hơn đường kính mao quản thì xác suất xảy ra va chạm giữa các phân tử khí đối với thành mao quản sẽ lớn hơn số va chạm giữa các phân tử khí với nhau và nguyên nhân của khuếch tán chủ yếu là do sự va chạm giữa các phân tử khí với thành mao quản. Cơ chế khuếch tán trên được Knudsen đề xuất và mang tên ông. Trong trường hợp này hệ số khuếch tán được tính :

$$D_K = \frac{2}{3} \lambda \bar{v} \quad (29)$$

Khi nghiên cứu loại khuếch tán này, Knudsen nhận thấy rằng va chạm giữa các phân tử khí với thành mao quản không theo quy luật phản hồi (góc vào bằng góc ra), các phân tử bắn ra sau khi va chạm theo đủ mọi hướng với xác suất ngang nhau do các nguyên nhân :

– Bề mặt chất rắn ở mức độ phân tử không bằng phẳng, trên đó luôn tồn tại các góc, cạnh, vùng lõm.

– Các nguyên tử trên bề mặt chất rắn luôn thực hiện các dao động nhiệt với tần số nhất định phụ thuộc vào nhiệt độ. Vì vậy, khi va chạm với các phân tử khí, chúng không chỉ trao đổi năng lượng, xung lượng về mặt trị số mà cả về hướng.

– Khi va chạm với thành mao quản, các phân tử khí hoặc ít hoặc nhiều đều bị hấp phụ trên chất rắn và chỉ giải hấp phụ (tách khỏi bề mặt chất rắn) sau một thời gian nào đó. Hướng tách ra khỏi chất hấp phụ sẽ có xác suất như nhau.

Khi kích thước của mao quản xấp xỉ độ dài tự do trung bình của phân tử thì cơ chế khuếch tán là hỗn hợp của hai cơ chế trên, hệ số khuếch tán trong vùng trung gian D_H được tính từ D_N và D_K theo :

$$D_H^{-1} = D_K^{-1} + D_N^{-1} \quad (30)$$

Hệ số khuếch tán D_N , D_K , D_H là trị số tính trong một mao quản. Trong chất rắn xốp, độ xốp được hình thành từ một tập hợp rất lớn các mao quản, chúng có thể được đặc trưng bởi mô hình mao quản xếp song song với nhau hoặc không theo một trật tự nào cả. Khuếch tán trong từng mao quản so với trong hệ xốp có khác biệt ở hai điểm : khoảng không gian tự do và quãng đường khuếch tán. Độ xốp tổng của một chất rắn xốp càng lớn thì càng thuận lợi cho quá trình khuếch tán, đường đi càng dài thì càng bất lợi. Với một chất hấp phụ, thông số đo được chỉ là kích thước

hạt (đường kính) phía ngoài, quãng đường khuếch tán thực của các phân tử dài hơn so với kích thước đo bên ngoài của hạt do phương chuyển động không trùng với đường khuếch tán hoặc nghiêng theo một góc nào đó. Tỷ lệ giữa quãng đường khuếch tán L , so với kích thước hạt (đường kính d khi chất hấp phụ có dạng hình cầu), q , gọi là hệ số lệch (tortuosity, labyrinth factor) được định nghĩa :

$$q = \frac{L}{d} \quad (31)$$

Giá trị của q luôn lớn hơn 1

Hệ số khuếch tán tính cho một chất xốp có thể so sánh với giá trị thực nghiệm, D_e được tính :

$$D_e = D_i \cdot \frac{\beta}{q} \quad (32)$$

hoặc

$$D_e = D_i \cdot \beta^2 \quad (33)$$

Trong đó D_e là hệ số khuếch tán hiệu dụng, $D_i = D_N, D_K, D_H, \beta$ là độ xốp của chất hấp phụ. Biểu thức (32) sử dụng để tính D_e khi sử dụng mô hình mao quản song song, biểu thức (33) dùng để tính đối với mô hình mao quản ngẫu nhiên.

Trong các mao quản nhỏ, mức độ chuyển động của các phân tử khí bị hạn chế rất nhiều do sự tương tác của các chất khuếch tán mạnh ở khoảng cách gần. Tính toán lý thuyết hệ số khuếch tán gặp rất nhiều trở ngại do không nắm vững được tương tác đẩy. Khuếch tán trong mao quản nhỏ được “kích hoạt” bởi nhiệt độ giống như khuếch tán trong pha lỏng.

Quá trình khuếch tán của chất bị hấp phụ trong chất lỏng có đặc thù riêng : khi kích thước mao quản đủ lớn, các phân tử dung môi tồn tại trong mao quản theo một tập hợp lớn, các chất bị hấp phụ khuếch tán trong mao quản về thực chất là khuếch tán trong chất lỏng nằm trong mao quản (cơ chế khuếch tán thể tích), hệ số khuếch tán của chất bị hấp phụ trong từng mao quản chính là giá trị khuếch tán của nó trong chất lỏng, giá trị khuếch tán hiệu dụng được tính như phương trình (32).

Với chất hấp phụ có kích thước mao quản nhỏ, số lượng phân tử dung môi trong mao quản không đủ tạo thành tập hợp thì quá trình khuếch tán của dung môi và chất hấp phụ được coi là độc lập với nhau và cả hai đều khuếch tán theo cơ chế “kích hoạt”.

5.5. Tốc độ hấp phụ trong chất rắn xốp

Quá trình hấp phụ của một hệ hấp phụ xảy ra theo nhiều bước : khuếch tán ở pha ngoài (pha khí, pha lỏng), khuếch tán qua màng, khuếch tán trong hạt chất hấp phụ và quá trình hấp phụ thực sự. Các bước trên xảy ra với tốc độ khác nhau, bước có tốc độ chậm sẽ quyết định tốc độ hấp phụ tổng thể của hệ.

Bước hấp phụ thật sự trên vật liệu xốp, diện tích lớn thường xảy ra với tốc độ nhanh, các nghiên cứu về động học thường bỏ qua giai đoạn này, tuy nhiên để bài toán động học trở nên dễ giải hơn, tốc độ hấp phụ đôi khi được gán cho quá trình trên để giải theo các phương pháp nghiên cứu động hoá học thông dụng.

Chuyển khối ở pha ngoài (pha lỏng, pha khí) có tốc độ khá lớn, ít ảnh hưởng đến tốc độ chung của quá trình, mặt khác, chuyển khối ở pha ngoài có thể thúc đẩy qua các biện pháp cưỡng bức như khuấy trộn, tăng cường tốc độ dòng (hấp phụ trong dòng chảy). Xung quanh hạt chất hấp phụ có một màng mỏng do vật chất của pha ngoài (không khí, dung môi, nước) tạo thành, tính chất về cấu trúc tập hợp của màng khác với vật chất ở pha ngoài tuy cùng bản chất hoá học. Mật độ vật chất của màng “chật” hơn do có sự tương tác nhất định với chất rắn. Độ dày của lớp màng nhỏ, tùy thuộc vào tính chất của gianh giới tạo thành, nó tạo ra gianh giới phân cách giữa hai pha, độ dày chỉ nằm trong khoảng μm (10^{-4}cm).

Hệ số khuếch tán của các phân tử chất hấp phụ qua màng chính là hệ số khuếch tán của nó ở pha ngoài. Nếu bước khuếch tán qua màng có tốc độ chậm nhất thì tốc độ hấp phụ của hệ sẽ tỉ lệ thuận với hệ số chuyển khối k_m . Hệ số chuyển khối được định nghĩa :

$$k_m = \frac{D}{\theta} \quad (34)$$

D : hệ số khuếch tán của chất hấp phụ ở pha ngoài. θ là độ dày của lớp màng.

Đặc trưng của một quá trình hấp phụ bị khống chế bởi bước khuếch tán màng là tốc độ hấp phụ (suy giảm nồng độ chất bị hấp phụ ở pha ngoài hoặc tăng ở pha rắn theo thời gian), tỉ lệ với $1/R$; R là bán kính của hạt chất hấp phụ.

Hệ hấp phụ thường hay gặp là bước khuếch tán bên trong hạt có tốc độ chậm nhất. Khảo sát quá trình khuếch tán trong các hệ trên là : thành lập phương trình động học mô tả hệ, giải phương trình với các điều kiện ban đầu, các giả thiết phù hợp, sử dụng số liệu thí nghiệm để tính hệ số khuếch tán theo lời giải.

Hấp phụ bên trong hạt mà khuếch tán bên trong hạt là chậm nhất có thể mô tả như sau : khuếch tán đóng vai trò vận chuyển chất bị hấp phụ tới các trung tâm hấp phụ, tại các trung tâm, dọc theo đường khuếch tán, các chất bị hấp phụ bị tiêu thụ do hấp phụ. Thế cân bằng hấp phụ xảy ra giữa nồng độ chất hấp phụ trong mao quản do khuếch tán đưa từ phía ngoài vào với nồng độ chất bị hấp phụ trên thành mao quản của chất hấp phụ. Do bị hấp phụ nên nồng độ của chất bị hấp phụ không ổn định tại một vị trí nào đó dọc theo bán kính của hạt chất hấp phụ. Phương trình mô tả quá trình trên bao gồm hai yếu tố : khuếch tán và cân bằng hấp phụ. Sử dụng đường đẳng nhiệt hấp phụ là tuyến tính, chất hấp phụ có dạng hình cầu, bán kính là R cùng với một số giả thiết khác, hệ số khuếch tán hiệu dụng được định nghĩa :

$$D_e = D / K_H \quad (35)$$

D : hệ số khuếch tán của chất bị hấp phụ trong mao quản. K_H là hằng số hấp phụ Henry.

Phương trình động học hấp phụ mô tả trong hệ tọa độ cầu có dạng [15, 16] :

$$D_e \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (36)$$

Với điều kiện biên và ban đầu thích hợp, lời giải của (36) có dạng (lời giải Boyd) :

$$\frac{a}{a_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \cdot D_e \cdot t}{R^2}\right) \quad (37)$$

a, a_∞ : nồng độ chất bị hấp phụ trong pha rắn tại thời điểm t và ở trạng thái cân bằng. R : bán kính của hạt chất hấp phụ.

Phương trình (37) dạng chuỗi có tốc độ hội tụ rất nhanh (tổng tiến về giá trị không đổi khi n tăng) nên có thể sử dụng các phương pháp số để tính D từ số liệu thực nghiệm a, t.

Phương trình (37) có thể viết ở dạng gần đúng khi lấy giá trị $n = 1$:

$$\ln(1 - F) = \ln \frac{6}{\pi^2} + \frac{\pi^2 \cdot D_e}{R^2} \cdot t \quad (38)$$

Với $F = a/a_\infty$. Sử dụng sự phụ thuộc của $\ln(1-F) = f(t)$ để tính D_e .

Phương trình (37) có thể viết thành dạng tương đương qua phép biến đổi Poisson [17, 20].

$$F = \frac{6 \cdot \sqrt{D_e t / R^2}}{\sqrt{\pi}} - 3 \cdot \frac{D_e t}{R^2} + 12 \cdot \frac{D_e t}{R^2} \sum \int (1 - \operatorname{erf} \eta) d\eta \quad (39)$$

erf η là hàm sai số.

Với giá trị t nhỏ (giai đoạn đầu của thí nghiệm) có thể bỏ qua số hạng thứ hai, thứ ba, chỉ sử dụng số hạng ban đầu để tính D_c . Phương pháp tính gần đúng như vậy gọi là phương pháp “cân bậc hai” đối với t .

Các mô hình nghiên cứu động học hấp phụ đã trình bày thật ra là các trường hợp đơn giản so với một hệ hấp phụ thực. Hệ phương trình vi phân mô tả hệ và lời giải của chúng sẽ trở nên rất phức tạp đối với các trường hợp : mối quan hệ đẳng nhiệt khác tính chất tuyến tính, hệ số khuếch tán phụ thuộc vào nồng độ, chất hấp phụ chứa đồng thời hai loại mao quản (lớn và nhỏ), kích thước hạt chất hấp phụ không đều, hấp phụ trong một hệ nhiều cấu tử. Phần lớn trong các trường hợp đó, lời giải của bài toán không phải dạng giải tích, tính toán hệ số khuếch tán chỉ có thể thực hiện qua phương pháp tính số [6, 21, 22, 23].

6. ĐỘNG LỰC HẤP PHỤ

Một quá trình hấp phụ có thể thực hiện theo hai dạng kỹ thuật : gián đoạn hoặc liên tục.

Kỹ thuật gián đoạn hay còn gọi là kỹ thuật theo mẻ là phương thức thực hiện : nhận được sản phẩm sau một chu kỳ thời gian trước khi bắt đầu một chu kỳ mới tiếp theo. Kỹ thuật gián đoạn còn gọi là phương pháp hấp phụ tĩnh.

Kỹ thuật liên tục hay còn gọi là phương pháp động, hoặc kỹ thuật dòng là nguyên liệu được liên tục đưa vào hệ (cột) hấp phụ và sản phẩm cũng được lấy ra liên tục.

Lợi thế của phương pháp gián đoạn là dễ tính toán thiết kế từ các số liệu thí nghiệm quy mô nhỏ vì tính tương đồng giữa các quy mô khác nhau và dễ đạt tới trạng thái cân bằng hấp phụ. Yếu điểm của phương pháp gián đoạn là khả năng sử dụng thấp dung lượng hấp phụ ở trạng thái cân bằng. Dung lượng hấp phụ của một chất hấp phụ cao khi nồng độ cân bằng cao ở pha ngoài, trong phương pháp tĩnh nồng độ của chất bị hấp phụ ở pha ngoài giảm liên tục theo thời gian và có giá trị thấp ở thời điểm kết thúc một chu kỳ làm việc. Kỹ thuật hấp phụ tĩnh được sử dụng trong một số trường hợp : tẩy màu dung dịch đường, xử lý nước cấp, nước thải bằng than hoạt tính dạng bột, tẩy màu cho dầu thực vật bằng đất hoạt tính hay sử dụng các chất hút ẩm trong bảo quản thiết bị vật liệu.

Thực hiện kỹ thuật hấp phụ dưới dòng chảy thông dụng hơn, đặc biệt là hấp phụ trong pha khí. Hấp phụ trong dòng chảy có thể thực hiện theo

hai phương thức : chất hấp phụ được xếp theo một tầng có chiều cao nhất định (lọc) với kích thước chất hấp phụ khá lớn hoặc sử dụng chất hấp phụ kích thước nhỏ, trong quá trình hấp phụ chúng ở trạng thái lơ lửng, chuyển động (phương pháp lưu thể hoặc linh động).

Hấp phụ động là kỹ thuật có nhiều ưu điểm trong thực tiễn ứng dụng, tuy vậy việc thiết kế đúng một hệ hấp phụ khá phức tạp, trong nhiều trường hợp cần phải tiến hành nghiên cứu dạng pilot trước khi thiết kế hệ hoạt động sản xuất.

Phần tiếp theo, nội dung trình bày sẽ chỉ tập trung vào quá trình hấp phụ dưới dòng chảy đối với hệ có tầng chất hấp phụ cố định, trong dòng chỉ chứa một chất bị hấp phụ.

Một thiết bị chứa chất bị hấp phụ gọi là cột hấp phụ. Một dòng chất (lỏng, khí) chứa chất bị hấp phụ được đưa liên tục vào cột. Chất bị hấp phụ được giữ lại trong cột và chỉ xuất hiện ở phía đầu ra khỏi cột khi chất hấp phụ đã bão hoà dung lượng.

Gọi C là nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha động (khí, chất lỏng), a là nồng độ của chất hấp phụ trong pha tĩnh (chất hấp phụ), tốc độ tuyến tính (tốc độ khối, $m^3 \cdot h^{-1}$ trên tiết diện của cột) v , x là các tọa độ dọc theo cột, quá trình xảy ra trong cột hấp phụ gồm :

- Chất bị hấp phụ được dòng chảy vận chuyển vào đầu cột hấp phụ qua chuyển khối đối lưu, được mô tả qua số hạng $v \cdot \partial C / \partial x$.

- Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha động giảm do quá trình hấp phụ vào pha tĩnh, tốc độ suy giảm nồng độ ở pha động chính bằng tốc độ tăng nồng độ trong pha tĩnh (tốc độ hấp phụ), được đặc trưng bởi $\partial a / \partial t$.

- Do bị hấp phụ nên nồng độ chất bị hấp phụ ở phía đầu của cột luôn cao hơn nồng độ ở phía cuối (phía trước dọc theo dòng chảy) nên gây ra quá trình khuếch tán dọc theo dòng chảy. Quá trình khuếch tán dọc được đặc trưng bởi $D \cdot \partial^2 C / \partial x^2$.

- Sự thay đổi nồng độ chất bị hấp phụ theo thời gian được đặc trưng bởi $\partial C / \partial t$.

Trên cơ sở định luật bảo toàn chất trong cột, hệ phương trình vi phân riêng (hai biến số là x và t) mô tả sự diễn biến của nồng độ chất bị hấp phụ trong cột có dạng :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + \frac{\partial a}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (40)$$

Quá trình động học hấp phụ trong cột được mô tả qua dạng ẩn :

$$\frac{\partial a}{\partial t} = f(x, t) \quad (41)$$

Đường đẳng nhiệt hấp phụ được mô tả :

$$a = f(C) \quad (42)$$

Phương trình (40), (41), (42) là hệ phương trình tổng quát mô tả hệ hấp phụ động, tương ứng với các bài toán cụ thể sẽ nhận được lời giải thích hợp. Một số trường hợp mang tính tổng quát có thể liệt kê là :

Nếu quá trình chuyển khối qua màng hoặc trong mao quản của chất hấp phụ rất nhanh, cân bằng hấp phụ được thiết lập trực tiếp giữa nồng độ của chất bị hấp phụ trong mao quản chất rắn (a) với nồng độ của nó trong pha động (C) thì được gọi là hấp phụ cân bằng hoặc lý tưởng. Trường hợp trên xảy ra chỉ khi tốc độ hấp phụ đạt mức độ vô cùng lớn, $\partial a / \partial t \rightarrow \infty$. Điều kiện trên chỉ đạt được một phần khi sử dụng chất hấp phụ không xốp, hoặc mao quản lớn đối với hấp phụ pha khí. Trong trường hợp này, hệ phương trình mô tả chỉ gồm biểu thức (40) và (42).

Trường hợp tốc độ hấp phụ chỉ đạt tới một giá trị tới hạn nào đó thì sẽ không xảy ra cân bằng hấp phụ giữa a và C mà chỉ xảy ra giữa a và C^* nào đó, trong đó C^* là nồng độ chất bị hấp phụ trong mao quản. Khi đó hệ phương trình mô tả hệ chỉ gồm biểu thức (40), (41).

Chuyển khối do đối lưu, $v \cdot \partial C / \partial x$ lớn hơn nhiều so với khuếch tán dọc thì có thể bỏ qua khuếch tán dọc $D \cdot \partial^2 C / \partial x^2 = 0$.

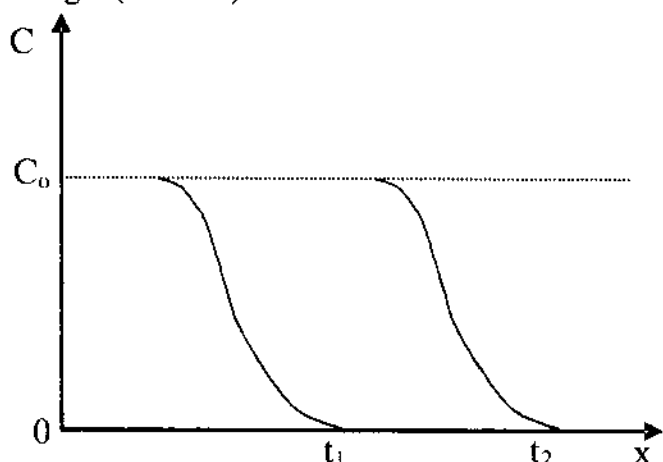
Tốc độ hấp phụ mô tả bởi biểu thức (41) là dạng ẩn, chứa đựng cơ chế động học khác nhau : khuếch tán màng, khuếch tán bên trong hạt, hấp phụ thật sự... như đã trình bày trong phần 5.

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ cũng là dạng ẩn, tùy theo điều kiện cụ thể có thể sử dụng các phương trình đẳng nhiệt khác nhau : Henry, Langmuir, BET, Dubinin... để mô tả.

Hệ phương trình vi phân riêng mô tả hấp phụ động lực thường không có lời giải ở dạng giải tích, chỉ có thể tìm được lời giải riêng cho từng trường hợp đã đơn giản hoá hoặc lời giải ở dạng gần đúng.

Diễn biến một quá trình hấp phụ trong cột có những đặc điểm chính sau đây :

Nồng độ chất bị hấp phụ trong pha động tại một thời điểm được phân bố theo chiều dọc của cột có dạng : tại vùng đầu của cột, nồng độ của nó bằng với nồng độ ở dòng đầu vào C_0 ; ở phía cuối cột (cột chưa bị bão hoà, đang hoạt động), chất hấp phụ còn ở trạng thái “sạch”, nồng độ chất bị hấp phụ trong vùng đó bằng 0 (hình 4.2).



Hình 4.2. Phân bố nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha động
Dọc theo chiều dài của cột

Đồ thị trong đó nồng độ chất bị hấp phụ giảm từ C_0 đến 0 gọi là dải nồng độ. Chiều dài của cột tương ứng với mức độ giảm $C_0 \rightarrow 0$ gọi là tầng chuyển khối hay tầng chết. Độ lớn của tầng chuyển khối chủ yếu đặc trưng cho quá trình động học, chuyển khối. Quá trình động học chuyển khối nhanh thì tầng chuyển khối có giá trị thấp và ngược lại ; khi quá trình chuyển khối đạt tới ∞ thì dải phân bố nồng độ có dạng thẳng đứng vuông góc với trục hoành, giá trị của tầng chết bằng 0. Tầng chuyển khối còn có tên là tầng chết hay tầng hoạt động, nó mang tên đó vì trong quá trình hoạt động, cột chỉ có tác dụng hấp phụ khi tầng chất hấp phụ lớn hơn tầng chết hoặc tầng chất hấp phụ hữu ích chính là chiều cao của tầng chất hấp phụ trừ đi tầng chết. Dung lượng hấp phụ của cột nhỏ hơn dung lượng hấp phụ tĩnh (ứng với nồng độ cân bằng C_0) là do tầng chuyển khối, hai giá trị dung lượng tĩnh và động chỉ bằng nhau khi độ dài của tầng chuyển khối bằng 0.

Dải nồng độ di chuyển trong cột theo kiểu tịnh tiến với tốc độ [2] :

$$v_c = \frac{v}{1 + f} \quad (43)$$

Trong đó $f = da/dC$, là đạo hàm bậc nhất của đường đẳng nhiệt hấp phụ. Tốc độ dịch chuyển v_c phụ thuộc vào nồng độ thông qua đạo hàm bậc nhất. Với đường đẳng nhiệt dạng tuyến tính, f có giá trị như nhau tại các nồng độ khác nhau, tức là mọi điểm của dải nồng độ tịnh tiến với tốc độ như nhau, hình dạng của dải nồng độ không thay đổi trong khi di chuyển. Với đường đẳng nhiệt dạng lồi so với trục hoành thì đạo hàm bậc nhất có giá trị cao ở vùng nồng độ thấp và giảm khi nồng độ tăng. Dải nồng độ trong cột hấp phụ khi đó chuyển động với tốc độ khác nhau : vùng nồng độ thấp chuyển động với tốc độ chậm, vùng nồng độ cao chuyển động với tốc độ nhanh hơn. Kết quả là sau một thời gian chuyển động càng vào sâu trong cột thì bề rộng của dải nồng độ thu gọn lại, độ dài của tầng chuyển khối giảm. Đó là yếu tố có lợi, tạo điều kiện nâng cao hiệu quả hoạt động của cột hấp phụ. Với các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ dạng lõm thì sẽ có hiệu ứng ngược lại.

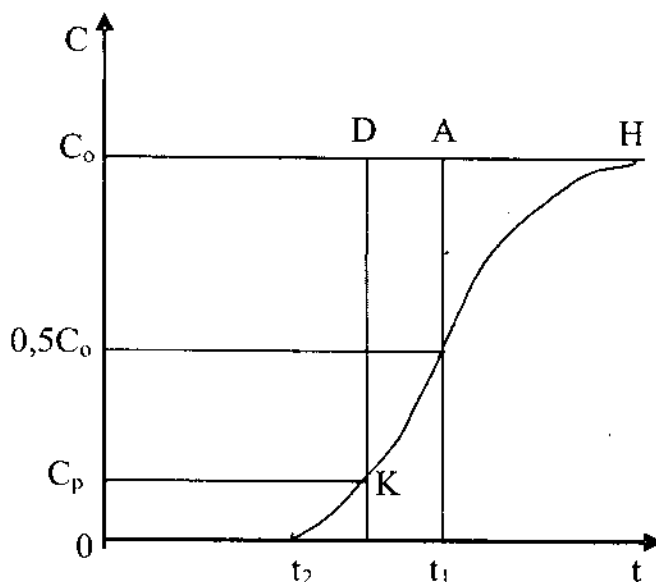
Khuếch tán dọc là yếu tố làm giãn dải nồng độ, là yếu tố gây bất lợi. Mức độ giãn dải hay tăng độ lớn của tầng chuyển khối tỉ lệ thuận với thời gian dịch chuyển trong cột của dải nồng độ.

Tốc độ dòng v cũng có tác động đến độ lớn của tầng chuyển khối, có giá trị tối ưu tại một vùng nào đó, trong vùng tối ưu của v giá trị của tầng chuyển khối là nhỏ nhất.

Khi mới bắt đầu hoạt động, các yếu tố thu gọn và giãn dải đồng thời tác động, sau một thời gian các yếu tố tác dụng đạt đến trạng thái cân bằng, hình dạng của dải nồng độ trở nên ổn định, khi đó dải nồng độ dịch chuyển kiểu song song.

Tại điểm cuối của cột, $x = L$, nếu theo dõi sự biến đổi của nồng độ chất hấp phụ theo thời gian, tức là theo dõi dải nồng độ theo thời gian ($t = L/v_c$) sẽ nhận được đường cong thoát (hình 4.3)

Đường cong thoát thường là đồ thị đối xứng qua tâm ($0,5C_0$), sau một thời gian nhất định nồng độ chất bị hấp phụ bắt đầu xuất hiện ở cuối cột, tăng dần theo thời gian và đạt mức nồng độ của đầu vào là C_0 . Khi đó cột hấp phụ bão hoà. Trong thời gian đạt mức bão hoà, thể tích chất mang chảy qua cột bằng tốc độ thể tích ($Q, m^3.h^{-1}$) nhân với thời gian t_1 và lượng chất bị hấp phụ được giữ lại trong cột hấp phụ là $Q.C_0.t_1$, tương ứng với diện tích của hình O_1AC_0 và chính bằng diện tích của hình O_2HC_0 do đồ thị có tính đối xứng. Diện tích hai hình trên tương đương với dung lượng hấp phụ tĩnh a , ứng với C_0 của đường đẳng nhiệt.



Hình 4.3. Đường cong thoát của cột hấp phụ

Tuy nhiên trong thực tế nồng độ chất hấp phụ xuất hiện ở cuối cột phải thấp hơn C_0 (ví dụ để hấp phụ một chất hữu cơ có nồng độ đầu vào là 10mg/l trong không khí, tiêu chuẩn đầu ra của khí cần làm sạch là 1mg/l) nên cột phải dừng hoạt động tại một nồng độ C_p cho phép nào đó. Dung lượng hấp phụ hữu hiệu của cột khi đó tương đương với diện tích của hình Ot_2KDC_0 , chỉ chiếm một phần của diện tích Ot_1HC_0 . Dung lượng hữu hiệu còn gọi là dung lượng động của hệ hấp phụ, nhỏ hơn dung lượng tĩnh. Mức độ hao hụt của dung lượng tĩnh phụ thuộc vào nồng độ cho phép và độ dài của tầng chuyển khối. Trong trường hợp lý tưởng, đường cong thoát có dạng thẳng đứng thì dung lượng hấp phụ động bằng dung lượng tĩnh, hiệu suất sử dụng cột hấp phụ đạt 100%.

Mục tiêu thực tiễn của nghiên cứu hấp phụ động lực là xác định (thiết kế) được thời gian hoạt động của một cột hấp phụ từ các số liệu thực nghiệm, đánh giá sự hao hụt dung lượng hấp phụ khi sử dụng phương pháp dòng chảy.

Với giả thiết quá trình hấp phụ trong cột tương đương với một phản ứng hoá học bậc hai, Bohart và Adam [24, 25, 26] đưa ra công thức gần đúng để tính toán cho một đường cong thoát, phương trình có dạng :

$$t = \frac{a_0 \cdot L}{C_0 \cdot v} - \frac{1}{k \cdot C_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_p} - 1 \right) \quad (44)$$

t : thời gian hoạt động của cột ; a_0 : dung lượng hấp phụ tĩnh của chất hấp phụ ứng với nồng độ cân bằng C_0 ; L : chiều cao của tầng chất hấp phụ ; C_p : nồng độ thoát cho phép tại đầu ra ; v : tốc độ tuyến tính của pha động ; k : hằng số tốc độ đặc trưng cho hấp phụ, giá trị đo được của k từ thực nghiệm là tổ hợp của tất cả các quá trình động học và chuyển khối xảy ra trong hệ, không phân biệt về cơ chế.

Số hạng đầu của phương trình (44) chính là dung lượng tĩnh của hệ hấp phụ ứng với diện tích Ot_2HC_0 trong hình 4.3, số hạng thứ hai thể hiện mức hao hụt dung lượng hấp phụ trong điều kiện động. Hiệu số của chúng thể hiện thời gian hoạt động của cột tương đương với diện tích Ot_2KDC_0 và dung lượng động.

Sự hao hụt dung lượng hấp phụ của cột (vế thứ hai) tỉ lệ nghịch với tốc độ hấp phụ (k), nồng độ ban đầu và nồng độ cho phép. Yếu tố ảnh hưởng mạnh nhất là k .

Phương trình (44) có thể viết dưới dạng :

$$t = \frac{a_0}{C_0 \cdot v} \left[L - \frac{v}{k \cdot a_0} \ln \left(\frac{C_0}{C_p} - 1 \right) \right] \quad (45)$$

Vế thứ hai trong ngoặc vuông chính là độ dài của tầng chết, để cột có thể hoạt động thì chiều cao của tầng hấp phụ phải lớn hơn tầng chết (tầng chuyển khối). Hiệu suất hoạt động của cột trong dòng chảy so với trạng thái tĩnh được định nghĩa là tỉ lệ chiều cao của cột có tác dụng so với chiều cao của lớp chất hấp phụ, tức là $(L - L_0)/L$ với L_0 là độ dài của tầng chết.

$$\eta = (L - L_0)/L \quad (46)$$

η là hiệu suất sử dụng cột. Trong rất nhiều trường hợp, khi hệ hấp phụ có tốc độ hấp phụ (chuyển khối chậm) η chỉ đạt được giá trị 0,4 – 0,6, mức độ hao hụt chiếm khoảng một nửa.

Thời gian hoạt động của cột hấp phụ tính theo hiệu suất sử dụng cột có dạng :

$$t = \frac{a_0}{C_0 \cdot v} \cdot L - \frac{a_0}{C_0 \cdot v} \cdot L_0 = \frac{a_0}{C_0 \cdot v} (L - L_0) = \frac{a_0}{C_0 \cdot v} \cdot \eta \quad (47)$$

Hấp phụ dòng chảy trong thực tiễn với hệ chứa đồng thời nhiều chất bị hấp phụ sẽ phức tạp hơn rất nhiều, thông thường cần có số liệu nghiên cứu dạng pilot trước khi thiết kế.

7. TÁI SINH CHẤT HẤP PHỤ

Sau một quá trình sử dụng, chất hấp phụ mất khả năng hấp phụ, đạt mức bão hoà dung lượng hấp phụ của nó. Để có thể tiếp tục sử dụng lại, chất hấp phụ cần được tái sinh hoặc tái hoạt hoá.

Tái sinh chất hấp phụ được hiểu là sử dụng các giải pháp thích hợp để giải hấp phụ các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn dưới dạng hợp chất nguyên thuỷ (giống với chất trước khi bị hấp phụ lên chất rắn) hoặc dạng hợp chất khác. Sau quá trình tái sinh, bản chất bề mặt của chất hấp phụ không biến đổi, dung lượng hấp phụ của vật liệu hấp phụ được khôi phục gần như hoàn toàn. Giải pháp thích hợp để tái sinh chất hấp phụ là phương pháp giải hấp phụ bằng nhiệt, chiết tách và đôi khi dùng biện pháp giảm áp suất.

Ví dụ khi sử dụng silicagel, nhôm ôxit hoặc zeolit để sấy khô khí, hoạt hoá các chất hấp phụ trên được tiến hành bằng cách sấy ở nhiệt độ 120 – 150°C. Một số loại dung môi hữu cơ cũng dễ dàng tách khỏi bề mặt chất rắn khi được sấy ở nhiệt độ cao. Nguyên tắc của phương pháp tái sinh bằng nhiệt dựa trên hiện tượng : hấp phụ là quá trình toả nhiệt, ở nhiệt độ cao thì khả năng hấp phụ (vật lý) của hệ thấp. Hoạt hoá bằng nhiệt đơn thuần chỉ thực hiện được với quá trình hấp phụ khí, trong đó lực tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ tương đối nhỏ. Do dung lượng hấp phụ của hệ tăng khi tăng áp suất (nồng độ), vì thế khi giảm nồng độ chất bị hấp phụ ở pha ngoài sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình giải hấp phụ. Biện pháp tái sinh giảm áp suất cũng chỉ thực hiện được với các hệ có tương tác hấp phụ nhỏ. Ví dụ khi tách oxy và nitơ từ khí quyển người ta bố trí nối tiếp hai cột zeolit : cột thứ nhất hoạt động theo chu trình hấp phụ ở áp suất cao (2 – 3at), nitơ được giữ lại để thu dòng oxy ở đầu ra ; cột thứ hai đã bão hoà nitơ hoạt động theo chu trình giải hấp phụ bằng biện pháp giảm áp suất của cột để đẩy nitơ ra khỏi zeolit. Phương pháp trên (pressure swing) được áp dụng trong các thiết bị hô hấp.

Với các hệ hấp phụ có lực tương tác mạnh hơn, ví dụ như hệ hấp phụ các chất hữu cơ trong nước trên than hoạt tính, biện pháp nhiệt đơn thuần hoặc giảm nồng độ chất bị hấp phụ ở pha ngoài mang lại hiệu quả thấp. Biện pháp tái sinh với hơi nước đem lại hiệu quả cao hơn : tại một nhiệt độ cần thiết hơi nước được dẫn qua chất hấp phụ, các chất hữu cơ có khả năng bay hơi được tách ra khỏi bề mặt than hoạt tính.

Với các hệ hấp phụ có tương tác rất mạnh – hấp phụ hoá học, có thể áp dụng biện pháp chiết tách : chiết tách với dung môi hoặc dung môi có chứa hoá chất thích hợp.

Than hoạt tính sử dụng để xử lý nước, nước thải, hấp phụ nhiều loại chất hữu cơ tự nhiên có phân tử lượng lớn, có bản chất là các axit yếu. Sử dụng dung dịch kiềm để tái sinh than dựa trên nguyên tắc : trong môi trường kiềm, các axit hữu cơ yếu tồn tại ở trạng thái phân ly, tạo ra muối dạng tan (natri, kali) dạng muối tan có khả năng hấp phụ kém trên than hoạt tính. Trong trường hợp này, chất bị hấp phụ sau khi giải hấp phụ có bản chất khác với nó trước khi hấp phụ.

Tương tự như vậy đối với quá trình hấp phụ flo hay asen trên nhôm ôxit. Tái sinh nhôm ôxit đã bão hoà được tiến hành theo hai giai đoạn : trước tiên với dung dịch NaOH và tiếp theo sau với dung dịch H_2SO_4 . Flo và asen trên bề mặt nhôm ôxit tồn tại ở dạng phức chất bề mặt, có mức độ liên kết khá mạnh, vì vậy dung lượng hấp phụ của chất hấp phụ giảm nhanh sau vài chu kỳ sử dụng [27].

Tái hoạt hoá là sử dụng đúng biện pháp đã sử dụng khi chế tạo chất hấp phụ để đưa chất hấp phụ đã bão hoà về dạng có thể tiếp tục sử dụng. Tái hoạt hoá thường được áp dụng với than hoạt tính dạng hạt. Than hạt sau khi đã hết tác dụng sẽ được hoạt hoá lại với hơi nước, với oxy hoặc CO_2 trong cùng điều kiện giống như khi hoạt hoá. Trong khi tái hoạt hoá, các chất (hữu cơ) hấp phụ trên than được đốt cháy, chuyển hoá thành dạng bay hơi.

Với các hệ hấp phụ chất hữu cơ trong môi trường nước luôn có mặt của các loại chủng vi sinh dị dưỡng. Các loại vi sinh trên sử dụng nguồn cacbon hữu cơ làm cơ chất để tổng hợp tế bào và thực hiện phản ứng sinh hoá để sản xuất năng lượng. Trong quá trình hoạt động của cột, than hoạt tính đóng vai trò chất cố định vi sinh vật, các loại vi sinh vật sẽ tiêu thụ chất hữu cơ tích tụ trên bề mặt của than, vì vậy sẽ kéo dài thời gian hoạt động của cột hấp phụ [28]. Tuy vậy sự đóng góp của quá trình tái sinh sinh học này không lớn [21]. Để tăng cường hiệu quả xử lý nước thải công nghiệp bằng phương pháp vi sinh hiếu khí (loại nước thải khó xử lý), người ta bổ sung thêm than hoạt tính vào hệ, nhờ quá trình tái sinh sinh học mà lượng than sử dụng giảm bớt so với trường hợp chỉ sử dụng than đơn độc [29,30].

8. ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG

8.1. Nguyên tắc cơ bản

Hiện tượng hấp phụ tồn tại rất phổ biến trong tự nhiên, trong cuộc sống thường ngày và trong sản xuất công nghiệp, nông nghiệp : sự tích lũy các chất hữu cơ trên các hạt bụi trong không khí, một số loại phân bón, kể cả

loại vi lượng hấp phụ trong đất dễ bị rửa trôi, sự tích lũy kim loại nặng, chất hữu cơ trong trầm tích ở ao hồ, sông.

Trong đời sống hàng ngày, hiện tượng hấp phụ cũng xảy ra thường xuyên, có thể quan sát thấy : đồ vật gia dụng dính bám mùi hôi, sử dụng một số loại thuốc diệt côn trùng (nhuộm thuốc xua đuổi muỗi vào màn), khử mùi nấu nướng trong bếp, trong tủ lạnh gia đình.

Trong công nghiệp, phương pháp hấp phụ được sử dụng rộng rãi để tách chất : làm khô khí, chất lỏng, tách các tạp chất trong dầu mỏ, tẩy trắng đường, dầu ăn.

Trong hoạt động quân sự, phương pháp hấp phụ được sử dụng để ngăn ngừa chất độc, sử dụng các mặt nạ phòng độc để tránh các chất độc thâm nhập vào cơ thể.

Ứng dụng phương pháp hấp phụ trong thực tiễn dựa trên nguyên tắc tính chất chọn lọc của một hệ hấp phụ.

Để có được một hệ hấp phụ chọn lọc cần các yếu tố : chất hấp phụ, chất bị hấp phụ và điều kiện ngoại cảnh khi thực hiện quá trình hấp phụ. Hệ hấp phụ trong thực tiễn luôn là hệ chứa nhiều cấu tử chất bị hấp phụ – hệ hấp phụ hỗn hợp.

Sử dụng phương pháp hấp phụ, với tư cách là phương pháp tách chất là nhằm để tách loại hợp chất cần quan tâm có thành phần thấp trong hỗn hợp. Ví dụ sử dụng phương pháp hấp phụ để tách các chất độc hại từ không khí hoặc từ môi trường nước.

Nguyên tắc đầu tiên khi lựa chọn một hệ hấp phụ là tính chọn lọc cao của chất hấp phụ đối với chất bị hấp phụ cần tách loại. Việc lựa chọn dựa trên nguyên lý sơ cấp là tính tương đồng về bản chất của chúng : các chất có bản chất giống nhau thì tương tác (hấp phụ) tốt và ngược lại. Khi xét về bản chất tương tác, yếu tố đầu tiên để tham khảo là tính phân cực của chất hấp phụ, chất bị hấp phụ. Các chất hấp phụ có tính phân cực cao là các ôxit kim loại hoặc hỗn hợp các ôxit kim loại do bề mặt của chúng có chứa các nhóm OH. Chất hấp phụ không (ít) phân cực điển hình là than hoạt tính, chất hấp phụ polyme hữu cơ.

Các chất bị hấp phụ có tính phân cực cao là các hợp chất chứa các nhóm chức rượu, axit, amin, lưu huỳnh. Chất bị hấp phụ có tính phân cực thấp là các chất hữu cơ chứa ít các nhóm chức phân cực : cacbonhydro.

Trong họ hydrocacbon thì loại cacbonhydro no có độ phân cực thấp so với loại nối đôi. Loại mạch thẳng có độ phân cực thấp hơn so với loại mạch nhánh (iso) và mạch vòng.

Ngoài tương tác chọn lọc giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ, khi hấp phụ trong môi trường chất lỏng thì dung môi được xem là một chất bị hấp phụ có tính cạnh tranh với số lượng áp đảo so với chất bị hấp phụ và vì vậy cần phải xem xét tương tác giữa dung môi với cả chất bị hấp phụ, hiện tượng không đáng kể đối với hấp phụ từ pha khí.

Hệ hấp phụ tốt trong pha lỏng là hệ tương tác tốt giữa chất bị hấp phụ với chất hấp phụ, tương tác kém giữa chất hấp phụ với dung môi và giữa chất bị hấp phụ với dung môi.

Một hệ hấp phụ có tương tác tốt chưa chắc đã có khả năng hấp phụ cao do hiệu ứng rây phân tử. Chất hấp phụ có dung lượng hấp phụ cao là chất hấp phụ có tương tác tốt với chất bị hấp phụ và diện tích bề mặt có khả năng sử dụng được lớn. Diện tích bề mặt của một chất hấp phụ là tổng diện tích của bề mặt mao quản. Chất hấp phụ chứa mao quản nhỏ có diện tích bề mặt lớn. Tiêu chuẩn chất lượng của chất hấp phụ về phương diện diện tích bề mặt chỉ mang ý nghĩa tương đối, phụ thuộc vào chất bị hấp phụ sử dụng trong khi đo, cụ thể là phụ thuộc vào kích thước phân tử của nó. Chất bị hấp phụ đo diện tích bề mặt theo phương pháp BET thông dụng là khí nitơ có kích thước rất nhỏ (2,8 Å). Do kích thước nhỏ nên nó có thể thâm nhập vào được các mao quản có kích thước ngang với độ lớn của nó, diện tích bề mặt đo được sẽ có giá trị lớn hơn khi sử dụng một chất bị hấp phụ khác có kích thước lớn hơn (ví dụ benzen). Trong rất nhiều trường hợp một chất hấp phụ được xem là có chất lượng tốt (diện tích bề mặt cao) nhưng khả năng hấp phụ đối với một hệ cụ thể thấp. Ví dụ than hoạt tính sử dụng hấp phụ khí rất tốt nhưng có dung lượng hấp phụ kém đối với nhiều loại màu sử dụng trong công nghệ dệt nhuộm. Phần lớn các loại zeolit không có khả năng hấp phụ các phân tử chất hữu cơ trong nước và nước thải.

Các chất hấp phụ có diện tích bề mặt lớn thường có tốc độ hấp phụ chậm, vì vậy khi tiến hành hấp phụ không cần thiết phải tính toán cho trạng thái đạt đến cân bằng.

Kỹ thuật hấp phụ được sử dụng khá rộng rãi trong công nghệ môi trường : xử lý khí thải, nước và nước thải là các ứng dụng chính.

8.2. Xử lý khí thải

Hệ hấp phụ xử lý khí thải được chia thành hai loại: không và có thể tái sinh. Hệ không tái sinh được sử dụng để xử lý khí thải có nồng độ chất ô nhiễm thấp, thường nhỏ hơn 1mg/l . Chất gây ô nhiễm có mùi và có thể độc. Khi cột hấp phụ đã bão hoà thì được thay chất hấp phụ mới. Chất hấp phụ bão hoà (chủ yếu là than hoạt tính) được hoạt hoá lại. Hệ hấp phụ có tái sinh được sử dụng để xử lý các dòng khí chứa chất ô nhiễm nồng độ cao, ví dụ để thu hồi dung môi. Khi cột hấp phụ đã bão hoà thì dòng khí thải được đưa sang cột khác, cột kia được đưa vào chu kỳ tái sinh.

Cấu hình hệ hấp phụ không tái sinh có nhiều dạng, được thiết kế sao cho với tốc độ của dòng khí nằm trong khoảng $6 - 18\text{m/phút}$, độ dày của tầng chất hấp phụ nhỏ ($1,25 - 10,0\text{cm}$). Thời gian làm việc của hệ từ $6 - 24$ tháng [31]. Hệ trên thường được sử dụng cho quy mô nhỏ : xử lý khí thải cho văn phòng, nhà hàng, khách sạn. Hình dạng của hệ hấp phụ có thể là phẳng, dạng hình trụ hoặc lớp nẹp xếp. Chất hấp phụ là than hoạt tính được giữ trên một giá đỡ, ví dụ tấm kim loại được khoan lỗ, các giá đỡ được xếp chồng lên nhau. Các tấm gắn chất hấp phụ dạng cấu hình nẹp xếp được gắn liền với nhau. Dạng hình trụ cũng được cấu tạo tương tự về cách sắp xếp chất hấp phụ, chỉ khác nhau về dạng. Dạng tấm phẳng và nẹp gấp thường có tiết diện $0,6\text{m}^2$, với chiều dày tổng của chất hấp phụ là $0,2 - 0,6\text{m}$. Tốc độ lọc đối với dạng hình trụ thường là $0,12\text{m/s}$ trong khi đối với hai loại kia là $4,7\text{m/s}$ [31].

Loại không tái sinh cũng có thể sử dụng tầng chất hấp phụ lớn hơn, phụ thuộc vào tính năng sử dụng.

Hệ hấp phụ có tái sinh có thể chia ra theo nhiều phương thức: tầng tĩnh, tầng chuyển động hoặc tầng sôi, các tên trên được quy về theo cách thức tiếp xúc giữa chất hấp phụ và dòng khí thải. Chọn lựa phương thức kỹ thuật thực hiện phụ thuộc vào bản chất của chất bị hấp phụ và cách thức thu hồi chất bị hấp phụ. Hệ hấp phụ thông dụng trong thực tế là dạng tầng tĩnh sử dụng cho xử lý khí thải. Hệ sử dụng chất hấp phụ là than hoạt tính để hấp phụ nhiều loại chất hữu cơ và giải hấp phụ với hơi nước. Chất hữu cơ được tách ra từ nước ngưng tụ.

Bảng 4.1 và 4.2 ghi một số ứng dụng của hệ hấp phụ không tái sinh và tái sinh để xử lý các dòng khí thải.

Bảng 4.1. Đối tượng ứng dụng hệ hấp phụ không tái sinh [1, 31]

Khí chứa axit	Khí điều hoà nhiệt độ
Bệnh nhân dị ứng	Amoniac
Mùi amin	Lò giết mổ
Kho chứa hoa quả	Kho lưu trữ tài liệu
Bảo tàng nghệ thuật	Nhà máy điện nguyên tử
Tàu ngầm nguyên tử	Nhạc thính phòng
Hấp phụ vi khuẩn	Nhà thiêu xác
Cacbon dioxit	Bệnh nhân ung thư
Nhà máy hoá chất	Mùi clo, cloamin
Bể mạ crom	Nhà thờ
Sản xuất thuốc lá	Trại lính
Phòng máy tính, phòng họp	Khí ăn mòn
Diethanolamin (DEA)	Sàn biểu diễn
Hiệu giặt là khô	Kiểm soát điện
Ethylen	Sản xuất phân
Cửa hàng bán hoa	Chế biến thực phẩm
Formandehyde	Nhà tang lễ, nhà kho
Mật nà, mùi dầu hoá	Bệnh viện, khách sạn
Hydro cyanuric, H ₂ S	Lò đốt rác
Sân bay, phòng chờ	Bếp nấu, nhà ăn
Phòng thí nghiệm, tủ hút	Văn phòng
Tetraethyl chì	Mùi dược phẩm
Mercaptan	Phòng phim ảnh
Monoethanolamin	Ôzon
Bảo tàng	Xưởng xử lý bề mặt kim loại
Ôxit nitơ	Nhà vệ sinh
Ôxit lưu huỳnh	Khí độc
Tách loại vi khuẩn	Bãi để xe ngầm
Khí thải	Hầm đựng rượu

Bảng 4.2. Ứng dụng hệ hấp phụ tái sinh (đối tượng) [1, 31]

Axeton, dung môi keo dán	Dung môi sơn
Amyl axetat	Diethyl ete
Benzen	Dung môi tẩy rửa
Xăng	Rượu etylic
Brom – clo metan	
Butyl axetat	Etyl axetat
Butyl alcohol	Freons
Cacbon bisulfid	Heptan, hexan
Cacbon tetraclorea	cacbonhydro no, mạch vòng
Rượu metylic	Metyl – etyl – keton
Hỗn hợp dung môi, rượu	Tetrahydrofuran
Toluen, xylen, tricloetylen	Tricloetan

Các chất bị hấp phụ đối với hệ xử lý không tái sinh chủ yếu là dạng vô cơ hoặc chất hữu cơ có nồng độ thấp như : hợp chất lưu huỳnh (H_2S , SO_2 , mercaptan), hợp chất halogen (HF , HCl , Cl_2 , hợp chất cơ clo), hợp chất cơ kim (AsH_3 , $As(CH_3)...$), hợp chất thủy ngân và thủy ngân, hợp chất nitơ (NO_x , HCN , NH_3), hợp chất hữu cơ chứa nitơ, hợp chất cacbonhydro không no, hợp chất CO_2 , CO .

Hệ hấp phụ có tái sinh phần lớn sử dụng để thu hồi các dung môi hữu cơ có nồng độ cao trong khí thải để tái sử dụng.

Trong các chất hấp phụ dùng xử lý khí, than hoạt tính là dạng thông dụng nhất. Từ rất lâu nó đã được sử dụng trong mặt nạ phòng độc, hô hấp nhân tạo, tàu ngầm nguyên tử, công nghệ vũ trụ và y học.

8.3. Xử lý nước, nước thải

Phương pháp hấp phụ được sử dụng thường xuyên để tách các hợp chất độc hại hoặc không mong muốn trong nước sinh hoạt và trong chừng mực nhất định từ nguồn nước thải.

Các hợp chất vô cơ có mặt trong nước được tách loại bằng phương pháp hấp phụ với các vật liệu có khả năng tạo phức bề mặt, (hấp phụ hoá học) [27, 32, 33]. Chất hấp phụ loại này có tính năng đặc thù đối với từng hệ cụ thể. Sau đây là một số ví dụ.

Asen trong nước ngầm có thể tách loại từ môi trường nước trên các loại vật liệu : $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma - \text{MnO}_2$, ôxit sắt (III) [2, 27, 34]. Nhôm ôxit dạng γ hoặc $\text{Mg}(\text{OH})_2$ là loại vật liệu thích hợp để hấp phụ ion florua [2, 27].

Silic tan trong nước (HSiO_3) có thể tách loại từ nước với các chất hấp phụ nhôm hydroxit, sắt hydroxit, magie hydroxit [2, 35, 36].

Một số kim loại nặng như chì, thủy ngân, crom cũng có thể tách loại trên một số chất hấp phụ ôxit, hỗn hợp ôxit, than hoạt tính hay chất hấp phụ sinh học (biosorbents) [37, 38, 39, 40].

Chất hấp phụ xử lý tạp chất hữu cơ độc hại trong nước sinh hoạt và nước thải thông dụng nhất là than hoạt tính (dạng hạt là chủ yếu, dạng bột ít hơn). Tách loại các chất hữu cơ tự nhiên từ nguồn nước mặt, nước ngầm dùng cho sinh hoạt bằng biện pháp hấp phụ trên than hoạt tính đã trở thành công nghệ tiêu chuẩn được áp dụng ở hầu hết các nước công nghiệp phát triển [21, 28]. Kỹ thuật hấp phụ trên than hoạt tính cũng được sử dụng có hiệu quả để tách loại các chất hữu cơ đặc thù có độc tính cao : hợp chất cơ clo, hoá chất bảo vệ thực vật, cũng như một số độc tố hữu cơ có nồng độ thấp trong nước [41, 42, 43, 44].

Sử dụng than hoạt tính trong công nghệ xử lý nước thải ít thông dụng hơn do giá thành cao, được áp dụng để tách loại các chất hữu cơ khó sinh huỷ ở giai đoạn cuối của hệ xử lý nhằm “đánh bóng” nước [45, 46].

Than hoạt tính dạng bột được sử dụng phối hợp với vi sinh vật trong một số hệ xử lý bùn hoạt tính (hiếu khí). Sự có mặt của than hoạt tính dạng bột với liều lượng sử dụng 20 – 200mg/l trong bể xử lý hiếu khí trong một số trường hợp mang lại hiệu quả : ổn định chất lượng nước sau xử lý, tách loại được các thành phần hữu cơ không sinh huỷ (màu), hạn chế được sự ức chế vi sinh vật với số độc tố hữu cơ trong nước thải công nghiệp, xử lý được một số loại chất hữu cơ dạng lơ lửng. Sử dụng than hoạt tính dạng bột trong sơ đồ bùn hoạt tính đã trở thành một phương pháp được thừa nhận. Quá trình PACT của hãng du Pont, quá trình PACT được sử dụng để xử lý chất hữu cơ [47, 48] và hợp chất nitơ [49, 50].

CHƯƠNG V – HẤP THỤ

1. KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Hấp thụ là hiện tượng hoà tan một chất khí (hơi) vào một chất lỏng. Chất khí (hơi) gọi là chất bị hấp thụ, chất lỏng gọi là chất hấp thụ. Quá trình ngược lại, chất khí tan tách khỏi chất lỏng gọi là quá trình giải hấp thụ. Quá trình hấp thụ thông thường được hiểu là quá trình hoà tan một chất khí hoặc hơi trong một dung môi có hoặc không chứa thành phần tan trong đó. Khả năng hấp thụ của một hệ phụ thuộc vào tương tác giữa chất hấp thụ và chất bị hấp thụ. Khi tồn tại trong chất lỏng, chất bị hấp thụ xảy ra một phản ứng hoá học nào đó, dẫn đến thay đổi bản chất hoá học của nó thì hệ đó gọi là hấp thụ hoá học, nếu giữ nguyên bản chất thì hệ đó là hệ hấp thụ vật lý.

Ví dụ, oxy từ khí quyển được nước hấp thụ, trong điều kiện bình thường nồng độ oxy hoà tan trong nước nằm trong khoảng 5– 8mg/l. Oxy hoà tan trong nước không thay đổi về bản chất hoá học. Khí cacbonic từ khí quyển hoà tan vào nước sẽ tồn tại ở dạng bicacbonat, cacbonat hoặc CO_2 tùy thuộc vào điều kiện pH của nước.

Hiện tượng hấp thụ liên quan đến quá trình chuyển khối của chất bị hấp thụ giữa hai pha lỏng – khí của một hệ, được mô tả bởi tổ hợp của hai định luật cân bằng là định luật Henry và Dalton.

Định luật Dalton cho biết trong một hỗn hợp N chất khí, mỗi chất khí có một áp suất riêng phần (là áp suất của nó trong hệ khí coi hệ chỉ chứa một mình nó) thì áp suất của cả hệ là tổng của áp suất riêng của N chất khí đó :

$$P = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_N \quad (1)$$

P là áp suất tổng của hệ ; $P_1, P_2, \dots, P_N$ là áp suất riêng của khí $N_1, N_2, \dots, N_N$.

Áp suất của khí được gây ra do sự chuyển động của các phân tử khí, tỉ lệ thuận với số lượng phân tử (số mol, n), vì vậy tỉ lệ giữa áp suất riêng phần với áp suất tổng sẽ bằng nồng độ tính theo mol phần của khí đó :

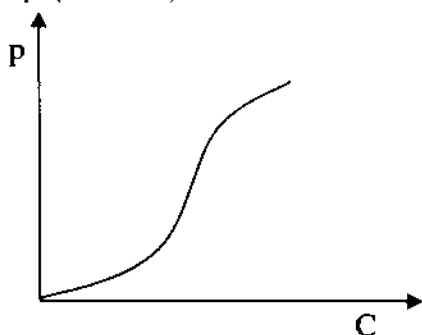
$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_N} = p_i \quad (2)$$

p_i là mol phần của cấu tử i.

Nếu trong một bình kín chứa một chất khí, ví dụ oxy và một chất lỏng (nước) không có oxy thì oxy bắt đầu chuyển từ pha khí vào pha lỏng – xảy ra quá trình hấp thụ. Không chỉ có quá trình oxy chuyển vào chất lỏng mà

xảy ra cả quá trình ngược lại : oxy chuyển từ chất lỏng sang pha khí. Trạng thái cân bằng được thiết lập khi số phân tử oxy từ pha khí vào nước bằng số lượng từ nước vào khí trong cùng đơn vị thời gian. Nồng độ của oxy trong nước khi đó đạt được một giá trị không thay đổi : nồng độ cân bằng. Nếu tiếp tục tăng áp suất (thêm) khí oxy trong bình, quá trình hấp thụ sẽ tiếp diễn đến khi đạt được trạng thái cân bằng mới. Nồng độ tính theo mol phần của oxy trong chất lỏng được ký hiệu là C.

Mối quan hệ giữa C (trục hoành) và p (trục tung) tại một nhiệt độ gọi là đường phân bố cân bằng của một chất khí giữa pha khí và pha lỏng hay đường đẳng nhiệt (hình 5.1).



Hình 5.1. Đường phân bố cân bằng của một chất khí giữa pha khí và lỏng tại một nhiệt độ không đổi

Mỗi chất khí tại một nhiệt độ có đường phân bố đặc thù. Đối với một hệ hấp thụ có thể quan sát được các đặc trưng chính sau :

- Tại trạng thái cân bằng sẽ không có sự thay đổi nồng độ của chất bị hấp thụ ở cả hai pha, đồng nghĩa quá trình chuyển khối thực đã kết thúc.
- Khi chưa đạt tới trạng thái cân bằng, quá trình chuyển khối tiếp tục diễn ra với một tốc độ nào đó phụ thuộc vào điều kiện của hệ.
- Nhìn chung, độ hoà tan của chất khí giảm khi nhiệt độ tăng.

Trên đường phân bố (hình 1) có tồn tại một vùng mà mối quan hệ giữa C và p là tuyến tính, đó là vùng áp suất riêng thấp, đi qua gốc của đồ thị. Vùng tuyến tính được mô tả qua định luật Henry :

$$p = \frac{H.C}{p} \quad (3)$$

H là hệ số tương đương có tên là hằng số Henry, có thể tính từ độ dốc của đường thẳng trên đồ thị. Giá trị của H thể hiện : H càng lớn thì khả năng hấp thụ của chất lỏng càng kém, tức là áp suất riêng của nó trong pha khí càng cao.

Nước và không khí là hệ hấp thụ hay gập nhất, các chất bị hấp thụ từ khí quyển thường gặp là ôxy, cacbonic, các chất hữu cơ, ôxit lưu huỳnh, ôxit nitơ và kể cả ôzôn. Trong các tài liệu chuyên môn có thể tra được các giá trị H cho hệ trên, tuy nhiên với nhiều đơn vị sử dụng khác nhau, phụ thuộc vào đơn vị của C và p.

Khi sử dụng phương trình (3) đối với hệ hấp thụ không khí – nước với đơn vị của p là mol chất hấp thụ/mol không khí và của C là mol chất bị hấp thụ/mol nước, áp suất tổng của không khí là 1at thì đơn vị của H là :

$$[H] = \frac{\text{at. 1mol chất bị hấp thụ/ mol không khí}}{\text{1mol chất bị hấp thụ/ mol nước}} = \text{at} \quad (4)$$

Cũng từ định luật Dalton cho biết : một mol khí bị hấp thụ có áp suất giống như 1mol không khí và chúng có cùng thể tích. 1lít nước có khối lượng là 1000g, một lít nước chứa 55,6mol nước (1000/18). Có thể biến đổi H về dạng không đơn vị (=1) như sau : áp suất tổng của không khí được định nghĩa là 1, đơn vị at của P bị triệt tiêu với đơn vị của H, khi đó phương trình (3) trở thành:

$$P = H_u \cdot C \quad (5)$$

Do H_u không có đơn vị nên đơn vị sử dụng cho p và C có thể chấp nhận bất cứ đơn vị thể hiện nồng độ nào, ví dụ g/l, kg/m³, mol/l, miễn là C, p có cùng đơn vị.

Tại áp suất 1at, nhiệt độ 0°C, 1mol không khí chứa 22,412lít. Tại các nhiệt độ khác thì 1mol không khí có thể tích là 0,082.T lít (T là nhiệt độ Kelvin). Từ các số liệu trên có thể tính H_u theo H :

$$H_u = \left[H \cdot \frac{\text{at} \cdot \text{mol chất bị hấp thụ/ mol không khí}}{\text{mol chất bị hấp thụ/ mol nước}} \right] \cdot \frac{\text{mol không khí}}{0,082T \cdot \text{lít}} \cdot \frac{\text{lít nước}}{55,6 \text{mol}}$$

$$= \frac{H}{4,56 \cdot T} \text{ hay } H_u = H \times 7,49 \cdot 10^{-4} \text{ tại } 20^\circ\text{C} \quad (6)$$

Trong thực tế, đơn vị sử dụng đối với p và C là khác nhau : đơn vị đối với p là mol chất bị hấp thụ/ mol không khí, đối với C là mol chất bị hấp thụ/ m³ nước. Khi đó phương trình (3) có dạng:

$$p = \frac{H_m \cdot C}{P} \quad (7)$$

Đơn vị của H_m khi đó sẽ là at.m³nước/ mol chất bị hấp thụ.

Tính theo H thì :

$$H_m = \frac{H}{55600} \quad (8)$$

Trong kỹ thuật xử lý nước, nước thải đơn vị của chất tan thường được tính theo nồng độ khối lượng (mg/l), khi đó:

$$p = \frac{H_k \cdot C}{P} \quad (9)$$

Đơn vị của p là mol chất bị hấp thụ/ mol không khí, của C là mg/l, của H_k là at.l/mg.

Mối quan hệ giữa H_k và H :

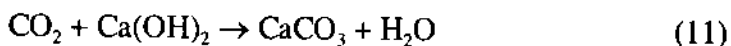
$$H_k = \frac{H}{55600 \cdot M} \quad (10)$$

M là khối lượng phân tử của chất bị hấp thụ.

Các chất bị hấp thụ khi có mặt trong nước có thể tham gia nhiều phản ứng hoá học, dẫn tới thay đổi cân bằng về trạng thái cân bằng của hệ hấp thụ. Đưa thêm các hoá chất vào pha lỏng để thúc đẩy một số phản ứng hoá học xảy ra luôn là yếu tố cần thiết khi lựa chọn chất hấp thụ.

Sử dụng một phản ứng hoá học để tăng cường khả năng hấp thụ của hệ dựa trên nguyên tắc dịch chuyển thế cân bằng hoá học theo nguyên tắc Le Chatelier : sản phẩm tạo thành không nằm trong thế cân bằng hấp thụ với chất bị hấp thụ trong pha khí, tốt nhất là dạng sản phẩm không bay hơi.

Hấp thụ khí CO_2 từ khí quyển với dung dịch vôi sẽ xảy ra phản ứng tạo ra $CaCO_3$ có độ tan thấp :

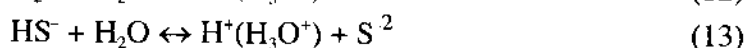


Phản ứng (11) được sử dụng để sản xuất $CaCO_3$ dạng bột (bột nhẹ), do CO_2 tan trong dung dịch phản ứng với $Ca(OH)_2$ tạo thành dạng không tan với hiệu suất phản ứng cao nên nồng độ CO_2 trong dung dịch rất thấp. Qua đó tăng được hiệu quả hấp thụ.

Các chất có khả năng bay hơi (giải hấp thụ) là các chất trung hoà, dạng phân li (ion dương, âm) hoặc các chất có lớp vỏ hydrat lớn ít khả năng bay hơi. Để tạo ra dạng ít bay hơi, các phản ứng trung hoà axit – bazơ hay các phản ứng thuỷ phân thường được sử dụng. Phản ứng giữa một axit mạnh, ví dụ khí SO_3 với dung dịch NaOH được thực hiện khá dễ dàng, với các axit yếu và bazơ yếu (hay gặp đối với các dạng khí thải) thì phản ứng xảy ra khó

hơn. Đặc điểm của axit yếu và bazơ yếu là khả năng phân ly của nó phụ thuộc vào pH của dung dịch : axit yếu phân ly tốt ở vùng pH cao, bazơ yếu phân ly ở vùng pH thấp.

Quan sát một axit chứa hai proton (ví dụ H_2S) quá trình phân ly sẽ xảy ra theo hai bậc :



Thế cân bằng của phương trình (12) được viết:

$$K_1 = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (14)$$

Hằng số axit của phản ứng thủy phân trên được định nghĩa :

$$pK_A = -\lg K_1 = -\lg[H^+] - \lg \frac{[HS^-]}{[H_2S]}$$

$$pK_A = pH - \lg \frac{[HS^-]}{[H_2S]} \quad (15)$$

Giá trị hằng số axit có thể tra từ tài liệu. Phương trình (15) cho thấy mối tương quan (tỉ lệ) giữa dạng axit trung hoà có thể bay hơi (H_2S) với dạng phân ly không bay hơi (HS^-) phụ thuộc vào pH (pH được định nghĩa là $-\lg[H^+]$).

Biến đổi phương trình (15) thành dạng :

$$pH - pK_A = \lg \frac{[HS^-]}{[H_2S]} \quad (16)$$

Khi $pH = pK_A$ thì nồng độ của axit dạng phân ly (HS^-) bằng nồng độ của dạng không phân ly (H_2S). Khi $pH - pK_A = 2$ thì nồng độ của dạng phân ly lớn gấp 100 lần so với dạng không phân ly và khi $pH < pK_A$ 2 đơn vị thì dạng không phân ly có nồng độ lớn gấp 100 lần so với dạng phân ly. Đối với các bazơ yếu (NH_3 , amin, axit amin) hằng số cường độ bazơ pK_B cũng có hình ảnh tương tự : chúng phân ly ở pH thấp và không (ít) phân ly trong vùng pH cao. Ví dụ amoniac (NH_3) là một bazơ yếu có pK_B là 9,2. Với môi trường có $pH = 7,2$ nồng độ amoni (dạng không bay hơi) có nồng độ lớn hơn 100 lần so với nồng độ của dạng trung hoà (NH_4^+). Tại $pH = 11,2$ nồng độ của dạng trung hoà lớn hơn dạng kia 100 lần.

Các chất mang mùi hôi thường là các chất có tính khử (hoá học) cao, dung dịch hấp thụ chứa chất oxy hoá là môi trường thích hợp để hấp thụ các chất có tính khử. Ví dụ trong sản xuất, thu hồi khí CO_2 từ quá trình lên men,

khí CO₂ thường chứa một số mùi lạ, trước khi cho hấp phụ trên than hoạt tính, hỗn hợp khí được cho hấp thụ qua dung dịch thuốc tím (KMnO₄).

Bảng 5.1 ghi hằng số Henry (sử dụng các đơn vị khác nhau) của một số chất bị hấp thụ trong môi trường nước tại 20°C.

Bảng 5.1. Hằng số Henry tại 20°C trong nước [1]

Chất bị hấp thụ	H (at)	H _v (l)	H _K (at.l/mg)	H _m (at.m ³ .mol ⁻¹)
Ôxy	4,3.10 ⁴	3,21.10	2,42.10 ⁻²	7,73.10 ⁻¹
Metan	3,8.10 ⁴	2,84.10	9,71.10 ⁻²	6,38.10 ⁻¹
CO ₂	1,51.10 ²	1,13.10 ⁻¹	6,17.10 ⁻⁵	2,72.10 ⁻³
H ₂ S	5,15.10 ²	3,84.10 ⁻¹	2,72.10 ⁻⁴	9,26.10 ⁻³
Vinyl clorua	3,55.10 ⁵	2,65.10 ²	1,02.10 ⁻¹	6,38
CCl ₄	1,29.10 ³	9,63.10 ⁻¹	1,51.10 ⁻⁴	2,32.10 ⁻²
Tricloetylen	5,5.10 ²	4,1.10 ⁻¹	7,64.10 ⁻⁵	9,89.10 ⁻³
Benzen	2,4.10 ²	1,8.10 ⁻¹	5,52.10 ⁻⁵	4,31.10 ⁻³
Cloroform	1,7.10 ²	1,27.10 ⁻¹	2,55.10 ⁻⁵	3,06.10 ⁻³
Bromoform	3,5.10	2,61.10 ⁻²	2,40.10 ⁻⁶	6,29.10 ⁻⁴
Ôzôn	5,5.10 ³	3,71	1,87.10 ⁻³	8,99.10 ⁻²

Hấp thụ là quá trình toả nhiệt : độ hoà tan giảm khi nhiệt độ tăng thể hiện qua sự phụ thuộc của hằng số Henry vào nhiệt độ :

$$\log H = -\frac{\Delta H}{RT} + A \quad (17)$$

ΔH là nhiệt hấp thụ, A : hằng số, R : hằng số khí.

Nhiệt hấp thụ của phần lớn các hợp chất nằm trong khoảng 1 – 4kcal/mol, tuy vậy phương trình (17) chỉ đúng trong một khoảng nhiệt độ hẹp [2].

Lựa chọn một chất hấp thụ thích hợp là bước đầu tiên khi thiết kế một hệ hấp thụ cùng với các yếu tố khác. Tiêu chí để lựa chọn chất hấp thụ gồm [3, 4, 5] :

– **Tính tan.** Độ tan của chất bị hấp thụ càng cao, càng tốt trong vùng nhiệt độ mà quá trình hấp thụ sẽ hoạt động.

– **Độ bay hơi.** Chất hấp thụ được lựa chọn có khả năng bay hơi thấp, tốt nhất là nhỏ hơn 0,1mmHg ở nhiệt độ thường để tránh ô nhiễm cho dòng khí cần làm sạch. Đối với chất hấp thụ là nước thì không cần tới tiêu chí này.

– **Tính ăn mòn.** Dung môi cần có tính ăn mòn thấp đối với vật liệu sử dụng trong hệ hấp thụ. Không những dung môi cần có độ ăn mòn thấp mà vật liệu sử dụng cũng phải bền đối với các chất bị hấp thụ hoặc các sản phẩm tạo thành từ phản ứng với các chất hấp thụ.

– **Giá thành.** Giá thành của chất hấp thụ luôn là mối quan tâm đối với hệ hấp thụ, đặc biệt là loại dung môi chỉ sử dụng một lần. Ngay kể cả với hệ tái sử dụng chất hấp thụ, yếu tố trên cũng cần được quan tâm vì sự hao hụt của nó khi sử dụng do bốc hơi, phân huỷ, rò rỉ, làm vệ sinh thiết bị.

– **Khả năng cung ứng.** Khả năng cung ứng chất hấp thụ nhanh chóng, tiện lợi để đề phòng trường hợp xảy ra sự cố, hệ không phải chờ đợi lâu để hoạt động trở lại.

– **An toàn.** Để vận hành an toàn, dung môi được lựa chọn cần có tính độc thấp, ít cháy nổ ở mức có thể.

– **Độ nhớt.** Dung môi cần có độ nhớt thấp để tiết kiệm năng lượng bơm, giảm hao hụt áp suất, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình chuyển khối trong chất lỏng.

– **Tính bền.** Dung môi không được phép phân huỷ tại nhiệt độ trong khi làm việc.

– **Điểm đông đặc thấp.** Điểm đông đặc của dung môi thấp là tiêu chí cần quan tâm khi hệ hấp thụ làm việc ở vùng có khí hậu lạnh.

Chất hấp thụ thường sử dụng đối với các hợp chất khí vô cơ là nước có chứa hoá chất (kiềm, axit) thích hợp. Với các chất bị hấp thụ dạng hữu cơ dễ bay hơi (dung môi hữu cơ) có thể sử dụng các loại dầu khoáng, dầu nặng ; với các chất có mùi hôi (từ quá trình lên men, nước thải) thì sử dụng dung môi là nước có chứa các chất oxy hoá khử [5, 6].

Hiệu quả tách loại các chất bị hấp thụ có thể đạt tới 98%, thích hợp cho các quá trình làm sạch khí từ các nhà máy chế biến thực phẩm, cơ sở mạ điện, sơn, chế biến dầu mỏ, nơi công cộng tập trung đông người, lò đốt y tế.

Nhược điểm của kỹ thuật hấp thụ là tách được chất bẩn từ dòng khí và gây ô nhiễm cho chất lỏng. Chất lỏng sau quá trình hấp thụ lại phải xử lý tiếp theo bằng cách thu hồi chất hấp thụ, chất bị hấp thụ hoặc thải vào một nơi quy định nào đó.

2. QUÁ TRÌNH CHUYỂN KHỐI

Chuyển khối của chất bị hấp thụ từ pha khí vào pha lỏng là giai đoạn “chìa khoá” của quá trình hấp thụ. Chuyển khối trong một hệ hấp thụ có những đặc trưng :

– Hệ bao gồm ít nhất là hai pha : pha khí và pha lỏng. Cả hai pha đều có tính lưu động rất cao do yếu tố cưỡng bức hay tự nhiên. Dòng khí chứa chất bị hấp thụ bản thân nó đã tự có tốc độ chuyển động rất lớn (phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất) và có thể được thúc đẩy thêm nhờ các biện pháp cưỡng bức như tăng tốc độ dòng quạt đẩy thêm. Chất lỏng là môi trường hấp thụ, bản thân nó đã có tính linh động và có thể thúc đẩy thêm bằng cách tạo ra dòng chảy hay tăng cường khuấy đảo. Do hai pha đều có tính linh động cao cho nên chúng cũng cộng hưởng với nhau khi tồn tại trong cùng một hệ. Ví dụ, bão, gió to gây ra sóng lớn ở các ao hồ làm tăng cường nồng độ ôxy hoà tan trong nước khi ôxy trong đó chưa đạt mức bão hoà.

– Chuyển khối xảy ra trong từng pha luôn là tổ hợp của hai dạng chuyển khối do đối lưu và do khuếch tán phân tử, trong đó tỉ lệ đóng góp của dòng đối lưu chiếm vai trò chủ đạo trong các hệ hấp thụ công nghiệp (được thiết kế tối ưu). Trong tự nhiên thì quá trình khuếch tán trong pha lỏng có ý nghĩa trong một số hệ cụ thể như ao, hồ kín, dòng nước chảy chậm mà hướng của chuyển khối là chiều sâu.

– Giữa pha khí và pha rắn tồn tại hai lớp tĩnh của khí và chất lỏng. Các phân tử của dung môi và khí ở hai lớp tĩnh do lực tương tác với nhau nên có tính linh động thấp hơn so với các vùng khác. Các lớp tĩnh đó được gọi là màng.

– Các biện pháp cưỡng bức ít thay đổi tính chất của lớp màng về phương diện chuyển khối, trong khi có thể dễ áp dụng các biện pháp cưỡng bức để thúc đẩy chuyển khối trong từng pha.

– Kỹ thuật thực hiện một quá trình hấp thụ có thể sử dụng rất khác nhau : tháp nhồi, cột nhồi, tua bin, tháp phun. Quá trình chuyển khối trong từng thiết bị kỹ thuật mang đặc thù riêng.

Cho tới nay tồn tại ba lý thuyết chuyển khối đối với hệ chứa hai pha lỏng – khí : lý thuyết màng (film), xuyên thấu (penetration) và lớp biên [7, 8, 9].

Lý thuyết màng cho rằng tại bề mặt của một pha (lỏng hoặc khí) luôn tồn tại một lớp màng có một độ dày nhất định, các phân tử vật chất tồn tại trong lớp màng khác với các phân tử ở ngoài vùng đó là độ linh động kém hơn. Khuếch tán của các chất bị hấp thụ qua màng được coi là khó khăn hơn

so với các vùng không gian khác của pha. Quá trình khuếch tán xảy ra do sự chênh lệch nồng độ ở hai phía đầu của màng và dòng khuếch tán dọc theo chiều dày của màng ở trạng thái ổn định.

Tốc độ chuyển khối của một cấu tử khuếch tán qua màng có thể tính được từ định luật khuếch tán thứ nhất của Fick.

$$J = \frac{dn}{dt \cdot A} = -D \cdot \frac{dC}{dx} \approx -D \cdot \frac{C_1 - C_2}{\Delta x} = k_m (C_1 - C_2) \quad (18)$$

J : dòng khuếch tán, D là hệ số khuếch tán ; $C_1 > C_2$: nồng độ của chất khuếch tán ở hai phía màng ; dn/dt : lượng chất khuếch tán qua màng có độ dày là Δx trong thời gian dt ; A : tiết diện khuếch tán ; $k_m = D/\Delta x$ được định nghĩa là hệ số chuyển khối qua màng.

Lượng chất vận chuyển qua màng tỉ lệ thuận với sự chênh lệch nồng độ, với hệ số khuếch tán, tỉ lệ nghịch với độ dày của màng.

Lý thuyết màng tuy đơn giản về mặt tính toán nhưng chứa đựng nhiều yếu tố thiếu tính thực tế trừ một số trường hợp. Những hệ có tính chất gần đúng với giả thiết về màng là các hệ mà tại bề mặt của nó có tốc độ chảy của dòng bằng không. Vì lý do đó khi tính toán dựa trên mô hình màng cần phải kiểm tra kỹ số liệu, nhất là đối với các hệ mà trong từng pha có tồn tại quá trình chuyển khối do đối lưu hay phản ứng hoá học.

Lý thuyết xuyên thấu áp dụng cho quá trình chuyển khối giữa hai pha khí – lỏng được Higbie đề xuất vào năm 1935 [8]. Trong mô hình trên một tập hợp (cụm) nhỏ các phân tử chất lỏng được hình dung là tập hợp không chia cắt được vận chuyển tới bề mặt phân cách pha khí – lỏng. Tại bề mặt phân cách pha, tập hợp chất lỏng “trú ngụ” một thời gian nào đó rồi “lặn” vào lòng chất lỏng. Trong thời gian trú ngụ tại bề mặt phân cách pha, tiếp xúc với pha khí sẽ xảy ra quá trình chuyển khối của chất bị hấp thụ từ pha khí vào pha lỏng. Chuyển khối được xem là quá trình khuếch tán vào màng chất lỏng đang rơi theo chiều đứng. Khuếch tán xảy ra theo chiều ngang qua chiều dày của màng, chuyển khối do cơ chế đối lưu xảy ra dọc theo hướng rơi của tập hợp chất lỏng. Quá trình rơi của màng được xem như là một dòng chảy nhỏ hướng từ trên xuống dưới. So với mô hình màng cố định, mô hình xuyên thấu ít bị hạn chế hơn về mặt vật lý vì bỏ qua được giả thiết là sự giảm nồng độ tuyến tính dọc theo chiều dày nào đó của màng. Về phương diện vĩ mô, mô hình chuyển khối trên tương tự với sự chuyển khối của oxy từ không khí vào nước, dòng nước chảy thành giọt liên tục trên bề mặt một chất rắn, ví dụ hệ lọc nhỏ giọt, đĩa quay sinh học trong xử lý nước thải.

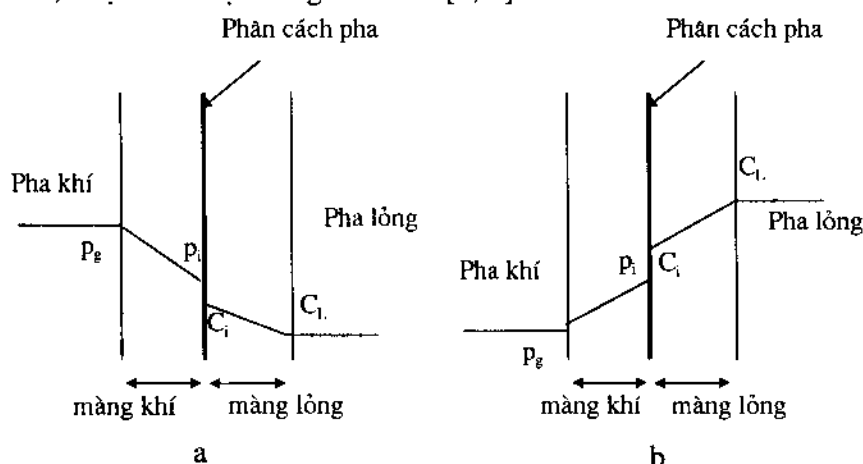
Một biến hình khác của lý thuyết xuyên thấu là mô hình được Danckwerts đề xuất, theo đó tập hợp chất lỏng tại bề mặt phân cách pha luôn được thay thế một cách ngẫu nhiên bởi các tập hợp mới hình thành xuất phát từ trong lòng chất lỏng. Sự hình thành các tập hợp mới phụ thuộc vào tốc độ dòng chảy xoáy. Theo mô hình trên thì bề mặt tại ranh giới pha luôn được thay đổi, làm mới.

Mặc dù không có nhiều bằng chứng về khuếch tán trong màng cố định, quá trình chuyển khối có thể quan sát được trong nhiều trường hợp tại vùng biên của một dòng chảy với tốc độ chậm (dòng phẳng). Một dòng chảy khi tiếp xúc với một mặt phẳng sẽ thay đổi cấu trúc phân bố tốc độ dòng: sát bề mặt tốc độ dòng chảy bằng không, tăng dần lên khi khoảng cách càng xa bề mặt tiếp xúc. Hiện tượng trên có thể quan sát được đối với dòng chảy chậm trong sông, nương máng. Tính chất đó sẽ không tồn tại khi tốc độ dòng lớn.

Phân tích hiện tượng chuyển khối theo lý thuyết lớp biên thường sử dụng các chuẩn số trong nghiên cứu thủy động lực, ví dụ chuẩn số Reynold, Sherwood, Peclet để đánh giá [8, 9].

Lý thuyết áp dụng cho chuyển khối trong một hệ hấp thụ thường sử dụng là mô hình hai lớp màng [1, 7], tuy vậy do kỹ thuật thực hiện một quá trình hấp thụ khá đa dạng (cột, tháp hấp thụ có chất nhồi, kiểu phân bố chất lỏng, chất khí) nên trong từng trường hợp cụ thể có thể áp dụng một mô hình cụ thể nào đó nhằm mô tả quá trình thích hợp hơn.

Lý thuyết hai lớp màng được Lewis và Whitman đề xuất vào năm 1923, được diễn đạt trong hình 5.2 [1, 7].



Hình 5.2. Mô hình chuyển khối qua hai lớp màng

a. Hệ hấp thụ ; b. Hệ giải hấp thụ.

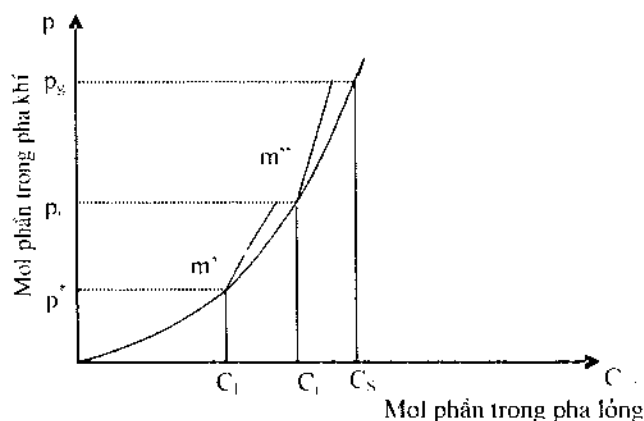
Tại bề mặt phân cách giữa pha khí và pha lỏng tồn tại hai màng cố định nằm riêng biệt trong hai pha : khí và lỏng. Mỗi màng có độ dày nào đó không giống nhau. Trong pha khí có sự tồn tại sự chênh lệch nồng độ của chất bị hấp thụ (trường hợp a) : áp suất riêng của chất bị hấp thụ trong pha khí và tại đầu màng là p_g , ở phía cuối của màng khí là p_i . Tại bề mặt phân cách pha, nồng độ của chất hấp thụ là C_i và trong lòng chất lỏng ở đầu kia của màng lỏng là C_L . Sự chênh lệch nồng độ giữa các vị trí đầu và cuối của hai màng gây ra hiện tượng khuếch tán. Trong trường hợp giải hấp thụ (5.2b) diễn biến của quá trình ngược lại. Theo mô hình trên thì cân bằng hấp thụ không xảy ra giữa p_g với C_L (5.2a) mà xảy ra giữa p_i và C_i ($p_i < p_g$, $C_i > C_L$), p_i , C_i lại bị khống chế bởi quá trình chuyển khối qua lớp màng cố định của từng pha.

Trong trạng thái ổn định – lượng chất vận chuyển từ pha khí đến bề mặt gianh giới pha bằng lượng chất vận chuyển từ vị trí đó vào pha lỏng. Áp dụng phương trình (18) với hệ số chuyển khối qua màng khí là k_g , qua màng lỏng là k_L sẽ có :

$$J = k_g(p_g - p_i) = k_L(C_i - C_L) \quad (19)$$

Từ phương trình (19) cho phép tính J , tương ứng với lượng chất vận chuyển được theo thời gian nếu biết p_g , p_i , C_i , C_L . Đáng tiếc là không thể trực tiếp xác định p_i , C_i , vì vậy chỉ có thể xác định được kết quả chung của quá trình hấp thụ từ các giá trị đo được là p_g và C_L .

Chúng ta tiếp tục quan sát sự phân bố của một chất bị hấp thụ trong hai pha tại một thời điểm t nào đó và nhận được một đường phân bố như trong hình 5.3.



Hình 5.3. Đồ thị phân bố nồng độ giữa hai pha.

Từ hình 5.3 cho thấy, nồng độ chất bị hấp thụ trong pha khí (p_g) và trong pha lỏng (C_L) không nằm ở trạng thái cân bằng với nhau. Mặt khác, nồng độ của chất bị hấp thụ tại ranh giới pha C_i và p_i tồn tại ở trạng thái cân bằng. Do bị hạn chế bởi chuyển khối, nồng độ ở thể cân bằng với p_g trong pha lỏng là một giá trị C_s nào đó lớn hơn giá trị C_L , tức là nồng độ trong chất lỏng C_L nằm ở thể cân bằng với một giá trị p^* nào đó, với $p^* < p_g$.

Động lực của quá trình chuyển khối, về mặt hình thức có thể mô tả qua $p_g - p^*$ thay vì $p_g - p_i$ tại thời điểm t , tức là với p^* thì C_L nằm ở trạng thái cân bằng. Dòng khuếch tán qua màng khí có thể viết :

$$J = K_g(p_g - p^*) \quad (20)$$

Tương tự như vậy, dòng khuếch tán trong màng lỏng có thể viết :

$$J = K_L(C_s - C_L) \quad (21)$$

K_g , K_L cũng là hệ số chuyển khối mang tính hiệu dụng và có thể xác định được từ nồng độ tức thời tại thời điểm t (p_g , C_L) và nồng độ tại thời điểm cân bằng khi $t \rightarrow \infty$ (p^* và C_s).

Trên đồ thị hình 5.3 có thể nhận thấy, kể từ điểm p^* và C_L , đường phân bố được chia làm hai cung, từ C_L tới C_i và từ C_i đến C_s với độ dốc khác nhau (m' và m'')

Giá trị $p_g - p^*$ có thể xác định từ đồ thị 3 :

$$p_g - p^* = (p_g - p_i) + m'(C_i - C_L) \quad (22)$$

Thế phương trình (22) vào phương trình (20):

$$\frac{J}{K_g} = \frac{J}{k_g} + \frac{m' J}{k_L} \quad (23)$$

hay

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{m'}{k_L} \quad (24)$$

Tương tự, khi tính theo $C_s - C_L$ theo C_i , C_L và m'' và thế vào phương trình (21) sẽ nhận được :

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{m'' k_g} \quad (25)$$

Với hệ hấp thụ có nồng độ thấp, định luật Henry được sử dụng để mô tả trạng thái cân bằng, khi đó $m' = m'' = H$ và :

$$\frac{1}{K_g} = \frac{1}{k_g} + \frac{H}{k_L} \quad (26)$$

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{H.k_g} \quad (27)$$

Biểu thức (26), (27) chỉ ra rằng, trở khối (nghịch đảo của quá trình chuyển khối) trong từng pha bao gồm hai thành phần: trở khối trong màng của từng pha ($1/k_g$, $1/k_L$), của pha lỏng tác động đến pha khí (H/k_L), của pha khí đối với pha lỏng ($1/H.k_g$) và thế cân bằng hấp thụ (H).

Nếu hằng số Henry lớn (hệ hấp thụ kém) như đối với các chất có khả năng bay hơi cao, từ phương trình (27) ta có :

$$\frac{1}{K_L} \approx \frac{1}{k_L} \quad (28)$$

Trở khối của quá trình hấp thụ chủ yếu bị khống chế bởi quá trình khuếch tán trong màng của pha lỏng. Hệ hấp thụ được lựa chọn và thiết kế để hấp thụ các tạp chất từ pha khí nên cần H có giá trị nhỏ, tức là sự đóng góp của yếu tố chuyển khối trong pha khí ($H.k_g$) cũng đáng kể ngoài yếu tố trở khối trong pha lỏng.

Mô hình hai lớp màng trong một số trường hợp cụ thể cũng phản ánh được nội dung của mô hình xuyên thấu hoặc lớp biên, không những ứng dụng được cho quá trình hấp thụ mà còn cho quá trình chưng cất hoặc chiết tách [7].

3. THIẾT KẾ HỆ HẤP THỤ

Một hệ hấp thụ được thiết kế với mục đích là để hấp thụ một chất nào đó từ không khí (khí trơ) vào một dung dịch, để thu hồi chất bị hấp thụ hoặc để làm sạch dòng khí. Ví dụ điển hình là thu hồi amoniac từ không khí. Dung dịch (nước) amoniac sau hấp thụ được chưng cất để thu hồi lại amoniac. Quá trình ngược lại – đẩy một chất tan ra khỏi chất lỏng vào pha khí gọi là giải hấp thụ, được ứng dụng khá rộng rãi trong xử lý nước, nước thải : xử lý chất hữu cơ dễ bay hơi, chất gây mùi (H_2S , NH_3), làm tăng pH của nước (tách CO_2). Phương thức kỹ thuật thực hiện một quá trình hấp thụ có thể khác nhau : tháp phun, bẫy áp suất (venturi scrubber), cột (tháp nhồi).

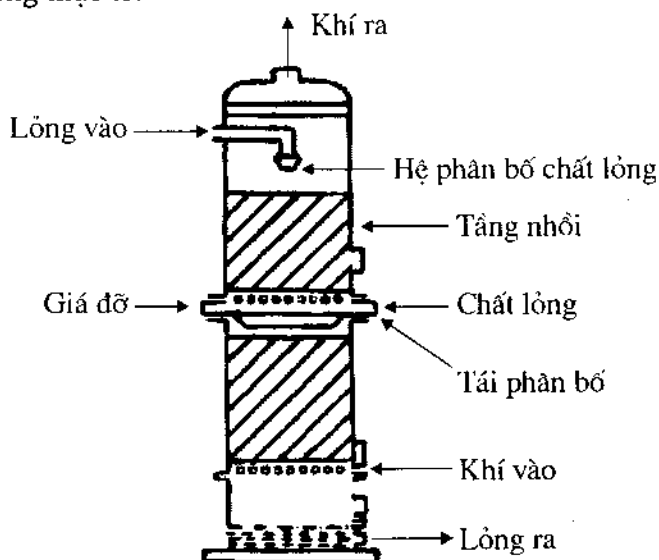
Tất cả các kỹ thuật hấp thụ đều được tính toán thiết kế sao cho diện tích tiếp xúc giữa hai pha là lớn nhất. Phần tiếp theo trình bày một số nguyên tắc khi thiết kế tháp nhồi trong kỹ thuật hấp thụ.

Tháp hấp thụ là dạng phổ biến dùng trong kỹ thuật hấp thụ cũng như một số quá trình khác (giải nhiệt, xử lý theo phương pháp vi sinh vật), được mô tả trong hình 5.4. tháp gồm một kết cấu hình trụ, tại phía đáy có bộ phận dẫn và phân bố khí, trên đầu cột có bộ phận dẫn và phân bố chất lỏng. Dòng khí ra ở đầu, dòng chất lỏng ra ở phía đáy của tháp. Vật liệu nhồi trong cột là loại vật liệu rắn, trơ. Đỡ tầng vật liệu nhồi là giá đỡ, thường bằng vật liệu kim loại được khoan nhiều lỗ để chất lỏng không đọng lại trên đó.

Dung dịch hấp thụ được phân bố đều tại đầu cột, rơi xuống, tạo thành các màng chất lỏng trên vật liệu nhồi. Thiết bị phân phối nước có thể có nhiều dạng khác nhau : dàn ống được đục lỗ, vòi phun, tấm phẳng có khoan lỗ.

Dòng khí chứa chất bị hấp thụ được dẫn vào đáy tháp, chảy ngược chiều với dòng chất lỏng qua các khe rỗng giữa vật liệu nhồi cột. Chất nhồi có chức năng tạo ra tiết diện tiếp xúc lớn giữa chất lỏng và chất khí. Tạp chất cần tách được hấp thụ vào chất lỏng, dòng khí được làm sạch ra khỏi hệ hấp thụ ở đỉnh tháp hấp thụ. Chất lỏng được làm giàu bởi tạp chất được gom ở đáy tháp.

Chất nhồi cột có ba dạng chính : sắp xếp ngẫu nhiên trong tháp, sắp xếp theo trật tự nào đó bằng cách thủ công và loại được định hình sẵn theo khối từ khi chế tạo vật liệu, chiều dày của lớp vật liệu nhồi khi sắp xếp ngẫu nhiên là 6 – 75mm; theo trật tự 50 – 200mm. Trong một tháp hấp thụ có thể bố trí nhiều lớp chất nhồi. Cách sắp xếp ngẫu nhiên được sử dụng thông dụng hơn trong thực tế.



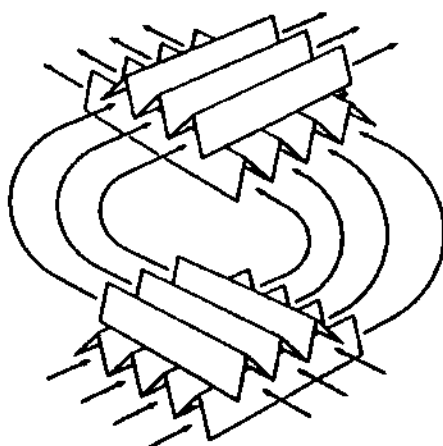
Hình 5.4. Tháp hấp thụ dạng nhồi cột

Vật liệu nhồi dạng ngẫu nhiên thường là loại rẻ tiền : sét nung, sành sứ, các loại nhựa. Dạng vòng chế tạo từ sắt, nhôm đôi khi cũng được sử dụng. Vùng không gian rỗng cao, đường chảy thuận lợi cho chất lỏng được tạo ra bằng cách sắp xếp các lớp nhồi cách nhau, tạo ra độ rỗng 60– 90%. Vật liệu nhồi thông dụng gồm : vòng Raschig, vòng Pall kim loại, vòng Pall nhựa, dạng yên ngựa Berl, dạng yên ngựa Intalox bằng sứ, dạng yên ngựa Intalox bằng nhựa.

Vật liệu nhồi dạng định hình sẵn theo khối lúc đầu ít được sử dụng, trở nên thông dụng hơn từ sau năm 1965 với sản phẩm của Sulzer [7]. Trước đây loại vật liệu này được sản xuất dưới dạng tấm lưới, sau này là các tấm kim loại được khoan lỗ sao cho chất lỏng dàn đều trên bề mặt kim loại, còn dòng khí thì chảy qua các rãnh gấp nếp. Rãnh thường được chế tạo với góc ngang là 45° , hướng của góc thay đổi từ lớp nọ qua lớp kế tiếp theo (hình 5.5).

Chiều dày của mỗi lớp vật liệu thấp, thường dưới 10cm. Độ xốp của tầng vật liệu nằm trong khoảng 93 – 97%, diện tích bề mặt $200 - 250\text{m}^2/\text{m}^3$.

Khả năng tiếp xúc giữa chất lỏng và chất khí là yếu tố quan trọng nhất, nhất là trong các tháp hấp thụ lớn. Điều mong muốn lý tưởng là chất lỏng sau khi được phân bố vào tháp sẽ tạo thành các màng mỏng trên chất nhồi và chảy xuống phía dưới. Thực tế thì màng chất lỏng có xu hướng tạo thành dày hơn hoặc mỏng hơn ở các vị trí khác nhau, tạo thành các dòng chảy cục bộ qua lớp cột nhồi. Khi tốc độ dòng chất lỏng nhỏ, các rãnh có thể tạo thành, một số diện tích chất nhồi có thể bị khô hoặc không có dòng chảy qua. Hiện tượng tạo rãnh là nguyên nhân chính làm giảm hiệu quả hoạt động của tháp hấp thụ.



Hình 5.5. Cấu trúc lớp nhồi theo khối định hình sẵn. Mũi tên chỉ chiều của dòng khí, chiều của dòng chất lỏng ngược với dòng khí

Tạo rãnh là hiện tượng dễ xảy ra đối với tháp nhồi sắp xếp theo trật tự, và vì vậy dạng nhồi này ít được sử dụng. Hiện tượng tạo rãnh ít xảy ra đối với tầng nhồi ngẫu nhiên. Trong các tháp hấp thụ quy mô trung bình, hiện tượng tạo rãnh có thể hạn chế bằng cách chọn đường kính của cột hấp thụ lớn hơn ít nhất tám lần kích thước của vật liệu nhồi. Khi tỉ lệ trên tháp hơn thì chất lỏng có khuynh hướng chảy tràn qua vật liệu nhồi và chảy dọc theo thành của bình. Với các cột hấp thụ nhỏ, ngay kể cả tỉ lệ trên được thoả mãn thì hiện tượng tạo rãnh cũng dễ xảy ra. Đối với cột hấp thụ lớn, việc phân bố chất lỏng ban đầu rất quan trọng và ngay kể cả khi đã phân bố tốt cũng cần thiết phải phân bố lại khoảng cách 5 – 10m. Tháp hấp thụ có đường kính lớn hơn 9m cần có hệ tái phân bố.

Trong tháp hấp thụ luôn xảy ra hiện tượng hao hụt áp suất của dòng khí, tức là suy giảm thế tích khí qua cột. Tầng chất nhồi càng cao thì suy giảm áp suất càng mạnh do lực ma sát với chất lỏng. Hao hụt áp suất tỉ lệ với tốc độ dòng khí chảy qua tầng nhồi khô và tiếp tục giảm khi tầng nhồi bị ướt do giảm độ rỗng của tầng nhồi.

Tiếp tục tăng tốc độ dòng khí đến một mức độ nào đó thì dòng khí sẽ ngăn cản dòng chảy của chất lỏng, biến chất lỏng thành dạng dòng liên tục và thậm chí ngăn cản chất lỏng chảy ra ngoài. Trong vận hành, tốc độ khí không thể quá lớn nhưng cũng phải đủ đảm bảo để bề mặt chất nhồi cột đủ ướt, để tạo tiếp xúc tốt giữa hai pha lỏng – khí. Tại tốc độ dòng khí mà chất lỏng tạo thành dòng liên tục thì tốc độ đó là tốc độ gây ngập. Tốc độ dòng khí làm việc thấp hơn nhiều so với tốc độ gây ngập để đảm bảo an toàn nhưng cũng không quá nhỏ vì sẽ phải cần tới tháp hấp thụ quá lớn, thường nằm trong khoảng 50 – 70% của tốc độ gây ngập [2]. Giảm tốc độ khí bằng cách tăng tiết diện cột mà không thay đổi chiều cao của tầng chất nhồi sẽ làm giảm quá trình chuyển khối giữa hai pha vì cả tốc độ của dòng khí lẫn dòng chất lỏng đều chậm lại. Tốc độ gây ngập phụ thuộc vào dạng và kích thước của vật liệu nhồi và thường được giả thiết là khi độ hao hụt áp suất ở mức 5cm $H_2O/30cm$ tầng nhồi.

Để thiết kế được một hệ hấp thụ cần phải có và xác định được các yếu tố : lưu lượng dòng khí thải cần xử lý, tiêu chuẩn thải cần đạt được (giả thiết là mục đích của hệ hấp thụ nhằm xử lý khí thải), thành phần và đặc trưng của tạp chất cần hấp thụ, lưu lượng chất hấp thụ, đường kính và chiều cao của tháp hấp thụ. Tính toán thiết kế hệ hấp thụ là xác định ba thông số sau khi biết được các đặc trưng trước đó.

– Xác định lưu lượng chất hấp thụ :

Nhiệm vụ đầu tiên phải giải quyết là tính toán lượng chất lỏng dùng để hấp thụ trong tháp và thành phần hợp chất của các dòng vào. Tính toán đại lượng trên dựa theo nguyên tắc cân bằng (bảo toàn) chất : Vật chất tham gia vào quá trình (đầu vào) hoặc là sẽ ra khỏi hoặc giữ lại (tích tụ) trong hệ. Hình 5.6 mô tả quá trình hấp thụ với kỹ thuật dòng ngược chiều (của dòng khí và dòng chất lỏng).

Đầu vào tháp hấp thụ gồm có hai dòng: dòng khí với lưu lượng là K (tính theo mol/đơn vị thời gian), dòng chất lỏng với lưu lượng là L (mol/ đơn vị thời gian). Nồng độ của chất bị hấp thụ trong dòng khí là p (tính theo mol phần), trong dòng lỏng là C (tính theo mol phần).

Trong tính toán công nghệ người ta hay sử dụng các biến số không đơn vị (đơn vị là 1) để dễ tính toán bằng cách định nghĩa:

$$Y = \frac{C}{1 - C} \quad (29)$$

$$X = \frac{p}{1 - p} \quad (30)$$

Trong các hệ hấp thụ xử lý khí, nồng độ mol phần của chất bị hấp thụ trong dòng khí cũng như dòng lỏng thường là nhỏ, bởi thế về mặt trị số thì $Y \approx C$, $X \approx p$. Trong các tính toán tiếp theo, giả thiết được chấp nhận là $Y = C$, $X = p$. Nếu nồng độ chất chiếm 5 – 10% thể tích thì giả thiết trên sẽ sai lệch nhiều và tính toán tiếp theo chứa sai số đáng kể.

Từ nguyên tắc bảo toàn chất ta có :

$$K(\text{vào}) + L(\text{vào}) = K(\text{ra}) + L(\text{ra}) \quad (31)$$

Để tiện lợi, chúng ta ký hiệu đỉnh cột với số 2, đáy cột với số 1:

$$K_1 + L_2 = K_2 + L_1 \quad (32)$$

Chất hấp thụ tại dòng vào (L_2) có thể là chất lỏng tinh khiết ($C_2 = 0$) hoặc đã chứa một phần chất hấp thụ với nồng độ nào đó, sau khi ra khỏi cột (L_1) nồng độ chất bị hấp thụ trong chất lỏng là C_1 . Tương tự, nồng độ của chất bị hấp thụ trong dòng khí vào (K_1) có nồng độ là p_1 , trong dòng ra (K_2) là p_2 . Với giả thiết $Y = C$, $X = p$ ta có phương trình thăng bằng chất mô tả chất bị hấp thụ trong cột:

$$K_1 \cdot X_1 + L_2 \cdot Y_2 = K_2 \cdot X_2 + L_1 \cdot Y_1 \quad (33)$$

Phương trình (33) sẽ được đơn giản hoá nếu chấp nhận các giả thiết: lưu lượng dòng khí và lỏng tại đầu ra và vào không biến đổi đáng kể ($K_1 = K_2$, $L_1 = L_2$). Giả thiết này dễ được chấp nhận với quá trình làm sạch khí thải nếu nồng độ của chất cần hấp thụ nhỏ. Khi đó biểu thức (33) có dạng :

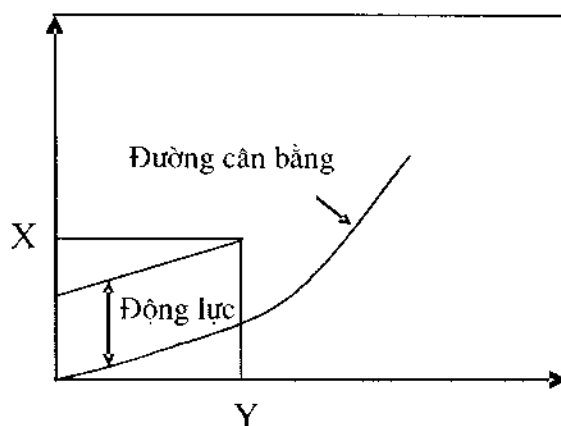
$$K(X_1 - X_2) = L(Y_1 - Y_2) \quad (34)$$

hay :

$$X_1 - X_2 = \frac{L}{K} (Y_1 - Y_2) \quad (35)$$

Phương trình (35) là phương trình dạng đường thẳng. Đường thẳng trên khi được thể hiện trên đồ thị cân bằng hấp thụ (quan hệ giữa p và C trong trạng thái cân bằng) thì được gọi là đường vận hành (operating line), nó quy định điều kiện làm việc của hệ hấp thụ : “đầu vào là gì và đầu ra sẽ như thế nào”. Một đồ thị cân bằng điển hình được mô tả ở hình 5.6, trong đó có chứa đường vận hành.

Độ dốc của đường vận hành là tỉ lệ L/K , tỉ lệ này được sử dụng thường xuyên để mô tả hệ hấp thụ hoặc so sánh giữa các hệ với nhau.

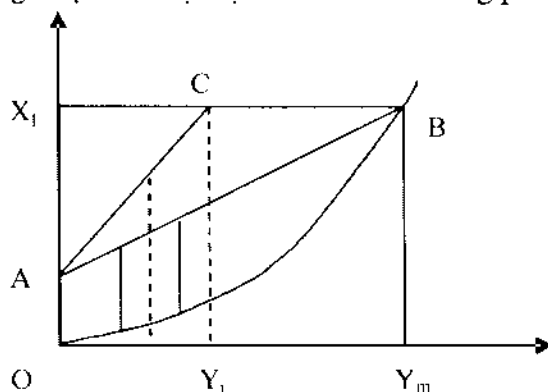


Hình 5.6. Đồ thị cân bằng chứa đường vận hành

Khi thiết kế tháp hấp thụ cần phải biết lưu lượng dòng khí (thải), K và nồng độ của chất ô nhiễm cần xử lý (X_1) và sau xử lý (X_2). Nồng độ chất bị hấp thụ trong chất lỏng hoặc là bằng không khi sử dụng dung môi sạch hoặc có một giá trị nào đó nếu thao tác quay vòng. Biểu diễn các đại lượng nêu trên trong đồ thị cân bằng hấp thụ sẽ nhận được giá trị tối thiểu cần có của lượng chất lỏng để đạt được nồng độ cần thiết của chất bị hấp thụ tại đầu ra.

Hình 5.7 là đồ thị cân bằng hấp thụ đối với một tháp hấp thụ ngược dòng.

Với một lưu lượng chất lỏng (L) tối thiểu, nồng độ chất hấp thụ tại đầu vào là X_1 , khi đạt trạng thái cân bằng thì nồng độ của nó trong pha lỏng đạt giá trị tối đa là Y_m , tức là nồng độ chất bị hấp thụ trong pha lỏng đạt mức bão hoà, chất lỏng không thể hấp thụ thêm nếu không tăng dòng chất lỏng. Trạng thái cân bằng được thể hiện tại điểm B của đường phân bố.



Hình 5.7. Đồ thị cân bằng với kỹ thuật ngược dòng

Đường thẳng AB là đường thao tác tối thiểu, tức là tỉ lệ L/K tối thiểu cần phải có để đạt được trạng thái cân bằng, tỉ lệ này có thể xác định từ đồ thị hoặc tính toán từ phương trình (35). Khoảng cách giữa đường OB và AB thể hiện động lực (chênh lệch nồng độ) của quá trình chuyển khối, động lực giảm khi càng cách xa gốc toạ độ và bằng 0 tại điểm B. Sau khi đã xác định được tỉ lệ L/K tối thiểu thì tiếp tục xác định chế độ vận hành với tỉ lệ $L/K = 1,5$ giá trị L/K tối thiểu (đường AC). Động lực của điều kiện vận hành theo AC lớn hơn so với AB nhưng nồng độ của chất bị hấp thụ trong pha lỏng Y_1 nhỏ hơn so với nồng độ cân bằng Y_m .

– Kích thước của tháp hấp thụ

Đường kính của tháp hấp thụ cần phải được thiết kế sao cho dòng chất lỏng được chảy thành giọt trong dòng khí. Với dòng khí ổn định, khi giảm đường kính của cột thì tốc độ của cả hai dòng chảy đều tăng lên, đến một mức độ nào đó dòng chất lỏng bị tắc nghẽn, tạo hiện tượng ngập tầng chất lỏng. Đường kính của tháp hấp thụ được tính toán sao cho tốc độ dòng khí nằm trong khoảng 50 – 70% tốc độ gây ngập. Tốc độ khí nhỏ, đường kính lớn, sẽ tăng cường được khả năng chuyển khối nhưng giá thành xây dựng hệ hấp thụ sẽ tăng. Phương pháp tính toán đường kính tháp hấp thụ được trình bày kỹ trong tài liệu [10].

Chiều cao của tháp hấp thụ được tính toán trên cơ sở quá trình chuyển khối, quá trình chuyển khối nhanh thì chiều cao của tầng chất nhồi thấp và ngược lại. Quá trình chuyển khối phụ thuộc vào cấu trúc của hai dòng, vào vật liệu nhồi, cách sắp xếp vật liệu trong tầng, nhiệt độ làm việc của tháp hấp thụ [7, 10].

Trong rất nhiều hệ, chất bị hấp thụ là hỗn hợp của nhiều cấu tử khác nhau, ví dụ thu hồi khí cacbonhydro trong dầu khoáng nặng, tách H_2S , CO_2 từ khí tự nhiên hoặc khí hoá từ than, trong rượu metanol hoặc dung dịch kiềm. Trong trường hợp hấp thụ hỗn hợp, mỗi cấu tử đều có độ thị cân bằng riêng và cần có đường vận hành riêng, tuy vậy khi hoạt động chỉ có thể sử dụng một tỉ lệ L/K nào đó (độ dốc của đường vận hành). Trong trường hợp đó cần xác định mức độ ưu tiên đối với các cấu tử cần có mức độ tách loại sâu hơn.

Trong hệ hấp thụ mà nồng độ chất bị hấp thụ cao, khi thiết kế cần để ý đến các yếu tố : tốc độ dòng khí giảm, tốc độ dòng chất lỏng tăng khi đi qua tháp hấp thụ. Nhiệt độ của tháp hấp thụ cũng thay đổi theo chiều cao của tầng và tốc độ chuyển khối của hệ cũng thay đổi, kéo theo sự thay đổi về thế cân bằng của hệ. Tính toán thiết kế hệ hấp thụ trên đòi hỏi những bước chỉnh sửa thích hợp [7].

Một số chất hấp thụ chứa các thành phần hoá học tham gia các phản ứng với chất bị hấp thụ trong pha lỏng. Ví dụ sử dụng dung dịch axit loãng để hấp thụ amoniac từ dòng khí, sử dụng dung dịch kiềm để hấp thụ khí CO_2 , SO_3 , H_2S và các khí có tính axit. Phản ứng hoá học xảy ra trong pha lỏng làm giảm áp suất cân bằng của chất bị hấp thụ trên bề mặt chất lỏng, thúc đẩy quá trình chuyển khối. Nếu phản ứng hoá học xảy ra theo kiểu không thuận nghịch thì áp suất riêng phần cân bằng của chất hấp thụ có thể coi là bằng 0. Hiệu suất tách loại chất bị hấp thụ rất cao.

Lợi thế khác của hệ hấp thụ có phản ứng là thúc đẩy quá trình chuyển khối, nguyên nhân là tăng “chỗ trống” ở lớp màng phân cách pha. Hệ số chuyển khối của amoniac trong hệ hấp thụ chứa axit loãng cao hơn 1,5 – 2,0 lần so với dung dịch nước. Nếu tốc độ hấp thụ bị kiểm soát bởi quá trình chuyển khối trong màng lỏng như trong trường hợp hấp thụ CO_2 , H_2S trong dung dịch kiềm thì tốc độ chuyển khối trong màng lỏng còn được thúc đẩy mạnh hơn nhiều.

Khi phản ứng hoá học xảy ra chậm, ví dụ quá trình thủy phân clo hoạt tính ($Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + HCl$) thì quá trình chuyển khối có thể chậm hơn so với hệ chỉ xảy ra hấp thụ. Vì lý do đó, khi chọn một hệ hấp thụ có kèm

theo phản ứng hoá học thì cần điều kiện: phản ứng hoá học xảy ra nhanh, phản ứng không thuận nghịch.

Dung dịch sau khi đã bão hoà có thể tái sinh để sử dụng lại hoặc thu hồi sản phẩm. Khi chất bị hấp thụ không tham gia phản ứng hoá học (dạng khí, hơi) thì quá trình giải hấp thụ xảy ra thuận lợi ở nhiệt độ cao và áp suất (riêng phần) của chất hấp thụ thấp.

Tháp hấp thụ là kỹ thuật được sử dụng rộng rãi nhất trong thực tế. Các kỹ thuật khác như cột hấp thụ chảy ngang, tháp có dòng chảy díc dắc, bẫy dạng thất venturi, dạng phun... cũng được sử dụng trong thực tiễn với hiệu quả thấp hơn [2, 7, 10].

4. ỨNG DỤNG CỦA QUÁ TRÌNH HẤP THỤ

Hệ hấp thụ được sử dụng khá đa dạng về kỹ thuật (kiểu, dáng), ứng dụng trong thực tế trước hết phụ thuộc vào kỹ thuật thực hiện.

Tháp dạng phun (không chứa chất nhồi) được sử dụng để điều hoà không khí, làm mát, tăng độ ẩm cho không khí, tách bụi (dạng hạt). Nó có thể sử dụng để hấp thụ khí với điều kiện khí đó có độ tan cao. Ví dụ tháp phun có thể sử dụng để tách khí HCl từ dòng khí thải của công đoạn sản xuất axit HCl. Trong quá trình sản xuất phân supe photphat, SiF_4 và HF thoát ra từ nhiều điểm sản xuất cũng có thể tách loại bằng tháp phun. Tháp phun cũng được sử dụng để khử mùi hôi trong quá trình sản xuất bột xương (thức ăn tổng hợp cho cá tôm ở công đoạn sấy) chế biến mỡ với chất hấp thụ là dung dịch thuốc tím. Tháp phun cũng được sử dụng để khử mùi lưu huỳnh.

Bẫy hấp thụ dạng venturi chỉ được sử dụng để tách loại các hạt bụi ướt, rất ít khi được sử dụng để hấp thụ khí. Bẫy hấp thụ venturi được sử dụng ở nhà máy nhiệt điện chạy bằng than nhằm tách tro bay và khí SO_2 . Để làm sạch khí SO_2 ở mức cao, venturi có thể phối hợp với các dạng khác như tháp phun, tháp hấp thụ có chất nhồi.

Tháp nhồi là loại thiết bị được sử dụng rộng rãi trong thực tiễn vì tính hiệu quả cao của nó, miễn là dòng khí chứa ít chất rắn (bụi). Trong các xưởng sản xuất axit HCl, H_2SO_4 , tháp hấp thụ được sử dụng để thu hồi khí HCl, SO_2 từ các dòng khí thải. Chất hấp thụ có thể sử dụng là dung dịch axit loãng, dung dịch sau khi hấp thụ được đưa trả về quá trình sản xuất. Tháp hấp thụ cũng được sử dụng để kiểm soát hơi HCl, H_2SO_4 từ quá trình xử lý bề mặt kim loại (tẩy gỉ trong sơn, mạ kim loại). Tháp hấp thụ được sử dụng để khử mùi hôi trong các nhà máy thực phẩm, lọc và chế biến dầu mỡ,

trong các hệ thống xử lý nước thải. Chất hấp thụ dùng để khử mùi hôi luôn chứa chất oxy hoá như thuốc tím, dung dịch Javen (NaOCl). Trong khi hấp thụ dễ xảy ra hiện tượng kết tủa trên chất nhồi vì vậy đôi khi phải dùng dung dịch axit xối rửa để tránh tắc nghẽn.

Trên cơ sở tính năng của các loại thiết bị hấp thụ, một số đối tượng và quá trình sản xuất có thể áp dụng để xử lý :

- Sản xuất titan ôxit theo phương pháp gián đoạn (mẻ). Quặng Ilmenit, sắt titan ôxit cùng với axit sunfuric được đưa vào bình phản ứng thông với không khí. Để khơi mào phản ứng, oleum (H_2SO_4 đặc tới 120%) hoặc nước pha loãng được đưa tiếp vào bình phản ứng để sinh nhiệt. Phản ứng bắt đầu xảy ra với tốc độ chậm, sau đó bùng nổ về mặt tốc độ. Tại thời điểm đó, trong khoảng vài phút một lượng rất lớn khí và sương (axit) thoát ra khỏi khối phản ứng, phản ứng chậm dần lại về mức bình thường. Dòng khí sinh ra đột ngột chứa SO_2 , SO_3 , axit H_2SO_4 dạng sương cùng với hơi nước, bột quặng dạng mịn. Hệ hấp thụ bao gồm một tập hợp bảy tầng tấm kim loại phủ cao su được sử dụng để xử lý dòng khí thải trên.

- Trong khí đốt tự nhiên và dầu mỏ, hợp chất lưu huỳnh tồn tại ở dạng khí hydro sunfua (H_2S) và hợp chất mercaptan. Sau khi được tách, loại các hợp chất trên được đốt. Xu hướng hiện nay là thu hồi các hợp chất trên và biến chúng thành các sản phẩm phụ hay nguyên liệu cho quá trình sản xuất khác. Hệ hấp thụ được sử dụng cho mục đích này. Hệ hấp thụ dạng đĩa phun, chất hấp thụ là monomethanolamin hoặc dimethanolamin được sử dụng cho mục đích trên. Tái sinh chất hấp thụ đã bão hoà được thực hiện trong hệ thứ hai : giải hấp thụ H_2S với hơi nước.

- Khí clo là hợp chất hoá học được sử dụng trong nhiều quá trình sản xuất hoá chất. Khí thải chứa clo là vấn đề ô nhiễm nghiêm trọng ngay cả với nồng độ thấp. Rất nhiều kiểu tháp hấp thụ được sử dụng để kiểm soát dòng khí thải chứa clo. Phương pháp xử lý khí clo của hãng Diamond Alkali có những nét đặc thù. Chất hấp thụ được sử dụng là tetraclorea cacbon (CCl_4). Thiết bị hấp thụ là tháp nhồi làm việc dưới áp suất cao và tái sinh chất hấp thụ cũng dưới áp suất cao.

- Tháp phun ngang được sử dụng để xử lý khí thải chứa hợp chất halogen, cacbon dioxit, sol khí. Dung dịch hấp thụ chứa 6 – 10% KOH có thể tách loại với hiệu suất cao đối với các hợp chất có tính gây độc mạnh như brom pentaflor, brom triflorua, đồng thời với xử lý khí CO_2 .

– Nguồn thải chính chứa khí SO_2 là khói từ các nhà máy nhiệt điện, nhà máy sản xuất xi măng, sử dụng than khoáng để sinh nhiệt. Xử lý khí SO_2 dựa trên ba phương pháp chính : tách loại lưu huỳnh khỏi nhiên liệu, cải tiến quá trình đốt (trộn bột đá vôi và bột than đốt theo kỹ thuật lò tầng sôi) và xử lý khí thải. Rất nhiều dạng kỹ thuật hấp thụ có thể sử dụng để xử lý khí thải chứa SO_2 : bẫy venturi, tháp phun, tháp nhồi. Chất hấp thụ có thể sử dụng là nước, nước chứa kiềm các loại : vôi, đá vôi, xô đa, xút các loại.

5. KẾT LUẬN

Hấp thụ được quy cho là hiện tượng chuyển khối của các hợp chất từ pha khí vào pha lỏng. Cụ thể hơn, trong lĩnh vực xử lý khí thải, hấp thụ được hiểu là quá trình tách các tạp chất khí độc từ các dòng khí thải bằng cách hoà tan chúng vào một chất lỏng.

Chức năng đầu tiên của một hệ hấp thụ là tách tạp chất khí từ dòng khí thải. Để đạt được hiệu quả tách, thiết bị hấp thụ cần phải đáp ứng tính năng (thiết kế) chuyển khối ở mức tối đa. Tốc độ chuyển khối trong hệ hấp thụ phụ thuộc chủ yếu vào diện tích tiếp xúc giữa pha lỏng và pha khí.

Để thiết kế một hệ thống hấp thụ cần tới một loạt các thông số đầu vào (lưu lượng thải, nồng độ thải, các tạp chất cần loại bỏ), điều kiện tự nhiên (thời tiết, khu vực dân cư), tiêu chuẩn thải. Rất nhiều phương pháp thiết kế có thể sử dụng, tuy nhiên thiết kế gặp khó khăn do tính ít ổn định của số liệu thực tế, vì vậy nên cần sử dụng tối đa các số liệu thực nghiệm pilot.

Hệ hấp thụ để xử lý khí thải là một hệ hoạt động liên tục như mọi quá trình sản xuất ra sản phẩm, hệ tiêu thụ năng lượng, hoá chất, cần được bảo dưỡng trong khi vận hành, vì thế giá thành xây dựng hệ mới chỉ là một phần, giá thành vận hành, bảo dưỡng có vai trò đặc biệt quan trọng đối với sự tồn tại của hệ. Tối ưu hoá toàn diện một hệ hấp thụ, kể cả việc sử dụng hoá chất, phương pháp tái sinh chất hấp thụ, tiết kiệm năng lượng, mới đảm bảo cho hệ hoạt động lâu dài.

Hệ hấp thụ được sử dụng rộng rãi trong xử lý các loại khí thải, nó cũng được lồng ghép các chức năng khác trong các hệ tổ hợp để tách loại các dạng không tan từ các dòng khí thải (lọc bụi khô, lọc bụi ướt, lọc bụi tĩnh điện) [10].

CHƯƠNG VI

KẾT TỬA HOÁ HỌC

Liệu chất A có thể phản ứng với chất B hay không ?

Để trả lời câu hỏi này cần dựa vào *hiệt động học*. Tuy nhiên, cũng có thể định hướng nhanh theo các quy tắc sau :

Trong các phản ứng giữa các ion sẽ ưu tiên các phản ứng theo các hướng :

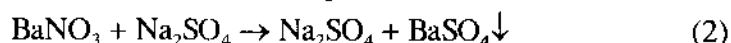
1. *Tạo các chất bay hơi* như trường hợp :



2. *Tạo các chất kém phân ly* như trường hợp phản ứng trung hoà giữa H^+ và OH^- tạo H_2O .

3. *Tạo các chất kết tủa* (là đối tượng của chương này)

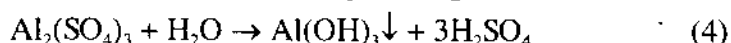
Kết tủa hoá học là các phản ứng trao đổi mà kết quả là tạo chất mới kết tủa. Ví dụ, phản ứng giữa BaNO_3 và Na_2SO_4 :



Viết dưới phương trình ion phản ứng có dạng :



Trong xử lý nước, thông thường quá trình kết tủa hoá học đi kèm với quá trình hấp phụ được thực hiện bởi các kết tủa mới hình thành. Cần lưu ý, ở mức độ nhất định quá trình kết tủa cũng có thể bị lẫn với quá trình keo tụ, mặc dù về bản chất đây là hai quá trình khác nhau. Ví dụ, khi sử dụng phèn nhôm để thực hiện quá trình keo tụ ta có phản ứng :

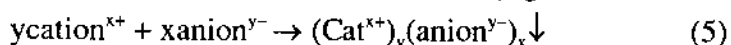


Như vậy, một mặt muối nhôm thực hiện chức năng keo tụ thông qua tác động trung hoà điện tích lớp điện kép của ion Al^{3+} , mặt khác nhôm hydroxit kết tủa tạo bông cặn có khả năng hấp phụ nhất định.

Cơ sở lý luận của quá trình *kết tủa hoá học* là phản ứng tạo chất khó tan.

Trong nhóm các phản ứng tạo kết tủa phải kể đến các phản ứng thủy phân, ví dụ muối $\text{Al}(\text{III})$, muối $\text{Fe}(\text{II}$ hoặc $\text{III})$, thường gặp trong quá trình keo tụ.

Thông thường phản ứng kết tủa được viết dưới dạng ion như sau:



Các kết tủa thường gặp trong công nghệ xử lý nước, nước thải là các muối không hoặc khó tan, dạng cacbonat, photphat ; các loại hydroxit kim loại đa hoá trị, một số muối dạng phức chất...

1. TÍNH TAN CỦA CHẤT RẮN, ĐỘ TAN VÀ TÍCH SỐ TAN (TT)

Một chất rắn có công thức chung $(\text{Cation}^{x+})_y(\text{Anion}^{y-})_x$, có thể tan trong nước, tan ít hoặc tan nhiều.

Ở đây cần phân biệt hai đại lượng : *độ tan* và *tích số tan (TT)*. Các đại lượng này đều có thể tra trong các tài liệu tra cứu, ví dụ các loại sách tra cứu [1, 2].

1.1. Độ tan

Độ tan của một chất là nồng độ chất đó trong dung dịch (tính theo chất tan khan 100%) nằm trong cân bằng với chính chất đó ở nhiệt độ đã định.

Kí hiệu 1 là dung môi, 2 là chất tan, khi đó nồng độ chất tan được biểu diễn bằng các cách sau:

- Nồng độ % khối lượng $w_1 = 100.w_2$: trong đó $w_2 = m_2/(m_1 + m_2)$; m_1 và m_2 là khối lượng dung môi (H_2O) và chất tan tương ứng.
- Nồng độ mol : C_2 là số mol chất tan trong 1000 ml dung dịch.
- Nồng độ molan : m_2 là số mol chất tan trong 1000 g dung môi.
- Nồng độ phân số mol : $x_2 = (m_2/M_2)/[(m_2/M_2) + (m_1/M_1)]$.
- Độ tan trong các sách tra cứu thường được biểu diễn bằng $m_2/100 \text{ g H}_2\text{O}$.

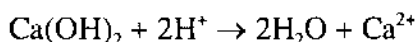
Độ tan là đại lượng rất cần khi tính toán pha dung dịch hoá chất. Độ tan phụ thuộc nhiệt độ, mức độ phụ thuộc tùy vào bản chất cặp chất tan – dung môi. Độ tan của một số chất quan trọng trong xử lý môi trường được nêu ở bảng 6.1.

Ví dụ 1:

Khi trung hoà axit trong dòng nước thải có lưu lượng $100\text{m}^3/\text{h}$ bằng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ta sử dụng dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bão hoà. Độ tan của $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tra trong [1]) ở 30°C bằng $0,153\text{g}/100\text{g}$ nước. Biết rằng pH ban đầu của nước thải bằng 2. Bỏ qua tính đệm của nước thải, hãy tính thể tích dung dịch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ cần để trung hoà dòng thải trên trong 1 giờ và cho nhận xét.

Lời giải:

Viết phương trình phản ứng trung hoà :



Theo phương trình phản ứng tính chỉ phí $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để trung hoà H^+ như sau (các phép tính được tính cho 1 lít nước thải) :

$$M_{\text{Ca}(\text{OH})_2} = 40 + (17 \times 2) = 74 \text{ g/mol}$$

Theo pt thì cần tiêu thụ 74 gam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để trung hoà 2 mol/l H^+

Vậy cần : x gam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để trung hoà y mol/l H^+

$$x = [74(\text{g}) \times y(\text{mol/l})]/2(\text{mol/l}) = 37y \text{ gam}$$

Nồng độ H^+ trong dung dịch nếu bỏ qua tính đệm được tính từ giá trị $pH = 2$ và bằng $10^{-2} M$.

Vậy x tính cho 1 lít nước thải bằng :

$$37 \times 10^{-2} g = 370 \times 10^{-3} g$$

Bảng 6.1. Độ tan của một số chất trong công nghệ nước (trích từ phụ lục 1)

STT	Công thức hoá học	Nhiệt độ, °C										
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
		Độ tan = số gam chất tan khan / 100 gam nước										
6	$AlCl_3.6H_2O$	43,8	44,9	45,9	46,6	47,3	-	48,1	-	48,6		49,0
7	$Al(NO_3)_3.9H_2O$	61	67	75,4	81	89	96	108	120	132,5	153	159
8	$Al_2(SO_4)_3.18H_2O$	31,2	33,5	36,4	40,4	45,7	52,2	59,2	66,2	73,1	86,8	89,0
30	CO_2	0,3346	0,2318	0,1638	0,1257	0,0973	0,0761	0,0576				
35	$CaCO_3$	$8,1 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-1}$	$6,5 \cdot 10^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-1}$	$4,4 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$					
38	$CaHCO_3K$	0,1615	-	0,1660		0,1705	-	0,1750		0,1795	-	0,1840
48	$Ca(OH)_2$	0,185	0,176	0,165	0,153	$6,3 \cdot 10^{-1}$	-		$4,5 \cdot 10^{-1}$	$3,1 \cdot 10^{-1}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
50	$CaSO_4.2H_2O$	0,1759	0,1928	0,2036	0,209	0,2097	-	0,2047	0,1974	0,1966	-	0,1619
101	$FeCl_3.6H_2O$	74,4	81,8	91,9	106,8		-	-				-
102	$FeCl_3.2H_2O$			-			315,2	-	-			
103	$FeCl_3$			-	-			-	-	525,0		536,9
105	$FeSO_4.7H_2O$	15,65	20,5	26,5	32,9	40,2	48,6		-	-	-	
106	$FeSO_4.H_2O$			-	-				50,9	43,6	37,3	
249	$Na_2CO_3.10H_2O$	7	12,5	21,5	38,8	-	-		-	-	-	-
250	$Na_2CO_3.H_2O$			-	50,5	48,5		46,4	46,2	45,8	45,7	45,5
281	$NaOH.4H_2O$	42	51	-			-	-				
282	$NaOH.H_2O$	-	-	109	119	129	145	174				-
283	$NaOH$			-	-	-		-	299	313,7		347

Lưu ý đây là lượng $Ca(OH)_2$ cần tính cho 1 lít nước thải, nếu cho $1 m^3$ nước thải ta có lượng $Ca(OH)_2$ tương ứng bằng ($\times 10^3$) :

Với $pH = 2$ cần lượng $Ca(OH)_2 = 370 g$

Tính lượng $Ca(OH)_2$ cần chuẩn bị và chi phí $Ca(OH)_2$ trong 1 giờ để trung hoà $100 m^3$ nước thải là a, tính lần lượt bằng :

Với pH = 2 cần lượng $\text{Ca(OH)}_2 = 370 \text{ g/m}^3 \times 100 \text{ m}^3/\text{h} = a = 37000 \text{ g/h}$

Theo bảng số liệu về độ tan của Ca(OH)_2 ở 30°C ta có 0,153 g/100 g nước, nghĩa là :

Để hoà tan 0,153 gam Ca(OH)_2 cần 100 gam hay 0,1 lít nước

Vậy để hoà tan a gam Ca(OH)_2 cần b lít nước

Đại lượng b tính bằng: $[a(\text{g}) \times 0,1(\text{lít})] / 0,153(\text{g})$

Như vậy b(lít) tính cho 1 giờ bằng (làm tròn):

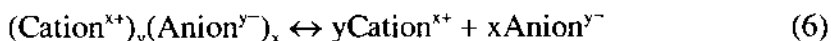
Với pH = 2 cần $[37000(\text{g}) \times 0,1(\text{lít})] / 0,153(\text{g}) = 24183 \text{ lít}$

Đáp số này có nghĩa là để trung hoà dòng nước thải có các giá trị pH đã cho bằng dung dịch Ca(OH)_2 bão hoà thì cứ mỗi giờ ta cần chuẩn bị thể tích dung dịch (gần đúng vì tỉ khối của dung dịch cho gần đúng bằng 1) bằng 24183 lít. Điều này không thực tế vì các lý do: một là thể tích dung dịch cần chuẩn bị rất lớn, kéo theo chi phí bơm và diện tích để bồn pha dung dịch Ca(OH)_2 cũng lớn, hai là bơm định lượng dung dịch Ca(OH)_2 có công suất rất lớn cũng tăng mạnh chi phí.

Để tránh điều này khi sử dụng Ca(OH)_2 người ta thường dùng huyền phù khoảng 5% thay vì dung dịch bão hoà.

1.2. Tích số tan

Chất rắn dù rất khó tan hoặc không tan như ta tưởng vẫn có thể phân li trong nước theo cân bằng tổng quát như sau :



Trong đó x, y là giá trị điện tích của ion + hoặc - tương ứng.

Cũng như bất cứ cân bằng nào khác, cân bằng này được mô tả bởi hằng số cân bằng K:

$$K = \frac{(\text{cation}^{x+})^y \times (\text{anion}^{y-})^x}{[(\text{cation}^{x+})_y \times (\text{anion}^{y-})_x]} \quad (7)$$

Trong đó dấu [...] biểu thị hoạt độ của các ion (mol/l hay M).

Do nồng độ chất rắn là hằng số và quy ước bằng 1 nên khi nhân chéo mẫu số của vế phải phương trình (pt) (6) với K ta được hằng số mới là **tích số tan** (TT) :

$$K(\text{cation}^{x+})_y (\text{anion}^{y-})_x = K_s = [\text{cation}^{x+}]^y [\text{anion}^{y-}]^x \quad (8)$$

K_s của một chất phân ly chỉ phụ thuộc vào bản chất của chất rắn, nhiệt độ.

Bảng 6.2. Tích số tan K_s của một số chất trong công nghệ nước
(trích từ phụ lục 2)

Công thức (pt. phân li)	K_s	Nồng độ ion Me^{z+} (M)	pK_s
$Al(OH)_3 \quad (\leftrightarrow Al^{3+} + 3OH^-)$	1.10^{-32}	$4,4.10^{-9}$	32,0
$Al(OH) \quad (\leftrightarrow Al(OH)^{2+} + OH^-)$	1.10^{-23}	$3,16.10^{-12}$	23,0
$Al(OH)_3 \quad (\leftrightarrow H^+ + AlO_2^-)$	$1,6.10^{-13}$	4.10^{-7}	12,80
$AlPO_4$	$5,75.10^{-19}$	$7,6.10^{-10}$	18,24
$Ca_3(AsO_4)_2$	$6,8.10^{-19}$	$9,1.10^{-5}$	18,7
$CaCO_3$	$4,8.10^{-9}$	$6,9.10^{-5}$	8,32
CaF_2	$4,0.10^{-11}$	$2,15.10^{-4}$	10,40
$CaHPO_4$	$2,7.10^{-7}$	$5,2.10^{-4}$	6,57
$Ca(H_2PO_4)_2$	1.10^{-3}	$6,3.10^{-2}$	3
$Ca_3(PO_4)_2$	2.10^{-29}	$7,1.10^{-7}$	28,70
$Ca(OH)_2 \quad (\leftrightarrow Ca^{2+} + 2OH^-)$	$5,5.10^{-6}$	$1,11.10^{-2}$	5,26
$Ca(OH)_2 \quad (\leftrightarrow Ca(OH)^+ + OH^-)$	$1,4.10^{-4}$	$1,18.10^{-2}$	3,86
$CrAsO_4$	$7,8.10^{-21}$	$8,8.10^{-11}$	20,11
$Cr(OH)_3 \quad (\leftrightarrow Cr^{3+} + 3OH^-)$	$6,3.10^{-31}$	$1,24.10^{-8}$	30,20
$Cr(OH)_3 \quad (\leftrightarrow Cr(OH)^{2+} + OH^-)$	$6,3.10^{-21}$	$7,9.10^{-11}$	20,20
$CrPO_4$ (tím)	1.10^{-17}	$3,1.10^{-9}$	17
$CrPO_4$ (xanh lá cây)	$2,4.10^{-23}$	$4,8.10^{-12}$	22,62
$Cu_3(AsO_4)_2$	$7,6.10^{-36}$	$3,7.10^{-8}$	35,12
$CuCN$	$3,2.10^{-20}$	$1,8.10^{-10}$	19,49
$CuCO_3$	$2,5.10^{-10}$	$1,6.10^{-5}$	9,6
$Cu(OH)_2 \quad (\leftrightarrow Cu^{2+} + 2OH^-)$	$2,2.10^{-20}$	$1,77.10^{-7}$	19,66
$Cu(OH)_2 \quad (\leftrightarrow Cu(OH)^+ + OH^-)$	$2,2.10^{-13}$		12,66
CuS	$2,5.10^{-27}$		26,6
$FeAsO_4$	$5,8.10^{-21}$		20,24
$FeCO_3$	$3,47.10^{-11}$	$5,9.10^{-5}$	10,46
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	$3,0.10^{-41}$	$4,6.10^{-7}$	40,52
$Fe(OH)_2 \quad (\leftrightarrow Fe^{2+} + 2OH^-)$	1.10^{-15}	$6,3.10^{-6}$	15,0

$\text{Fe(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Fe(OH)}^+ + \text{OH}^-)$	5.10^{-10}	$2,2.10^{-5}$	9,30
$\text{Fe(OH)}_3 \quad (\leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-)$	$3,2.10^{-38}$	$1,86.10^{-10}$	37,50
$\text{Fe(OH)}_3 \quad (\leftrightarrow \text{Fe(OH)}^{2+} + 2\text{OH}^-)$	2.10^{-26}	$1,7.10^{-9}$	25,70
$\text{Fe(OH)}_3 \quad (\leftrightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{OH}^-)$	4.10^{-17}	$6,3.10^{-9}$	16,40
FePO_4	$1,3.10^{-22}$	$1,1.10^{-11}$	21,89
$\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2$	$2,1.10^{-20}$	$4,5.10^{-5}$	19,68
MgCO_3	$2,1.10^{-5}$	$4,5.10^{-3}$	4,67
MgF_2	$6,5.10^{-9}$	$1,18.10^{-3}$	8,19
MgNH_4PO_4	$2,5.10^{-13}$	$6,3.10^{-5}$	12,60
Mg(OH)_2 (kết tủa mới)	$6,0.10^{-10}$	$5,85.10^{-4}$	9,22
Mg(OH)_2 (kết tủa già hoá) $(\leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-)$	$1,8.10^{-11}$	$1,65.10^{-4}$	10,74
$\text{Mg(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Mg(OH)}^+ + \text{OH}^-)$	$2,3.10^{-7}$		6,64
$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	1.10^{-13}	$9,85.10^{-4}$	13,0
$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2$	$1,9.10^{-29}$	$7,06.10^{-7}$	28,72
MnCO_3	$1,8.10^{-11}$	$4,2.10^{-6}$	10,74
$\text{Mn(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-)$	$1,9.10^{-13}$	$3,62.10^{-5}$	12,72
$\text{Mn(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Mn(OH)}^+ + \text{OH}^-)$	$1,5.10^{-9}$	$3,9.10^{-4}$	8,82
Mn(OH)_3	1.10^{-36}		36
Mn(OH)_4	1.10^{-50}		50
NiCO_3	$1,3.10^{-7}$	$3,6.10^{-4}$	6,87
Ni(OH)_2 (mới kết tủa)	2.10^{-15}	$7,9.10^{-6}$	14,70
Ni(OH)_2 (kết tủa già hoá)	$6,3.10^{-18}$	$1,16.10^{-6}$	17,20
$\text{NiS } \alpha$	$3,2.10^{-19}$	$5,7.10^{-10}$	18,5
$\text{NiS } \beta$	1.10^{-24}	1.10^{-12}	24
$\text{NiS } \gamma$	2.10^{-26}	$1,4.10^{-13}$	25,7
PbCO_3	$7,49.10^{-14}$	$2,7.10^{-7}$	13,13
$\text{Pb(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-)$	$1,1.10^{-20}$	$1,4.10^{-7}$	19,96
$\text{Pb(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Pb(OH)}^+ + \text{OH}^-)$	$8,7.10^{-14}$	$2,95.10^{-7}$	13,06
PbSO_4	$1,6.10^{-8}$	$1,3.10^{-4}$	7,8
PbS	$2,5.10^{-27}$	5.10^{-14}	26,6

Hệ quả của cân bằng (6) và biểu thức (tích tan) TT là :

* Biết TT ta tính được nồng độ cation (hoặc anion) là đối tượng cần kết tủa còn dư trong dung dịch khi cân bằng. Đại lượng này là mức thấp nhất theo lý thuyết mà ta có thể đạt được (thực tế thường cao hơn).

* Giảm nồng độ ion kim loại cần xử lý bằng cách tăng nồng độ anion dùng để kết tủa, khi đó cân bằng theo (pt.6) sẽ dịch chuyển về bên phải trong khi TT vẫn là hằng số, bằng cách ấy nồng độ ion kim loại trong nước sẽ giảm ứng với nồng độ sự tăng của nồng độ anion dùng để kết tủa.

Ví dụ 2 :

K_s của CaCO_3 trong nước ở $25^\circ\text{C} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ (bảng 6.2). Hãy tính nồng độ Ca^{2+} tối thiểu có trong nước cân bằng với CaCO_3 .

Trả lời:

Theo pt. (6) ta viết được phương trình mô tả cân bằng phân li như sau:



Vậy ta viết được: $K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$

Vì $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$ ta có : $K_s = [\text{Ca}^{2+}]^2$

$$\text{Suy ra } [\text{Ca}^{2+}] = \sqrt{K_{\text{CaCO}_3}} = \sqrt{4,8 \times 10^{-9}} = 6,9 \times 10^{-5} \text{ mol/l} = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$= 6,9 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) \times 40 (\text{g/mol}) = 2,76 \text{ g Ca}^{2+}/\text{l}$$

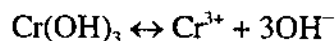
Lưu ý, đây là nồng độ thấp nhất có thể đạt được ứng với cân bằng (6). Trong thực tế cân bằng có thể chưa đạt, khi đó $[\text{Ca}^{2+}]$ phân tích được sẽ lớn hơn đại lượng tính lý thuyết này. Tính toán này quan trọng khi chúng ta đánh giá lựa chọn phương pháp kết tủa và hoá chất dùng để kết tủa.

Ví dụ 3 :

Để xử lý Cr(III) trong nước thải nhà máy mạ người ta chọn chất gây kết tủa là Ca(OH)_2 . Hãy thử đánh giá nồng độ Cr(III) còn lại trong dung dịch có đạt TCVN 5945 – 1995 (B) không ? Biết $K_{\text{Cr(OH)}_3} = 6,3 \cdot 10^{-31} \text{ M}^4$; $[\text{Cr}^{3+}] \leq 1 \text{ mg/l}$ theo TCVN 5945 – 1995 (B).

Trả lời:

Theo pt. (6) ta viết được cân bằng phân ly (6) như sau :



Vậy, TT $K_{\text{Cr(OH)}_3} = K_{\text{Cr(OH)}_3} = [\text{Cr}^{3+}][\text{OH}^-]^3$

Vì theo phương trình phân ly trên $3[\text{Cr}^{3+}] = [\text{OH}^-]$ ta có :

$$K_s = 27 \times [\text{Cr}^{3+}]^4$$

$$\begin{aligned} \text{Suy ra } [\text{Cr}^{3+}] &= \sqrt[4]{\frac{K_{\text{Cr(OH)}_3}}{27}} = \sqrt[4]{\frac{6,3 \times 10^{-31}}{27}} = 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l} \\ &= 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ M} \\ &= 52 \text{ (g/mol)} \times 1,23 \cdot 10^{-8} \text{ (mol/l)} \times 10^3 \text{ (mg/g)} \\ &= 6,42 \cdot 10^{-4} \text{ mg/l} \end{aligned}$$

Đối chiếu với TCVN 5945–1995 (B) ta có: $[\text{Cr}^{3+}] \leq 1 \text{ mg/l}$, vậy với xử lý tốt Cr^{3+} bằng phương pháp kết tủa, thậm chí đạt loại A ($[\text{Cr}^{3+}] \leq 0,2 \text{ mg/l}$).

2. KẾT TỦA DƯỚI DẠNG HYDRÔXIT VÀ CACBONAT

Đây là dạng kết tủa phổ biến nhất trong công nghệ xử lý nước, nước thải. Hầu hết các dạng nước thải nhiễm kim loại nặng có thể xử lý bằng phương pháp kết tủa kim loại dưới dạng hydrôxit hoặc cacbonat. Tác nhân kết tủa chủ yếu là các hợp chất kiềm, ví dụ Ca(OH)_2 , Na_2CO_3 .

Từ bảng 2 ta có 19 hợp chất dạng hydrôxit và cacbonat của 9 kim loại hay gặp trong xử lý nước, nước thải. Từ đây ta có thể tính lý thuyết nồng độ các kim loại cần xử lý có thể đạt được bằng kết tủa với hydrôxit hay soda. Kết quả tính được trình bày ở bảng 6.3.

Bảng 6.3. Tích số tan K_s của một số hợp chất thường gặp trong công nghệ nước và nồng độ của các kim loại tương ứng

STT	Công thức (pt. phân li)	K_s	Nồng độ Me^{Z+} (M)	Nồng độ Me^{Z+} (mg/l)
1	$\text{Al(OH)}_3 \quad (\leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-)$	$1 \cdot 10^{-32}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$1,19 \cdot 10^{-4}$
2	CaCO_3	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-5}$	2,76
3	$\text{Ca(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-)$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	440
4	$\text{Cr(OH)}_3 \quad (\leftrightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^-)$	$6,3 \cdot 10^{-31}$	$1,23 \cdot 10^{-8}$	$6,42 \cdot 10^{-4}$
5	CuCO_3	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	1,024
6	$\text{Cu(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-)$	$2,2 \cdot 10^{-20}$	$1,77 \cdot 10^{-7}$	$1,13 \cdot 10^{-2}$
7	FeCO_3	$3,47 \cdot 10^{-11}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$	3,3
8	$\text{Fe(OH)}_2 \quad (\leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-)$	$1 \cdot 10^{-15}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	0,36
9	$\text{Fe(OH)}_3 \quad (\leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-)$	$3,2 \cdot 10^{-38}$	$1,86 \cdot 10^{-10}$	$1,04 \cdot 10^{-5}$

STT	Công thức (pt. phân li)	K_s	Nồng độ Me^{Z+} (M)	Nồng độ Me^{Z+} (mg/l)
10	$MgCO_3$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	108
11	$Mg(OH)_2$ (kết tủa mới)	$6,0 \cdot 10^{-10}$	$5,3 \cdot 10^{-4}$	12,72
12	$Mg(OH)_2$ (kết tủa già hoá) ($\leftrightarrow Mg^{2+} + 2OH^-$)	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	3,96
13	$MnCO_3$	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	0,23
14	$Mn(OH)_2$ ($\leftrightarrow Mn^{2+} + 2OH^-$)	$1,9 \cdot 10^{-13}$	$3,62 \cdot 10^{-5}$	1,99
15	$NiCO_3$	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	21,2
16	$Ni(OH)_2$ (mới kết tủa)	$2 \cdot 10^{-15}$	$7,94 \cdot 10^{-6}$	$4,7 \cdot 10^{-1}$
17	$Ni(OH)_2$ (kết tủa già hoá)	$6,3 \cdot 10^{-18}$	$1,16 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-2}$
18	$PbCO_3$	$7,49 \cdot 10^{-14}$	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$
19	$Pb(OH)_2$ ($\leftrightarrow Pb^{2+} + 2OH^-$)	$1,1 \cdot 10^{-20}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$

Từ bảng 6.3 ta có nhận xét sau : nếu lấy nồng độ 1 mg/l làm tiêu chí xử lý thì chỉ có 11 phản ứng sử dụng được, trong đó phần lớn các trường hợp các hợp chất dạng hydroxit chiếm ưu thế hơn so với cacbonat của cùng ion kim loại (so nồng độ kim loại cân bằng với hydroxit hoặc cacbonat tương ứng).

Ví dụ, kết tủa Cu^{2+} dạng cacbonat để lại dung dịch ít nhất là 1 mg/l, trong khi hydroxit để lại chỉ $1,8 \cdot 10^{-2}$ mg/l, nhỏ hơn 50 lần.

Tuy nhiên, khi áp dụng các số liệu cần lưu ý : đây là số liệu của dung dịch cân bằng, trong nước cất. Trong thực tế thường nồng độ các kim loại còn lại trong nước lớn hơn do ảnh hưởng của nhiệt độ, do phản ứng chưa tới cân bằng và đặc biệt là pH và các yếu tố tạo phức có thể làm tăng độ tan hoặc phân li của kết tủa. Mặt khác, nồng độ khoáng hoà tan lại ảnh hưởng tích cực đến sự kết tủa. Để có số liệu thực cần thử nghiệm với điều kiện gần thực tế nhất, các số liệu ở đây mang tính định hướng để lựa chọn tác nhân kết tủa. Ngoài ra, cần tham khảo thêm các tài liệu chuyên ngành.

3. KẾT TỦA DƯỚI DẠNG SUNPHUA

Các cation, đặc biệt là ion kim loại nặng, kết tủa rất tốt với sunphua (S^{2-}). Bảng 6.3 cho thấy các sunphua kim loại có TT rất nhỏ, thường nhỏ hơn nhiều lần so với kết tủa hydroxit hay cacbonat, tuy nhiên cần lưu ý pH kết tủa. Ví dụ, chì cacbonat, sulphat có TT tương ứng là ở mức 10^{-14} , 10^{-8} thì chì

sunphua có tích tan tới 10^{-27} . Đại lượng K_s có thể đạt giá trị trong bảng chủ yếu là ở môi trường pH kiềm hoặc ít nhất là trung tính. Nếu pH axit, trừ các ion kim loại rất nặng có thể kết tủa, các ion kim loại như Fe, Mn rất dễ hoà tan trở lại. Phương pháp này áp dụng tốt cho các mục đích tách kim loại chọn lọc, định lượng trong hoá phân tích và kĩ nghệ (kết tủa Ag), tuy nhiên do mùi và độ độc của các tác nhân sunphua tan nên hầu như không áp dụng trong xử lý nước, nước thải.

4. KẾT TỦA DƯỚI DẠNG PHỨC CHẤT

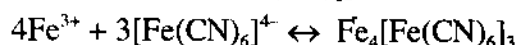
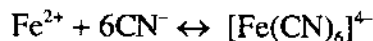
Về nguyên tắc một số ion kim loại hoặc thậm chí cả anion độc hại có thể kết tủa dưới dạng phức chất.

Ví dụ 4 :

Để xử lý CN^- trong nước thải mạ điện ta có thể chuyển hoá chúng về dạng phức pherri - phero - cyanua : $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$. Hãy chứng minh tính khả thi hoặc không khả thi của phương án này.

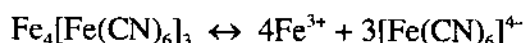
Trả lời:

Phương trình phản ứng :



Trong hợp chất này CN^- sẽ bị liên kết dưới dạng ion phức $[\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6]^{4-}$ rất bền, nồng độ ion phức (không phải nồng độ ion CN^- cần xử lý) tính từ TT ($K_{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3} = 3,0 \cdot 10^{-41} \text{ M}^7$).

Viết phương trình phân ly của phức :



Đặt nồng độ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 = a$, ta có $[\text{Fe}^{3+}] = 4a$ và nồng độ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 3a$.

Ta có : $K_{\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3} = [\text{Fe}^{3+}]^4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}]^3 = (4a)^4 (3a)^3 = 256 \cdot 27 \cdot a^7$

$$\text{Vậy} \quad a = \sqrt[7]{\frac{3 \times 10^{-41}}{27 \times 256}}$$

$$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 3a = 4,6 \cdot 10^{-7} \times 3 = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Mặt khác nồng độ CN^- được tính từ hằng số không bền của phức $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ($K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 10^{-24} \text{ M}^7$). Từ đây tính được nồng độ CN^- .

$$\text{Nồng độ } [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$K_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 10^{-24} \text{ M}^7 = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{CN}^-]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot 6^6 \cdot [\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} =$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\sqrt[7]{K \times [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}}}{46656}$$

$$= \sqrt[7]{\frac{10^{-24} \times 1,38 \cdot 10^{-6}}{46656}} = 1,60 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{CN}^-] = 6 \cdot [\text{Fe}^{2+}] = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

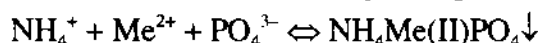
Chuyển về mg/l :

$$[\text{CN}^-] = 9,6 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) \times 26 (\text{g/mol}) \times 10^3 (\text{mg/g}) = 2,496 \text{ mg/l}$$

Đại lượng này chưa đạt TCVN 5945-1995 (B) đối với CN^- (0,1 mg/l) nên không thể dùng phương pháp kết tủa này để xử lý cyanua.

5. ĐỒNG KẾT TỦA

Một số cation, ví dụ NH_4^+ rất khó kết tủa, tuy nhiên khi có mặt các cation khác, ví dụ Mn^{2+} , nhất là Mg^{2+} và PO_4^{3-} ở $\text{pH} \geq 9$ thì dễ dàng đồng kết tủa dưới dạng phức $\text{NH}_4\text{Me(II)PO}_4$. Phương trình phản ứng:



Ví dụ 5 :

Để xử lý amôni bằng cách kết tủa dưới dạng NH_4MgPO_4 (struvite) ta cần bổ sung Mg^{2+} , PO_4^{3-} ở $\text{pH} \geq 9$, TT của NH_4MgPO_4 bằng $2,5 \cdot 10^{-13} \text{ M}^3$, vậy nồng độ của các thành phần có thể đạt được bằng cách kết tủa là:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{Mg}^{2+}] = [\text{PO}_4^{3-}] = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Đại lượng này ứng với nồng độ :

$$[\text{NH}_4^+] = 6,3 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) \times 18 (\text{g NH}_4^+/\text{mol}) \times 1000 (\text{mg/g}) = 1,1 \text{ mg/l}$$

$$= 6,3 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) \times 14 (\text{g N-amôni/mol}) \times 1000 (\text{mg/g}) = 0,9 \text{ mg N/l}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = 6,3 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) \times 24 (\text{g Mg/mol}) \times 1000 (\text{mg/g}) = 1,5 \text{ mg/l}$$

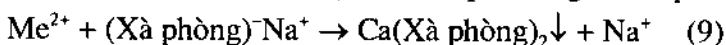
$$[\text{PO}_4^{3-}] = 6,3 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) \times 95 (\text{g PO}_4^{3-}/\text{mol}) \times 1000 (\text{mg/g}) = 6 \text{ mg/l}$$

$$= 6,3 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l}) \times 35 (\text{g P-PO}_4^{3-}/\text{mol}) \times 1000 (\text{mg/g}) = 2,2 \text{ mg P/l}$$

6. ỨNG DỤNG

6.1. Xử lý độ cứng bằng phương pháp vôi – Sôđa

Trong hoá nước, *độ cứng* nói lên khả năng gây kết tủa với xà phòng, nghĩa là nồng độ các ion hoá trị hai trở lên. Ví dụ, ion Ca^{2+} phản ứng với xà phòng :



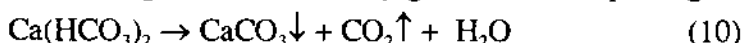
Kết quả là khi giặt quần áo muối Ca, Mg với xà phòng một mặt giảm độ tạo bọt và khả năng tẩy vết bẩn của xà phòng Na, mặt khác kết tủa muối Ca, Mg bám chặt vào quần áo tạo các vết không mong muốn.

Trong thực tế các ion hoá trị ba trở lên như Al(III) , Fe(III) thuỷ phân rất nhanh nên chủ yếu độ cứng được gây ra bởi ion Ca^{2+} và Mg^{2+} .

Trong số các muối khoáng hoà tan, muối Ca^{2+} , Mg^{2+} ở dạng bicacbonat, clorua, sunphat (và ở mức độ rất ít gặp – muối silicat HSiO_3^-) đem lại cho nước một tính chất đặc biệt là độ cứng.

Canxi và magiê tồn tại trong nước ở 2 dạng chính : dạng muối bicacbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ và các muối của các axit mạnh như CaSO_4 , CaCl_2 . Người ta phân biệt hai loại độ cứng : *độ cứng tạm thời* (độ cứng bicarbonat) và *độ cứng vĩnh cửu* (độ cứng không phải cacbonat).

Độ cứng tạm thời là độ cứng do các muối bicacbonat của Ca và Mg tạo thành. Gọi là độ cứng tạm thời vì khi làm thoáng tốt và nhất là ở nhiệt độ cao, các muối bicacbonat không tan kết tủa dưới dạng cacbonat theo phương trình :



Đây là nguyên nhân nước cứng gây hiện tượng đóng cặn ở các đường ống, dụng cụ, thiết bị tiếp xúc với nước, nhất là nước nóng. Kết hợp với các cặn chứa sắt, mangan, silic, cặn ở đường ống thường có màu trắng tới vàng gạch hoặc nâu.

Độ cứng vĩnh cửu là độ cứng do các muối Ca và Mg mà anion không phải cacbonat tạo nên (thường là muối sunphat, clorua). Những muối này *bền nhiệt* nên khi đun nóng không bị kết tủa.

Để đặc trưng cho độ cứng người ta có thể biểu thị nó thông qua đại lượng nồng độ Ca và Mg bằng các cách sau đây :

1. Bằng *milli đương lượng gam* $(\text{Ca} + \text{Mg})/\text{lít nước} = \text{mdlg/l}$; $1 \text{ mdlg/l} = 20,04 \text{ mg Ca/ 1 lít hoặc } 12,16 \text{ mg Mg/l}$

2. Bằng *độ Đức* : $1 \text{ dH} = 10 \text{ mg CaO/1 lít nước}$.

3. Bằng *độ Anh* : $1 \text{ độ Anh} = 10 \text{ mg CaCO}_3/0,7 \text{ lít nước}$.

4. Bảng độ Pháp : 1 độ Pháp = 10 mg CaCO_3 /l lít nước.

5. Bảng độ Mỹ : 1 độ Mỹ = 1 mg CaCO_3 /l lít nước.

Mối liên hệ giữa các đơn vị đo độ cứng ở bảng 6.4.

Thông thường nước tự nhiên, nhất là nước ngầm, có độ cứng trên 150 mg CaCO_3 /l. Phân loại nước theo độ cứng được thể hiện ở bảng 6.5.

Bảng 6.4. Bảng chuyển đổi giữa các đơn vị đo độ cứng

Đơn vị đo độ cứng	mdlg/l	Độ cứng			
		Đức	Pháp	Anh	Mỹ
1mdlg/l	1	2,8040	5,0050	3,5110	50,045
1 độ Đức	0,3566	1	1,7848	1,2521	17,848
1 độ Pháp	0,1998	0,5603	1	0,7015	10,000
1 độ Anh	0,2848	0,7887	1,4255	1	14,255
1 độ Mỹ	0,0199	0,0560	0,1000	0,0702	1

Bảng 6.5. Phân loại nước theo độ cứng [3]

Khoảng độ cứng (mg CaCO_3 /l)	Loại nước
0 – 75	mềm
75 – 100	hơi cứng
100 – 300	cứng
> 300	rất cứng

Để nhanh chóng tính được các loại độ cứng, trong nước cấp độ cứng và nồng độ các ion thường được quy về mg CaCO_3 /l. Khi đó nồng độ các chất trong nước tự nhiên, nhất là nước ngầm, được biểu diễn dưới dạng đồ thị cột ngang sao cho thể hiện được hai dạng độ cứng thường dùng (hình 6.1).

Tính nồng độ ion quy về đơn vị mg CaCO_3 /l :

Ví dụ 6 : có a mg/l Ca^{2+} ($M = 40$), tính x = số mg CaCO_3 /l ($M_{\text{CaCO}_3} = 100$) :

Vậy ta có quan hệ tam xuất đơn thuận :

40 mg Ca^{2+} tạo thành 100 mg CaCO_3

Vậy : a mg Ca^{2+} tạo thành x = $(100.a/40)$ mg CaCO_3

Ví dụ 7 : có a mg/l Mg^{2+} ($M = 24$), tính x = số mg Mg^{2+} bằng đơn vị $CaCO_3/l$.

Ta có : 40 mg Ca^{2+} tạo thành 100 mg $CaCO_3$

Phản ứng của 40 mg Ca^{2+} với CO_3^{2-} tương đương với phản ứng giữa 24 mg Mg^{2+} với CO_3^{2-} .

Vậy ta có quan hệ tam xuất đơn thuận:

24 mg Mg^{2+} tương đương với 100 mg $CaCO_3$

a mg Mg^{2+} tạo thành x = $(100.a/24)$ mg $CaCO_3$

Ví dụ 8 : có a mg/l Na^+ ($M = 23$), tính x = số mg Na^+ bằng đơn vị $CaCO_3/l$.

Ta có : 40 mg Ca^{2+} tạo thành 100 mg $CaCO_3$

Phản ứng của 40 mg Ca^{2+} với CO_3^{2-} tương đương với phản ứng giữa 46 mg Na^+ với CO_3^{2-}

Vậy ta có quan hệ tam xuất đơn thuận :

46 mg Na^+ tương đương với 100 mg $CaCO_3$

a mg Na^+/l tạo thành x = $(100.a/46)$ mg/l $CaCO_3$

Ví dụ 9 : có a mg/l Cl^- ($M = 35,5$), tính x = số mg Cl^- bằng đơn vị $CaCO_3/l$

Ta có : 40 mg Ca^{2+} tạo thành 100 mg $CaCO_3$

Phản ứng của 40 mg Ca^{2+} với CO_3^{2-} tạo thành 100 mg $CaCO_3$ tương đương với phản ứng giữa 40 mg Ca^{2+} với 2.35,5 mg Cl^- .

Vậy ta có quan hệ tam xuất đơn thuận:

2.35,5 mg Cl^- tương đương với 100 mg $CaCO_3$

a mg/l Cl^- tạo thành x = $(100.a/2.35,5)$ mg/l $CaCO_3$

Ví dụ 10 : có a mg/l SO_4^{2-} ($M = 96$), tính x = số mg SO_4^{2-} bằng đơn vị $CaCO_3/l$

Ta có : 40 mg Ca^{2+} tạo thành 100 mg $CaCO_3$

Phản ứng của 40 mg Ca^{2+} với CO_3^{2-} tạo thành 100 mg $CaCO_3$ tương đương với phản ứng giữa 40 mg Ca^{2+} với 96 mg SO_4^{2-} .

Vậy có quan hệ tam xuất đơn thuận :

96 mg SO_4^{2-} tương đương với 100 mg $CaCO_3$

a mg/l SO_4^{2-} tạo thành x = $(100.a/96)$ mg/l $CaCO_3$

ta có thể đưa ra công thức tổng quát trong trường hợp này :

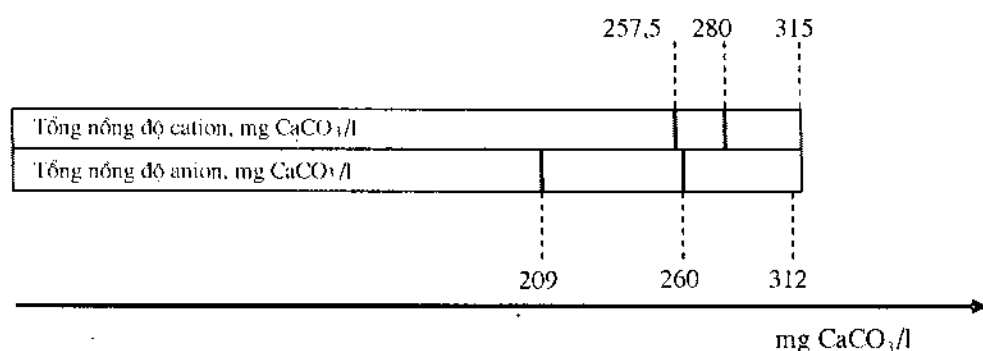
$$x = a \left(\frac{100}{EW} \right)$$

trong đó EW là lượng ion tương đương với 100 mg CaCO_3 .

Ví dụ 11 :

Kết quả phân tích mẫu nước cho ở bảng sau. Hãy dựng đồ thị dạng thanh ngang để thể hiện nồng độ các thành phần ion với đơn vị mg CaCO_3/l và hai dạng độ cứng.

<i>Loại ion</i>	<i>Nồng độ (mg/l)</i>	<i>mg CaCO_3/l</i>
Ca^{2+}	103	257,5
Mg^{2+}	5,5	22,6
Na^+	16	35
Tổng cation		315
HCO_3^-	255	209
SO_4^{2-}	49	51
Cl^-	37	52
Tổng anion		312



Hình 6.1. Biểu diễn nồng độ bằng đơn vị mg CaCO_3/l

Lời giải :

Tính, chuyển nồng độ các ion thành đơn vị mg CaCO_3/l ta có bảng ở trên.

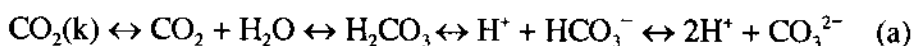
Hình 6.1 trong đó đường $\rightarrow$ là giá trị nồng độ các ion biểu diễn bằng đơn vị mg CaCO_3/l . Thanh ngang ở trên biểu diễn nồng độ các cation, thanh ngang dưới biểu diễn nồng độ các anion, tất cả dùng đơn vị mg CaCO_3/l .

Ta thấy tổng nồng độ cation = 315 mg CaCO_3/l ; trong khi đó tổng nồng độ anion = 312 mg CaCO_3/l . Độ chênh lệch 3 mg/l do sai số phân tích, không đáng kể. Trong 315 mg/l nồng độ cation ta có tổng nồng độ (Ca + Mg) tức tổng độ cứng bằng 280 mg/l. Trong khi đó nồng độ bicacbonat = 209 mg/l, đây chính là phần độ cứng tạm thời hay độ cứng bicacbonat, phần còn lại = $280 - 209 = 71$ mg/l chính là độ cứng không cacbonat hay độ cứng vĩnh cửu.

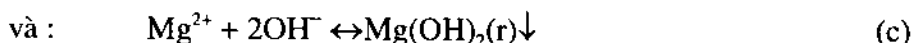
Như vậy chỉ cần phân tích 6 ion chính, chuyển nồng độ tất cả các ion sang nồng độ CaCO_3 tương đương dưới dạng mg CaCO_3/l , vẽ đồ thị nồng độ các ion dạng thanh ngang ta có cả hai loại độ cứng.

Làm mềm là quá trình giảm độ cứng nước sinh hoạt xuống mức 75 – 120 mg/l. Đối với một số quá trình sản xuất, ví dụ nước cấp nồi hơi, nước nấu bia, nước nhuộm vải, nước trong công nghiệp điện tử... yêu cầu làm mềm có thể rất cao.

Làm mềm bằng phương pháp kết tủa hoá học là quá trình kết tủa bằng vôi – soda. Nguyên lý của các quá trình làm mềm là chuyển dịch cân bằng trong hệ đệm cacbonat của nước tự nhiên :



Độ cứng có thể loại trừ nhờ phản ứng:



Từ bảng 2 tra TT của MgCO_3 và $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ta thấy : $\text{TT}_{\text{MgCO}_3} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ M^2 lớn hơn nhiều so với $\text{TT}_{\text{Mg}(\text{OH})_2}$ (kết tủa mới) = $6,0 \cdot 10^{-10} \text{ M}^3$ nghĩa là khả năng kết tủa Mg dưới dạng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ lớn hơn.

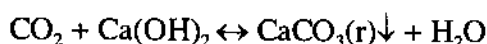
Để CaCO_3 kết tủa tốt theo pt. (b) cần dịch cân bằng (a) về phía phải để tạo nhiều CO_3^{2-} hơn, nghĩa là cần thêm OH^- , trong thực tế điều này đạt được bằng cách thêm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để nâng pH lên khoảng 10,3. Nếu trong nước độ kiềm HCO_3^- không đủ để kết tủa Ca^{2+} thì cần thêm đủ Na_2CO_3 tính theo nồng độ Ca^{2+} .

Để kết tủa tốt $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cần bổ sung thêm ion OH^- , thực tế pH cần đạt 13.

Trong quá trình làm mềm bằng vôi – soda các phản ứng lần lượt xảy ra như sau :

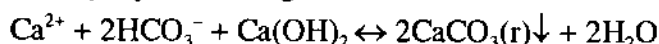
1. Trung hoà cacbonic tự do và axit cacbonic (H_2CO_3) :

Đây là bước dịch chuyển cân bằng (1) bằng cách bổ sung ion OH^- dưới dạng huyền phù vôi.



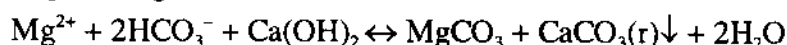
2. Kết tủa độ cứng do canxi bicacbonat :

Để kết tủa $\text{Ca(HCO}_3)_2$ cần tiếp tục dịch chuyển cân bằng (1) để chuyển hoá HCO_3^- thành CO_3^{2-} , pH cần nâng tới 10,3 khi đó ta có :



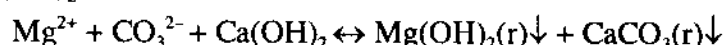
3. Kết tủa độ cứng do magiê bicacbonat :

Song song với phản ứng trên, trong trường hợp độ cứng do Mg bicacbonat với sẽ phản ứng như sau:



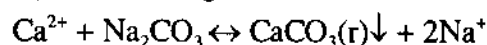
Lưu ý : độ cứng do $\text{Mg(HCO}_3)_2$ không thay đổi vì như đã nêu MgCO_3 tan khá tốt, Mg^{2+} vẫn còn trong dung dịch.

Nếu bổ sung thêm Ca(OH)_2 tới pH = 11 sẽ xảy ra phản ứng kết tủa Mg^{2+} dưới dạng Mg(OH)_2 :



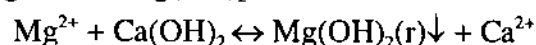
4. Kết tủa độ cứng không cacbonat (độ cứng vĩnh cửu) do canxi :

Sau khi độ cứng tạm thời (do bicacbonat canxi) kết tủa hết, để kết tủa phần canxi còn lại cần bổ sung soda.

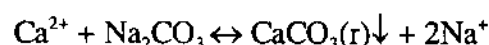


5. Kết tủa độ cứng không cacbonat (độ cứng vĩnh cửu) do magiê :

Để kết tủa tốt Mg^{2+} cần thêm đồng thời vôi và soda để kết tủa tối đa Mg^{2+} dưới dạng kết tủa Mg(OH)_2 :



Phản ứng này không thay đổi độ cứng vì Mg^{2+} được thay thế bởi Ca^{2+} , đó là chưa nói đến lượng vôi dư, thêm soda sẽ kết tủa Ca^{2+} mới hình thành và Ca^{2+} từ vôi dư :



Phương pháp vôi – soda không thể loại trừ hoàn toàn độ cứng do khả năng tan nhất định của các sản phẩm kết tủa là CaCO_3 và Mg(OH)_2 . Tối đa có thể đạt được độ cứng do canxi là 30 mg CaCO_3/l và do magiê là 10 mg CaCO_3/l .

Nếu nước quá mềm xà phòng trở nên nhớt, ngoài ra do yếu tố kinh tế nên với phương pháp này người ta thường chỉ xử lý tới độ cứng tổng ở mức 75 – 120 mg CaCO_3/l .

Để phản ứng xảy ra hoàn toàn thường lượng Ca(OH)_2 phải dư so với lý thuyết khoảng 20 mg/l tính theo CaCO_3 tương đương.

Đối với Mg^{2+} để có thể đóng cặn trên các thiết bị đun nấu, nồng độ Mg^{2+} phải lớn hơn 40 mg $CaCO_3/l$. Do xử lý Mg tốn kém hơn Ca nên người ta thường xử lý phần Mg dư trên 40 mg $CaCO_3/l$. Để xử lý Mg ít hơn 20 mg $CaCO_3/l$ lượng vôi dư như đã nêu là đủ. Nếu lượng magiê cần xử lý nằm trong khoảng 20 – 40 mg $CaCO_3/l$ cần tính thêm lượng $Ca(OH)_2$ tương đương. Nếu cần xử lý lượng magiê trên 40 mg $CaCO_3/l$ cần tăng lượng $Ca(OH)_2$ dư lên hơn 40 mg $CaCO_3/l$.

Ví dụ 12 :

Tính nhu cầu vôi – soda để làm mềm nước có thành phần như sau, tới độ cứng 80 mg $CaCO_3/l$:

Thành phần nước (mg/l) :

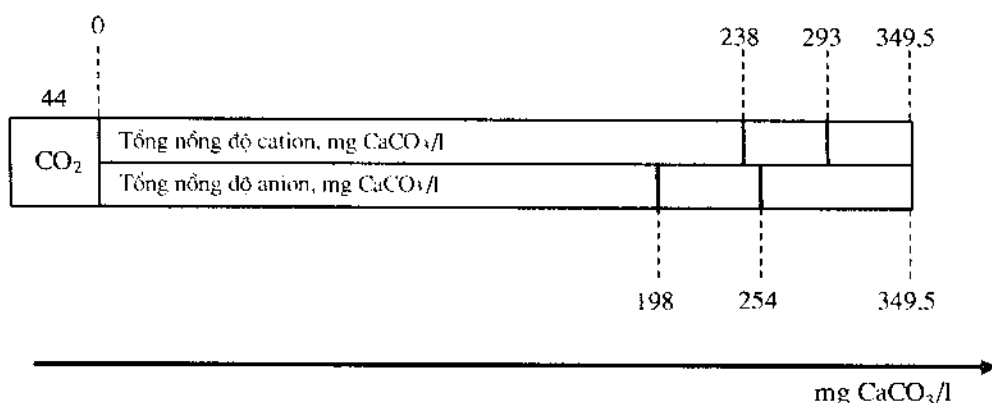
Ca^{2+} :	95,20	CO_2 :	19,36	HCO_3^- :	241,46
Mg^{2+} :	13,44			SO_4^{2-} :	53,77
Na^+ :	25,76			Cl^- :	67,81

Lời giải :

Bước đầu cần chuyển nồng độ các ion từ mg/l thành lượng $CaCO_3$ tương đương như ví dụ 12.

<i>Loại ion</i>	<i>Nồng độ (mg/l)</i>	<i>mg $CaCO_3/l$</i>
Ca^{2+}	95,20	238,00
Mg^{2+}	13,44	55,37
Na^+	25,76	56,16
Tổng cation		349,53
CO_2	19,36	44,14
HCO_3^-	241,46	198,00
SO_4^{2-}	53,77	55,92
Cl^-	67,81	95,61
Tổng anion		349,53

Dựng đồ thị dạng thanh ngang, phần CO_2 xếp lên đầu.



Hình 6.2. Biểu diễn nồng độ bằng đơn vị mg CaCO₃/l [2]
(Nồng độ CO₂ tính riêng).

Từ đồ thị ta kết luận như sau :

CO₂ không gây độ cứng nhưng sẽ tiêu thụ kiềm.

Độ cứng tổng bằng 293,37 mg CaCO₃/l.

Độ cứng tạm thời (cacbonat) bằng 198,00 mg CaCO₃/l.

Độ cứng không cacbonat bằng $293,37 - 198,00 = 95,37$ mg CaCO₃/l

Tính nhu cầu vôi : Nhu cầu vôi để thực hiện các chức năng sau:

Trung hoà CO₂ cần : 44,14 mg CaCO₃/l

Phản ứng với HCO₃⁻ cần : 198,00 mg CaCO₃/l

Phản ứng với Mg²⁺ cần : $Mg^{2+} - 40 = 15,37$ mg CaCO₃/l

Lượng vôi dư : 20,00 mg CaCO₃/l

Tổng lượng vôi : 277,51 mg CaCO₃/l

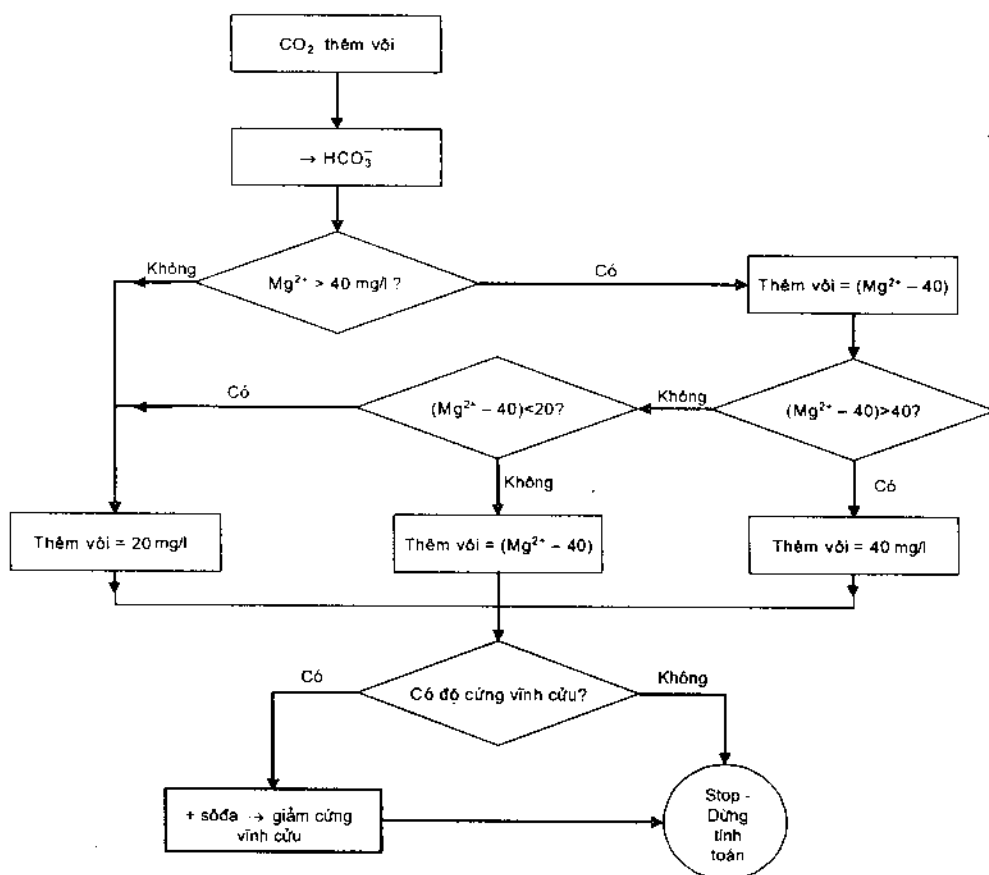
Tính độ cứng không cacbonat (KC) cần xử lý hay lượng soda cần có :

Độ cứng KC cần để lại = độ cứng tổng dự kiến (80 mg/l) – độ cứng cacbonat còn lại do độ tan của các kết tủa và các yếu tố khác = $80 - 40 = 40$ mg/l .

Độ cứng KC cần xử lý = độ cứng KC ban đầu (95,37) – độ cứng KC để lại (40) = 55,37 mg/l

Như vậy lượng soda cần thêm = 55,37 mg CaCO₃/l .

Tổng kết lại ta có sơ đồ lựa chọn phương án xử lý độ cứng như hình 6.3 :



Hình 6.3. Sơ đồ sử dụng phương pháp vôi – soda [3]

6.2. Xử lý photphat (P) bằng phương pháp kết tủa

Nguyên lý xử lý P bằng phương pháp kết tủa là tương tác giữa P– hoà tan với các hoá chất để tạo sản phẩm kết tủa. Kết tủa chứa P sau đó sẽ được tách loại khỏi nước hoặc nhờ quá trình lắng, lọc hoặc cả hai. Ở các nước phát triển các phương pháp kết tủa P được áp dụng cho xử lý nước cấp và xử lý nước thải.

Nồng độ photpho tổng đầu ra, $C_{TP, eff}$, tính theo :

$$C_{TP, eff} = C_{SP, eff} + X_{eff} m_{PX} \quad (11)$$

trong đó : $C_{SP, eff}$: nồng độ P hoà tan đầu ra (chủ yếu là P–photphat), mg/l

X_{eff} : nồng độ cặn lơ lửng đầu ra, mg/l

m_{PX} : phần P trong cặn khô đầu ra, mg P/mg SS.

Đối với xử lý nước thải X thường là sinh khối vi sinh, m_{PX} thường chiếm 20–25 mg P/g cặn cháy được (VSS–sinh khối, 2–2,5%). Đối với P kết tủa bằng các muối vô cơ m_{PX} ở mức 4–10% tùy chất kết tủa. Pt. 11 cho phép ta dự báo nồng độ P đầu ra. Ví dụ nếu m_{PX} bằng 50 mg P/g SS thì với nồng độ SS đầu ra là 20 mg/l (TCVN 5945 – 1995 nước thải loại A) ta không đạt được nồng độ P đầu ra dưới 1 mg P/l.

Các hoá chất thường dùng để kết tủa P là :

1. Phèn nhôm
2. Muối sắt
3. Vôi

Cơ sở khoa học để sử dụng các hoá chất này là : 1. Chúng tạo muối photphat khó tan (xem các phụ lục bảng độ tan, tích tan) ; 2. Đây là những hoá chất có sẵn, phổ biến trong ngành nước, giá thấp ; 3. Chúng không hoặc rất ít độc.

P hoà tan trong nước cũng như nước thải chủ yếu nằm ở dạng photphat (PO_4^{3-}), thành phần kết tủa của photphat với các hoá chất sử dụng khó xác định chính xác. Sau đây là những chất có khả năng hình thành kết tủa (bảng 6.6).

Bảng 6.6. Thành phần có thể có khi kết tủa photphat

Tác nhân kết tủa P	Thành phần kết tủa
Al(III)	$Al_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$ – hydroxy photphat nhôm $Al(OH)_3$
Fe(II)	$Fe_3(PO_4)_2$ $Fe(OH)_2$ hoặc 3
Fe(III)	$Fe_r(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}$ – hydroxy photphat sắt ba $Fe(OH)_3$
Ca(II)	$Ca_3(PO_4)_2$ – tricanxi photphat $Ca_5(OH)(PO_4)_2$ – hydroxyapatit $CaHPO_4$ – canxi hydro photphat $CaCO_3$

Trong thực tế, thành phần kết tủa còn phức tạp hơn vì các ion khác có trong nước cũng có thể đồng kết tủa (Mg^{2+} , sulphat, cacbonat...). Ngoài ra, song song với quá trình kết tủa P còn có quá trình hấp phụ P lên các kết tủa có trong nước.

Để quá trình thực hiện được tốt ta cần lưu ý các thông số công nghệ sau:

- Định dạng rõ yêu cầu nồng độ P đầu ra
- Xác định đúng liều lượng hoá chất
- Lưu ý pH quá trình

Ta sẽ xem xét các yếu tố này trên cơ sở các hoá chất cụ thể.

Muối sắt (II)

Nguồn muối sắt(II) phổ biến và rẻ nhất là dung dịch axit xử lý bề mặt kim loại, thường là FeSO_4 , nồng độ Fe(II) có thể tới trên 100 g/l, đôi khi ta cũng gặp FeCl_2 . Ngoài ra trên thị trường cũng có phèn sắt $\text{FeSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (nhân dân gọi là phèn xanh hoặc phèn sắt). Cần lưu ý, nguồn sắt này có thể chứa một lượng nhất định các kim loại nặng độc hại khác. Đối với muối Fe(II) pH kết tủa photphat tối ưu là 8, nồng độ photphat còn trong dung dịch là dưới 0,4 mg P/l. Nếu lệch khỏi pH = 8 nồng độ photphat còn dư khá cao : ở pH = 7 là 8 mg P/l, ở pH = 9 là 3,5 mg P/l.

Thời gian cần để phản ứng hoàn toàn là 2 h ở pH = 8. Tỷ lệ mol $\text{Fe} : \text{PO}_4^{3-} = 1 : 1$, mặc dù vậy Fe(II) kết tủa không hoàn toàn. Trong trường hợp nước thiếu oxy Fe thành phần kết tủa được cho là $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – vivianite. Nếu nước đủ oxy Fe(II) nhanh chóng bị oxy hoá thành Fe(III), khi đó hiệu quả kết tủa tốt hơn so với Fe(II).

Hiệu quả kết tủa còn phụ thuộc vào khả năng lắng cặn hình thành. Các thành phần hữu cơ trong nước có thể ảnh hưởng đến phản ứng cũng như khả năng lắng của cặn photphat.

Muối Fe(III) và phèn nhôm

Đây là hai chất keo tụ điển hình, cùng hoá trị 3+. Chúng có tính chất khá gần nhau nên được xem xét đồng thời.

Thông thường Fe(III) được sử dụng dưới dạng FeCl_3 hoặc $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ở Việt Nam chưa phổ biến lắm, còn nhôm dưới dạng $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Ngoài ra nhôm còn phổ biến trên thị trường dưới dạng PAC, ở nước ngoài còn có nhôm aluminat.

Khi sử dụng dư Fe(III) và Al(III) để kết tủa photphat bên cạnh các muối photphat kết tủa ta còn có kết tủa các hydroxit tương ứng và các hạt polime sắt, nhôm tương ứng. Để tính lượng photphat ($C_{p,du}$) còn dư ta phải sử dụng các cân bằng có thể có trong nước xử lý (bảng 6.7).

Bảng 6.7. Các phản ứng của Al(III) và Fe(III) khi kết tủa PO_4^{3-} [4–8]

Phản ứng			Hằng số cân bằng	
			Al(III)	Fe(III)
1	$Me^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Me(OH)_3(r)$	$pK_{MeOH} =$	9,1	-0,5
2	$rMe^{3+} + H_2PO_4^- + (3r-1) OH \leftrightarrow Me(H_2PO_4)(OH)_{3r-1}(r)$	$pK_r =$ $r =$	25,8 0,8	67,1 1,6
3	$Me^{3+} + H_2PO_4^- \leftrightarrow Me(H_2PO_4)^{2+}$	$pK_{MP1} =$		-21,3
4	$Me^{3+} + HPO_4^{2-} \leftrightarrow MeHPO_4^+$	$pK_{MP2} =$	-12,1	
5	$H_3PO_4 \leftrightarrow H_2PO_4^- + H^+$	$pK_1 =$	2,1	
6	$H_2PO_4^- \leftrightarrow HPO_4^{2-} + H^+$	$pK_2 =$	7,2	
7	$HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$	$pK_3 =$	12,3	

Cách tính như sau :

1. Tính nồng độ $[Me^{3+}]$ từ TT (tích tan) của hydroxit kim loại (pt.1, bảng 6.7) :

$$\lg[Me^{3+}] = pK_{MeOH} - 3pH \quad (12)$$

2. Tính $[H_2PO_4^-]$ từ TT của photphat kim loại (pt. 2, bảng 6.7):

$$\lg[H_2PO_4^-] = -pK_s - r\lg[Me^{3+}] + (3r-1)(pK_{H_2O} - pH) \quad (13)$$

3. Tính nồng độ các hạt photphat từ các cân bằng tương ứng (pt. 5–7) :

$$\lg[H_3PO_4] = \lg[H_2PO_4^-] - pH + pK_1 \quad (14)$$

$$\lg[HPO_4^{2-}] = \lg[H_2PO_4^-] + pH - pK_2 \quad (15)$$

$$\lg[PO_4^{3-}] = \lg[HPO_4^{2-}] + pH - pK_3 \quad (16)$$

Trong các phương trình này, ở pH xử lý nước, nước thải thông thường thì pt. (15) là quan trọng nhất.

4. Tính nồng độ các photphat kim loại hoà tan (pt. 3, 4, bảng 6.7) :

$$\lg[MeH_2PO_4^{2+}] = \lg[Me^{3+}] + \lg[H_2PO_4^-] + pK_{MP1} \quad (17)$$

$$\lg[MeHPO_4^+] = \lg[Me^{3+}] + \lg[HPO_4^{2-}] + pK_{MP2} \quad (18)$$

Thực tế khi dùng Al(III) thì dạng $AlHPO_4^+$ (pt. 18) là quan trọng nhất; ngược lại đối với Fe(III) thì $FeH_2PO_4^{2+}$ lại là chính (pt. 17).

5. Tính tổng các ion photphat hoà tan còn lại, $C_{P,du}$, (mol/l) :

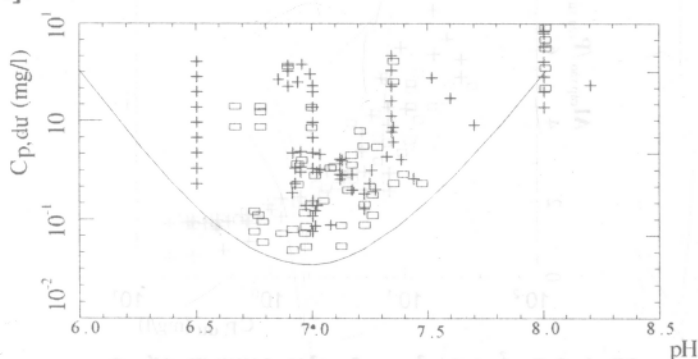
$$C_{P,dur} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [MeH_2PO_4^{2+}] + [MeHPO_4^+] \quad (19)$$

Đại lượng $C_{P,dur}$ tính theo pt. (19) là giá trị thấp nhất mà ta có thể đạt được khi các phản ứng đều hoàn toàn đạt cân bằng như bảng 6.7.

Trong thực tế đại lượng này rất phụ thuộc pH, tỉ lệ lượng muối Me : P có trong nước cần xử lý.

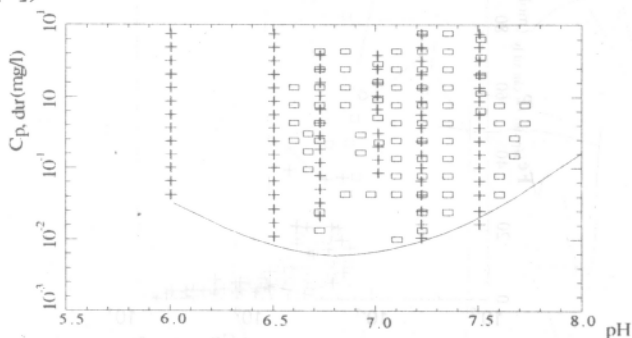
Ảnh hưởng pH được trình bày dưới dạng các đồ thị hình 6.3, 6.4.

Trong cả hai kết quả nói trên vùng pH tối ưu khá rộng, nằm quanh 6–8. Mặc dù trước đó có một số nghiên cứu cho thấy trong nước cất pH tối ưu đối với Al(III) là 6 và bằng 3,5 – 4,0 đối với Fe(III) [11]. Ngoài ra, Ca cũng ảnh hưởng đến giá trị pH tối ưu : 2 mmol Ca^{2+}/l làm khoảng pH tối ưu mở ra tới 4–8 [12–14].



Hình 6.3. So sánh P đo đạc và lý thuyết, trường hợp kết tủa bằng Al(III), pH 6–7,5

(+ là giá trị phòng thí nghiệm [5]; □ là giá trị ở nhà máy nước thải Trenton, NJ, [9])

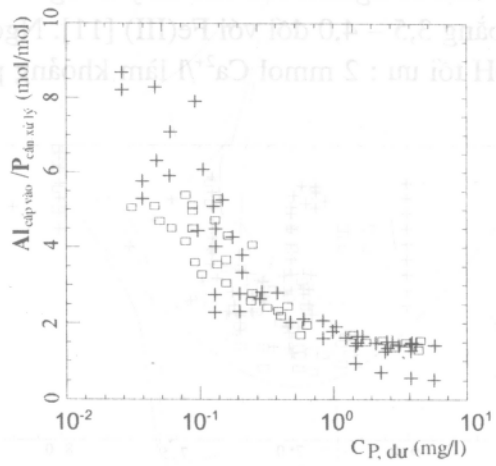


Hình 6.4. So sánh P đo đạc và lý thuyết, trường hợp kết tủa bằng Fe(III), pH 6,5–7,5

(+ là giá trị phòng thí nghiệm [10] ; □ là giá trị ở nhà máy Blue Plains WWTP, Washington, D.C.[9]).

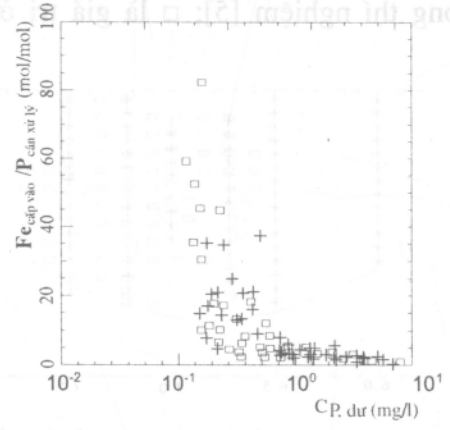
Khi ta tính tỉ lệ Me (cho thêm) : P (cần xử lý) kết tủa có tỉ lệ gần với tính toán do tích tan của các muối photphat kim loại rất nhỏ. Ảnh hưởng của tỉ lệ Me/P, trong đó Me là Al(III) và Fe(III) thể hiện qua hình 6.5, 6.6.

Ta thấy tỉ lệ Al(III) và Fe(III) trên P ảnh hưởng tương tự nhau. Khi tỉ lệ thấp nghĩa là ion kim loại ít hơn cần thiết thì P dư cao mặc dù kim loại kết tủa hoàn toàn dưới dạng muối photphat có tích tan rất nhỏ. Khi tỉ lệ tăng, lượng P dư giảm tương ứng, đồng thời với sự tăng đột ngột của lượng kim loại tiêu thụ. Đó là vì Me^{3+} bị tiêu thụ vào phản ứng với hydroxyl tạo hydroxit (phản ứng 1, bảng 6.7), điều này xảy ra khi P dư còn $< 1\text{ mg P/l}$.



Hình 6.5. Ảnh hưởng của tỉ lệ Al(III)/P đến $C_{P, dư}$

(+ là giá trị phòng thí nghiệm [15] ; □ là giá trị PTN Univ. of Cape Town [16]).



Hình 6.6. Ảnh hưởng của tỉ lệ Fe(III)/P đến $C_{P, dư}$

(+ là giá trị phòng thí nghiệm [10]; □ là giá trị nhà máy [Blue plains WWTP, Washington, D.C.[9])

Các kết quả hình 6.5 được dùng để tính liều lượng muối kim loại cần cho thêm, Me, để đạt được mức xử lý P (Me/P) như ý.

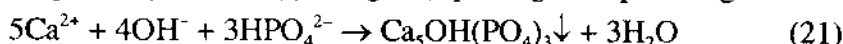
$$Me = (Me/P)(C_{P,in} - C_{P,dur}) \quad (20)$$

trong đó (Me/P) đọc từ đồ thị 6.5 là mức ta cần đạt, $C_{P,in}$ là nồng độ P hoà tan trong nước cần xử lý.

Đối với nước thải trong các hệ xử lý sinh học cần chú ý là đại lượng $C_{P,in}$ cần bổ sung cả lượng P tan của các muối P không phải orto-phốtphat và trong bùn vì khi thuỷ phân chúng sẽ tạo các hạt orto-phốtphat, khi đó nhu cầu Me sẽ tăng tương ứng.

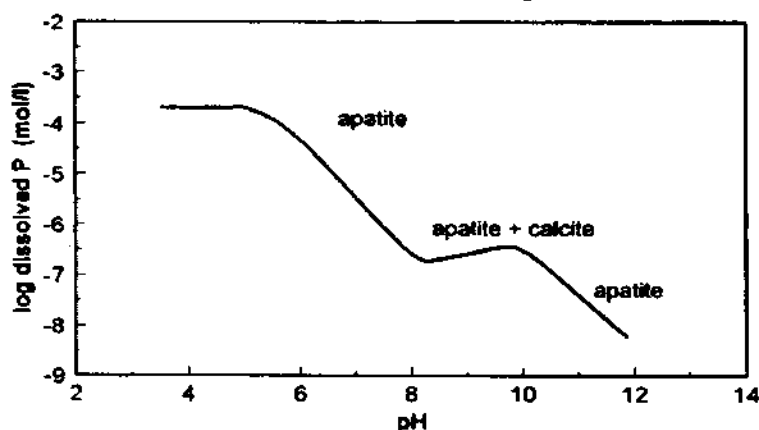
Vôi

Cơ sở khoa học của việc dùng vôi để kết tủa phốtphat là tích tan rất nhỏ của các hợp chất giữa canxi và phốtphat. Trong số các hợp chất này quan trọng nhất là hydroxiapatit $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ (bảng 6.6), phương trình phản ứng như sau :



Theo phương trình này tỉ lệ Ca : P lý thuyết là 5 : 3 (mol/mol). Trong thực tế tỉ lệ này dao động trong khoảng 1,3 – 2,0. Độ tan của hydroxyapatit rất phụ thuộc pH và giảm khi pH tăng, khi pH lớn hơn 9,5 nó gần như không tan. Như vậy một phần vôi phải chi phí để tăng pH, vì vậy tỉ lệ chính xác chỉ có thể xác định bằng thực nghiệm. Thông thường quan hệ hiệu quả kết tủa phốtphat – liều lượng vôi cần xác định bằng thực nghiệm.

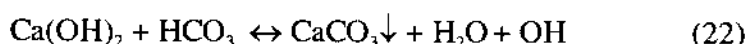
Hình 6.7 cho thấy ảnh hưởng rất mạnh của pH đến độ tan (khả năng kết tủa) của các hợp chất có thể có khi kết tủa P bằng vôi.



Hình 6.7. Ảnh hưởng của pH đến độ tan của các kết tủa canxi khi xử lý P
(Số liệu của [17] trong cuốn [18])

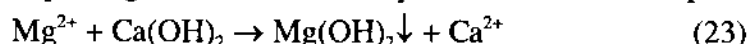
Để đạt được nồng độ P sau xử lý nhỏ hơn 1 mg P/l quá trình cần được tiến hành ở pH bằng 10,5 đến 11. Nếu nước có độ kiềm thấp (< 150 mg/l) kết tủa tạo thành sẽ nhỏ mịn, khó lắng và lẫn các hạt CaCO_3 (pt. 12). Vì lý do này trong các nhà máy xử lý nước thải bằng công nghệ sinh học để xử lý P bằng vôi người ta cho vôi vào ngay đầu dây chuyển xử lý, trước bể lắng cấp 1, nước sau lắng mới đi vào bể xử lý sinh học, khi đó sẽ giảm chi phí hoá chất để hạ pH vì quá trình oxy hoá vi sinh là quá trình tiêu thụ kiềm.

Trong trường hợp này cần tính đến sự gia tăng lượng bùn thải từ bể lắng cấp 1, đó là vì bên cạnh phản ứng với P, vôi sẽ tạo bùn cacbonat theo phản ứng với độ kiềm như sau:



Phản ứng (22) hoàn toàn không phụ thuộc vào các phản ứng giữa canxi với photphat. Theo phương trình này lượng vôi (tính bằng mg Ca(OH)_2 /l) cần để kết tủa độ kiềm (tính bằng mg CaCO_3 /l) phải lấy gấp 1,5 lần so với tính toán lý thuyết theo phương trình (22). Khi nồng độ CaCO_3 đủ lớn nó hoạt động như chất tạo bông tăng cường khả năng lắng của hydroxyapatit.

Mg^{2+} cũng ảnh hưởng tương tự đến kết tủa hydroxyapatit. Khi pH cao Mg^{2+} kết tủa theo phương trình sau, bắt đầu ở pH = 9,5 và kết thúc ở pH = 11 :



Kết tủa Mg(OH)_2 có độ nhớt cao nên có khả năng kéo theo các hạt cặn nhỏ, tuy nhiên bùn thải sẽ khó tách nước hơn.

Như vậy, thông số quyết định hiệu quả kết tủa photphat ở đây là pH. Để nâng pH chi phí vôi rất phụ thuộc độ kiềm mà ít phụ thuộc vào nồng độ P đầu vào. Điều này khác với các chất kết tủa dưới dạng phèn nhôm và sắt.

CHƯƠNG VII – KHỬ BỤI

1. KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Môi trường không khí thường bị ô nhiễm bởi các hoá chất độc hại (CO , SO_x , NO_x , các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi như VOC,...) và bụi.

Bụi là thuật ngữ rất hay gặp trong hội thoại hàng ngày như “bụi bay mù trời”... “con đường cát bụi”... Tuy nhiên, để hiểu bản chất của bụi và để đề xuất các phương pháp xử lý bụi một cách hiệu quả thì chúng ta cần xác định rõ hơn khái niệm “bụi”.

Bụi là một hệ hạt rắn có kích thước khá nhỏ (cỡ hàng micromet).

Độ hạt : Có thể chia thành 3 nhóm:

- Bụi siêu mịn : $< 0,5 \mu\text{m}$.
- Bụi mịn : $0,5 - 30 \mu\text{m}$.
- Bụi thô : $> 30 \mu\text{m}$.

Khái niệm “mịn” được dùng phổ biến để chỉ các hạt có kích thước nhỏ hơn $1 \mu\text{m}$. Trong không khí, các hạt có kích thước nhỏ hơn $0,1 \mu\text{m}$ thường không thể lắng xuống mặt đất, vì nó bị tác động bởi chuyển động Brown như các phân tử khí. Các hạt bụi có kích thước lớn hơn có khuynh hướng “sa lắng”. Tốc độ “sa lắng” phụ thuộc vào kích thước hạt :

- $0,03 \text{ mm/s}$ đối với các hạt hình cầu $1 \mu\text{m}$.
- 3 mm/s với các hạt hình cầu $10 \mu\text{m}$.
- 300 mm/s đối với các hạt hình cầu $100 \mu\text{m}$.

(Các số liệu trên ứng với điều kiện không khí có nhiệt độ 25°C và áp suất 760 mm Hg).

Ghi chú: nếu các hạt rắn có kích thước quá nhỏ, không thể sa lắng, tạo nên một hệ keo khí (aerosol), và thường gọi là “khói”. Khói thực chất là một hệ huyền phù khí (rắn – không khí).

Một vài tính chất đặc trưng của hạt bụi

Thành phần hoá học : Thành phần hoá học chính xác của bụi không thể biểu diễn bằng một công thức nhất định, bởi vì nó khá phức tạp và biến đổi trong một phạm vi khá rộng. Bản chất của các nguyên tố trong các hạt bụi mịn phụ thuộc vào các quá trình ngưng tụ các chất từ pha khí lên trên bề mặt hạt rắn. Chính quá trình đó tạo nên các tính chất đặc trưng cho hạt bụi về hoá học, hoá lý (xúc tác, hấp phụ, dẫn điện...).

Tính chất dẫn điện :

Khả năng dẫn điện (điện trở, điện trở riêng...) của hạt bụi là một tính chất quan trọng, quyết định khả năng xử lý bụi bằng kỹ thuật lọc tĩnh điện.

Điện trở của hạt bụi phụ thuộc :

- Thành phần hoá học và trạng thái vật lý của bụi.
- Thành phần hoá học, độ ẩm và nhiệt độ của môi trường khí chứa bụi.

Người ta nhận thấy rằng :

- Điện trở của bụi tăng khi hàm lượng kim loại kiềm trong bụi tăng.
- Điện trở của bụi giảm với độ ẩm và với hàm lượng khí SO_x tăng.
- Điện trở của các hạt đạt cực đại khi nhiệt độ của khí ở 200°C .
- Hầu hết các hệ bụi tạo ra do các quá trình cháy đều có giá trị điện trở phù hợp với kỹ thuật xử lý bằng lọc tĩnh điện ($10^8 - 5 \cdot 10^{10} \Omega/\text{cm}$).

Sự hình thành bụi

– Bụi được hình thành chủ yếu từ các lò thiêu đốt các rác thải. Bụi gồm các hạt rắn không cháy và cháy không hoàn toàn.

– Một số rác thải có xu hướng tạo ra các hạt bụi dạng tro nhiều hơn các dạng khác.

Đó là trường hợp các rác thải dạng :

- Chế phẩm sơn dạng PVC.
- Nhựa đường.
- Dịch đặc nhà máy giấy.
- Nước thải chứa phenol, nhựa, dầu, ...

Cơ chế hình thành các hạt bụi cũng khác nhau :

– Các hạt bụi thô (có kích thước lớn) được tạo ra chủ yếu từ nguyên nhân cơ học : ví dụ, do sự thổi gió, do sự vỡ nứt vì nhiệt...

– Các hạt bụi mịn sinh ra do các yếu tố nhiệt, thoát tiên đó là các “nhân” tạo ra do phản ứng ngưng tụ, sau đó các “nhân” phát triển tiếp.

– Sự hình thành hạt bụi thô phụ thuộc vào loại rác thải thiêu đốt, phương pháp cấp liệu, các tham số tiến hành thiêu đốt (lưu lượng khí, nhiệt độ) và phụ thuộc vào kiểu dáng của lò.

– Các hạt bụi mịn được hình thành trong quá trình thay đổi trạng thái của vật liệu do phản ứng trong pha khí, hoặc do bay hơi ở nhiệt độ cao của chất rắn hoá lỏng, ngưng tụ và hoá rắn. Hạt bụi thường có hình cầu. Hạt càng mịn nếu nhiệt độ tạo ra các dạng hơi càng cao và sự làm nguội càng đột ngột.

Ảnh hưởng của hạt bụi đến môi trường sống

Sức khoẻ con người :

Mức độ thâm sâu của các hạt bụi vào đường hô hấp của con người (phế quản và phổi) phụ thuộc vào kích thước hạt bụi và nhịp thở.

Các hạt có kích thước lớn hơn 5 μm được giữ lại ở màng nhầy của mũi, trong khi đó các hạt nhỏ hơn có thể thâm nhập vào khí quản hoặc phổi.

Các hạt nhỏ hơn 0,5 μm lắng đọng trên phế nang của phổi và cố định vào mô phế nang gây ra mầm mống ung thư phổi hoặc bệnh mãn tính đường hô hấp.

Các hợp phần tạo ra hạt bụi có thể gây tác hại như các chất kích thích. Kết quả là, phổi phải tiết ra một chất nhầy để làm giảm nhẹ tác động kích thích. Chất nhầy có thể tích tụ và làm giảm thể tích hô hấp hiệu quả, do đó gây ra chứng khó thở mãn tính. Lâu dần, chất nhầy và dịch phổi sẽ làm cho bệnh khó thở trở nên trầm trọng.

Bảng 7.1. Liệt kê các tác hại đến sức khỏe khi tiếp xúc với các hạt bụi dạng lơ lửng.

Bảng 7.1. Tác hại của bụi đến sức khỏe con người

Nồng độ bụi	Thời gian tiếp xúc	Hệ quả
500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (trung bình trong ngày)	Nhiều ngày liên tiếp	Tăng số tử vong và số nằm viện của người già có triệu chứng tim mạch và khó thở
250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (trung bình trong ngày)	Nhiều ngày liên tiếp	Kịch phát triệu chứng của các bệnh nhân viêm phế quản mãn tính. Rối loạn tạm thời chức năng hô hấp của các bệnh nhân nhạy cảm
< 250 μg (trung bình trong ngày)	Ít nhất 24 h	Rối loạn chức năng hô hấp
100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Năm	Nguy hiểm cho đường hô hấp và giảm lưu lượng thở cực đại của trẻ em.

Tác động đến môi trường : Bụi phân tán vào khí quyển và không khu trú trong các vùng công nghiệp mà phân tán xa đến các vùng dân cư sinh sống.

Các vật liệu dạng bột là nguyên nhân gây ra các bệnh cho cây cối do bụi lắng đọng trên các lá cây làm giảm khả năng quang hợp và khả năng chống chịu sâu bệnh của lá.

Như vậy bụi là một loại ô nhiễm có hại cho sức khỏe con người và môi trường sinh thái. Do đó, cần phải hạn chế, khử bỏ loại ô nhiễm này.

Theo một tiêu chuẩn cho phép của cộng đồng châu Âu (80/799 ngày 15/7/1984) thì :

- Giá trị nồng độ bụi trung bình hằng năm không được vượt quá : 40 – 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

- Giá trị nồng độ bụi trung bình trong 24 h không được vượt quá : 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Để đạt được các tiêu chuẩn về nồng độ bụi cho phép, chúng ta phải có các biện pháp kỹ thuật hiệu quả để xử lý bụi.

2. KỸ THUẬT KHỬ BỤI

2.1. Nguyên lý chung

Người ta chia các kỹ thuật khử bụi thành 4 nhóm chính dựa vào công nghệ tách bụi :

- Khử bụi cơ học bao gồm các hệ xyclon và các buồng lắng bụi, dựa trên cơ sở của các lực quán tính, trọng lực để tách bụi khỏi dòng khí .

- Khử bụi bằng phương pháp ướt : Đại diện cho phương pháp này là hệ Venturi, người ta dùng biện pháp phun sương chất lỏng để “ bắt giữ” các hạt bụi rắn.

- Khử bụi bằng lọc xốp, hay còn gọi là lọc ống tay áo, lọc qua lớp lọc (vải, sợi).

- Khử bụi bằng tĩnh điện hay còn gọi là “lọc điện”, nguyên tắc là thu hút các hạt bụi mang điện đến các điện cực chọn lọc.

2.2. Lựa chọn các thiết bị khử bụi

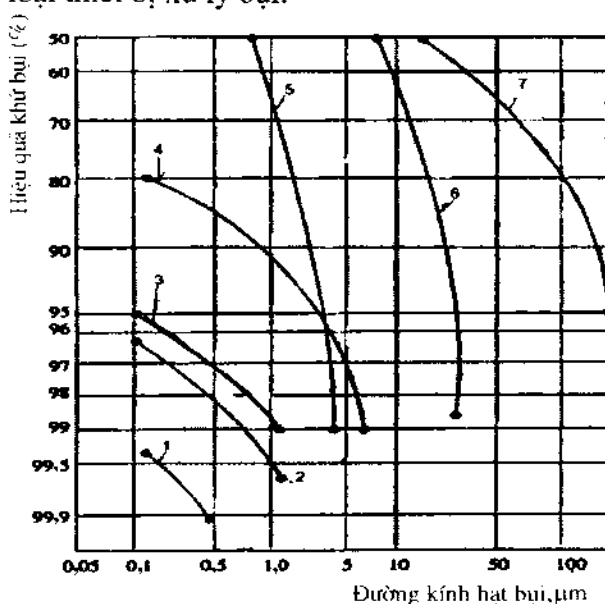
Nguyên tắc lựa chọn các thiết bị dựa trên nhiều tham số và tiêu chuẩn như :

- Lưu lượng của khí.
- Nhiệt độ của khí.
- Độ ẩm.
- Các tính chất đặc trưng của bụi.
- Khoảng không gian cần thiết.

- Tiêu chuẩn nồng độ bụi cho phép.

- Giá thành đầu tư và vận hành.

Hình 7.1 giới thiệu mức độ hiệu quả khử bụi (%) phụ thuộc vào độ hạt đối với một số loại thiết bị xử lý bụi.



Hình 7.1. Hiệu quả khử bụi theo độ hạt

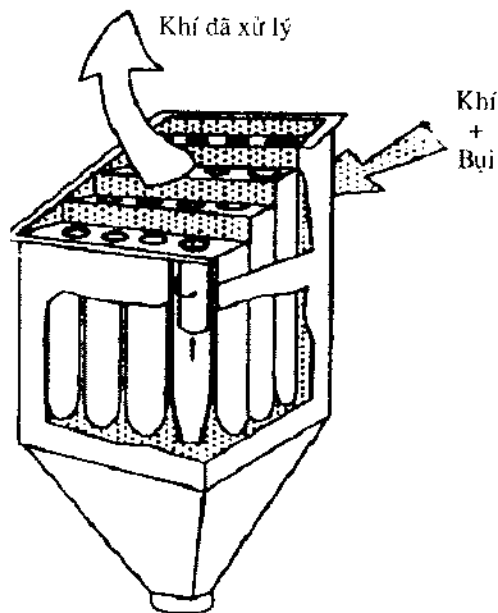
- | | |
|--------------------------|---------------------------------|
| 1. Lọc bằng sứ xốp | 2. Lọc tay áo |
| 3. Lọc điện hiệu quả cao | 4. Lọc điện hiệu quả trung bình |
| 5. Tháp rửa Venturi | 6. Hệ lọc nhiều xyclon |
| 7. Hệ lọc bụi 1 xyclon | |

2.3. Khử bụi cơ học : Xyclon

Những hạt bụi có kích thước $> 100 \mu\text{m}$ được loại bỏ hiệu quả trong các buồng lắng.

Trong các xyclon, khí bị ô nhiễm chuyển động quay vòng. Dưới tác dụng của lực li tâm, các hạt bụi bị cuốn vào thành các xyclon, chúng dính kết với nhau và rơi xuống phễu của xyclon. Vì lực li tâm tỉ lệ nghịch với bán kính của xyclon, do đó người ta chế tạo nhiều xyclon nhỏ với đường kính vài chục centimet, lắp thành một bộ nhiều xyclon. Công nghệ này cho phép loại bỏ các bụi mịn với đường kính nhỏ hơn $5-10 \mu\text{m}$.

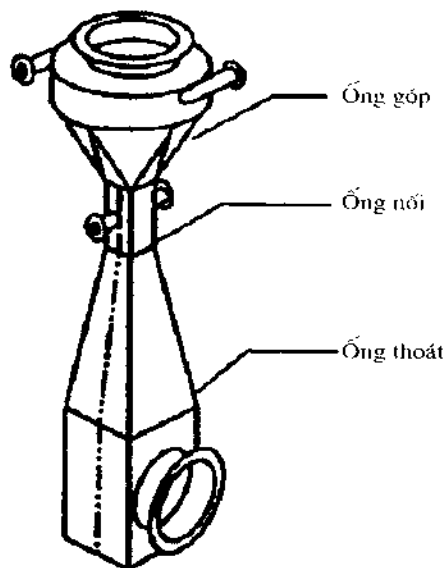
Xyclon là dạng thiết bị đơn giản và dễ làm mặc dù nó hay bị bít tắc. Có thể nói, kỹ thuật xyclon là biện pháp khử bụi sơ bộ.



Hình 7.2. Hệ khử bụi nhiều xyclon

2.4. Hệ rửa Venturi

Thiết bị Venturi gồm một ống góp, một ống nối và một ống thoát. Cơ cấu đó cho phép dòng khí có thể chuyển động với một tốc độ rất nhanh. Các hạt bụi bị “bắt giữ” bởi chất lỏng được phun vào ở chỗ ống nối.



Hình 7.3. Sơ đồ thiết bị Venturi

Nhờ một quạt gió đặt trước hoặc sau Venturi, khí được thổi (hút) đi vào ống góp và đi qua ống nối với tốc độ rất lớn. Một chất lỏng được phun vào hệ ở vị trí ống nối, dưới tác dụng của tốc độ khí, chất lỏng “bung” ra thành hàng nghìn giọt nhỏ với độ phân tán rất cao.

Các hạt lỏng đó có tốc độ gần bằng tốc độ của khí và có kích thước (đường kính) càng nhỏ khi tốc độ khí càng lớn. Trong ống thoát, tốc độ khí chậm lại vì đường kính của ống tăng lên. Ở đầu ra của thiết bị Venturi người ta đặt một bộ phận tách (thường là xyclon hoặc hệ rãnh ziczac) để tách chất lỏng và khí.

Trong hệ rửa Venturi, các giọt nước là chất thu gom và bắt giữ các hạt bụi. Do đó, điều quan trọng đặc biệt là cần phải nghiên cứu mối quan hệ giữa độ hạt của bụi và đường kính của giọt nước được tạo ra ở chỗ ống nối Venturi. Đường kính đó liên quan chặt chẽ đến tổn thất năng lượng (áp suất) của dòng khí chuyển qua ống nối. Do đó, xuất phát từ kích thước hạt bụi đã biết và hiệu quả xử lý cần thiết, người ta có thể xác định được tiết diện của ống nối ứng với một tổn thất áp suất cần có. Từ tiết diện của ống nối, có thể tính toán được các kích thước khác nhau của hệ Venturi.

Các tham số công nghệ

Thiết bị Venturi có thể được chế tạo bằng thép hoặc bằng các vật liệu khác chịu ăn mòn như PVC, polyester chịu lực ...). Hệ Venturi có thể hoạt động với các lưu lượng dòng khí cỡ 200.000 m³/h.

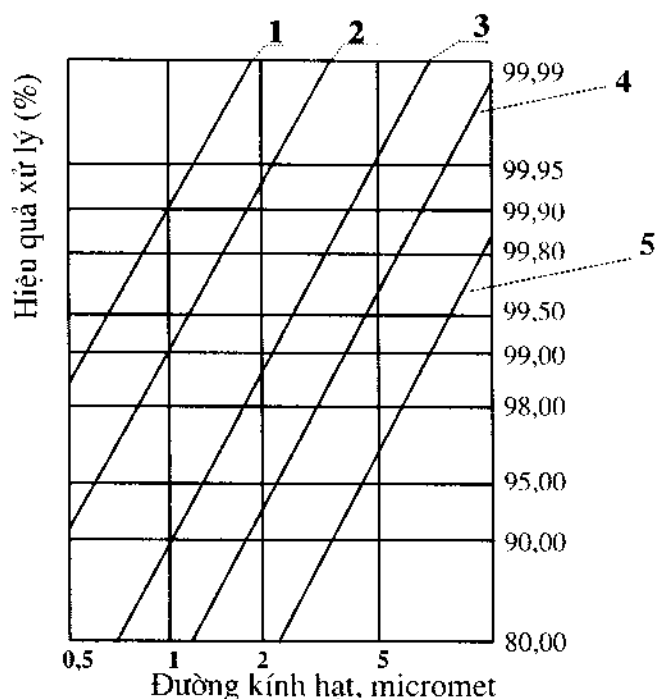
Các tham số cơ bản của hệ Venturi kiểu “năng suất cao” như sau:

- Lưu lượng khí vào : 60.000 m³/h.
- Chiều dài tổng cộng : 6,25 m.
- Lưu lượng chất lỏng : 90 m³/h.

Tính năng

Hiệu quả xử lý của các hệ Venturi đối với các hạt bụi có kích thước khác nhau phụ thuộc vào tổn thất áp suất ở đoạn ống nối.

Hệ Venturi không thể xử lý các hạt quá mịn vì tổn thất năng lượng quá lớn. Bù lại, sự tạo “sương” của chất lỏng thành giọt nhỏ li ti làm cho kỹ thuật này có thể loại bỏ hiệu quả hơi axit (HCl) và “bắt giữ” các kim loại nặng dạng khí, như thủy ngân (Hg) bị “bẫy” vào trong hạt nước.



Hình 7.4. Hiệu quả xử lý của hệ Venturi theo kích thước hạt

1. $\Delta P = 1300 \text{ mmH}_2\text{O}$; 2. $\Delta P = 800 \text{ mmH}_2\text{O}$; 3. $\Delta P = 450 \text{ mmH}_2\text{O}$ 4. $\Delta P = 200 \text{ mmH}_2\text{O}$;
5. $\Delta P = 150 \text{ mmH}_2\text{O}$

Các ưu điểm và nhược điểm của hệ Venturi

Ưu điểm

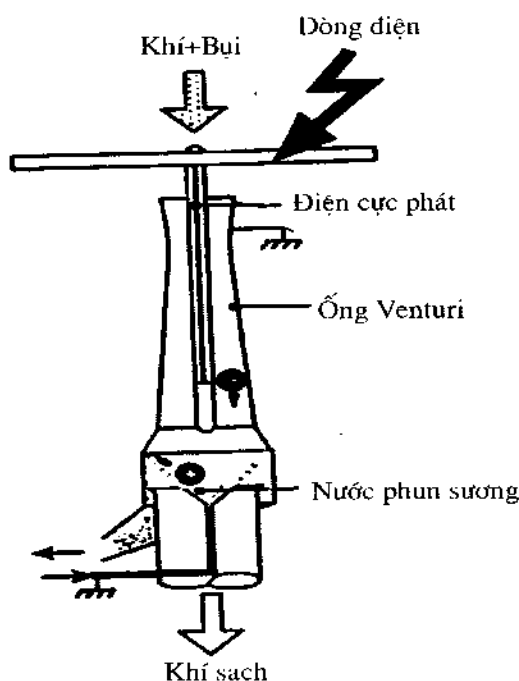
- Có thể sử dụng như một thiết bị bão hoà hơi ẩm các khí.
- Xử lý hiệu quả các hạt bụi có kích thước trung bình $\sim 0.5 \mu\text{m}$.
- Có thể xử lý HCl bằng kỹ thuật hấp thụ.

Nhược điểm

- Sử dụng một lượng nước lớn.
- Tiêu hao khá nhiều năng lượng (do phân tán pha lỏng ở ống nối).
- Không đáp ứng với các khí xả nhiều bụi.
- Hiệu quả kém so với lọc điện hoặc lọc tay áo đối với các bụi mịn.
- Các chất ô nhiễm giữ lại trong pha lỏng cần được xử lý.

Hệ lọc điện Venturi

Một thế hệ mới của hệ Venturi được chế tạo để tăng cường khả năng xử lý các loại bụi mịn : Đó là hệ lọc điện Venturi (hình 7.5).



Hình 7.5. Hệ lọc điện Venturi

Hệ này có một điện cực đặt ở vị trí trục, tích điện âm, các hạt bụi tích điện âm. Ở cuối ống thoát Venturi, một màn nước tích điện dương được tạo “sương” ngược chiều với dòng khí mang bụi. Bụi bị giữ lại. Hệ Venturi này đang rất được ưa chuộng.

2.5. Hệ lọc ống tay áo

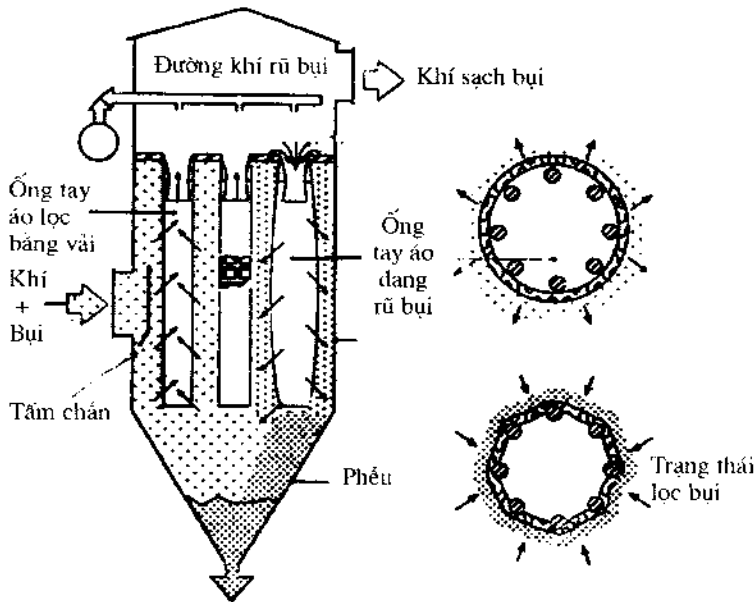
Nguyên lý hoạt động

Thiết bị lọc gồm một dãy túi lọc bằng da hoặc bằng vải treo trong một ngăn kín. Khí mang bụi vào ngăn lọc và gặp tấm chắn, các hạt bụi thô được tách ra. Sau đó, khí chuyển vào túi áo. Bụi bị giữ lại thành lớp (bánh lọc) ở bề mặt của vật liệu lọc (Hình 7.6).

Chú ý : Việc lọc có thể thực hiện theo hai cách : lọc ngoài (túi) hoặc lọc trong (túi) tương ứng với việc bụi lọc nằm ở bề ngoài hoặc ở bên trong túi.

Trong trường hợp lọc ngoài, hệ lọc có thể hoạt động theo chế độ giảm áp nhờ máy thổi khí đặt ở sau hoặc theo chế độ tăng áp nếu máy thổi khí đặt phía trước hệ lọc ống tay áo. Việc thu gom bụi được tiến hành gián đoạn bằng cách thổi không khí nén từ phía trong của ống tay áo hoặc bằng máy

thổi khí làm “phồng” ống để tách bỏ bánh lọc, và được gom lại trong một hoặc nhiều phễu đặt ở đáy ngăn lọc.



Hình 7.6. Hệ lọc ống tay áo

Vật liệu lọc

Mỗi nhà thiết kế có thể chọn lựa các vật liệu lọc khác nhau được sản xuất từ các loại sợi có bản chất không giống nhau hoặc sử dụng “pha trộn” giữa các loại sợi khác nhau tạo ra một vật liệu có độ xốp thích hợp cho sự lọc. Chất liệu của vật liệu lọc được giới thiệu ở bảng 7.2.

Bảng 7.2. Giới thiệu các đặc trưng của các loại sợi khác nhau

Loại sợi	Khả năng chịu axit	Khả năng chịu fluorua	Khả năng chịu kiềm	Khả năng chịu mài mòn
Sợi vải	Yếu	Yếu	Tốt	Rất tốt
Polypropylen	Tuyệt vời	Yếu	Tuyệt vời	Rất tốt
Polyeste	Tốt	Hơi yếu	Tốt	Rất tốt
Nomex	Hơi yếu	Tốt	Tuyệt vời	Tuyệt vời
Teflon	Tuyệt vời	Hơi yếu	Tuyệt vời	Tạm được
Sợi thủy tinh	Tương đối tốt	Yếu	Tuyệt vời	Tạm được

Diện tích lọc

Đối với một hệ lọc xử lý khoảng $30.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ diện tích bề mặt lọc được thiết kế thành 650 ống tay áo có đường kính 180 mm, chiều dài 5 m, tương ứng $\sim 1.800 \text{ m}^2$. Việc rũ bụi được thực hiện bằng cách “thổi ngược” nhờ khí nén. Các ống tay áo được bố trí cách nhau (độ cách $\sim 10\%$ đường kính) để có thể thường xuyên lắp đặt, thay thế...

Ngăn lọc chiếm một thể tích như sau :

– Chiều dài : 8 – 10 m.

– Chiều rộng : 8 – 10 m.

– Chiều cao : (gồm cả phần phễu) : 10 – 11 m.

– Nhiệt độ vận hành : Nhiệt độ của khí là một tham số quan trọng vì nếu vận hành ở nhiệt độ khí quá cao sẽ gây ra hư hại các ống tay áo. Nhiệt độ cực đại cho phép phụ thuộc vào vật liệu lọc sử dụng. Nhiệt độ có thể biến đổi trong phạm vi $125 - 260^\circ\text{C}$. Thậm chí cao hơn với vật liệu lọc sợi gốm. Trong trường hợp nhiệt độ tăng cao bất thường, thiết bị lọc được bảo vệ bởi một bộ phận điều chỉnh tự động. (Không cho khí qua ngăn lọc hoặc pha loãng bởi không khí bổ sung). Nói chung các vật liệu lọc được sử dụng nhiều nhất cần có một độ bền chịu được nhiệt độ khoảng 150°C .

Tổn thất áp suất

Mức độ tổn thất áp suất phụ thuộc vào tốc độ lọc, hàm lượng bụi trong khí và kiểu vật liệu lọc sử dụng. Tổn thất áp suất lọc tăng dần theo sự bít tắc của bề mặt lọc. Sự rũ bụi (bằng áp suất của không khí nén từ 1,5 – 6 mbar) được thực hiện theo từng dãy ống lọc trong khoảng thời gian nhất định hoặc được tự động theo một giá trị tổn thất áp suất quy định. Độ tổn thất áp suất trong kỹ thuật lọc ống tay trong áo thường khoảng 100 – 200 mm H_2O (10 – 20 mbar). Sự rũ bụi với tần số tăng dần khi bụi càng mịn.

Đặc điểm của kỹ thuật lọc ống tay áo

Bánh lọc được tạo thành bởi các lớp bụi bám trên bề mặt của vật liệu lọc có khả năng lọc với độ xốp nhỏ hơn (chứa các mao quản nhỏ hơn) so với bản thân vật liệu lọc, do đó bánh lọc có thể giữ lại các bụi mịn hơn. Vì thế, khác với lọc điện, hiệu quả của kỹ thuật lọc ống tay áo không phụ thuộc vào hàm lượng bụi của không khí cần xử lý. Tần số rũ bụi thay đổi (tần số càng cao khi bụi càng mịn) .

Bản chất của lớp bụi được hình thành trên bề mặt vật liệu lọc có một vai trò nhất định trong kỹ thuật lọc ống tay áo. Thực vậy, trong trường hợp hệ lọc ống tay áo đặt sau reactor trung hoà bằng vôi (quá trình khô hoặc bán ẩm), sự có mặt của canxi trong bụi giúp tăng cường khả năng trung hoà của khói. Do đó, nói chung, kỹ thuật lọc ống tay áo thường được lắp đặt sau công đoạn phun nạp các hoá chất (vôi, than hoạt tính ...).

Tính năng hệ lọc ống tay áo

Hệ lọc ống tay áo cho phép thu giữ các hạt mịn nhất, kể cả các hạt kim loại nặng. Các hơi kim loại nặng (Hg, Cd) vẫn khó xử lý, trừ phi bổ sung thêm chất hấp phụ (than hoạt tính, cốc lignhin...) ở phía trước hệ lọc. Trong trường hợp đó, người ta thấy các chất ô nhiễm bị giữ lại trên các chất hấp phụ lẫn trong các lớp bánh bụi thu được do thao tác rũ bụi. Tính năng của thiết bị lọc ống tay áo thường rất giống nhau, có thể xử lý bụi đạt đến giá trị 5 mg/Nm^3 . Đó là giá trị phù hợp với các quy định khắt khe hiện nay.

Ưu và nhược điểm của hệ lọc ống tay áo

<i>Ưu điểm</i>	<i>Nhược điểm</i>
- Tính năng xử lý bụi cao nhất. - Giá thành đầu tư thấp hơn lọc điện đối với công suất nhỏ và trung bình. - Thích hợp với kỹ thuật bổ sung các tác nhân bột (than hoạt tính, vôi ...).	- Phí vận hành cao do tổn hao (theo vật liệu lọc...). - Một vài ống lọc bị thủng có thể làm giảm tính năng lọc của hệ. - Nguy cơ cháy nổ cao, nhất là với các bụi dễ cháy.

2.6. Lọc điện

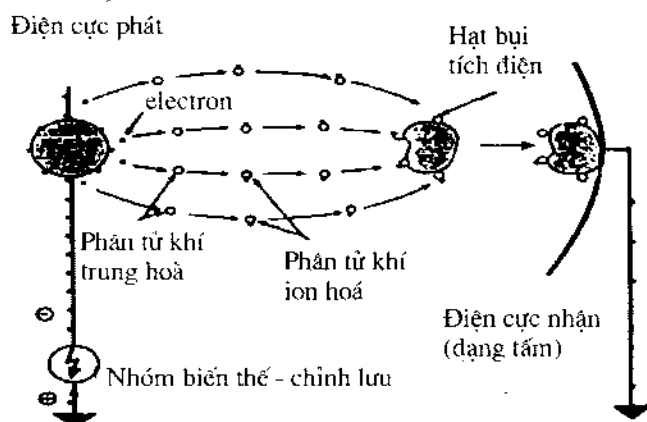
Nguyên lý chung

Lọc điện là kỹ thuật dựa trên hiện tượng vật lý về lắng đọng tĩnh điện. Khí mang bụi được chuyển qua hai cực.

- Điện cực phát (tích điện âm) $\ominus$
- Điện cực nhận (tích điện dương) $\oplus$

Các hạt bụi tích điện bởi các ion được tạo ra do hiệu ứng couron từ điện cực phát được đặt dưới một điện áp cao. Nhờ tác dụng của điện trường giữa

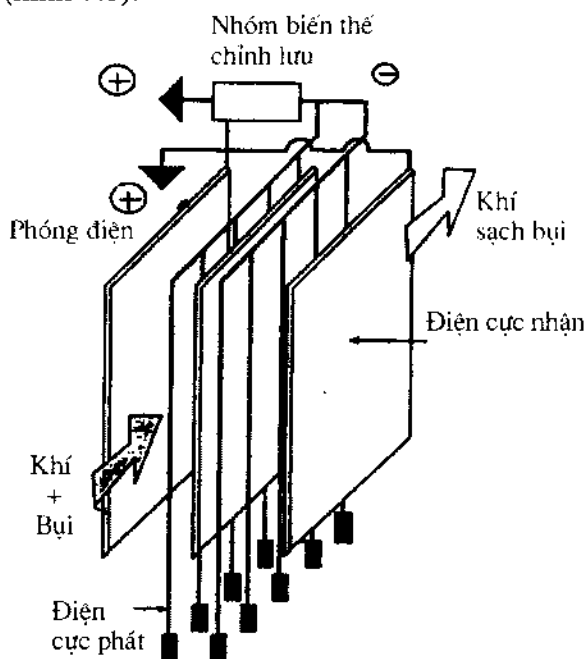
điện cực phát và điện cực nhận, các hạt bụi nhiễm điện bị hút về điện cực nhận (tấm) (hình 7.7).



Hình 7.7. Sơ đồ minh hoạ sự hoạt động của hệ lọc điện.

Các đặc trưng của hệ lọc điện

Thiết bị lọc điện có thể được cấu tạo bởi một hoặc nhiều buồng khử bụi. Đa số các hệ lọc điện gồm ít nhất một dãy 2 buồng, có thể 4 – 5 buồng. Mỗi một buồng gồm nhiều sợi điện cực phát và nhiều điện cực nhận đặt thẳng đứng và xen kẽ (hình 7.8).



Hình 7.8. Sơ đồ buồng tĩnh điện

Tỉ lệ hình dạng của hệ lọc điện (độ dài tổng/ chiều cao của tấm điện cực) đặc trưng cho mức độ hiệu quả xử lý bụi của hệ lọc. Tỉ lệ đó tăng với số buồng và nói chung nằm trong khoảng 0,9 – 1,5. Với các thiết bị có tính năng tốt nhất thì có thể đạt đến giá trị 2.

Kích thước của hệ lọc điện.

Xác định hiệu suất của hệ lọc điện thường khá phức tạp và đều dựa trên công thức kinh nghiệm.

Theo định luật Deutsch, hiệu suất (R) được xác định :

$$R=1 - e^{(WS/Q)}$$

Trong đó, S : diện tích bề mặt của các tấm (điện cực nhận)

Q: lưu lượng khí

W: tốc độ dịch chuyển của hạt bụi

Tốc độ dịch chuyển của hạt bụi phụ thuộc vào các tính chất của bụi (điện trở, kích thước, khối lượng thể tích, nhiệt độ) vào đặc điểm của khí và vào khoảng cách của các điện cực tấm.

Kích thước điển hình của một ngăn lọc điện 2 buồng với công suất 20000 – 60000 m³/h là :

- Chiều dài : 5,0 m.
 - Chiều rộng : 4,0 m.
 - Chiều cao tổng : ~ 10 m (trong đó 3 m của phễu hứng bụi).
- Kích thước của điện cực tấm trong một buồng :
- Chiều cao : ~ 3 m.
 - Chiều dài : ~3 m.
 - Khoảng cách giữa các điện cực nhận khoảng giữa 250–450 mm.

Điều kiện vận hành

– *Ảnh hưởng của điện trở hạt bụi :*

Kỹ thuật lọc tĩnh điện được thực hiện trong điều kiện tối ưu khi điện trở của bụi có giá trị trong khoảng $10^8 - 10^{11} \Omega/\text{cm}$. Trong đa số trường hợp, bụi có điện trở phù hợp với kỹ thuật lọc điện.

Điện trở nhỏ thuận lợi cho việc “bốc bay” của các hạt bụi đã kết lắng trên điện cực nhận. Các hạt bụi nhiễm điện dễ dàng phóng điện trên các điện cực rồi bị cuốn theo dòng khí với một tốc độ nào đó .

Điện trở hạt bụi cao (hơn $10^{11} \Omega/\text{m}$) gây ra hiện tượng phát tán ngược hạt bụi vì sự gia tăng điện trở của lớp bụi trên điện cực nhận.

Trong cả hai trường hợp, hiệu suất lọc điện đều bị giảm. Điện trở của bụi cũng giảm khi độ ẩm tăng và khi hàm lượng SO_x tăng. Để bù lại sự “thiệt hại” do điện trở hạt bụi, người ta tác động lên tốc độ dòng khí (giảm tốc độ khi điện trở nhỏ). Trong đa số trường hợp tốc độ dòng khí khoảng $1 - 1,2 \text{ m/s}$ và có thể đạt đến $1,8 \text{ m/s}$ khi bụi có điện trở cao hơn. Mặt khác, người ta có thể hạn chế hiện tượng phát tán ngược của hạt bụi (do điện trở cao) bằng cách sử dụng một máy phát điện thể dạng xung. Trong trường hợp đó, sự lọc điện được kích thích bởi các xung điện chứ không phải do dòng điện liên tục.

– Ảnh hưởng của nhiệt độ :

Hệ lọc điện có ít điều “bất cập” xảy ra hơn so với hệ lọc ống tay áo. Hệ được chế tạo bằng vật liệu kim loại và do đó, chịu được với nhiệt độ cao (nhiệt độ của khí có thể cao hơn 400°C). Nhiệt độ hoạt động của hệ lọc điện nói chung, nằm trong khoảng $200 - 300^\circ\text{C}$.

– Tổn thất áp suất :

Tổn thất áp suất của hệ không lớn, khoảng $10 - 30 \text{ mm H}_2\text{O}$ ($1-3 \text{ mbar}$), trong khi đó tổn thất của hệ lọc túi $100 - 300 \text{ mmH}_2\text{O}$.

– Tính năng của hệ lọc điện :

Ngược với lọc ống tay áo, tính năng của lọc điện giảm khi hàm lượng bụi tăng. Do đó, đối với một diện tích bắt bụi và một số buồng đã cho, thì hiệu suất của lọc điện phụ thuộc vào lưu lượng khí xử lý. Theo lý thuyết, hệ lọc 1 buồng có một hiệu suất bắt bụi khoảng 90%. Hiệu suất bắt bụi lý thuyết của hệ lọc điện với 2, 3 và 4 buồng tương ứng bằng 99 ; 99,9 và 99,99%. Trong thực tế, hiệu quả xử lý bụi giảm dần dần từ buồng này đến buồng khác theo kích thước của hạt bụi.

Khả năng bắt giữ các kim loại nặng (Pb, Cd) có thể đạt đến 90% nếu hiệu suất xử lý bụi cao. Ngược lại, các hơi kim loại (chủ yếu là Hg) và các hợp chất hữu cơ như dioxin/furan chỉ được loại bỏ dưới dạng bụi (ví dụ, chúng được hấp phụ hoặc tương tác hoá học với các bụi rắn) mà không ở dạng khí (hơi). Trong một vài trường hợp, lọc điện (3 – 5 buồng) có thể đạt được các kết quả xử lý bụi như lọc ống tay áo. Người ta cũng có thể đạt được giá trị nồng độ bụi sau khi xử lý là 10 mg/Nm^3 với hiệu suất 99,9%.

Việc lựa chọn kỹ thuật lọc điện hay lọc ống tay áo là một vấn đề khá nhạy cảm. Sự tiêu hao năng lượng điện (do tổn thất áp suất trong lọc ống tay áo và do cụm biến thể chỉnh lưu trong lọc điện) thường không chênh lệch đáng kể. Các nhà sản xuất căn cứ vào các ưu nhược điểm của mỗi một kỹ thuật để dẫn đến sự lựa chọn đúng đắn của mình.

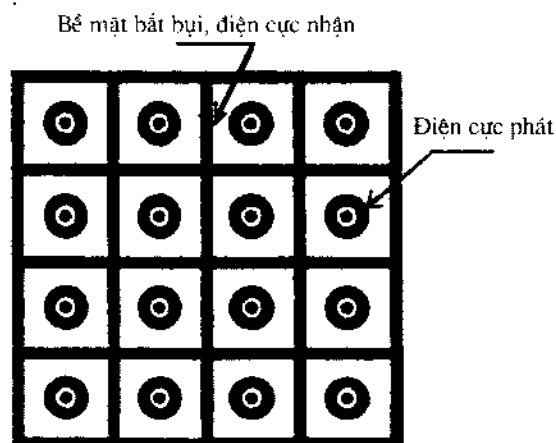
Ưu nhược điểm của lọc điện

<i>Ưu điểm</i>	<i>Nhược điểm</i>
– Không có các bộ phận dễ hỏng hóc, gây thất thoát lớn làm giảm tính năng của hệ lọc điện. – Chi phí vận hành không cao. – Giá đầu tư hợp lý đối với các cơ sở công suất lớn.	– Tính năng bắt bụi thấp hơn một ít so với lọc ống tay áo. – Giá đầu tư hơi cao đối với các cơ sở nhỏ và vừa. – Tính năng bắt bụi thay đổi với hàm lượng bụi trong khí (khói) cần xử lý.

Lọc điện ẩm

Để đạt được một hiệu suất bắt bụi cao hơn so với lọc điện khô (như đã trình bày ở phần trên), các nhà chế tạo đề nghị một kỹ thuật lọc điện theo phương pháp ẩm (lọc điện ẩm). Phương pháp này tỏ ra ưu việt cho xử lý các hợp chất như kim loại nặng phân tán rất mịn trong dòng khí.

Cấu trúc của hệ lọc điện ẩm khác với cấu trúc của hệ lọc điện khô : các bề mặt của điện cực nhận được thay thế bởi một khối dạng tổ ong gồm các ống thẳng đứng, ở tâm ống đặt các điện cực phát. Hình 7.9 giới thiệu mặt cắt của thiết bị lọc điện ẩm.



Hình 7.9. Giới thiệu mặt cắt của một thiết bị lọc điện ẩm

Chất lỏng được hoá hơi ở đỉnh các ống làm tăng cường khả năng bắt bụi rất mịn và cho phép bắt giữ các hợp chất ngưng tụ. Sự hấp thụ của pha lỏng (nước) chủ yếu để loại bỏ hơi thuỷ ngân trong pha khí (dưới dạng HgCl_2). Các hạt bị “bắt giữ” trên bề mặt điện cực nhận được loại bỏ bằng một màng lỏng (nước) chảy dọc theo thành ống.

Sự lôi cuốn các hạt bụi này có thể thực hiện được bằng cách ngưng tụ, nếu bên ngoài các ống được làm nguội bằng nước tuần hoàn (bấy giờ người ta gọi đó là kỹ thuật lọc điện ẩm và ngưng tụ).

Ưu điểm và nhược điểm của lọc điện ẩm so với lọc điện khô được liệt kê sau đây.

<i>Ưu điểm</i>	<i>Nhược điểm</i>
– Loại bỏ tốt nhất các bụi mịn (bụi kim loại nặng). – Hấp thụ đồng thời khí axit (HCl) và hơi kim loại nặng. – Bắt bụi mọi loại hạt có điện trở bất kỳ (không có hiện tượng phát tán ngược do có màng lỏng). – Độ dẫn điện của khí tốt nhất ở độ ẩm môi trường. – Tiêu thụ điện không lớn. – Bề mặt bắt bụi cao (do thiết kế hợp lý gọn).	– Bụi ô nhiễm bị giữ lại trong nước. (cần phải xử lý nước thải sau lọc điện). – Rất nhạy với sự thay đổi lưu lượng khí.

Triển vọng

Các quy định khắt khe của luật môi trường buộc các nhà chế tạo sản xuất các hệ lọc điện hiệu quả với 4 – 5 buồng mà tính năng và giá thành của chúng cạnh tranh với các hệ lọc ống tay áo.

Sự phát triển hiện nay đang hướng đến kỹ thuật lọc điện ẩm đa năng, sử dụng các biện pháp tạo “sương” khác nhau để bắt bụi và đồng thời hấp thụ nhiều hợp chất khác nhau như HCl, HF, SO_2 , SO_3 , H_2S , NH_3 ... Đó là một kỹ thuật mới tập hợp trong một modul vừa lọc điện vừa hấp thụ (rửa), nên hiệu suất xử lý bụi, giá thành đầu tư và vận hành kỹ thuật sẽ đạt mức tối ưu.

CHƯƠNG VIII

LẮNG

1. KHÁI NIỆM LẮNG, BỂ LẮNG VÀ VẬN TỐC LẮNG

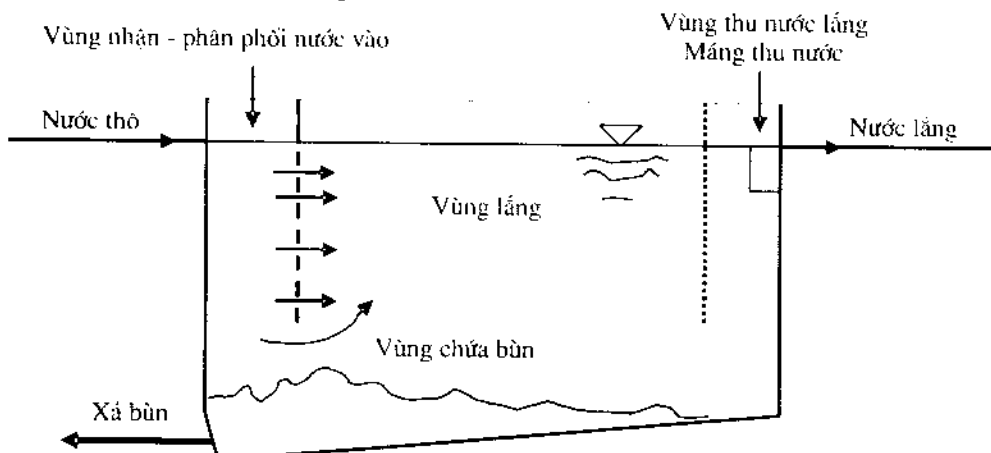
Lắng là quá trình tách cặn lơ lửng khỏi nước nhờ tác động của trọng lực, nó còn được gọi là *sa lắng*.

Các chất lơ lửng ở đây có thể là SS tự nhiên, các bông cặn sau keo tụ – tạo bông, kể cả bông vi khuẩn sau xử lý sinh học.

Công cụ để thực hiện quá trình lắng là *bể lắng*. Bể lắng có thể được chế tạo dưới dạng thiết bị bằng thép, composit hoặc xây dựng bằng beton, gạch. Các hình dạng phổ biến nhất là hình trụ vuông hoặc tròn, hình hộp chữ nhật.

Một bể lắng cần có bốn vùng (hình 8.1) [1] :

1. Vùng nhận và phân phối nước. Đây là đầu vào bể.
2. Vùng lắng.
3. Vùng chứa bùn lắng.
4. Vùng thu nước lắng.



Hình 8.1. Mô hình bể lắng và bốn vùng cơ bản

Vùng nhận nước có chức năng phân phối nước đều sao cho tận dụng được tối đa không gian vùng lắng, ngoài ra phải giảm vận tốc nước vào vùng lắng tới vận tốc thiết kế giới hạn cho vùng lắng v_0 , được gọi là *tốc độ giới hạn* hay *tải bề mặt* (đơn vị : $m^3/m^2 \cdot ngày$). Như vậy cấu tạo của vùng nhận nước phải đảm bảo được các yêu cầu kể trên. Trong thực tế, thiết kế vùng nhận nước không được coi trọng nên hiệu quả bể lắng kém hơn so với thể tích bể tới 25%.

Để thực hiện điều này vùng thu nước thường có vách hướng dòng (có thể kiêm phân phối) (hình 8.1). Nước cũng có thể được phân phối và giảm tốc tốt thông qua hệ ống nhiều đầu ra.

Vùng thu nước lắng có chức năng thu nước đã lắng bớt cặn, chuyển tải đi sang công đoạn tiếp theo. Để thực hiện điều này cần bố trí các máng thu. Để vận tốc nước vào máng không quá cao, điều dẫn tới tạo các dòng chảy mạnh gần máng thu cuốn theo cặn đang lắng, người ta đưa ra thông số tải máng thu (đơn vị: $m^3/m.ngày$). Rõ ràng là cặn càng nặng càng khó bị cuốn trôi nên chiều dài máng thu cần ngắn. Bảng 8.1 cho ta sự phụ thuộc tiêu chuẩn thiết kế đối với máng thu cho các loại bông cặn khác nhau.

Bảng 8.1. Các thông số tải máng thu thường gặp [1]

<i>Loại bông cặn</i>	<i>Tải máng thu, $m^3/m.ngày$</i>
Bông đánh phèn với nước ít đục	143 – 179
Bông đánh phèn với nước đục	179 – 268
Bông cặn xử lý độ cứng	268 – 322

Vùng chứa bùn phải thuận lợi cho việc thu gom, xả bùn và vệ sinh bể thường kỳ. Thường phải có hố gom bùn bố trí gần cửa nhận nước. Nếu bể gom bùn thủ công thì đáy bể phải có độ dốc về phía hố gom nhất định. Độ dốc từ hai bên về tâm bể ít nhất phải là 10%, từ đầu thu nước lắng đến đầu nhận nước vào ít nhất là 5%. Nếu gom bùn bằng cần gạt bùn cơ khí thì độ dốc ít là 1%.

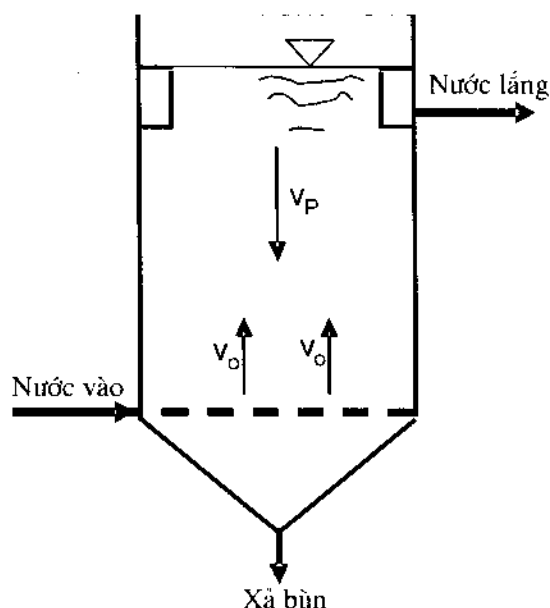
Độ sâu hố gom bùn ít nhất là 0,3 mét. Với bể lắng thiết kế vận hành tốt, với nước keo tụ – tạo bông tốt thì có tới 75% bùn lắng được lắng trong khoảng 1/5 đầu tiên của đường đi của nước, vì vậy vùng lắng bùn tính từ khoảng 2 mét cách vùng nhận nước vào.

Để xây dựng các tiêu chuẩn thiết kế bể lắng ta xét trên ví dụ lắng đứng (hình 8.2), khi đó ta có hai khái niệm: *tốc độ lắng cặn v_p* và *tốc độ dâng nước v_o* .

Như vậy, điều kiện lắng sẽ là : $v_p > v_o$ (1)

Nếu chiều cao cột nước là H , vậy thời gian để nước dâng từ đáy tới máng thu t tính theo phương trình :

$$t = \frac{H}{v_o} \quad (2)$$



Hình 8.2. Mô hình bể lắng và bốn vùng cơ bản

Mặt khác t chính là thời gian lưu nước tính bằng :

$$t = \frac{V}{Q} \quad (3)$$

Trong đó :

V : thể tích nước trong vùng lắng

Q : lưu lượng

Vì thể tích vùng lắng $V = HA$, trong đó A là thiết diện đáy, phối hợp với phương trình (pt) (2) và (3) ta có :

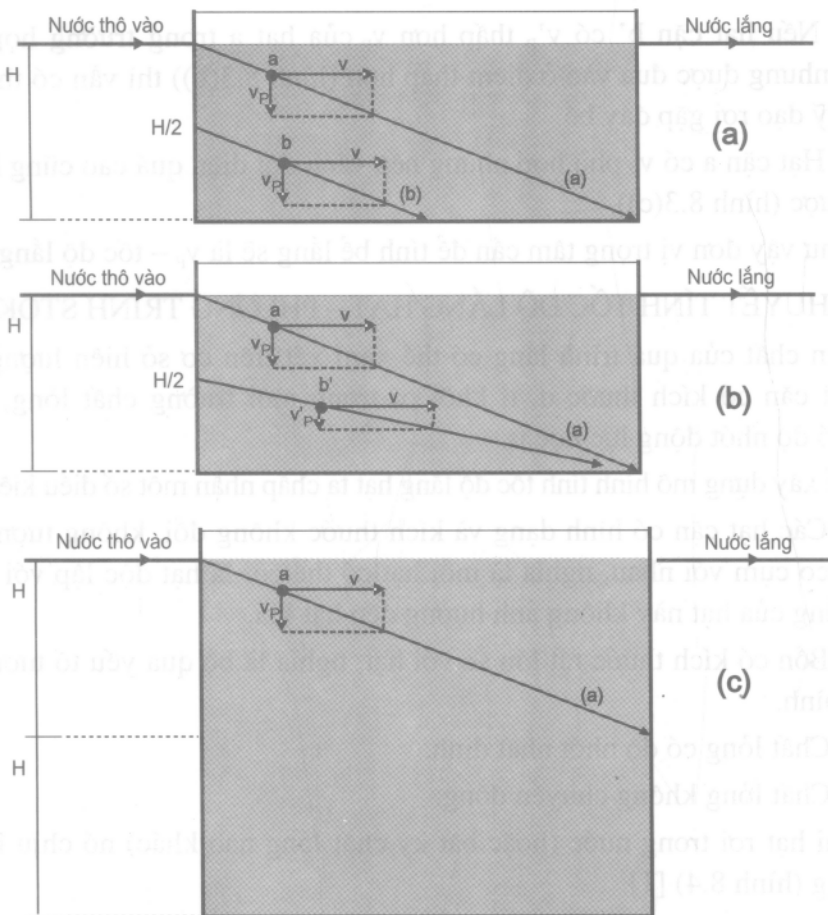
$$\frac{H}{v_o} = \frac{HA}{Q}$$

Từ đây rút ra biểu thức xác định v_o :

$$v_o = \frac{Q}{A} \quad (4)$$

Điểm đặc biệt thuận lợi của pt. (4) là v_o không phụ thuộc H , pt. được gọi là pt. Hazen. Pt. (4) cũng có thể dùng cho bể lắng ngang.

Trong trường hợp bể lắng ngang lưu ý mấy điểm sau (hình 8.3) :



Hình 8.3. Mô hình bể lắng ngang

Mô hình bể lắng ngang được xây dựng trên cơ sở những chấp nhận sau :

1. Tốc độ dòng nước v đều khắp mọi điểm trong vùng lắng.
 2. Hạt được coi là lắng nếu gặp đáy bể, nếu va vào vách đối diện thì không lắng.
 3. Quỹ đạo hạt là tổng vectơ của tốc độ dòng nước v và tốc độ lắng hạt v_P .
- Như vậy ta có ba trường hợp sau :

1. Nước vào chỉ chứa một loại cặn có cùng tốc độ lắng v_P (hình 8.3). Khi đó hai hạt a và b sẽ lắng trong mọi trường hợp nếu quỹ đạo hạt gặp đáy bể. Trong trường hợp này sự phân phối dòng chảy đều vào có ý nghĩa rất quan trọng : hạt b với cùng tốc độ lắng sẽ lắng trước hạt a do được đưa vào ở điểm thấp hơn ($H/2$).

Nếu có hạt cặn nhẹ hơn (không vẽ trên hình) có cùng điểm vào với hạt a nhưng có v_P nhỏ hơn vectơ tổng sẽ gặp vách đối diện, nghĩa là hạt không lắng.

2. Nếu hạt cận b' có v_p thấp hơn v_p của hạt a trong trường hợp hình 8.3(a) nhưng được đưa vào ở điểm thấp hơn (hình 8.3(b)) thì vẫn có thể lắng nếu quỹ đạo rơi gặp đáy bể.

3. Hạt cận a có v_p phù hợp nhưng nếu vách đối diện quá cao cũng không lắng được (hình 8.3(c)).

Như vậy đơn vị trọng tâm cần để tính bể lắng sẽ là v_p – tốc độ lắng cận.

2. LÝ THUYẾT TÍNH TỐC ĐỘ LẮNG HẠT – PHƯƠNG TRÌNH STOKES

Bản chất của quá trình lắng có thể xem xét trên cơ sở hiện tượng lắng của hạt cận có kích thước d , tỉ khối ρ_p trong môi trường chất lỏng, ví dụ nước có độ nhớt động lực học μ .

Để xây dựng mô hình tính tốc độ lắng hạt ta chấp nhận một số điều kiện sau:

1. Các hạt cận có hình dạng và kích thước không đổi, không tương tác, không co cụm với nhau, nghĩa là mỗi hạt có thể coi là hạt độc lập với nhau, sự sa lắng của hạt này không ảnh hưởng đến hạt kia.

2. Bồn có kích thước rất lớn so với hạt, nghĩa là bỏ qua yếu tố tương tác thành bình.

3. Chất lỏng có độ nhớt nhất định.

4. Chất lỏng không chuyển động.

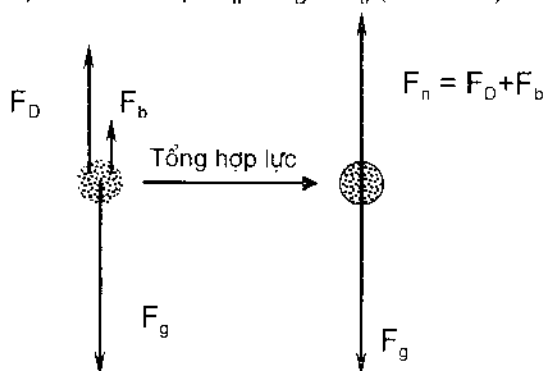
Khi hạt rơi trong nước (hoặc bất kỳ chất lỏng nào khác) nó chịu ba lực tác động (hình 8.4) [1].

– Lực trọng trường F_g có phương kéo hạt xuống đáy bình

– Lực cản của chất lỏng gây ra do lực nổi Archimet F_b

– Lực ma sát với chất lỏng F_D làm chậm chuyển động của hạt

Tổng hợp các lực cản ta được $F_n = F_D + F_b$ (hình 8.4).



Hình 8.4. Lực tác động lên hạt khi sa lắng trong môi trường lỏng

Khi $F_g > F_n$ ta sẽ có hạt chuyển động nhanh dần với gia tốc xác định theo định luật Niuton ($F = ma$).

Phương trình cân bằng lực :

$$m\vec{a} = \vec{F}_g + \vec{F}_b + \vec{F}_D$$

Trong đó :

m : khối lượng hạt

a : gia tốc sa lắng

mũi tên là ký hiệu vector

Bỏ qua dấu vector, lưu ý hướng tác động của các lực, viết phương trình Niuton cho hạt khảo sát ta có :

$$ma = -F_g + F_b + F_D$$

$$\text{hay :} \quad ma = -(F_g - F_b) + F_D \quad (5)$$

Tổng $(F_g - F_b)$ có ý nghĩa như lực trọng trường hiệu dụng kéo hạt xuống.

Trường hợp lực trọng trường hiệu dụng lớn hơn lực ma sát F_D hạt sẽ rơi với gia tốc a . Như vậy vận tốc rơi của hạt sẽ tăng, điều này dẫn tới F_D tăng, tới thời điểm khi $(F_g - F_b) = F_D$ gia tốc $= 0$, khi đó hạt chuyển động với vận tốc không đổi.

$(F_g - F_b)$ là lực trọng trường hiệu dụng kéo hạt xuống xác định bằng :

$$F_g - F_b = (\rho_p - \rho)gV_p \quad (6)$$

Trong đó :

F_n : tổng hợp lực trọng trường hiệu dụng gây ra sự sa lắng của hạt

ρ : tỉ khối của nước

g : gia tốc trọng trường

V_p : thể tích hạt.

Lực ma sát có xu thế kìm sự sa lắng bằng :

$$F_D = \frac{1}{2} \rho C_D A_p v^2 \quad (7)$$

Trong đó :

C_D : hệ số ma sát

v : tốc độ rơi của hạt

A_p : thiết diện hạt vuông góc với hướng rơi của hạt.

Đối với dòng chảy tầng, Stoke đưa ra công thức xác định lực ma sát :

$$F_D = 3\pi\mu dv$$

Kết hợp các pt. (5) đến (7) ta có :

$$-\rho_p V_p a = -\rho_p V_p \frac{dv}{dt} = -(\rho_p - \rho)gV_p + \frac{1}{2} \rho C_D A_p v^2 \quad (8)$$

Khi hạt sa lắng trong môi trường nước dưới tác dụng của tổng lực đã nêu hạt chuyển động nhanh dần, đồng thời các lực cản tăng theo v^2 đến khi lực sa lắng (lực trọng lực hiệu dụng) cân bằng lực cản (lực ma sát) ta có $a = 0$ hay vận tốc bằng hằng số, như vậy :

$$(\rho_p - \rho)gV_p = \frac{1}{2} \rho C_D A_p v^2 \quad (9)$$

Từ đây ta tính được v , tốc độ lắng của hạt :

$$v = \sqrt{\frac{2gV_p (\rho_p - \rho)}{C_D A_p \rho}} \quad (10)$$

Trường hợp đơn giản nhất, nếu hạt là hình cầu đường kính d

($V_p = (1/6)\pi d^3$; $A_p = (1/4)\pi d^2$), ta có :

$$v = \sqrt{\frac{4gd (\rho_p - \rho)}{3C_D \rho}} \quad (11)$$

Trong thực tế đại lượng C_D - hệ số ma sát không phải là hằng số, nó tăng khi tốc độ chuyển động của chất lỏng gần hạt tăng và phụ thuộc chỉ số Reynold, Re . Đối với hạt hình cầu ta có :

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (12)$$

Trong đó : μ = độ nhớt động lực học của nước

Giá trị của Re ứng với các chế độ chảy [1] :

$Re < 1$: chảy tầng

$Re > 1000$: chảy rối

$1 < Re < 1000$: vùng trung gian

Với các hạt hình cầu ta có thể sử dụng các giá trị thực nghiệm :

Nếu $Re < 1$ ta có $C_D = 24/Re$ (13)

Nếu $1 < Re < 1000$ ta có $C_D = 24/Re + 3/Re^{0.5} + 0,34$ (14)

Nếu $Re > 1000$ ta có $C_D = 0,34$ đến $0,4$ (15)

Ngoài ra C_D phụ thuộc hình dạng hạt, yếu tố quyết định A_p thể hiện qua sự phụ thuộc phức tạp vào yếu tố (A_p/V_p) : hạt càng khác hình cầu (A_p/V_p càng lớn) thì C_D càng lớn.

Khi đó, kết hợp pt. (11) với (13) ta được *phương trình Stoke* cho phép tính tốc độ lắng v của hạt :

$$v = \frac{g(\rho_p - \rho)d^2}{18\mu} \quad (16)$$

Như vậy để hạt lắng nhanh độ chênh lệch $(\rho_p - \rho)$ là rất quan trọng, điều này có nghĩa là chất hạt càng nặng hạt lắng càng nhanh. Sau đây là một số số liệu về tỉ khối các loại chất thường gặp trong xử lý nước (g/cm^3) [2].

Al(OH)_3	1,016
Fe(OH)_3	1,020
$\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3$ hoạt tính	1,060
Al(OH)_3 + sét	1,180
Al(OH)_3 + chất màu	1,035
Mg(OH)_2	1,075
CaCO_3	2,520

Trong thực tế các hạt không lý tưởng như mô tả, hình dạng của chúng rất khác hình cầu, kích thước đa dạng, ta gọi là *hệ đa phân tán*. Chúng không những có thể tương tác với nhau tạo bông lớn (hiện tượng keo tụ – tạo bông, hiện tượng tạo bông của vi khuẩn trong bể lắng cấp 2) mà chúng còn tương tác với chính môi trường nước, khi đó không thể áp dụng pt. (16). Vì vậy, để thuận lợi cho việc phân tích quá trình lắng người ta phân ra bốn kiểu lắng tùy mức độ tương tác hạt – hạt.

3. PHÂN LOẠI CÁC KIỂU LOẠI LẮNG

3.1. Lắng loại 1

Đây là trường hợp *các hạt lắng không có tương tác hạt – hạt*. Đây là các trường hợp lắng cận tự nhiên thô, cận nồng độ thấp, không có tương tác hạt – hạt và tương tác hạt – nước có thể bỏ qua.

Kiểu lắng này hay gặp ở các hệ tiền xử lý để lắng cát và các hạt thô.

3.2. Lắng loại 2

Đây là kiểu lắng của các hạt có khả năng bám kết vào nhau *tạo bông lớn*, khi đó hạt tăng dần về kích thước, khối lượng dẫn đến tốc độ lắng tăng. Hiện tượng lắng loại hai hay gặp khi sử dụng chất keo tụ – tạo bông.

3.3. Lắng loại 3

Còn gọi là lắng *bị cản* hay *lắng vùng*. Khi nồng độ cặn tương đối cao, khi đó tương tác hạt – hạt làm chậm quá trình lắng, cả khối hạt dường như cùng lắng, khi đó ta sẽ thấy rõ biên phân cách nước/bùn. Hay gặp trong các bể lắng cấp hai của hệ xử lý sinh học.

3.4. Lắng loại 4

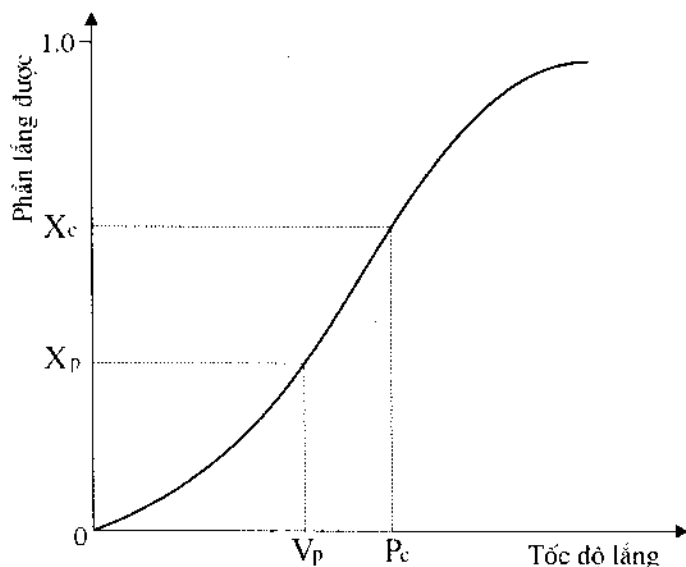
Đây là trường hợp tương tác hạt – hạt mạnh đến mức có thể *hình thành cấu trúc không gian của bùn*, nó xuất hiện khi nồng độ bùn cặn cao, sự lắng xảy ra đồng nghĩa với sự *nén bùn* làm thoát nước trong cấu trúc bùn. Động lực của quá trình là sự tăng khối lượng liên tục của bùn nhờ sự bổ sung bùn mới liên tục từ lớp nước phía trên do sa lắng các kiểu 1, 2, 3. Hay gặp ở lớp dưới của lớp bùn trong bể lắng cấp 2 (hệ xử lý sinh học), bể nén bùn.

4. ĐÁNH GIÁ ĐỊNH LƯỢNG CÁC LOẠI QUÁ TRÌNH LẮNG

4.1. Lắng loại 1

Do tính đa dạng của các loại cặn, việc xác định v_p của từng loại là nhiệm vụ không khả thi, thường thay bằng phép phân tích đường cong sa lắng như sau.

Trong một hệ hạt đa phân tán, như đã trình bày, chỉ có các hạt có tốc độ lắng $v_p > v_o$ mới có khả năng lắng, còn lại hạt có v_p nhỏ hơn sẽ theo nước ra khỏi bể lắng. Nếu ta cân được lượng hạt lắng được có trong thể tích khảo sát theo thời gian, biết độ sâu H của lớp nước, thời gian cân, ta dễ dàng tính được



Hình 8.5. Đường cong sa lắng

tốc độ lắng của từng phân đoạn hạt đã lắng xuống cân. Từ lượng cân các hạt lắng theo thời gian tính được tập hợp các số liệu phần hạt đã lắng – tốc độ lắng, từ đây xây dựng *đường cong sa lắng* của hệ nước – hạt quan sát mô tả

quan hệ phần hạt chưa sa lắng (bằng một phần hạt đã lắng cân được) – vận tốc hạt (hình 3). Lưu ý là lượng hạt cân được vào thời điểm t bao gồm các hạt có $v_p > v_0$ và các hạt tuy $v_p < v_0$ nhưng nằm gần đáy (đĩa cân) hơn.

Trên cơ sở đường cong sa lắng phần hạt chưa lắng (trục ox) – tốc độ lắng v_p (hình 8.5) ta có thể tính được phần hạt lắng được như sau :

Phần hạt lắng được = phần hạt có v_p lớn hơn v_0 + phần hạt có v_p nhỏ hơn v_0 nhưng gần đĩa cân hơn.

Như vậy ta có :

$$\text{Phần hạt lắng được} = (1 - x_0) + \int_0^{x_0} \frac{v_p}{v_0} dx \quad (17)$$

Trong đó :

$1 - x_0$ = phần hạt có v_p lớn hơn v_0 (đã lắng)

$\int_0^{x_0} \frac{v_p}{v_0} dx$ = phần hạt có v_p nhỏ hơn v_0 lắng được (vì gần đáy)

Từ pt. (17) ta có thể tính được hiệu suất xử lý của bể lắng.

Dấu tích phân thể hiện phần giới hạn giữa trục tung – đường cong lắng và đoạn A – B (ứng với tốc độ lắng giới hạn v_0) (xem hình 8.6).

Ví dụ 1 [3] :

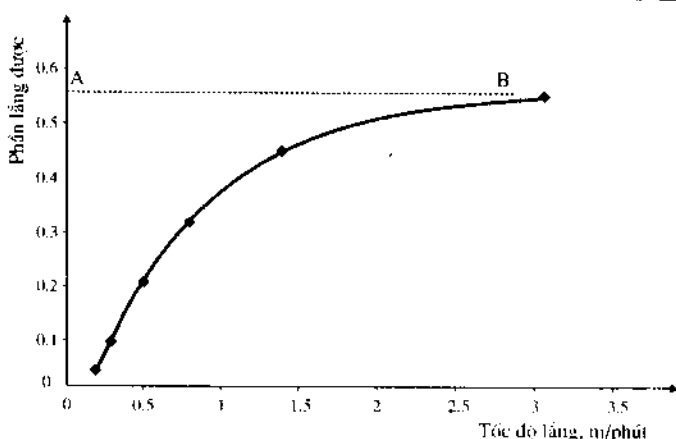
Giả sử có hỗn hợp cát có phân bố kích thước được xác định trước bằng phương pháp rây. Tốc độ lắng của từng phân đoạn và phần đã lắng được xác định riêng và cho dưới dạng bảng như sau :

Tốc độ lắng v_p , m/ph	3,0	1,5	0,60	0,30	0,23	0,15
Phần hạt đã lắng	0,55	0,46	0,35	0,21	0,11	0,03

Tính hiệu suất lắng khi tải bề mặt bằng $4075 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{ngày}$.

Lời giải

1. Vẽ đường cong sa lắng (đường phụ thuộc phần hạt chưa lắng – tốc độ lắng ta có hình 8.6. Điểm B ứng với tốc độ chảy tràn (giới hạn) $v_0 = 2,8 \text{ m/ph}$ (tính ở bước 2)



Hình 8.6. Đường cong sa lắng

2. Tính v_0 của hạt lắng được ứng với tải bề mặt = 4075 m³/m².ngày.

$$v_0 = 4075 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{ngày} = 2,8 \text{ m/phút}$$

3. Sử dụng pt. (17) xác định phần hạt lắng được (hiệu suất lắng). Các bước tính như sau :

Vì v_0 là hằng số và thay vì lấy tích phân bằng giải tích ta sử dụng phương pháp tích phân bằng đồ thị. Pt. (17) biến thành dạng :

$$\text{Phần hạt lắng được} = (1 - x_0) + \frac{1}{v_0} \sum v_p dx$$

Đại lượng dx , v_p xác định từ đồ thị ở bước 1, ta tính được $v_p dx$ ở bảng sau :

STT	dx	v_p (m/phút)	$v_p dx$
1	0,05	0,12192	0,006096
2	0,13	0,24384	0,031699
3	0,10	0,33528	0,033528
4	0,09	0,51816	0,046634
5	0,07	0,85344	0,059741
6	0,07	1,58496	0,110947
7	0,04	2,52984	0,101194
Tổng (hoặc tích phân)	0,55		0,389839

Tính phần hạt lắng được :

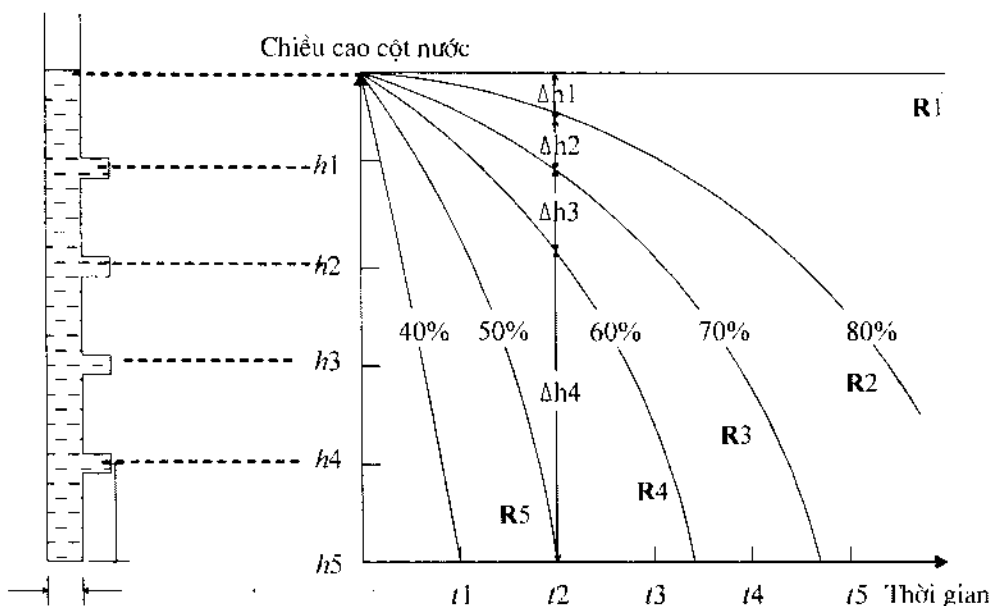
$$= (1 - 0,55) + \frac{0,389839}{2,8} = 0,44 + 0,139228 = 0,579 = 58\%$$

4.2. Lắng loại 2

Đây là trường hợp có tương tác hạt – hạt tương tự như hiện tượng tạo bông khi keo tụ, nồng độ hạt không lớn. Trong trường hợp này, khi hạt lắng, trên đường đi của hạt nó có khả năng bắt gặp các hạt khác để tạo thành các hạt lớn hơn, nặng hơn và hệ quả là tốc độ lắng lớn hơn.

Trong trường hợp này không sử dụng được các mô hình toán học đã nêu mà thay thế bằng hệ thực nghiệm và xử lý đồ thị.

Hệ thực nghiệm xác định đặc trưng lắng là một ống hình trụ bằng nhựa có kích thước ít nhất như sau : đường kính 150 mm, chiều cao 3 m. Dọc ống lắp các van lấy mẫu ở khoảng cách tối đa là 60 cm (hình 8.7).



Hình 8.7. Thí nghiệm xác định các đặc trưng lắng loại 2 và đồ thị xử lý số liệu

Mẫu được lấy ở tất cả các van lấy mẫu ở cùng một thời điểm t và lấy mẫu ở nhiều thời điểm khác nhau. Biết nồng độ cặn lơ lửng trong ống, phân tích lượng SS có trong các mẫu nước lấy ở các thời điểm khác nhau và vị trí khác nhau để tính phần trăm lắng được. Đưa các số liệu % lắng xác định được lên đồ thị *Chiều cao cột nước – Thời gian lấy mẫu (t sa lắng)*. Nối các điểm có cùng % sa lắng (ví dụ, 40, 50, 60, 70, 80%) ta được các đường cong đẳng % như hình 8.7. Lưu ý nhiệt độ nước trong cột phải giữ không đổi.

Ví dụ 2 [3] :

Sử dụng các kết quả thực nghiệm hình 8.7 tính hiệu suất lắng nếu thời gian lưu nước là t_2 và chiều cao cột nước là h_5 .

Các bước tính thực hiện như ví dụ 2.

Lời giải

1. Xác định % sa lắng :

$$\% \text{ sa lắng} = \frac{\Delta h_1}{h_5} \times \frac{R_1 + R_2}{2} + \frac{\Delta h_2}{h_5} \times \frac{R_2 + R_3}{2} + \frac{\Delta h_3}{h_5} \times \frac{R_3 + R_4}{2} + \frac{\Delta h_4}{h_5} \times \frac{R_4 + R_5}{2}$$

R : hiệu suất lắng tính từ kết quả phân tích SS các mẫu nước lấy ở các van ở các thời điểm khác nhau.

2. Đối với các đường cong trên hình 8.7 tính như sau :

$$\frac{\Delta h_n}{h_s} \times \frac{R_n + R_{n+1}}{2} = \% \text{ sa lắng}$$

$$\text{Đường 80\% :} \quad 0,20 \times \frac{100 + 80}{2} = 18,00$$

$$\text{Đường 70\% :} \quad 0,11 \times \frac{80 + 70}{2} = 8,25$$

$$\text{Đường 60\% :} \quad 0,15 \times \frac{70 + 60}{2} = 9,75$$

$$\text{Đường 50\% :} \quad 0,54 \times \frac{60 + 50}{2} = 29,70$$

$$\text{Tổng : 1,00} \quad 65,70$$

Đáp số : hiệu suất lắng ở $t = t_2$ bằng 65,7%.

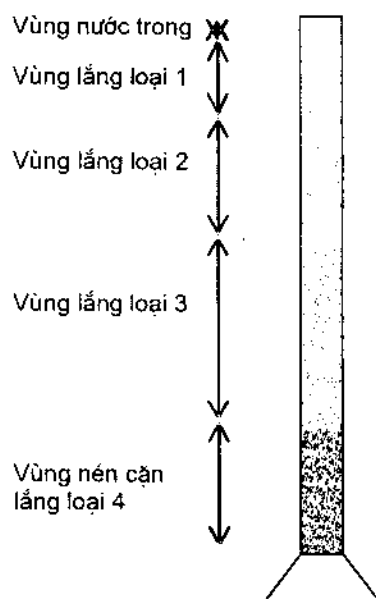
Thông thường, điều kiện phòng thí nghiệm khác thực tế, để tính đến điều này tốc độ lắng tính được thường nhân với 0,65 – 0,85, thời gian lưu nước thường nhân với hệ số 1,25 – 1,50.

4.3. Lắng loại 3 [3]

Khi nồng độ bùn lớn, tương tác hạt – hạt mạnh đến nỗi tạo vùng cận lắng có biên độ rõ rệt so với vùng nước trong ta có lắng loại 3. Trong trường hợp này dụng cụ thí nghiệm là ống nhựa trong hoặc thủy tinh có vạch theo chiều cao để quan sát diễn biến của *bề mặt phân cách nước/bùn* (hình 8.8).

Đưa hỗn hợp bùn nước vào ống lắng (hình 8.8), theo dõi sự lắng theo thời gian ta thấy sau một khoảng thời gian nhất định nước trong ống đo được phân làm 5 vùng rõ rệt, kể từ trên xuống ta có :

- Vùng nước trong, đây là vùng mà các hạt cận đã lắng hết.
- Vùng ít cận ứng với *lắng loại một*.
- Vùng xuất hiện bông cận lớn ứng với *lắng loại hai* kết thúc bằng sự xuất hiện *lớp biên nước/bùn* khá rõ.
- Vùng lắng bị cản hay lắng vùng, *lắng loại ba*.
- Sát đáy là vùng nén bùn hay *lắng loại bốn*.



Hình 8.8. Dụng cụ khảo sát lắng loại 3 và các vùng lắng

Thường rất khó phân biệt bằng mắt vùng lắng loại 3 và 4 cũng như vùng lắng loại 1 và 2, dễ nhận nhất là lớp biên giữa vùng lắng 2 và 3. Sự dịch chuyển của lớp biên này là hàm số của nồng độ và đặc trưng bùn.

Có hai cách để tính bề lắng bùn : *theo đường lắng bùn* và phân tích dòng bùn. Sau đây là **phương pháp tính bề lắng theo đường lắng bùn**.

Theo thời gian lắng vùng nén bùn (lắng loại 4) sẽ hình thành và lớn dần ở đáy ống. Do mật độ bùn cặn lớn tương tác hạt – hạt mạnh dần tạo cấu trúc bùn, nước thoát dần ra và đi lên trên làm chậm khả năng đi xuống của lớp biên nước/ bùn nên vùng lắng loại 3 còn có tên vùng lắng bị cản trở. Hệ quả là bùn của lớp nén bùn có nồng độ chất rắn cao nhất. Thí nghiệm xác định đường lắng ở đây là cơ sở để thiết kế hệ lắng cấp hai trong dây chuyền xử lý nước thải bằng công nghệ sinh học.

Các thông số sau cần xác định :

1. Diện tích bề mặt cần để lắng trong.
2. Diện tích bề mặt cần để nén bùn.
3. Tốc độ xả bùn và thành phần bùn xả.

Mặc dù thí nghiệm này cho phép xác định cả bề mặt lắng trong nhưng do diện tích nén bùn thường rất lớn so với bề mặt lắng trong nên 2. được thực hiện trước.

Xác định bề mặt vùng nén bùn theo phương pháp Talmadge và Fitch [4] :

Lấy lượng nước bùn có nồng độ bùn C_o đổ vào ống khảo sát tới H_o . Khảo sát sự dịch chuyển của bề mặt nước/bùn theo thời gian và vẽ đường cong lắng (hình 8.9). Như vậy tốc độ lắng của lớp bùn bằng độ dốc của đường cong lắng tại thời điểm khảo sát.

Thiết diện nén bùn A tính theo phương trình sau :

$$A = \frac{Qt_u}{H_o} \quad (18)$$

Trong đó :

A : bề mặt cần để nén bùn, m^2

Q : lưu lượng nước bùn vào bể lắng, m^3/s

H_o : chiều cao ban đầu của bề mặt nước/bùn, m

t_u : thời gian để bùn nén đạt nồng độ bùn xả C_u , s

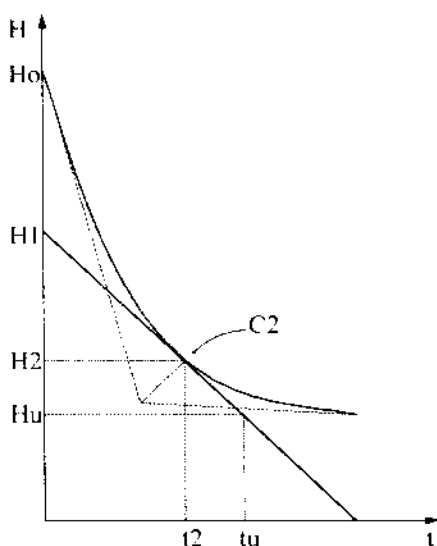
Điểm quan trọng trên đường lắng bùn là điểm H_2 ứng với nồng độ bùn C_2 . Điểm này xác định bằng cách kẻ hai đường tiếp tuyến ứng với hai đoạn lắng loại 2 và lắng loại 4 để tìm điểm cắt nhau của hai đoạn thẳng này. Điểm cắt của đường phân giác của góc tạo bởi hai đường tiếp tuyến trên và đường cong lắng bùn ứng với điểm C_2 cần tìm (hình 8.9).

Xác định t_u :

Thực hiện lần lượt ba bước sau:

1. Xác định H_u ứng với C_u theo phương trình :

$$H_u = \frac{C_o H_o}{C_u} \quad (19)$$



Hình 8.9. Đường cong lắng bùn

Pt. (19) được dẫn ra tương tự phương trình chuẩn độ trong hoá học. Từ H_u kẻ đường song song trục hoành.

2. Vẽ đường tiếp tuyến với đường lắng bùn tại điểm C_2 .

3. Xác định điểm cắt giữa đường tiếp tuyến trên với đường H_u , từ điểm cắt dóng đường vuông góc xuống trục hoành ta xác định được t_u .

Đến đây tính được *thiết diện nén bùn A* trong bể lắng cấp hai theo pt. (18).

Ví dụ 3

Tính thiết diện lắng cần có cho bể lắng cấp 2 trong hệ xử lý nước thải bằng kỹ thuật bùn hoạt tính theo đường cong lắng bùn đã cho (hình 8.10). Các thông số cho trước như sau : $C_o = 4000 \text{ mg/l}$, $H_o = 2 \text{ ft (feet)} = 0,6096 \text{ m}$, $Q = 3785 \text{ m}^3/\text{ngày}$. Nồng độ bùn thải $C_u = 12000 \text{ mg/l}$.

Đồng thời tính : tải bùn bề mặt (kg bùn (khô)/ m^2) và tải thủy lực bề mặt ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{ngày}$).

Lời giải

Từ đường cong lắng bùn (hình 8.10) :

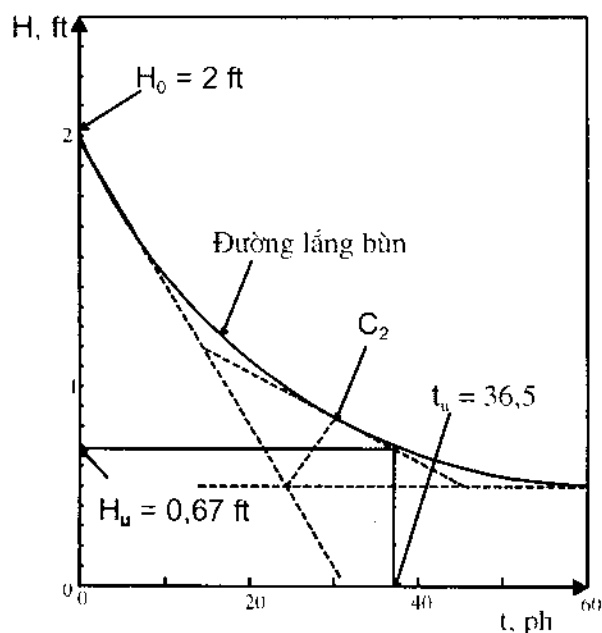
1. Xác định *A diện tích nén bùn* :

- Xác định H_u theo pt. (19)

$$H_u = \frac{C_o H_o}{C_u}$$

1 ft = 0,3048 m, H_u tính theo m :

$$H_u = \frac{4000 \text{ mg/l} \times 0,6096 \text{ m}}{12000 \text{ mg/l}} = 0,204 \text{ m} = 0,67 \text{ ft}$$



Hình 8.10. Đường cong lắng bùn (ví dụ 8.3)

Từ đồ thị, xác định điểm $H = H_u = 0,67$ ft kẻ đường song song trục hoành (t) cắt đường cong lắng bùn tại điểm xác định t_u , vậy $t_u = 36,5$ phút.

• Tính thiết diện nén bùn A theo pt. (18):

$$A = \frac{Qt_u}{H_u}$$

Tính A bằng đơn vị SI :

$$A = \frac{378,5 \text{ m}^3/\text{ngày} [24(\text{h/ngày}) \times 60(\text{ph/h})] \times 36,5 \text{ phút}}{0,6096 \text{ m}} = 15,8 \text{ m}^2$$

2. Xác định diện tích lắng trong A :

a) Tính tốc độ lắng bề mặt nước/bùn, v. Đại lượng này bằng độ dốc của đường cong lắng từ điểm H_u .

$$v = \frac{0,6096 \text{ m} - 0,2438 \text{ m}}{20 \text{ phút}} = 0,01829 \text{ m/phút}$$

b) Xác định tốc độ lắng trong. Vì đại lượng này tỉ lệ thuận với thể tích lớp nước trên lớp bùn nên có thể tính như sau :

$$\begin{aligned} Q_c &= Q \times \frac{H_u - H_u}{H_u} = 378,5 (\text{m}^3/\text{ngày}) \times \frac{0,6096 - 0,204}{0,6096} = 251,7 (\text{m}^3/\text{ngày}) \\ &= 251,7 (\text{m}^3/\text{ngày}) / 24 (\text{h/ngày}) / 60 (\text{phút/h}) = 0,1748 (\text{m}^3/\text{phút}) \end{aligned}$$

c) Xác định diện tích A cần để lắng trong : đại lượng này tính bằng cách lấy tốc độ lắng trong chia cho tốc độ lắng bề mặt nước/bùn.

$$A = \frac{Q_c}{v} = \frac{0,1748 (\text{m}^3/\text{phút})}{0,01829 (\text{m/phút})} = 9,6 (\text{m}^2)$$

3. Đại lượng thiết diện nén bùn ($15,8 \text{ m}^2$) lớn hơn nhiều so với thiết diện lắng trong ($9,6 \text{ m}^2$) vậy thiết diện nén bùn là đại lượng quyết định, được sử dụng để tính bề lắng.

4. Xác định tải bùn bề mặt như sau :

$$\text{Tải bùn} = 378,5 \text{ m}^3 / \text{ngày} \times 4000 \text{ g} / \text{m}^3 \times 1 \text{ kg} / 1000 \text{ g} = 1514 \text{ kg/ngày}$$

$$\text{Tải bùn bề mặt} = \frac{1514 \text{ kg/ngày}}{15,8 \text{ m}^2} = 95,8 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{ngày}$$

5. Tính tải thủy lực :

$$\text{Tải thủy lực} = \frac{378,5 \text{ m}^3/\text{ngày}}{15,8 \text{ m}^2} = 24 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{ngày}$$

4.4. Lắng loại 4

Thể tích để nén bùn tính có thể tính từ thực nghiệm lắng bùn, tốc độ nén bùn tỉ lệ thuận với khoảng cách từ độ sâu lớp bùn ở thời gian t tới độ sâu mà lớp bùn có thể được nén xuống sau khi nén lâu dài. Phương trình sau thể hiện điều này :

$$H_t - H_h = H_2 - H_{\infty} e^{-i(t-t_2)} \quad (20)$$

Trong đó :

H_t : độ cao lớp bùn ở thời điểm t .

H_h : độ cao lớp bùn sau thời gian rất lớn (lấy 24 h).

H_2 : độ cao lớp bùn ở thời điểm t_2 .

i : hằng số cho loại bùn.

Nếu khuấy vùng nén bùn các bông bùn bị phá vỡ, nước dễ thoát ra làm tăng mật độ chất rắn trong bùn.

5. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN SỰ LẮNG BÙN

Rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến sự lắng bùn.

Trong xử lý nước cấp các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ – tạo bông đều ảnh hưởng, đặc biệt tỉ khối chất cặn và tính chất của bông.

Thiết kế bể lắng, đặc biệt hệ nhận nước, hệ thu nước cũng ảnh hưởng đáng kể : dòng chảy mạnh có thể phá bông bùn đã tạo thành, giảm khả năng lắng.

Sự khuấy trộn nhẹ ở vùng lắng loại 3, 4 cũng ảnh hưởng tốt đến sự nén bùn.

Đối với hệ lắng cấp 2 trong hệ xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học, chất lượng nước vào và sự vận hành toàn hệ thống không phù hợp dẫn tới sự hình thành các vi khuẩn dạng sợi rất khó lắng. Ngoài ra sự lưu bùn quá lâu ở đáy bể lắng cấp 2 dễ dẫn tới quá trình anoxic (thiếu khí) khử nitrat hình thành khí N_2 thoát ra làm bùn bị đảo, không lắng.

6. CÁC DẠNG BỂ LẮNG

Để thiết kế bể lắng ta có thể áp dụng Tiêu chuẩn của GLUMRB (Great Lakes Upper Mississippi River Board) [5]

– Đối với hệ tiền xử lý, lắng nước sông : $t \geq 3h$

– Đối với bể lắng sau keo tụ :

$$t_{\min} = 4h$$

Tốc độ nước chảy tối đa = 2,5 mm/s

Tải máng thu tối đa = 250 m³/m.ngày

Tải bề mặt (v_0) = 20 – 33 m³/m².ngày

– Đối với bể lắng cấp 1 xử lý nước thải :

Độ sâu mức nước ít nhất = 2,1 m

Tải máng thu tối đa ≤ 125 m³/m.ngày với nhà máy ≤ 1 mgd (3785 m³/ng) và ≤ 250 m³/m.ngày với nhà máy > 1 mgd.

– Đối với bể lắng cấp trung gian trong hệ xử lý nước thải (sau lọc nhỏ giọt hai cấp; hoặc giữa lọc nhỏ giọt và bốn sục khí tiếp theo) :

Độ sâu mức nước ít nhất = 2,1 m

Tải bề mặt (v_0) ≤ 41 m³/m².ngày

Tải máng thu tối đa ≤ 125 m³/m.ngày với nhà máy ≤ 1 mgd (3785 m³/ng) và ≤ 250 m³/m.ngày với nhà máy > 1 mgd.

– Đối với bể lắng cấp hai trong hệ xử lý nước thải (trước sát trùng, xả ra môi trường):

Độ sâu mức nước ít nhất = 3,1 m

Thời gian lưu ít nhất = 2 – 3h

Tải bề mặt (v_0) ≤ 24 m³/m².ngày với nhà máy ≤ 1 mgd (3785 m³/ng) và ≤ 33 m³/m².ngày với nhà máy > 1 mgd.

Tải máng thu tối đa ≤ 125 m³/m.ngày với nhà máy ≤ 1 mgd (3785 m³/ng) và ≤ 250 m³/m.ngày với nhà máy > 1 mgd.

Các dạng bể lắng cơ bản dùng trong công nghệ nước và nước cấp là bể lắng đứng, bể lắng ngang, bể lắng ly tâm, gần đây là bể lắng lamen hoặc chùm ống. Trong xử lý nước thải phổ biến nhất là lắng ly tâm và lắng ngang.

6.1. Lắng đứng

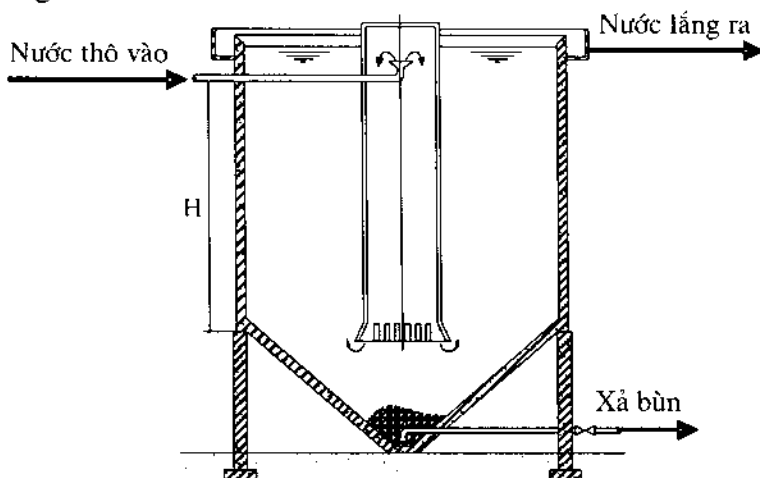
Lắng đứng hay dùng trong công nghệ xử lý nước cấp quy mô nhỏ, cơ sở để lựa chọn chủ yếu dựa vào quy mô và chất lượng nước (bảng 8.2).

Bảng 8.2. Lựa chọn loại bể lắng

Loại bể	Hình dạng, cấu tạo	Thông số thiết kế	Ứng dụng
Lắng đứng	Trụ vuông hoặc tròn. Đáy chóp tạo góc ít nhất 50° với mặt bằng. Thường đi kèm với khoang phản ứng kiểu đối chiều dòng nước.	Diện tích mặt nước không quá 100 m ² . Tốc độ dâng nước không quá 0,5 – 0,6 mm/s. Thời gian lưu nước khi có keo tụ 2 giờ.	Trạm có công suất không quá 3000 m ³ /ng. khi xử lý nước bằng chất keo tụ, áp dụng tốt để xử lý sắt trong nước ngầm.

Loại bể	Hình dạng, cấu tạo	Thông số thiết kế	Ứng dụng
Lắng ngang	Hộp chữ nhật. Tỉ lệ: L: H $\geq$ 10. Độ dốc ít nhất 0,02 theo chiều dọc và 0,05 theo chiều ngang.	Tốc độ nước ngang 0,003 – 0,012 m/s. Thời gian lưu nước ít hơn 4 giờ.	Nhà máy nước công suất lớn.
Lắng ly tâm	Trụ tròn, đáy côn, có cần gạt thu bùn.	Tính toán trên cơ sở thực nghiệm.	Khi lượng cặn lớn.

Cơ sở để tính bể lắng đứng là phương trình Stoke (pt. 12) nghĩa là tốc độ dòng nước dâng phải nhỏ hơn tốc độ lắng bùn. Ngoài ra cũng có thể áp dụng các phương pháp tính toán đối với hệ lắng loại 1, loại 2 đã trình bày. Sơ đồ bể lắng đứng ở hình 8.11.



Hình 8.11. Sơ đồ bể lắng đứng

Người ta thường thiết kế bể lắng đứng với diện tích mặt nước không quá 100 m², có tỉ lệ giữa đường kính và chiều cao ít hơn hoặc bằng 1,5. Trên hình 8.11 là sơ đồ bể lắng đứng. Đáy chóp của nó có độ dốc ít nhất là 50° nếu người ta xử lý nước bằng chất keo tụ và 60° trong trường hợp xử lý độ cứng.

Ở tâm bể lắng đứng là ống hình trụ đóng vai trò buồng phản ứng. Nước theo ống dẫn vào buồng phản ứng (nếu cho hoá chất keo tụ) và theo ống trụ đi xuống, toả đều ra 4 phía rồi đi lên.

Việc thu nước được thực hiện nhờ hệ máng thu bố trí ở xung quanh gần mép trên bể. Nếu diện tích mặt nước của bể lớn hơn 12 m² thì nên bố trí thêm các máng thu theo đường hướng tâm, nếu nó lớn hơn 30 m² thì cần

6 – 8 máng thu. Máng thu nước nên có mặt trần hình răng cưa hoặc đục lỗ ϕ 20 – 30 mm để nước qua. Diện tích máng thu tính sao cho tốc độ nước chảy trong máng bằng 0,6 – 0,7 m/s. Cặn ở đáy bể được xả định kỳ nhờ áp suất thủy tĩnh bằng cách mở van xả đáy hoặc dùng bơm hút bùn.

Tốc độ dâng nước trong bể lắng đứng phải nhỏ hơn tốc độ lắng cặn (xác định bằng thực nghiệm) và không lớn hơn 0,6 mm/s (xem bảng 8.3).

Bảng 8.3. Sự phụ thuộc tốc độ dâng nước v (mm/s) trong lắng đứng vào chất lượng nước thô khi xử lý phèn

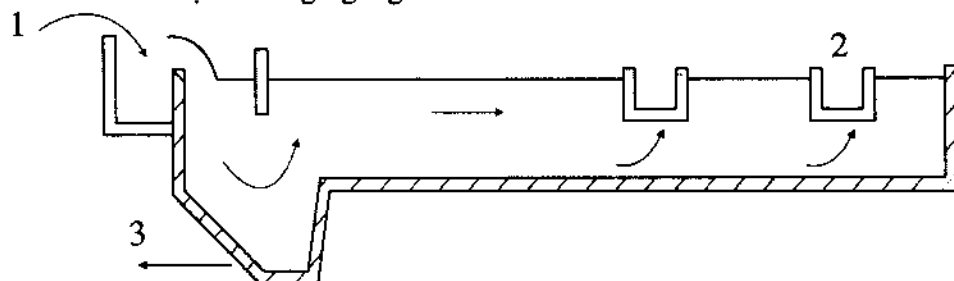
Loại nước	v (mm/s)
Nước màu, CLL < 50 mg/l	0,35 – 0,45
Nước đục, CLL = 50 – 250	0,45 – 0,50
> 250	0,50 – 0,60
Nước đục không đánh phèn	0,12 – 0,15

Ghi chú : nếu có chất tạo bông, v tăng thêm 15 – 20%

6.2. Lắng ngang

Người ta thường áp dụng bể lắng ngang cho trạm cấp nước có công suất từ 3000 m³/ngày trở lên. Nó thường được xây bằng bê tông.

Mô hình một bể lắng ngang cho ở hình 8.12.



Hình 8.12. Mô hình bể lắng ngang

1. Nước thô vào ; 2. Máng thu nước ; 3. Xả cặn bùn

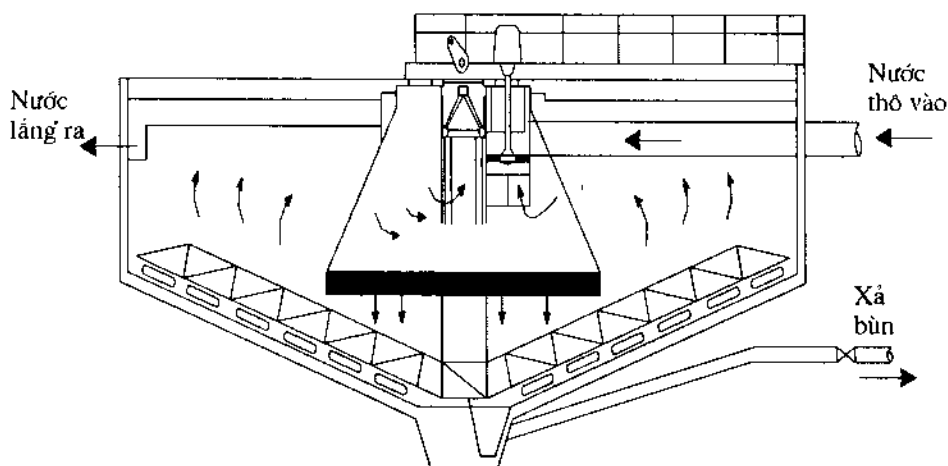
Các thông số thiết kế cơ bản của bể lắng ngang :

- Thời gian lưu không ít hơn 4 giờ.
- Tốc độ nước có keo tụ $v = 3 - 13$ mm/s. Nếu không sử dụng chất keo tụ phải giảm v còn 2 – 3 mm/s.
- Tỷ lệ $L : B \geq 10$.

- Chiều cao $H = 3,0 - 5,0$ m.
- Độ dốc theo chiều nước chảy tối thiểu 0,02 ; theo phương ngang tối thiểu 0,05.

6.3. Lắng ly tâm

Người ta gọi bể lắng loại này là bể lắng ly tâm vì nước vào thường được đưa theo ống trung tâm, từ khoang trung tâm nước theo các tia bán kính chảy vào các máng thu bố trí quanh bể hình tròn. Bể lắng ly tâm thường được áp dụng cho các nguồn nước có hàm lượng SS (cặn lơ lửng) cao, nhất là trong xử lý nước thải. Để thu gom bùn bể được trang bị cần gạt bùn cơ giới gạt sát đáy dốc dồn bùn về hố thu ở tâm bể. Từ đây bùn được xả bằng áp suất thủy tĩnh hoặc bằng bơm hút bùn (hình 8.13).



Hình 8.13. Bể lắng ly tâm

Đường kính bể lắng ly tâm thường gặp từ 5 – 60 m, độ sâu 3 – 5 m ở tâm và 1,5 – 3m ở thành bể. Tốc độ quay của cần gạt bùn là 3 – 3,5 v/h với động cơ đẩy cỡ 1,5 – 2,0 kW.

6.4. Lắng lamen (chùm ống, lớp mỏng)

Nguyên lý : Đối với lắng ngang cũng như lắng ly tâm ta dùng phương trình Hazen (pt. 4) để tính kích thước cơ bản :

$$v_o = \frac{Q}{A}$$

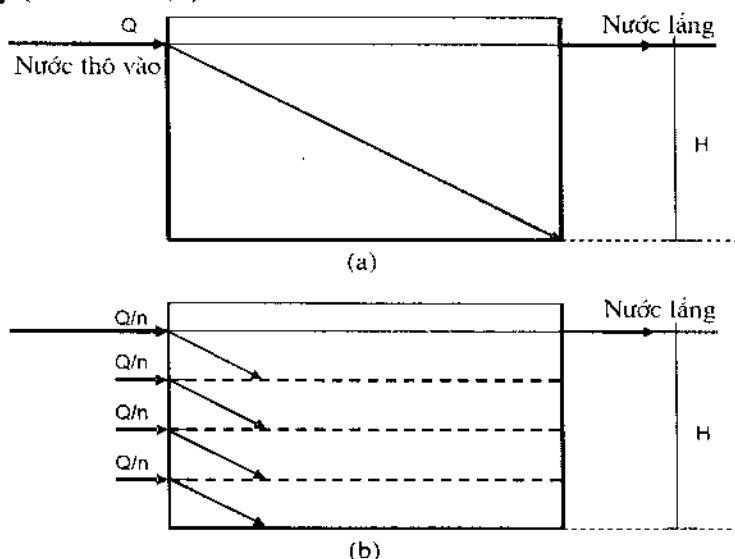
Trong đó :

v_o : tải bề mặt hay vận tốc Hazen

Q : lưu lượng

A : diện tích lắng.

Theo đó điều kiện lắng là : nếu vận tốc rơi của hạt lớn hơn vận tốc Hazen v_0 thì sẽ lắng. Như vậy nếu Q và chất lượng nước vào không đổi (v_p lắng hạt là các giá trị không đổi), v_0 chỉ có thể giảm nếu tăng diện tích lắng A (đáy bể) mà không cần thay đổi độ sâu H của bể. Khi đó, với cùng một bể lắng ($A = \text{constant}$) ta có thể nâng hiệu suất lắng lên hơn n lần nếu bố trí thêm n đáy bể đáy (hình 8.14a,b).



Hình 8.14. Mô hình bể lắng với đáy phụ

Giả sử ta có một bể lắng ngang có bề mặt A cố định, với cùng giá trị lưu lượng Q và khả năng lắng cận (độ dốc của vectơ lắng cận), ta xếp thêm n đáy (đường gạch gạch) (hình 8.14b), khi đó Q sẽ chia đều ra n đáy. Ta thấy khả năng lắng của bể tăng tỉ lệ thuận với số đáy lắp thêm.

Trong thực tế kiểu thiết kế theo giả thiết hình 8.14b là không thực tế vì không thể bố trí cơ cấu thu bùn, vệ sinh đáy bể. Để giải quyết khó khăn này cần bố trí các đáy giả sao cho A tăng mà vẫn có thể thu bùn, các đáy giả này gọi là lamên, từ đây kiểu bể lắng này gọi là *bể lắng lamên* hay *lắng bản mỏng*. Nếu thay các tấm mỏng bằng chùm ống thì ta gọi là *lắng chùm ống*.

Nếu bố trí một loạt bản mỏng song song tạo góc θ đối với đáy bể như hình 8.15 ta thỏa mãn đồng thời hai yêu cầu tăng A suy ra tăng hiệu quả lắng và dễ dàng thu gom bùn và vệ sinh bể. Khi đó, tương tự như mô tả của Hazen đối với lắng ngang ta có tải bề mặt v_0 bằng :

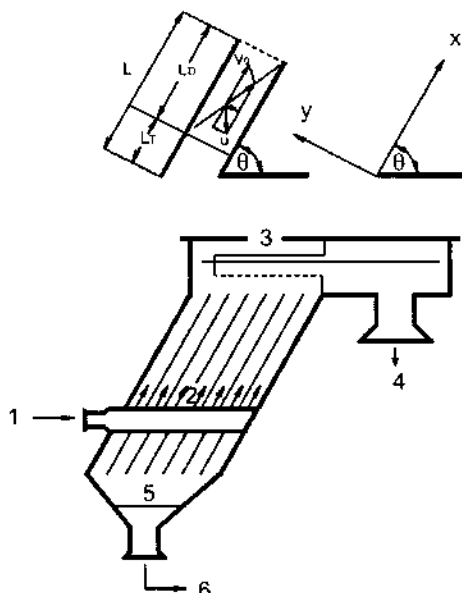
$$v_0 = \frac{Q}{nA_l \cos \theta} \quad (21)$$

Trong đó : A_l = diện tích mỗi lamen ; n = số lamen.

Trong hầu hết các trường hợp để bùn không lắng trên lamen, vệ sinh, thu bùn thuận lợi hệ lamen được đặt dưới góc $\theta = 60^\circ$.

Trong thực tế có 3 cách bố trí lamen :

1. Bể lamen kiểu ngược dòng (hình 8.15)



Hình 8.15. Mô hình bể lamen ngược dòng

1. Nước vào ; 2. Cơ cấu phân bố đều nước ; 3. Máng thu nước ;

4. Nước đã tách SS ra ; 5. Bùn lắng ; 6. Xả bùn

Nước theo lamen đi lên, cặn đi xuống theo chiều ngược lại, khi đó :

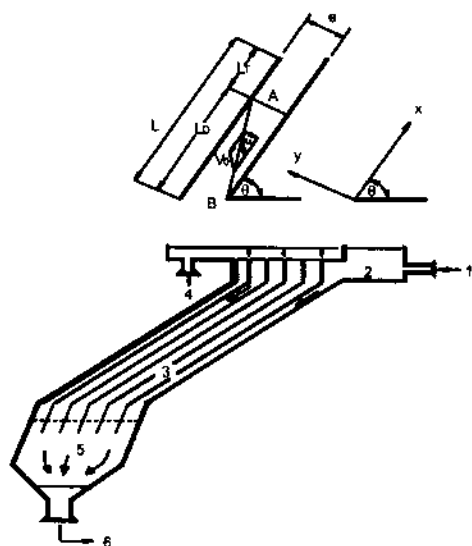
$$v_0 = \frac{Q}{nl(L \cos \theta + e \sin \theta)} \quad (21)$$

2. Bể lamen kiểu xuôi dòng (hình 8.16)

Dòng bùn và nước đi cùng chiều từ trên xuống, nước lắng trong thu ở trên, bùn xả ở đáy bể.

Đối với loại bể này (hình 8.16) tải bề mặt tính theo :

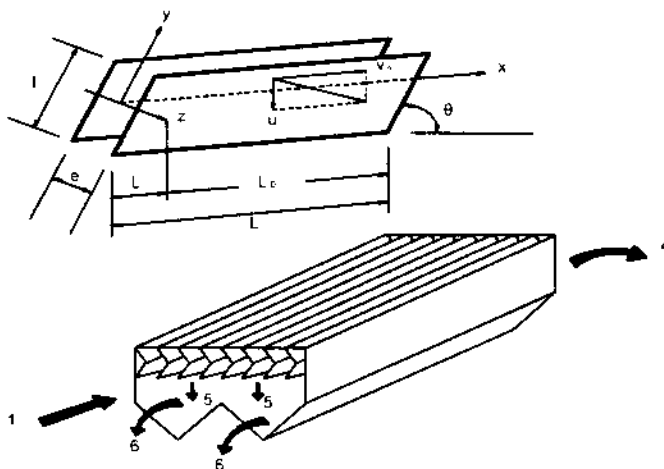
$$v_0 = \frac{Q}{nl(L \cos \theta - e \sin \theta)} \quad (22)$$



Hình 8.16. Mô hình bể lamen ngược dòng

1. Nước vào ; 2. Cơ cấu phân bố đều nước ; 3. Lamen ;
4. Nước đã tách SS ra ; 5. Bùn lắng ; 6. Xả bùn

3. Bể lamen kiểu chảy ngang (hình 8.17)



Hình 8.17. Mô hình bể lamen chảy ngang

5. Bùn lắng ; 6. Xả bùn

Khi đó, nước chảy ngang tương tự như trong bể lắng ngang và bùn rơi xuống theo phương vuông góc (hình 8.17). Tải bề mặt tính theo :

$$v_0 = \frac{Q}{nL \cos \theta} \quad (23)$$

Trong đó :

L : chiều dài lamen

l : bề rộng lamen; ($A = L \times l$)

e : khoảng cách giữa 2 lamen (theo hướng vuông góc mặt lamen)

Ở các nước phát triển lamen được chế tạo dưới dạng các modul bằng nhựa PVC, thép không gỉ hoặc compozit. Có thể thay lamen bằng các chùm ống PVC đường kính 6 – 10 cm.

6.5. Các dạng bể lắng khác

Trong thực tế còn phổ biến các dạng *bể lắng với lớp cặn lơ lửng, lọc nổi, lọc tiếp xúc với lớp vật liệu lọc thô...* Chúng cũng thực hiện được chức năng loại bỏ cặn như các loại kỹ thuật lắng đã nêu ở trên (xem Chương lọc). Bể lắng với lớp cặn lơ lửng cũng rất hiệu quả song trong điều kiện các trạm nhỏ rất khó vận hành nên không trình bày ở đây.

7. ỨNG DỤNG

Ứng dụng chính của bể lắng là *tách loại SS* để nước ra đạt các tiêu chuẩn của bước tiếp theo.

Ví dụ, đối với *hệ xử lý nước cấp* nước sau bể lắng là vào bể lọc nên cần đạt tiêu chuẩn SS nhỏ hơn hoặc bằng 10 mg/L (TCN 33 – 85).

Nếu là *lắng cấp một* trong hệ xử lý nước thải bằng các phương pháp sinh học thì tùy yêu cầu đầu vào của mỗi kỹ thuật xử lý ta có yêu cầu đầu ra khác nhau. Đối với *lắng cấp hai* thì cần đáp ứng các tiêu chuẩn xả vào môi trường.

Bể lắng cũng có thể được áp dụng như bước *lắng trung gian* trong các hệ xử lý sinh học hai cấp, ví dụ : lắng cấp 1 – lọc nhỏ giọt 1 – lắng trung gian – lọc nhỏ giọt 2 – lắng cấp 2 – xả ; hoặc : lắng cấp 1 – lọc nhỏ giọt – lắng trung gian – bể sục khí (aerotank) – lắng cấp 2 – xả.

CHƯƠNG IX – LỌC

Lọc là quá trình được thực hiện bằng cách cho chất cần lọc (chất lỏng, chất khí) đi qua một cơ cấu lọc cho phép tách loại những yếu tố không mong muốn.

Trong các hệ xử lý nước cấp, lọc là quá trình quan trọng bậc nhất vì nó trực tiếp quyết định chất lượng nước sản phẩm, trong xử lý nước thải lọc chỉ áp dụng trong những trường hợp nhất định. Quá trình lọc được thực hiện ở hai công đoạn trong dây chuyền xử lý : *một là* lọc thô ở ngay điểm bắt đầu thu nước, khi đó quá trình lọc mang tính phòng ngừa : chắn rác, lọc cặn thô, rêu tảo... để bảo vệ hệ thống xử lý ở sau ; *hai là ở* công đoạn áp trốt, trước khử trùng : lọc để đảm bảo độ trong – yếu tố hàng đầu của chất lượng nước.

1. LÝ THUYẾT LỌC NƯỚC

Đối với các kỹ thuật lọc nước thông thường (không kể lọc màng NF và RO) lọc là quá trình tách chất rắn (cặn, cặn lơ lửng) ra khỏi nước khi cho nước đi qua môi trường vật liệu lọc có thể giữ được cặn, nhưng cho nước đi qua. Kết quả là thu được nước trong, không chứa (hoặc chứa rất ít) cặn lơ lửng.

Lọc thông thường không xử lý được các tạp chất tan như các chất hữu cơ gây màu, mùi (trừ khi lọc bằng than hoạt tính), các khoáng chất hoà tan. Tuy nhiên nếu tiền xử lý thích hợp vẫn có thể xử lý được một phần chất hữu cơ tan (ví dụ xử lý một phần chất màu bằng phèn) hoặc toàn bộ tạp chất (ví dụ : Fe ở dạng sắt (II) hoà tan sau làm thoáng, oxy hoá tốt trở thành kết tủa sắt (III) lọc được).

Với sự xuất hiện của kỹ thuật lọc màng NF và RO, ngày nay kỹ thuật lọc cho phép tách cả các chất hoà tan ở quy mô phân tử, ion.

Trong dây chuyền xử lý nước cấp thông thường, công đoạn lọc đóng vai trò quyết định đến chất lượng sản phẩm và thường đứng áp trốt trước công đoạn clo hoá để sát trùng – bảo quản trước khi nước vào bể chứa để bơm vào mạng.

Các phương pháp lọc khác nhau chủ yếu ở bản chất vật liệu lọc, cách thức thực hiện quá trình lọc (chiều dòng chảy, có áp hay không áp, có điện trường hay không có).

Về môi trường vật liệu lọc có hai nhóm chính :

1. Nhóm vật liệu lọc dạng hạt, môi trường lọc là lớp vật liệu lọc dày.
2. Nhóm vật liệu dạng màng, môi trường lọc có độ dày không đáng kể.

1.1. Phương trình lọc

Phương trình Đacxy – trường hợp lớp vật liệu lọc sạch [1]

Để nghiên cứu và theo dõi định lượng quá trình lọc, người ta sử dụng phương trình Đacxy (Darcy). Khi lớp vật liệu lọc còn mới, chưa bám bùn cặn ta có :

$$v = \frac{K\Delta P}{\eta\Delta H} = \frac{1}{R\eta} \frac{\Delta P}{\Delta H} \quad (1)$$

Trong đó :

v : tốc độ lọc

K : độ thấm của môi trường (vật liệu) lọc bằng $\frac{1}{R}$

η : độ nhớt động học của nước

ΔP : tổn thất áp suất

ΔH : bề dày lớp vật liệu lọc

R : trở lực của lớp vật liệu lọc.

Phương trình (1) có thể chuyển thành :

$$\Delta P = v\Delta H\eta R \quad (2)$$

Theo pt (2) ta thấy : *tổn thất áp* ΔP tỉ lệ thuận với *tốc độ lọc* v , bề dày lớp vật liệu lọc ΔH , độ nhớt η của nước, trở lực R của lớp vật liệu lọc (nghĩa là tỉ lệ nghịch với *độ thấm* K của lớp vật liệu lọc). Đây là trường hợp khi mới bắt đầu lọc, *lớp vật liệu lọc còn sạch* (R là hằng số).

Thực tế phức tạp hơn, theo thời gian lọc bề mặt lớp vật liệu bị bẩn dần, lớp bùn bẩn sẽ làm tăng R , làm biến dạng pt. (2) như sẽ trình bày dưới đây.

Trường hợp lọc với màng lọc hình thành trong quá trình lọc [1]

Đây là trường hợp thông thường, dễ thấy nhất là khi lọc nước có độ đục cao. Khi đó ta sẽ thấy bùn cặn tích lũy dần trên mặt lớp vật liệu lọc tạo thành *lớp màng lọc thứ cấp* từ các hạt cặn lơ lửng có trong nước thô (hình 9.1), độ dày của lớp màng lọc này tăng dần theo thời gian, trở lực tăng, tuy nhiên khả năng lọc trong cũng tăng theo.

Trong trường hợp này, yếu tố trở lực R trong phương trình Đacxy (1) bằng :

$$R = R_{VL} + R_C \quad (3)$$

Trong đó :

R_{VL} : trở lực của lớp vật liệu ban đầu

R_C : trở lực của lớp màng lọc hình thành từ bùn cặn.

R_c có thể tính từ :

$$R_c = r \frac{M}{S} = r \frac{CV}{S} \quad (4)$$

Trong đó :

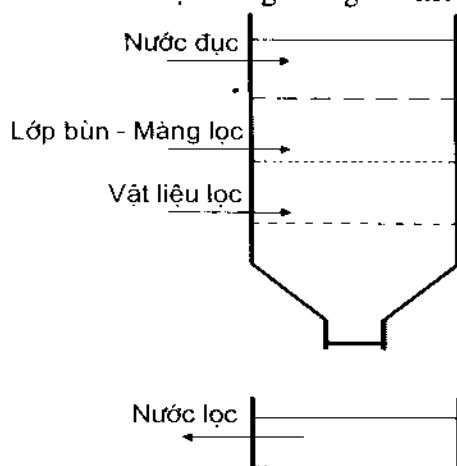
M : khối lượng cặn

r : *trở lực riêng* của lớp cặn ở áp suất P

S : diện tích hình học bề mặt lọc

C : mật độ cặn lơ lửng (SS) trong 1 đơn vị thể tích

V : thể tích nước lọc trong thời gian thiết bị làm việc.



Hình 9.1. Mô hình lọc với lớp màng lọc tự hình thành

Kết hợp pt. (4) với pt. (3) ta có :

$$R = R_c + R_{vl} = r \frac{CV}{S} + R_{vl} \quad (5)$$

Thay R từ pt. (5) vào (1) ta có :

$$v = \frac{P}{\eta \left(r \frac{CV}{S} + R_{vl} \right)} \quad (6)$$

Mặt khác : tốc độ lọc v tính bằng thể tích nước lọc trên một đơn vị diện tích lọc trong một đơn vị thời gian, kết hợp pt. (6) ta có :

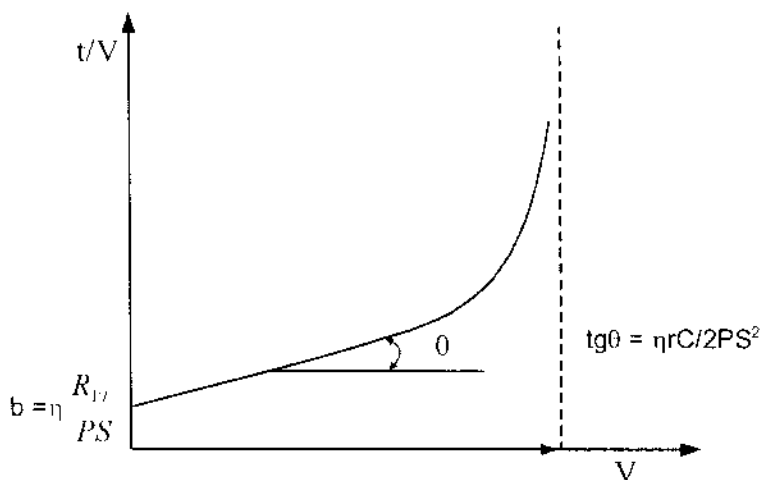
$$v = \frac{1}{S} \frac{dV}{dt} = \frac{P}{\eta \left(r \frac{CV}{S} + R_{vl} \right)} \quad (7)$$

Giả thiết, nếu trở lực riêng r không đổi ($r = \text{const}$) nghĩa là lớp lọc không bị nén, lấy tích phân pt. (7) ta có :

$$t = aV^2 = bV \quad \text{hoặc} \quad \frac{t}{V} = aV + b \quad (8)$$

$$\text{với } a = \frac{\eta r C}{2PS^2} \quad \text{và } b = \eta \frac{R_{VL}}{PS}$$

Như vậy, đại lượng (t/V) hay thời gian cần thiết để lọc được một đơn vị thể tích nước tỉ lệ tuyến tính với thể tích nước lọc V như phần đoạn thẳng trong đồ thị hình 9.2.



Hình 9.2. Đồ thị mô tả quá trình lọc theo phương trình 8

Nếu quá trình lọc kéo dài, quy luật nói trên sẽ bị vi phạm, năng suất lọc sẽ giảm mạnh, t/V sẽ tăng đột ngột (hình 9.2). Đó là vì khi lọc lâu dài lớp lọc bị nén lại, trở lực lọc riêng của lớp cặn r sẽ tăng theo phương trình :

$$r = r_0 + r_1 P^s \quad (9)$$

Trong đó :

- r : trở lực riêng hay hệ số lọc, m/kg
- r_0 : là trở lực riêng khi $P = 0$
- r_1 : là trở lực riêng khi $P = 1 \text{ atm}$
- s : là thông số thể hiện khả năng nén cặn.

Để so sánh khả năng lọc các loại cặn khác nhau người ta thường dùng đại lượng $r_{0,5}$ hay trở lực riêng xác định ở áp suất 0,5 atm.

1.2. Cơ chế lọc

Tùy bản chất của cặn cần lọc, tùy kỹ thuật và vật liệu lọc áp dụng có thể gặp các cơ chế lọc và hiện tượng sau : lưu giữ, bám dính và hiện tượng đánh thủng...

Các cơ chế lưu giữ

Cơ chế lưu giữ có thể hiểu là cơ chế “lọc” thuần túy vật lý được ghi nhận trong trường hợp lọc qua lưới lọc, màng lọc có kích thước lỗ đã định. Trong trường hợp này lớp lọc hoạt động theo *nguyên lý cái rây bột*: hạt cặn nhỏ đi qua, hạt lớn bị lưu giữ lại. Trong thực tế, hạt nhỏ hơn đường kính lỗ trống cũng có thể bị lưu giữ lại nếu đồng thời nhiều hạt nhỏ cùng qua một lỗ trống hoặc hạt cặn lọc bị tăng kích thước do nhiều nguyên nhân khác nhau.

Trong trường hợp này, các cơ chế sau có thể lần lượt hoặc đồng thời xuất hiện :

- Nhiều hạt nhỏ chen nhau cùng qua khe trống nên bị kẹt lại.
- Hạt nhỏ trong khi theo dòng chảy qua lỗ trống bị cọ xát vào lớp vật liệu lọc rắn và bị giữ lại do lực bề mặt (hấp phụ).
- Do gia tốc trọng trường, hạt cặn lắng trên bề mặt vật liệu lọc ở khu vực không có lỗ trống...

Những cơ chế này xuất hiện trong cả kỹ thuật lọc màng và kỹ thuật lọc bằng lớp vật liệu lọc dạng hạt.

Cơ chế bám dính

Khi tốc độ dòng chảy không lớn, các lực bề mặt có thể gây ra sự bám dính các hạt cặn trên bề mặt vật liệu lọc. Bản chất các lực bề mặt khá phức tạp, phổ biến là lực hút tĩnh điện và lực VandecVal (Van der Waals).

Hiện tượng đánh thủng

Trong quá trình lọc qua lớp vật liệu lọc hạt, do các cơ chế nêu trên nên khe trống giữa các hạt vật liệu lọc bị lấp đầy dần bởi các hạt cặn bị lưu giữ hoặc bám dính. Như vậy thiết diện chảy thực tế bị thu hẹp dần, tốc độ dòng chảy qua khe sẽ tăng và kéo theo các hạt cặn nhỏ vào sâu trong lớp vật liệu lọc hạt, thậm chí hạt cặn bị kéo theo nước lọc. Trường hợp này nước lọc giảm chất lượng, ta nói lớp lọc bị *đánh thủng*.

Hiện tượng “tắc” và sự phục hồi lớp vật liệu lọc

Hiện tượng “tắc” thiết bị lọc do cặn bít dần các khe, lỗ trống mà nước có thể chảy qua theo các cơ chế đã nêu. Trong trường hợp này vẫn có thể

tiếp tục lọc bằng cách tăng áp suất. Ví dụ : nếu *lọc trọng lực* như đối với bể cát ta có thể để mực nước trên lớp vật liệu lọc dâng tới mức độ vài mét. Đối với các thiết bị *lọc áp lực* với lớp vật liệu lọc là cát người ta có thể nâng áp lực tới vài ba atm.

Thông thường, khi thiết kế thiết bị lọc, người ta chấp nhận một mức độ “tắc” nhất định. Để vượt qua hiện tượng này người ta tăng mực nước hoặc mức áp áp vào lớp vật liệu lọc để giữ tốc độ lọc không đổi.

Khi tổn thất áp vượt quá mức độ đã định (do sự tích lũy lớp bùn cặn) cần phục hồi lại lớp vật liệu lọc về trạng thái ban đầu bằng cách rửa sạch lớp vật liệu lọc khỏi bùn cặn, ta gọi là *rửa lọc*. Cách rửa phụ thuộc vào loại vật liệu và kỹ thuật lọc áp dụng. Có thể kể ra các kỹ thuật sau :

Rửa ngược là phổ biến nhất và là kỹ thuật duy nhất đối với các thiết bị lọc dùng lớp vật liệu dạng hạt. Môi trường để rửa thường là nước sạch và ở các trạm lớn là hỗn hợp khí – nước. Đối với các loại màng lọc như màng lọc micro, nano ... sau rửa ngược thường phải xử lý hoá chất bổ sung.

Rửa bằng cách *xả cặn bằng trọng lực* hay áp dụng đối với kỹ thuật *lọc nổi*, kỹ thuật *lọc màng diatomit*. Khi đó chỉ cần dùng lượng nhỏ nước sạch để tráng vật liệu lọc.

2. CÁC KỸ THUẬT LỌC

2.1. Lọc qua lớp vật liệu dạng hạt

Kỹ thuật này là lọc với lớp vật liệu lọc là cát thạch anh (không phải cát đen và cát vàng dùng trong xây dựng) là kỹ thuật lọc phổ biến nhất và kinh tế nhất. Để rút gọn ta sẽ gọi là *lọc cát*. Lĩnh vực áp dụng của nó rất rộng từ xử lý nước cấp, nước tuần hoàn bể bơi, nước công nghiệp tới xử lý nước thải. Cũng như các phương pháp lọc khác, phương pháp lọc bằng môi trường vật liệu lọc dạng hạt chủ yếu để loại cặn lơ lửng, tuy nhiên nếu kết hợp với các kỹ thuật keo tụ tạo bông thích hợp nó có thể lọc tốt các hạt keo và giảm một phần chất hữu cơ tan. Nếu bố trí thích hợp (lọc chậm), nó còn có khả năng hoạt động như một hệ lọc sinh học có hiệu quả nhất định để loại trừ vi khuẩn, một phần các chất hữu cơ và cả một phần NH_3 (*lọc chậm*). Vật liệu lọc dạng hạt phổ biến nhất là cát thạch anh, antraxit.

Để tiện theo dõi trước hết ta thống nhất cách phân loại các kỹ thuật lọc cát.

Phân loại

Kỹ thuật lọc cát thường được phân loại theo tốc độ lọc, theo động lực của quá trình lọc, theo chiều của dòng chảy, theo số loại vật liệu lọc.

Theo tốc độ lọc ta có :

1. *Lọc nhanh* : khi tốc độ lọc khoảng lớn hơn 5 m/h ($5 \text{ m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$).
2. *Lọc chậm* : khi tốc độ lọc bằng 0,1 – 0,3 m/h.

Theo động lực của quá trình lọc :

Để nước qua được lớp cát dày nó cần có thế năng nhất định, thế năng này có thể do bản thân trọng lượng cột nước hoặc do bơm nén, như vậy ta có :

1. *Lọc tự chảy hay lọc trọng lực* : nước chảy nhờ trọng lực.
2. *Lọc áp lực* : nước chảy nhờ bơm nước tạo áp.

Hầu hết các nhà máy nước lọc nước bằng hệ lọc tự chảy do trọng lực, tốc độ lọc thường ở mức 5 – 10 m/h. Lọc áp lực phổ biến khi cần công suất cao, tiết kiệm diện tích xây dựng bể lọc, thường gặp trong công nghiệp, lọc tuần hoàn nước bể bơi... Tốc độ lọc áp lực thường là trên 10 m/h; với cát mịn được chọn lọc có thể lọc tới 40 – 50 m/h, ta gọi là *lọc siêu nhanh*.

Theo số loại vật liệu lọc :

Vật liệu lọc dạng hạt phân biệt ở kích thước hạt, độ đồng đều, chất liệu hạt (suy ra khối lượng riêng).

Trong thực tế có ba loại vật liệu lọc phổ biến nhất là cát thạch anh (cát sông, sỏi già, không chứa bùn đất, thành phần chính là thạch anh (SiO_2) rất bền cơ học và hoá học), đá nghiền – rây, antraxit nghiền – rây. Trong đó hai loại cát thạch anh và antraxit có khối lượng riêng chênh lệch lớn nhất ($\rho_{\text{SiO}_2} = 2,59 - 2,65 \text{ g/cm}^3$, trong khi đó antraxit có $\rho = 1,67$).

Nếu trong cùng một bể lọc ta áp dụng đồng thời hai loại hạt có độ chênh lệch khối lượng riêng lớn là cát thạch anh và antraxit thì khi rửa lọc so với bể lọc chỉ dùng cát thạch anh ta thấy có sự khác biệt sau :

Sau khi rửa sạch, để nước tĩnh các hạt vật liệu sẽ rơi xuống đáy bể với tốc độ khác nhau, hạt to hơn, nặng hơn sẽ xuống trước, hạt nhẹ hơn, mịn hơn sẽ xuống sau. Kết quả là thu được lớp cát lọc xếp theo trật tự hạt nhỏ trên, hạt to dưới. Như phân tích về sau lớp hạt mịn sẽ có khả năng chứa bùn thấp hơn lớp hạt thô, vì vậy nếu chỉ dùng cát lọc thì bể lọc nhanh tắc.

Nếu ta dùng đồng thời cát thạch anh và antraxit, trong đó antraxit có cỡ hạt lớn hơn nhưng khối lượng riêng nhỏ hơn thì hạt antraxit nhẹ hơn sẽ lắng sau và xếp trên lớp cát. Khi đó ta sẽ có hai lớp vật liệu : lớp thô ở trên chứa nhiều bùn hơn, lớp mịn ở dưới lọc tinh hơn. Kết quả là chu kỳ làm việc giữa hai lần rửa lọc kéo dài (thường là gấp đôi) hơn so với lọc cát một lớp.

Như vậy, về nguyên tắc ta có :

1. *Lọc một lớp* : chỉ dùng một loại vật liệu lọc.
2. *Lọc đa lớp* : dùng hai loại vật liệu lọc khác nhau về chất trở lên.

Phân loại theo chiều dòng chảy ta có :

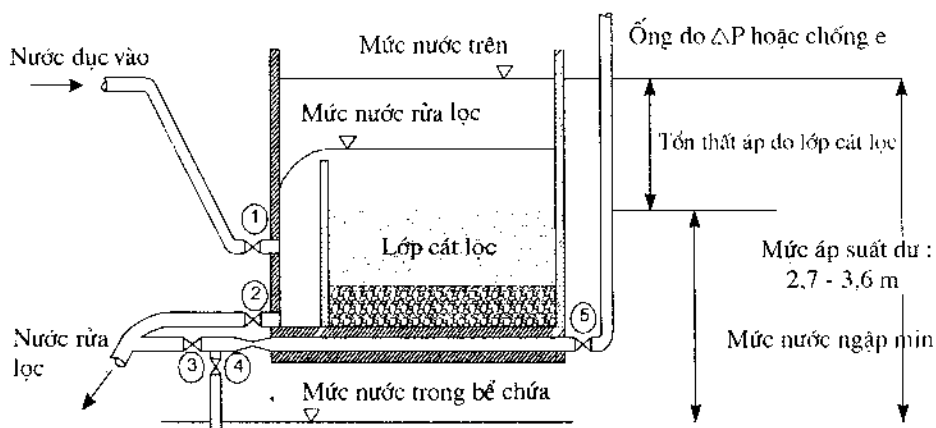
1. *Lọc xuôi* : nước chảy từ trên xuống, thu nước lọc ở đáy.
2. *Lọc ngược* : nước chảy từ dưới lên, thu nước lọc trên miệng bể.

Theo đặc thù của kỹ thuật lọc và cách hình thành màng lọc thứ cấp :

1. *Lọc tiếp xúc*
2. *Lọc nổi*
3. *Lọc diatomit*.

Lọc nhanh

Như đã nêu, quá trình lọc trên thực tế được thực hiện phổ biến nhất là nhờ bể lọc nhanh với vật liệu lọc là cát thạch anh. Cấu tạo nguyên lý của bể lọc nhanh như sơ đồ hình 9.3. Nước chảy nhờ trọng lực, đi từ trên xuống.



Hình 9.3. Sơ đồ nguyên lý bể lọc trọng lực với lớp vật liệu lọc dạng hạt

1. Ván chỉnh lưu lượng nước vào ; 2. Ván xả nước bùn rửa lọc ; 3. Ván chặn khi xả rửa hoặc thu nước và mở khi xả lọc đầu và xả kiệt ; 4. Ván mở khi thu nước sạch ; 5. Ván nối nước rửa lọc hoặc ống đo tổn thất áp ΔP (nếu có), hoặc chống e khi.

Quá trình lọc có thể kiểm soát thông qua một trong hai thông số : một là tổn thất áp ΔP , hai là độ đục (thường đo bằng đơn vị NTU) của nước lọc.

Nguyên lý làm việc

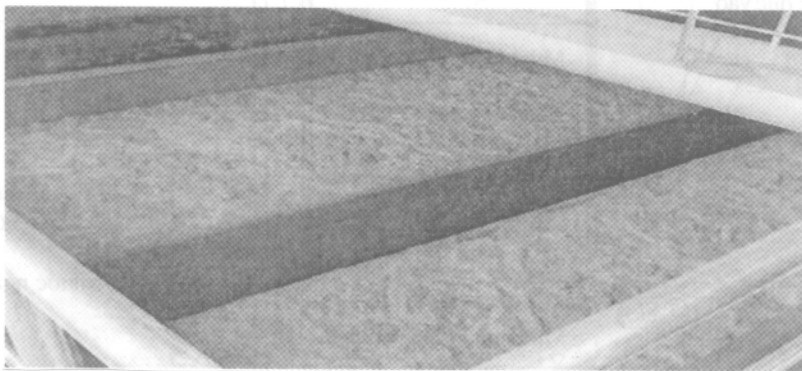
Nước thô (từ nguồn hoặc từ bể lắng để loại bớt SS, theo TCN 33-85 (SS khi vào bể lọc nhanh phải không lớn hơn 10 mg/l) theo đường dẫn vào bể

qua *ngăn trung gian* (đôi khi gọi là *túi*). Trên đường đi có van (1) để kiểm soát lưu lượng nước vào. Ngăn trung gian có chức năng nhận và phân phối nước vào đều khắp bề mặt bề lọc thông qua các máng tràn (không vẽ trên hình 9.3). Nước lọc đi từ trên xuống, qua lớp vật liệu lọc dày khoảng một mét, cặn bùn được giữ lại ở phía trên và trong lớp cát, nước trong đi vào hệ thu gom, theo ống dẫn qua van (4) vào bể chứa nước sạch.

Lúc mới lọc thường nước ra hơi đục sẽ được xả bỏ (gọi là *xả lọc đầu*) qua đường van (3).

Khi bể tắc hoặc bị *đánh thủng* phải rửa lọc.

Rửa lọc bằng kỹ thuật *rửa ngược* được thực hiện theo chiều ngược lại như sau : đóng van thu nước sạch, bơm nước sạch hoặc hỗn hợp khí – nước với cường độ rất cao vào đáy bể qua hệ phân phối đều, nước rửa cường độ cao sẽ làm nâng các hạt vật liệu lọc lên, lớp hạt “sôi” lên (hình 9.4), cọ vào nhau để rửa sạch bùn bám trên bề mặt, nước bùn rửa được thu gom qua các máng phân phối vào túi chứa bùn, qua van xả (2) xả ra ngoài. Quá trình kết thúc khi nước rửa trở nên trong, không chứa bùn.



Hình 9.4. Rửa lọc : nước “sôi” lên tạo điều kiện các hạt (vật liệu lọc)

VLL cọ sát tẩy sạch bùn bám

Để kiểm soát hoạt động của một hệ lọc ta cần theo dõi một trong hai thông số hoặc cả hai, đó là *tổn thất áp lực* khi lọc và *độ đục* của nước sản phẩm.

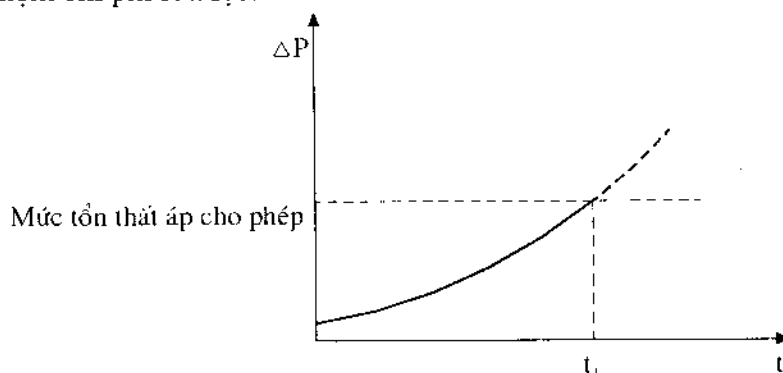
Khi rửa ngược bằng hỗn hợp khí (gió) – nước lớp cát lọc “sôi” lên, các hạt cát cọ vào nhau, tẩy sạch các cặn bùn bám trên bề mặt vật liệu lọc, nước bùn thải ra sẽ đi vào máng thu ở giữa, qua ngăn phễu thải ra.

• *Tổn thất áp :*

Xét một bể lọc trọng lực như hình 9.3. Tổn thất áp ΔP có thể khảo sát gián tiếp thông qua mức dâng mực nước trên lớp vật liệu lọc hoặc trực tiếp

thông qua độ chênh lệch mức nước trong bể lọc và trong ống đo mực nước trong suốt lắp ở ống thu nước gọi là piezometer. Thông thường, đối với những bể lọc trọng lực người ta thiết kế mức tổn thất áp nhỏ hơn hoặc bằng 1,5 m [1] hoặc 2,4 m [2].

Nếu khảo sát ΔP theo thời gian, bắt đầu từ lúc cát lọc vừa được rửa sạch, ta thấy tổn thất áp ΔP tăng dần theo thời gian lọc, càng về sau tăng càng nhanh. Thời gian để đạt $\Delta P_{\max}$ tối đa cho phép càng dài càng tốt, cho phép ít nhất là $t_1 = 12$ giờ (TCN 33-85), thường được thiết kế là 24 giờ (hình 9.5) để tiết kiệm chi phí rửa lọc.

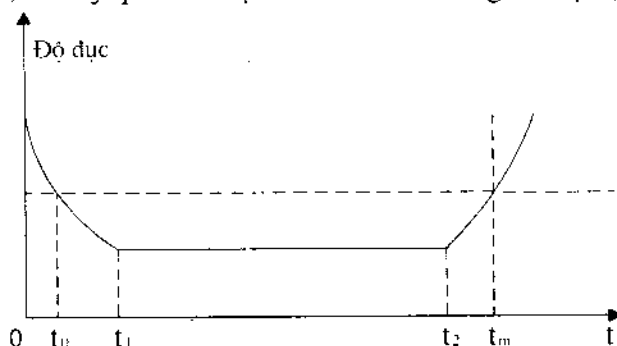


Hình 9.5. Sự gia tăng tổn thất áp ΔP trong quá trình lọc

• **Độ đục của nước lọc :**

Chất lượng nước lọc được đánh giá thông qua đại lượng nghịch của độ trong là *độ đục* đo bằng đơn vị NTU hoặc mg/l). NTU dễ dàng đo được bằng máy đục kế, thậm chí ở chừng mực nhất định những cán bộ có kinh nghiệm có thể xác định bằng mắt.

Khác với ΔP tăng đều suốt quá trình lọc, khi khảo sát độ đục từ điểm bắt đầu lọc theo thời gian, ta thấy quá trình lọc có thể chia làm 3 giai đoạn (hình 9.6).



Hình 9.6. Diễn biến của độ đục và tổn thất áp suất trong quá trình lọc (vẽ lại)

Giai đoạn một từ 0 đến t_1 : trên hình 9.6 độ đục giảm dần theo thời gian lọc tới khi đạt độ đục tối thiểu. Đoạn từ 0 đến t_0 nước còn đục cần xả lọc, ta gọi là *xả lọc đầu*. Sau t_0 nước trong bắt đầu có thể thu nước vào bể. Thời gian t_1 ứng với điểm chuyển sang giai đoạn hai dài hay ngắn phụ thuộc vào công nghệ lọc được áp dụng và chất lượng nước vào.

Giai đoạn hai từ t_1 đến t_2 : độ đục ổn định ở mức tối thiểu trong thời gian dài và kết thúc ở t_2 khi độ đục bắt đầu tăng. Đây là giai đoạn thu nước chính.

Giai đoạn ba từ t_2 : độ đục bắt đầu tăng dần tới t_m vượt mức giới hạn cho phép. Lúc này phải dừng lọc để rửa lọc.

Thời điểm thu nước có chất lượng đảm bảo bắt đầu từ thời điểm mà nước đạt độ trong cần thiết, có thể trước t_1 và kết thúc ở trước t_m là thời điểm khi độ đục của nước lọc vượt tiêu chuẩn.

Để xác định chính xác thời gian làm việc của bể hay thiết bị lọc thường phải xác định tại chỗ bằng thực nghiệm trong quá trình chạy thử để định ra chu trình làm việc cho bể hay thiết bị lọc. Đôi khi có thể dùng các phương trình thực nghiệm.

Theo tổ chức Y tế thế giới (WHO) đối với các bể lọc ở nông thôn có thể chấp nhận độ đục tới 5 NTU. Theo các tiêu chuẩn của nước ngoài độ đục của nước lọc thành phố phải không lớn hơn 1 NTU (US EPA) hoặc 0,4 (Cộng đồng châu Âu).

Để tự động hoá quá trình lọc rửa có thể theo dõi một trong hai thông số vừa nêu, những thông số thứ nhất – tổn thất áp dễ thực hiện hơn và có độ tin cậy cao vì tổn thất áp dễ dàng đo được bằng các thiết bị đơn giản như phao định mức hay các đầu đo mức chất lỏng cơ khí hoặc điện tử. Gần đây cũng đã xuất hiện các thiết bị giám sát độ đục trên đường ống cho phép kiểm soát quá trình lọc tự động với độ tin cậy cao.

- *Diễn biến áp suất dọc lớp cát lọc trong quá trình lọc*

Trên hình 9.7 mô tả diễn biến tổn thất áp trong quá trình lọc cát : phía trái là mô hình bể lọc cát (mặt cắt đứng). A : mức nước trong bể lọc ; B : mức bề mặt cát lọc ; D : mức đáy bể khi kết thúc lớp cát lọc. BD : bề dày lớp cát lọc. Trong đồ thị bên cạnh, nếu trục tung và trục hoành có cùng tỉ lệ xích thì đường A'D₀ sẽ tạo một góc 45° so với trục hoành. Nếu xét áp suất thủy tĩnh thì B'b : áp suất cột nước ở mức B ; C'c₀ : áp suất thủy tĩnh ở mức C ; D'd₀ : áp suất thủy tĩnh ở đáy lớp vật liệu lọc D.

Hình ảnh trên cho ta bức tranh hoạt động của bể lọc cát : chỉ được lọc và thu nước lọc tới khi lớp cát còn giữ được cặn hay tới khi tổn thất áp đạt giá trị tới hạn. Sau đó phải dừng lọc và rửa lọc.

• *Khả năng tách cặn của lớp vật liệu lọc dạng hạt*

Cặn bùn lơ lửng được tách khỏi nước khi chúng bị lưu giữ lại ở vùng cát bên từ lớp “*biên lọc*” C trở lên. “*Chỗ ở*” của các hạt cặn bùn này là không gian giữa các hạt vật liệu lọc. Tuy nhiên, không gian trống này cũng là đường đi của nước nên chỉ có một phần dành cho cặn bùn. Những nghiên cứu chi tiết cho thấy không gian giữa các hạt bị chiếm chỗ bởi cặn lơ lửng trong thực tế chỉ nhỏ hơn 25% tổng không gian này. Đối với một lớp vật liệu lọc là cát thông thường có bề dày 1 m, diện tích lọc 1 m^2 , nghĩa là thể tích vật liệu lọc là 1 m^3 ta có 450 lít thể tích trống giữa các hạt, như vậy thể tích bùn có thể được lưu giữ là 25% của 450 lít tức là gần 110 lít. Trong trường hợp lọc tự chảy, cặn lơ lửng là các bông cặn hydroxit kim loại của các muối dùng làm chất keo tụ, mật độ cặn thường ở mức 10 g/l, như vậy với 110 lít thể tích trống dành cho cặn, ta có tổng lượng cặn mà lớp vật liệu lọc có thể lưu giữ được là $110\text{ lít} \times 10\text{ g/l} = 1100\text{ g/m}^3$.

Đối với những hệ lọc áp lực, với lớp vật liệu lọc dày tới 2 m, tổn thất áp ở mức 0,5 đến 2,0 atm thì cặn được nén lại, lượng cặn mà 1 m^2 vật liệu lọc có thể chứa được có thể tăng tới 10 – 25 kg. Từ khả năng chứa cặn, ta có thể tính ngược lại chất lượng nước (hàm lượng cặn lơ lửng SS) mà hệ thống lọc của ta có thể chấp nhận.

Ví dụ 1 : một máy lọc với diện tích lọc là 1 m^2 , bề dày lớp lọc 1m, làm việc ở tốc độ lọc là $10\text{ m}^3/\text{m}^2.\text{h}$ (hay 10 m/h). Nếu thiết kế với thời gian làm việc liên tục là 8 giờ thì có thể chấp nhận SS của nước vào là bao nhiêu ?

Trả lời : 1 m^3 vật liệu lọc chấp nhận 1100 g SS, trong 8 giờ máy lọc được $S \times 10\text{ m}^3 = 80\text{ m}^3$, vậy lượng SS trong nước đầu vào chấp nhận được là $1100\text{ g} : 80\text{ m}^3 = 13,75\text{ mg/l}$.

• *Vật liệu lọc dạng hạt*

Trong kỹ thuật lọc nhanh vật liệu lọc là có vai trò quan trọng nhất, tiếp theo là cấu tạo của bể hoặc thiết bị có thể thay đổi tùy phương pháp lọc. Ngoài ra phải chú ý đến quy trình lọc và rửa lọc.

Vật liệu lọc dạng hạt : thường là cát thạch anh, granit, đá vôi, than antraxit...

Hai loại vật liệu lọc dạng đặc biệt là vật liệu lọc nổi từ các hạt polystyrol và diatomit do được sử dụng theo các cách khác nên được xếp riêng.

Vật liệu lọc dạng hạt được đặc trưng bởi các chỉ tiêu sau đây :

Kích thước hạt, mm

Khối lượng riêng thực, kg/m^3

Tỉ khối đồ đồng, kg/m^3

Phân thể tích rỗng, %

Vận tốc nước rửa làm nổi hạt, cm/s

Thành phần hạt theo kích thước...

Vật liệu lọc phải đạt các yêu cầu : trơ với môi trường, bền mài mòn, ít gây tổn thất áp, lớp vật liệu lọc chứa được nhiều bùn nhưng phải dễ rửa ... Độ mài mòn và độ vỡ vụn nhỏ hơn 4 và 0,5% tương ứng. Ngoài ra vật liệu lọc cần có nguồn cung ứng ổn định với giá cả chấp nhận được.

Các vật liệu lọc có tỉ khối khác nhau (ví dụ : cát thạch anh và antraxit) có thể dùng đồng thời trong bể lọc 2 lớp, trong đó vật liệu nhẹ hơn (có tỉ khối nhỏ hơn) phải có kích thước hạt lớn hơn và lớp vật liệu này được bố trí ở trên lớp vật liệu lọc nặng hơn.

Các đặc trưng cơ bản của các vật liệu lọc thường gặp cho ở bảng 9.1.

Bảng 9.1. Đặc trưng cơ bản của các vật liệu lọc dạng hạt [3]

Vật liệu	Tỉ khối (kg/m^3)	Tỉ khối đồ đồng với kích thước hạt (mm)			Phân thể tích rỗng (%)	Vận tốc làm nổi (cm/s)	Thế ξ (mV)
		0,5 – 1	1 – 2	2 – 3			
Cát thạch anh	2590	1700	1600	1500	30 – 40	16 – 25	– 172
Antraxit	1670	900	900	900	37 – 41	13 – 14	– 102
Đá nghiên	2370	1800			30 – 40	16 – 25	– 194

Đối với mỗi chất liệu, vật liệu lọc dạng hạt có các đặc trưng rất quan trọng, quyết định chất lượng làm việc của thiết bị lọc (lượng nước lọc sau một chu kỳ rửa, tổn thất áp, khả năng lưu giữ cặn...) là kích thước hạt và phân bố kích thước hạt.

1. Kích thước hạt và phân bố kích thước hạt

Để xác định kích thước hạt vật liệu lọc người ta dùng bộ rây chuẩn. Ví dụ, bộ rây chuẩn của Mỹ thường đánh số bằng mesh (số nút)/inch, ở Việt Nam thường áp dụng tiêu chuẩn Liên Xô cũ hoặc châu Âu nên bộ rây có kích thước lỗ tính bằng mm. Bảng 9.2 cho ta mối quan hệ giữa mesh và mm.

Bảng 9.2. Bộ rây tiêu chuẩn và các giá trị chuyển đổi [4]

Số rây theo mesh	Khe hở (mm)	Số rây theo mesh	Khe hở (mm)
200	0,074	20	0,84
140	0,105	(18)	1,00
100	0,149	16	1,19
70	0,210	12	1,68
50	0,297	8	2,38
40	0,420	6	3,36
30	0,590	4	4,76

Các bộ rây chuẩn có nhiều loại khác nhau. Các đặc trưng của một bộ rây chuẩn cho ở bảng 9.2 có kích thước lỗ rây cơ sở là 1 mm (số 18). Bộ rây dày hơn có kích thước lỗ lớn nhất tới 5,66 mm, nhỏ nhất là 0,037 mm. Dưới rây nhỏ nhất là dụng cụ như cái xoong để gom những hạt mịn nhất có thể rây được. Khi dùng bộ rây xếp theo thứ tự rây lỗ to ở trên, lỗ nhỏ ở dưới. Kích thước lỗ của hai rây liên tiếp chênh nhau không quá 0,25 mm.

Để phân tích kích thước hạt cát, ta lấy một lượng mẫu đã định (m tổng) rây trên bộ rây chuẩn, ta được các phân đoạn bị giữ lại trên rây các rây kích thước nhỏ dần. Cân lượng cát còn trên mỗi rây ta có khối lượng của mỗi phân đoạn ứng với kích thước của rây chặn trên và chặn dưới. Tính % từng phân đoạn so với m tổng. Nếu dựng đồ thị với trục tung là % lượng cát qua rây và trục hoành là kích thước lỗ rây trên (hay kích thước hạt cát) ta có một đường phân bố tích phân. Đối với phân lớn các loại cát tự nhiên, khi sử dụng thang log kích thước và log% để vẽ đồ thị ta có đồ thị đường thẳng, ví dụ hình 9.8.

Từ đồ thị ta xác định được hai thông số thường dùng để đặc trưng cát lọc :

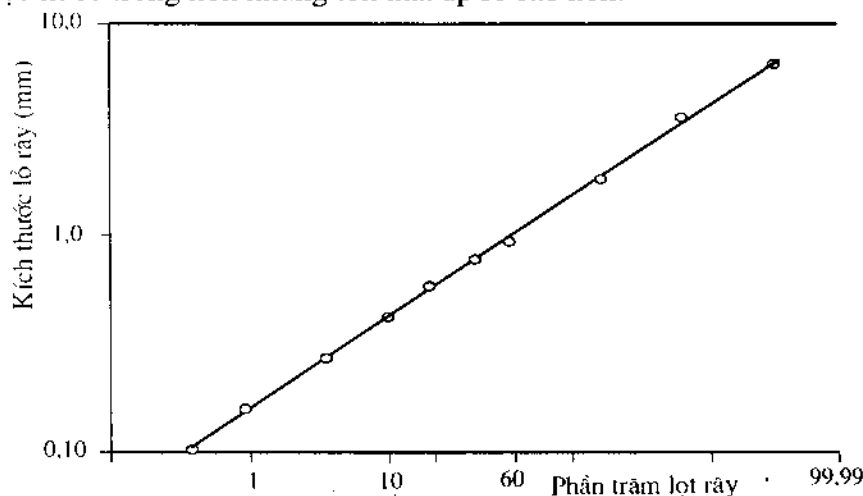
- *Kích thước hiệu dụng* (E) hoặc P_{10} là kích thước ứng với phân đoạn mịn nhất chiếm 10% tổng khối lượng.

- *Hệ số đồng nhất (U)*, là tỉ lệ kích thước của hai phân đoạn P_{60}/P_{10}

P_{10} được đề xuất vì nếu dùng bể lọc với loại cát này thì trở lực hầu như không phụ thuộc kích thước hạt nếu U nhỏ hơn 5.

P_{60} được chọn vì phân đoạn P_{10} đến P_{60} chiếm khoảng 50% tổng lượng cát tự nhiên.

Đối với cát thạch anh tự nhiên phân đoạn 0,35 đến 0,55 mm với kích thước lớn nhất không vượt quá 1 mm là lọc hiệu quả nhất. Phân đoạn mịn hơn lọc nước trong hơn nhưng tổn thất áp sẽ cao hơn.



Hình 9.8. Phân bố lượng cát (%) theo kích thước hạt (mm)

2. Hình dạng hạt [5]

Hình dạng hạt vật liệu lọc có quan hệ đến phần thể tích rỗng của lớp lọc và quyết định khả năng giữ bùn của lớp vật liệu lọc. Ngoài ra nó còn ảnh hưởng đến trở lực của lớp lọc.

Nếu ký hiệu diện tích bề mặt hạt là A , thể tích hạt là V , ta có đại lượng $\frac{A}{V}$ là đại lượng phụ thuộc vào hình dạng hạt.

Để so sánh với hạt cầu, người ta đưa ra khái niệm ψ – *độ cầu của hạt* hay *yếu tố hình dạng*. ψ càng gần 1 thì hạt càng gần dạng cầu và bằng tỉ lệ giữa diện tích hình cầu có cùng thể tích và diện tích thực của hạt.

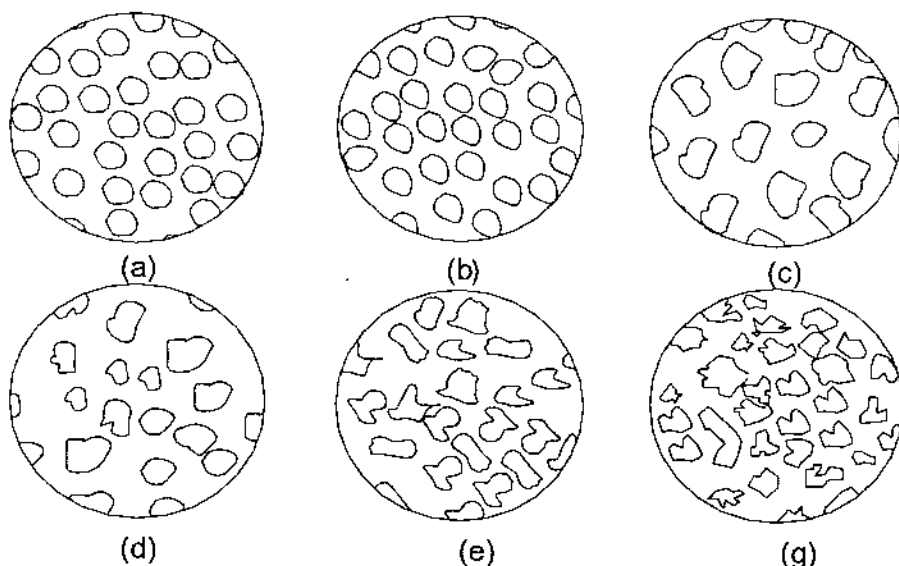
Để đặc trưng cho hình dạng hạt ta dùng *yếu tố hình dạng* S .

Đối với hạt cầu $\psi = 1$; $A/V = \pi d^2 / (1/6 \pi d^3) = 6/d$ và $S = 6/\psi = 6$.

Hình 9.9 và bảng 9.3 cho ta khái niệm về hình thái của các loại hạt vật liệu lọc và các đặc trưng tương ứng của chúng.

Bảng 9.3. Đặc trưng của các dạng hạt vật liệu lọc [5]

Mô tả	Độ cầu (ϕ)	Yếu tố hình dạng (S)	Độ rỗng (f)
(a) Cầu tuyệt đối	1,00	6,0	0,38
(b) Rất giống cầu	0,98	6,1	0,38
(c) Gần cầu	0,94	6,4	0,39
(d) Hạt tù đầu	0,81	7,4	0,40
(e) Góc cạnh	0,78	7,7	0,43
(f) Mảnh vỡ	0,70	8,5	0,48



Hình 9.9. Các loại hạt và hình thái của chúng

(a) Hạt cầu tuyệt đối ; (b) Hạt rất giống cầu ; (c) Hạt gần cầu ; (d) Hạt tù đầu ;
(e) Hạt góc cạnh ; (g) Hạt dạng mảnh vỡ (xem bảng 4).

Đại lượng ψ còn có thể xác định từ :

$$\psi = \frac{d_0}{d_s} = \sqrt{\frac{v_s}{v_0}} \quad (10)$$

Trong đó : v_s và d_s : vận tốc lắng và kích thước hạt khảo sát ;

d_0 : kích thước của hình cầu tương đương hạt s ; v_0 : tốc độ lắng của nó.

Trong thực tế, tổn thất áp không phụ thuộc vào A/V mà phụ thuộc vào tỉ lệ giữa bề mặt và thể tích trống giữa các hạt A/V_v – đại lượng này được là

ngịch đảo của *bán kính thủy lực*. Đối với mô hình n hạt có độ cầu tuyệt đối bằng 1 có thể tính được A/V_v .

Nếu 1 đơn vị thể tích có n hạt đường kính d và có f là phần rỗng thì phần bị chiếm bởi n hạt gọi là phần đặc là $(1-f)$. Phần đặc này có thể tích là :

$$V = n \frac{1}{6} \pi d^3 \quad (11)$$

Như vậy ta có mối liên hệ :

Cứ $(1-f)$ phần đặc tương ứng với (f) phần rỗng ; $n \frac{1}{6} \pi d^3$ thể tích đặc tương ứng với V_v thể tích rỗng.

Áp dụng quy tắc tam xuất đơn thuận ta có :

$$V_v = \frac{n \frac{1}{6} \pi d^3 \cdot f}{(1-f)}$$

$$\text{Vậy : } \frac{A}{V_v} = \frac{n \pi d^2}{V_v} = \frac{n \pi d^2 (1-f)}{n \frac{1}{6} \pi d^3 \cdot f} = \left(\frac{1-f}{f} \right) \frac{6}{d} \quad (12)$$

Theo phương trình (12) và bảng 3 khi hạt càng không giống hạt cầu (f càng lớn và $(1-f)$ càng nhỏ hơn 1) thì $\left(\frac{1-f}{f} \right)$ càng nhỏ, như vậy $\frac{A}{V_v}$ càng nhỏ nghĩa là trở lực lớn vật liệu lọc càng lớn. Đây chính là cơ sở lý luận để ta chọn vật liệu lọc càng gần hạt cầu càng tốt.

2.2. Lưới lọc

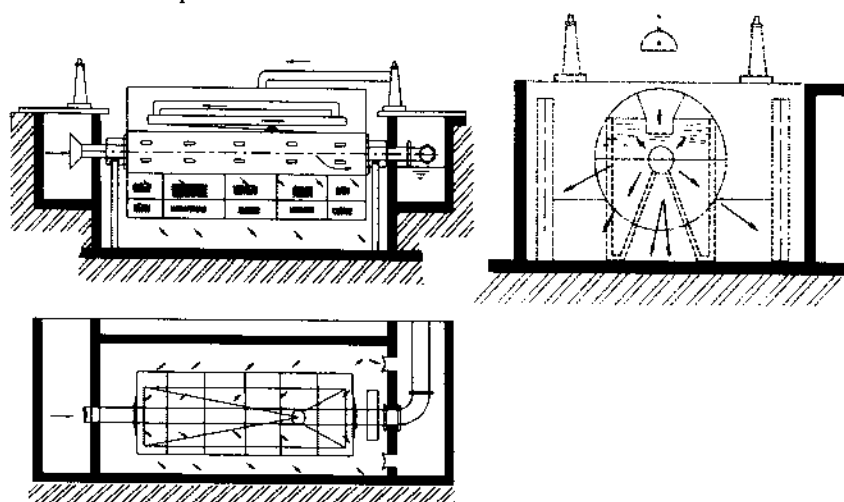
Lưới lọc áp dụng như phương tiện tiền xử lý, thường được lắp đặt ở đầu vào hệ thu nước nhằm ngăn chặn rác thô, tôm, cá và các sinh vật nước khác kể cả rong rêu.

Lưới lọc thô có kích thước khe hở 0,15 đến 2,0 mm được chế tạo từ thép không rỉ đục lỗ hoặc kiểu chấn song. Ngày nay lưới hoặc tấm lọc bằng nhựa hoặc sợi tổng hợp ngày càng phổ biến [6].

Khi nước nguồn chứa nhiều sinh vật phù du (lớn hơn 1000 con/ml) thì người ta lắp đặt thêm lưới vi lọc được chế tạo từ sợi tổng hợp hoặc thép không gỉ với các khe hở 30 – 40 μm tới 150 μm .

Lưới lọc thường được chế tạo thành dạng trống quay đường kính 1,5 tới 6,0m hoặc các băng phẳng kích thước ngang 1 – 3 mét, dài 3 – 15 mét tùy

mô hình cửa thu nước. Lưới vi lọc thường chế tạo dưới dạng trống quay như hình 9.10 và có vòi phun nước để rửa.



Hình 9.10. Sơ đồ lưới vi lọc dạng trống quay

Nguyên lý làm việc như sau : nước được đưa vào bên trong trống quay. Trống quay là một cơ cấu chuyển động quay bằng motor, xung quanh là lớp lưới có kích thước lỗ theo yêu cầu. Như vậy nước sẽ đi qua, cặn, động thực vật phù du sẽ được giữ lại trên mặt lưới phía trong trống và định kỳ sẽ được bơm áp lực thổi vào máng thu gom đưa ra ngoài. Với cơ cấu này trống quay có thể làm việc liên tục không cần dừng để rửa như bể lọc nhanh.

Về phân loại lưới lọc và phương pháp áp dụng xem bảng 9.4.

Bảng 9.4. Phân loại lưới lọc và đặc trưng [6]

Khe hở	25 – 150 μm	0,15 – 4 mm	2 – 6 mm
Phương pháp áp dụng	Vi lọc, lọc trọng lực (tự chảy) hoặc áp lực	Lọc thô tự chảy	Rây, tự chảy

Lưới vi lọc có khả năng ngăn chặn 65 – 95% tảo xanh và 45 – 75% tảo *diatom*, đối với cặn lơ lửng hiệu suất chỉ đạt tối đa 25%.

Các thông số thiết kế thường áp dụng :

Tốc độ lọc được lấy bằng 10 – 25 l/s trên 1m² bề mặt hiệu dụng.

Tổn thất áp tính bằng 0,2 – 0,5 m

Nếu bố trí dưới dạng trống quay thì vận tốc thẳng của trống bằng 0,1 – 0,3 m/s

Nước rửa cần có áp lực dư $1,5 \text{ kg/cm}^2$

Tổn thất nước rửa lưới lọc thô là 0,5 %, lưới vi lọc là 2 % tổng lượng nước. Hệ thống ống dẫn tính với lưu lượng bằng 3% đối với lưới thô và 5% tổng lưu lượng đối với lưới vi lọc.

Đối với lưới vi lọc bằng sợi kim loại bề mặt hiệu dụng thường ở mức 28 – 36%

Khi thiết kế và sử dụng lưới lọc và vi lọc cần chú ý lắp đặt dự phòng như sau :

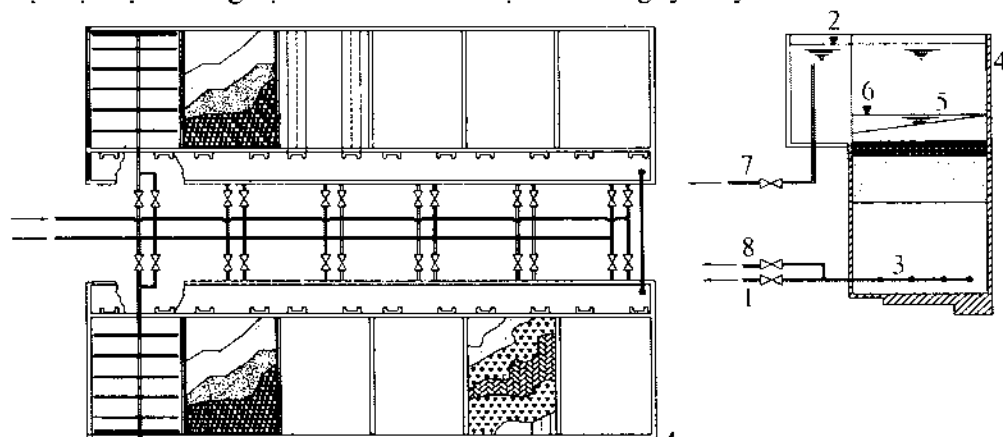
Nếu có 1 – 5 cái làm việc thì lắp dự phòng 1 cái

Nếu có 6 – 10 cái làm việc thì lắp dự phòng 1 – 2 cái

Nếu có nhiều hơn 11 cái làm việc thì lắp dự phòng 2 – 3 cái.

2.3. Lọc nổi

Bể lọc nổi thực chất là bể lọc tiếp xúc, mọi chức năng nguyên lý của bể tiếp xúc đều có thể áp dụng cho bể lọc nổi. Điểm khác nhau cơ bản của hai loại bể lọc này là vật liệu lọc : bể lọc nổi dùng vật liệu lọc là những hạt polystyren tổng hợp có tỉ trọng đồ đồng $10 - 30 \text{ kg/m}^3$ nên nổi được trong môi trường nước. Chính vì nổi được nên muốn cho lớp vật liệu này có tính lọc cần có cấu kết đục lỗ để chắn phía trên, ngoài ra cần có lưới để ngăn hạt vật liệu lọc không bị rửa trôi khi xả kiệt. Sơ đồ nguyên lý cho ở hình 9.11.



Hình 9.11. Bể lọc nổi

1. Nước thô ; 2. Ngăn thu nước lọc ; 3. Dàn phân phối nước thô ; 4. Thân bể lọc ;
5. Máng thu nước lọc ; 6. Phao chỉnh lưu lượng ; 7. Thu nước lọc ; 8. Xả nước rửa lọc.

Cũng như bể lọc tiếp xúc, bể lọc nổi có thể dùng như :

1. Bể lọc phá đối với nước thô có hàm lượng SS cao hoặc rất cao.
2. Bể lọc cấp 1 đối với nước đã xử lý sơ bộ (lắng).

3. Bể lắng tiếp xúc đối với nước ngầm nhiễm sắt hoặc nước mặt có đánh phèn.

Như vậy, nếu áp dụng bể lọc nổi sẽ bỏ qua bể trộn phèn – tạo bông – lắng (đối với nước mặt) hoặc lắng tiếp xúc (đối với nước ngầm).

Tốc độ lọc nổi thường thiết kế ở mức 2 – 4 m/h

Bề dày lớp lọc : 1,0 – 1,5 m

Cỡ hạt : 1 – 3 mm

Áp suất cột nước dư cần có $\geq 0,5$ m.

Vận hành :

Nước thô theo đường ống phân phối vào từ đáy bể, qua lớp vật liệu lọc nổi được loại bỏ cặn. Nước trong được gom vào máng thu như lọc tiếp xúc, tràn vào ngăn phụ cạnh bể và theo đường ống về bể chứa. Điểm khác với các bể lọc cát thông thường là lớp vật liệu phải được chấn cố định ở độ cao nhất định bằng lưới thép, ngoài ra nước lọc luôn được giữ ở mức 0,2 – 0,5 mét cách mép bể dự trữ để rửa lọc.

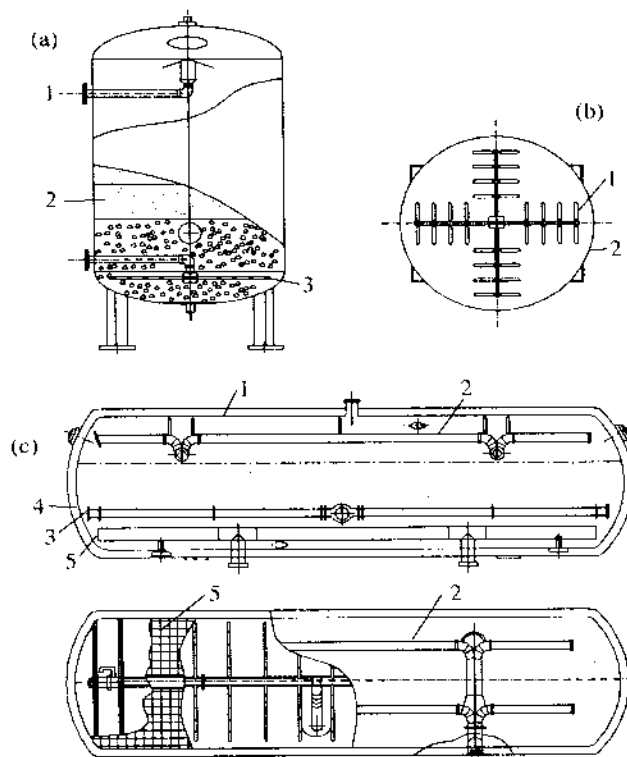
Rửa lọc:

Bể lọc nổi thường được thiết kế theo chế độ tự rửa nhờ áp lực cột nước dư ở phía trên lớp vật liệu lọc. Điều này cho phép ta loại bỏ bơm rửa lọc trong thiết kế. Cột nước trên lớp vật liệu lọc nên để khoảng 1 m.

2.4. Lọc áp lực

Lọc áp lực là một biến dạng của kỹ thuật lọc nhanh : cấu tạo của lớp vật liệu lọc như nhau, điểm khác nhau cơ bản là ở động lực của dòng chảy : ở đây nước qua vật liệu lọc dưới tác dụng của áp lực bơm, thường thiết bị lọc chế tạo dưới dạng bồn thép hoặc composite với áp lực làm việc tới 2 – 6 atm. Nhờ làm việc dưới áp lực nên cặn bị nén, khả năng chứa cặn của lớp VLL tăng nên chu kỳ làm việc của thiết bị lọc áp lực lớn hơn bể lọc nhanh cùng diện tích lọc nhiều lần.

Bồn lọc có thể chế tạo dưới dạng trụ đứng hoặc nằm (hình 9.12), bằng vật liệu thép hoặc composit.



Hình 9.12. Bồn lọc áp lực dạng đứng hoặc ngang

(a) Bồn dạng trụ đứng : 1. Nước thô vào ; 2. Lớp VLL ; 3. Hệ thống thu nước ;

(b) Chi tiết ống thu : 1. Ống nhánh ; 2. Lớp vỏ bảo vệ ; (c) Bồn lọc dạng hình trụ nằm :

1 – Vỏ thép ; 2 – Hệ phân phối nước phía trên ; 3 – Hệ phân phối khí nén ; 4 – Mặt đáy xẻ rãnh ; 5 – Hệ thu phân phối nước bằng ống xương cá đục lỗ phía dưới.

2.5. Lọc diatomit

Cấu tạo

Thường được chế tạo dưới dạng máy lọc. Máy lọc diatomit có cấu tạo như hình 9.13, bao gồm những bộ phận chính sau :

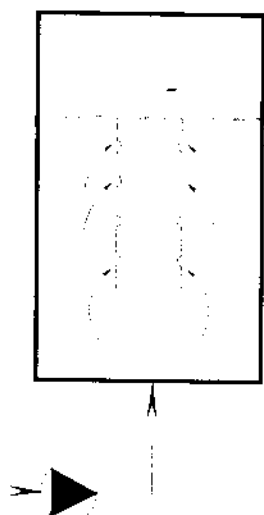
1. Thân máy
2. Các ống lọc
3. Ngăn thu nước lọc, nhận nước xả rửa.

Thân máy có chức năng đỡ các phụ kiện như đồng hồ áp lực, các ống lọc, ống dẫn nước vào, ra, xả cặn...

Các ống lọc là những ống đục lỗ hoặc xẻ rãnh 5 mm, được bọc phía ngoài bằng lưới thép không gỉ có kích thước lỗ 0,120 mm, được gắn vào

sàn đỡ. Sàn đỡ chia thân máy làm 2 vùng : vùng trên là ngăn thu nước sạch, vùng dưới là ngăn lọc.

Ngăn thu nước là thể tích rỗng nối với ống dẫn nước sạch ra bể chứa. Ngoài ra còn đường đưa nước và khí vào để xả rửa.



Hình 9.13. Máy lọc diatomit

Nguyên lý hoạt động

Nước cần lọc được trộn với bột lọc là bột diatomit rồi bơm vào máy từ dưới. Nồng độ bột 1 – 60 mg/l tùy vào độ bẩn của nước thô. Bản thân vật liệu lọc *diatom* có nguồn gốc tự nhiên, trông như bột đất sét nhưng tối xốp hơn, kích thước hạt 50 – 70 μm ; tỉ khối đồ đồng 80 – 120 kg/m^3 . Bột diatomit là sản phẩm phân huỷ của tảo diatomit, thành phần chính là SiO_2 (> 75 %) có tính hấp phụ, tẩy màu yếu.

Khi gặp các lưới chắn trên bề mặt các ống lọc, các hạt bột diatomit một phần lọt qua lưới theo nước đục xả ra ngoài, phần lớn bị lưới chắn lại nhờ cơ chế lưu giữ. Khi lớp bột dày lên khoảng một vài mm nó có khả năng lọc trong với chất lượng sản phẩm nước không thua kém lọc nhanh, khi đó có thể thu nước sản phẩm. Ngoài ra bột diatomit còn có khả năng hấp phụ, khử được một phần màu và mùi. Như vậy, càng lọc cặn bẩn tích lũy trên bề mặt lưới càng dày, trở lực càng tăng. Theo dõi trên các đồng hồ áp lực, khi tổn thất áp ΔP đạt khoảng 1 atm thì dừng chu kỳ lọc, chuyển sang bước xả cặn bằng trọng lực và bơm nước rửa từ trên xuống. Khi mặt lưới đã sạch có thể bắt đầu chu kỳ lọc mới.

Các thông số thiết kế

Công suất lọc : không quá $5 \text{ m}^3/\text{h}$ tính cho 1 m^2 lưới lọc

Thời gian xả trong : 300 – 420 giây

Chi phí bột diatomit : $5 - 6 \text{ g/m}^3$

Khoảng cách giữa các ống lọc : 11 mm

Thời gian xả rửa : 0,5 – 1,5 phút.

Ưu và nhược điểm

Thiết kế gọn, so với lọc nhanh có năng lực lọc gấp 4 – 6 lần ; chi phí xử lý thấp hơn 2 lần.

Chi phí nước rửa rất thấp ($\approx 1 \%$ công suất lọc).

Cần có bơm định lượng huyền phù.

Chu kỳ lọc ngắn.

2.6. Lọc chậm

So với các phương pháp lọc đã nêu, lọc chậm có tốc độ lọc thấp nhất, vì vậy bên cạnh khả năng tách cặn lơ lửng như nguyên lý lọc nhanh mà không cần hoá chất keo tụ, lọc chậm có khả năng làm trong nước tốt hơn nhiều nhờ quá trình lọc sinh học. Lọc chậm rất thích hợp ở khu vực nông thôn với điều kiện vận hành, bảo dưỡng đúng phương pháp. Nếu áp dụng ở quy mô lớn cũng sẽ cho kết quả rất tốt về mặt chất lượng nước, song yêu cầu mặt bằng xây dựng lớn hơn lọc nhanh khoảng 30 lần.

Cấu tạo

Hệ thống lọc chậm gồm 3 khối chính (hình 9.14).

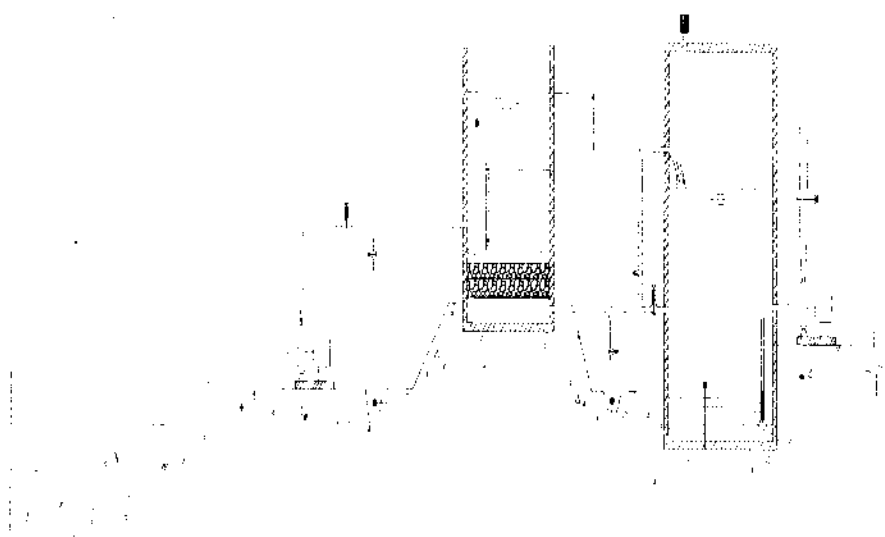
1. Hệ cấp nước thô.

2. Bể lọc gồm hai bộ phận :

– Lớp vật liệu lọc và lớp đệm.

– Hệ thu nước.

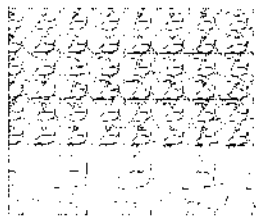
3. Bể chứa nước sạch.



Hình 9.14. Sơ đồ cấu tạo nguyên lý của hệ lọc chậm

Do tốc độ lọc chậm, trong hệ lọc chậm không nhất thiết phải quan tâm quá mức đến hệ phân phối nước vào. Ngoài ra cần có hệ thống van điều chỉnh lưu lượng, xả kiệt ...

Điểm khác cơ bản của hệ lọc chậm so với lọc nhanh là lớp cát lọc. Cát lọc chậm nhỏ hơn nhiều so với cát lọc nhanh, kích thước cát lọc chỉ trong khoảng 0,3 mm. Cấu tạo lớp cát lọc và vật liệu đệm gần giống bể lọc nhanh (hình 9.15).

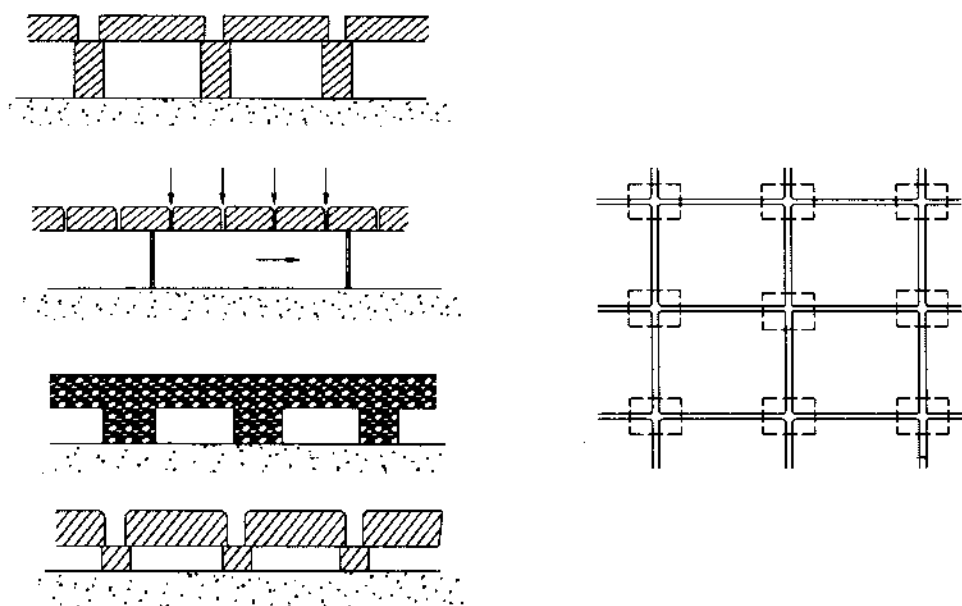


Hình 9.15. Thứ tự xếp vật liệu lọc và lớp đệm trong bể lọc chậm

Do tốc độ lọc chậm, trong bể lọc đồng thời xảy ra các quá trình làm sạch nước sau đây :

- Quá trình sa lắng
- Quá trình hấp phụ
- Quá trình lọc
- Quá trình xử lý sinh học.

Đáy bể với chức năng thu gom nước lọc được xây dựng bằng cách xếp các tấm bê tông hoặc gạch so le để tạo các khe hở cho nước chảy như hình 9.16. Khe hở phải đủ nhỏ để không lọt vật liệu đệm.



Hình 9.16. Đáy bể

Nguyên lý lọc chậm

Quá trình lọc bắt đầu từ lớp nước trên lớp vật liệu lọc đến sâu vào trong lớp vật liệu lọc, quan trọng nhất là các *quá trình sinh học* bắt đầu từ lớp màng lọc thứ cấp được hình thành từ cặn và vi sinh vật tích lũy trong hai – ba tuần đầu tiên trên mặt cát. Đây là điểm khác biệt cơ bản giữa lọc chậm và lọc nhanh. Nhờ lớp màng lọc này và các quá trình vi sinh mô tả sau đây nước lọc chậm có chất lượng cao không những về độ trong (do lọc tốt cặn lơ lửng) nhờ lớp cát mịn mà còn sạch một phần chất hữu cơ và có thể loại tới 95 – 99% tổng vi khuẩn và 20 – 40% chất hữu cơ. Những bể lọc chậm tốt còn lọc được các động vật bậc thấp, ví dụ *Endamoeba histolytica* (lỵ amíp)

và giun sán, *Schistosoma haematobium* và *Ascaris lumbricoides*. Nếu nước thô chỉ bị nhiễm khuẩn nhẹ, lọc chậm có thể thu được nước hoàn toàn không có *E.coli* và uống được.

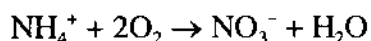
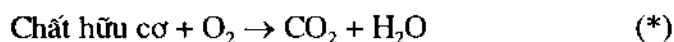
Khả năng lọc khuẩn, nhất là khuẩn gây bệnh đường ruột được giải thích như sau : một là bản thân lớp màng lọc thứ cấp và các hạt vật liệu lọc có khả năng hấp phụ tốt vi khuẩn ; hai là môi trường nước thô là môi trường nghèo dinh dưỡng và lạnh hơn so với môi trường các động vật chủ nơi các vi khuẩn đường ruột phát triển tốt vì vậy chúng nhanh chóng bị ức chế.

Tại sao vật liệu lọc hấp phụ tốt vi khuẩn ? Thường vi khuẩn tích điện âm, như vậy nếu hạt vật liệu lọc tích điện dương thì nó giữ vi khuẩn tốt nhất. Trong thực tế, cát sạch cũng tích điện âm nên những ngày đầu nó không có khả năng hấp phụ. Tuy nhiên, sau vài ngày làm việc, các hạt cacbonat, hydroxit Fe (III), Al(III), các ion kim loại tích điện dương bám vào bề mặt hạt cát làm điện tích bề mặt vật liệu lọc đổi dấu thành dương bám vào bề mặt hạt cát làm điện tích bề mặt vật liệu lọc đổi dấu thành dương, khi đó nó có thể hấp phụ tất cả các hạt mang điện âm khác như vi khuẩn, các chất hữu cơ, các ion NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} ... Khi hấp phụ nhiều điện tích âm, các hạt vật liệu lọc lại trở nên âm và có khả năng hấp phụ các hạt mang điện tích dương, cứ như vậy chu kỳ lặp đi lặp lại.

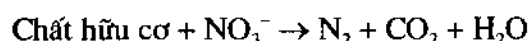
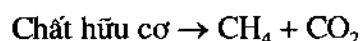
Đối với độ đục, lọc chậm bị hạn chế: nếu nước thô có độ đục không quá 5 NTU, thỉnh thoảng mới đạt 20 NTU trong vài ngày thì bể lọc có thể hoạt động hàng tháng. Nếu độ đục cao, cần có bước tiền xử lý bằng hồ chứa, bể lắng có hoặc không đánh phèn hoặc lọc phá.

Cùng với sự chuyển hoá các chất hữu cơ, các hợp chất N cũng có thể được chuyển hoá nhờ các quá trình sinh học sau :

Ở lớp trên khi có oxy hoà tan ta có các quá trình vi sinh hiếu khí phân huỷ chất hữu cơ và oxy hoá N – amôni nhờ các vi sinh hiếu khí :



Vào sâu trong lớp vật liệu lọc, khi oxy hoà tan được tiêu thụ hết ta có các quá trình vi sinh yếm khí và thiếu khí phân huỷ chất hữu cơ và khử N – nitrat nhờ các vi sinh yếm khí tương ứng :

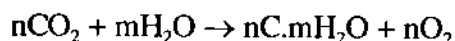


Như vậy, bể lọc chậm phân huỷ được một phần chất hữu cơ, các hợp chất N nghĩa là góp phần *ổn định nước về mặt sinh học*. Khái niệm ổn định chất lượng nước về mặt sinh học được quan tâm vào những năm trước 1980 khi người ta ghi nhận sự phát triển của lớp màng vi sinh trong bể chứa và hệ phân phối. Đó là vì khi lọc nước ta không loại bỏ tuyệt đối được các hợp chất hữu cơ hoà tan, các hợp chất N, P và các nguyên tố vi lượng. Đây chính là nguồn thức ăn để các vi khuẩn trong nước phát triển. Sự phát triển thái quá của các vi khuẩn này sẽ dẫn đến sự hình thành các lớp màng trong hệ thống phân phối, làm đục nước, gây mùi, tóm lại là giảm chất lượng nước cấp. Khi đó ta nói nước *không ổn định về mặt sinh học*.

Để các quá trình sinh học nêu trên xảy ra với hiệu suất cao cần thời gian đủ dài để vi khuẩn có ích kịp tích lũy và phát triển cả vào sâu trong thể tích lớp vật liệu lọc. Trong thực tế lớp vi khuẩn này hoạt động tốt tới độ sâu 0,6 m cát, vì vậy không được dùng bể lọc có lớp cát mỏng hơn 0,7 m. Trong thực tế bề dày lớp vật liệu lọc là 1,0 – 1,2 m để định kỳ có thể cào gạt bỏ khoảng 2 cm lớp cát bùn bề mặt nhằm phục hồi chức năng lọc sinh học.

Ngoài ra, ở các lớp vật liệu lọc trên mặt còn có các động vật nguyên sinh “ăn” vi khuẩn. Ở lớp dưới quá trình phân rã các chất hữu cơ (như các phương trình trên) xảy ra mạnh làm nghèo chất hữu cơ – thức ăn của vi khuẩn nên chúng sẽ “chết đói”. Nhiều loại vi khuẩn có ích tiết ra các chất kháng sinh có khả năng vô hiệu hoá các vi khuẩn gây bệnh có sức đề kháng kém *E.coli*, do các vi khuẩn gây bệnh có sức đề kháng kém *E.coli* nên số lượng chúng giảm nhanh hơn *E.coli*.

Thông thường, bể lọc chậm không có nắp, khi đó rêu, tảo có khả năng quang tổng hợp sẽ phát triển. Một mặt, sự có mặt của tảo – một thành phần của lớp màng lọc thứ cấp, thúc đẩy quá trình oxy hoá chất hữu cơ nhờ vi sinh hiếu khí theo phương trình (*) nhờ oxy giải phóng trong quá trình quang hợp :



Một mặt, sự phát triển của tảo cũng tiêu thụ nhiều các chất dinh dưỡng như NH_4^+ , NO_3^- , PO_4^{3-} làm sạch nước hơn. Mặt khác, tảo chết có thể thúc đẩy nhanh quá trình tắc bể lọc, gây mùi tanh cho nước lọc. Để ngăn ngừa ảnh hưởng của tảo phải làm mái che ánh sáng cho bể lọc, hạn chế tảo phát triển. Nhìn chung, tảo có lợi đối với chất lượng nước hơn là có hại nếu không chế được sự tắc bể lọc.

Các kết quả nghiên cứu của chúng tôi cho thấy bể lọc chậm khi xử lý nước cấp nghèo hữu cơ sau khoảng một tháng có khả năng xử lý tốt nitrat nhờ quá trình khử vi sinh thiếu khí.

Vận hành

Bể lọc thường cao khoảng 3 m với lớp cát lọc dày 1,0 – 1,2 mét. Cát lọc là cát mịn, có kích thước hiệu quả 0,15 – 0,35 mm, nghĩa là nhỏ hơn nhiều so với cát lọc nhanh.

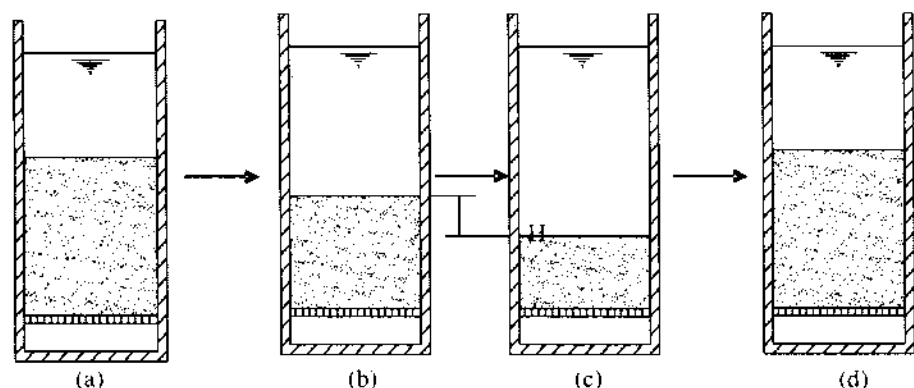
Quá trình lọc mô tả như sau (xem hình 9.14).

Nước thô được bơm P_1 đẩy qua van V_1 vào túi phân phối T , từ đây nước vào bể, được lọc qua lớp cát mịn với tốc độ rất chậm : 0,1 – 0,3 m/h.

Khi mới khởi động, tốc độ lọc chỉ được hiệu chỉnh ở mức 1/2 vận tốc thiết kế và tăng dần trong 12 giờ đầu tiên tới vận tốc thiết kế, lượng nước đầu này phải xả bỏ. Sau 12 – 36 giờ (nếu dùng cát mới càng phải kéo dài giai đoạn này để vi sinh phát triển càng lâu càng tốt, có thể tới 2 – 3 tuần) bắt đầu thu nước lọc.

Trong quá trình lọc, lớp vật liệu lọc bị tắc dần, trở lực tăng dần. Để giữ tốc độ lọc ổn định cần nâng dần mức nước dư trong bể lọc.

Làm sạch cát lọc : Khi mức nước dư đạt cao độ thiết kế tối đa thì bắt đầu làm sạch bể. Cần dùng nước vào, hạ mức nước xuống dưới lớp cát mặt khoảng 0,2 m rồi bắt đầu làm sạch bằng cách gạt bỏ 1,5 – 2,0 cm lớp bùn – cát bẩn trên mặt. Quá trình dùng cấp nước nên thực hiện chiều tối để sáng hôm sau có thể thực hiện các bước tiếp theo (hình 9.17). Chu kỳ làm sạch là 10 – 30 ngày một lần.



Hình 9.17. Làm sạch và tái tạo bể lọc chậm

(a). Lớp cát lọc mới ; (b). Cát lọc bị loại bỏ dần lớp mặt ; (c). Bể đầy lớp cát lọc đạt giá trị tới hạn H ; (d). Lớp cát lọc được tái tạo như mới.

Khi đã cào sạch mặt cát cần bơm nước sạch vào bể theo đường thu nước để nước dâng cao hơn mặt cát 0,1 m. Tiếp theo có thể bơm nước thô vào để thực hiện tiếp quá trình lọc từ đầu. Làm như vậy là chúng ta chỉ loại bỏ lớp trên cùng phần lớn bùn cặn, bảo vệ được một phần vi sinh đã có ở lớp cát dưới, rút ngắn chu kỳ hình thành lớp vi sinh xử lý nước, rút ngắn giai đoạn xả bỏ nước lọc đầu, nhanh chóng đạt chất lượng nước tối đa. Chiều sâu lớp cát loại bỏ cần giới hạn sao cho độ sâu lớp cát còn lại không nhỏ hơn 0,8 m (hình 9.17c). Khi đó ta phải bổ sung cát mới tới chiều cao ban đầu (hình 9.17d).

Khi nào nên lựa chọn lọc chậm, thay vì lọc nhanh, cần chú ý gì khi chọn phương án này ?

So với lọc nhanh lọc chậm có cùng công suất đòi hỏi diện tích xây dựng lớn hơn khoảng 30 lần. Vì vậy ta chọn lọc chậm nếu vấn đề diện tích xây dựng không hạn chế.

Nên chọn lọc chậm nếu :

Chất lượng đầu vào của nước nguồn ổn định (nhất là về cặn lơ lửng) ;

Ở khu vực xa xôi, khó cung cấp hoá chất.

Nếu nguồn nước có độ đục cao (Cặn lơ lửng > 25 mg/l) hoặc nhiều sắt ($\Sigma \text{Fe} > 5 \text{ mg/l}$) cần có hệ tiền xử lý thích hợp để loại bỏ bớt cặn.

Nhất thiết phải có ngăn chứa nước sạch, chỉnh mức nước ra để chống khô mặt cát, dự trữ nước bơm ngược khi làm sạch bể.

Nên bố trí hệ sát trùng bằng clo cho trường hợp khẩn cấp (ví dụ, có dịch, nguồn nước bị ô nhiễm...).

Trong trường hợp cần thiết (do thiếu nguồn cung) có thể bố trí bể chứa – xử lý – thu hồi hoặc thiết bị rửa – thu hồi cát lọc thải.

3. ỨNG DỤNG

Các ứng dụng của các kỹ thuật lọc cơ bản đã trình bày ở mục trên, ở đây chỉ trình bày những kiến thức cần thiết để *ứng dụng của kỹ thuật lọc nhanh* là kỹ thuật lọc thông dụng nhất trong thực tiễn xử lý nước, ngoài ra cũng trình bày thêm về kỹ thuật lọc tiếp xúc là kỹ thuật có tiềm năng trong một số trường hợp.

3.1. Ứng dụng kỹ thuật lọc nhanh

Chức năng

Bể (phin) lọc nhanh dùng để lọc nước đã qua keo tụ – tạo bông – lắng (hoặc đã oxy hoá sắt – lắng đối với nước ngầm), đôi khi có thể lọc trực tiếp. Có thể áp dụng để lọc nước thải cũng như lọc trong công nghiệp hoá chất.

Như đã nêu, yếu tố quyết định hiệu quả và năng suất lọc nhanh là vật liệu lọc, sau đây là đặc trưng của những vật liệu lọc phổ biến.

Bảng 9.5. Đặc trưng của các loại vật liệu lọc phổ biến dùng trong lọc nhanh

Vật liệu	Thành phần hạt			Các đặc trưng			Khả năng giữ bùn lý thuyết (kg/m^3)		
	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)	(VIII)	(IX)	(X)
Cát thạch anh	0,5 – 1	0,35	2	1200	1,6	10	0,75	1,25	1,50
Đá nghiền	0,5 – 1	0,35	2	1200	1,8	10	0,75	1,25	1,50
Antraxit	0,8 – 1,5	0,60	3	1200	0,8	10	1,00	1,50	1,75

Trong đó : (II) – đường kính (mm)

(III) – kích thước hiệu dụng (mm)

(IV) – hệ số đồng nhất

(V) – bề dày lớp lọc

(VI) – tỉ trọng đồ đồng (t/m^3)

(VII) – hao hụt một năm, %

(VIII) – không xử lý hoá chất

(IX) – keo tụ và lắng

(X) – keo tụ không lắng (lọc trực tiếp).

Các đặc trưng của bể lọc nhanh

Cách sắp xếp vật liệu lọc, chế độ làm việc của phin lọc xem bảng 9.6, 9.7.

Bảng 9.6. Đặc trưng vật liệu lọc và tốc độ lọc

Loại phin	Đặc trưng lớp lọc					Tốc độ lọc trung bình (m/h)	Tốc độ lọc max (m/h)
	Thành phần hạt				Độ dày lớp lọc (mm)		
	Đường kính hạt (mm)			Hệ số không đồng nhất			
	Min	Max	d_{td}				
Lọc một dòng	Cát thạch anh hoặc antraxit						
	0,5	1,25	0,7—0,8	2,0—2,2	700	5,5—6,0	
	0,7	1,60	0,8—1,0	1,8—2,0	1200—1300	7,0—8,0	
	0,8	2,00	1,0—1,2	1,5—1,7	1800—2000	8,0—10	
Lọc một dòng hai lớp vật liệu lọc	Cát thạch anh						10—12
	0,5	1,25	0,8	2	600—700	8,0—10	
	Antraxit						
	0,8	1,8	1,1	2	400—500		
Lọc hai dòng	Cát thạch anh						12—15
	0,5	1,6	0,9	2,0—2,2	1450—1650	10—12	

Bảng 9.7. Thứ tự đặc trưng của lớp đệm (từ trên xuống)

Cỡ hạt (mm)	Độ dày (mm)
2 – 4	50 – 100
4 – 8	100 – 150
8 – 18	100 – 150
16 – 32	Cao hơn mép trên ống thu 100

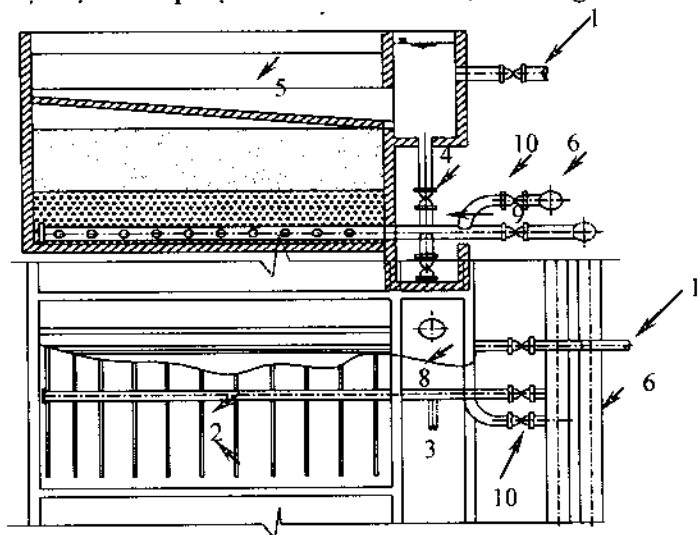
Bảng 9.8. Chế độ rửa lọc bằng nước

Loại phin lọc	Hệ số dẫn khi rửa (%)	Cường độ nước l/s.m ² (m ³ /m ² .h)	Thời gian rửa (pH)
Một dòng, VLL có kích thước tương đương			
0,7 – 0,8	45	12 – 14	6 – 5
0,9 – 1,0	30	14 – 16	6 – 5
1,1 – 1,2	25	16 – 18	6 – 5
Một dòng, hai lớp	50	13 – 15	7 – 6

Cấu tạo bể lọc nhanh

Những thành phần cơ bản của bể lọc nhanh bao gồm (hình 9.18)

Lớp vật liệu lọc và lớp đệm đã mô tả ở trên (các bảng 9.1 – 9.6)



Hình 9.18. Cấu tạo bể lọc nhanh

1. Ống dẫn nước thô ; 2. Ống xương cá thu nước sạch – Phân phối đều nước rửa lọc ;
3. Đường xả lọc đầu ; 4. Đường xả nước rửa lọc ; 5. Máng phân phối và thu nước rửa lọc ; 6. Dẫn nước rửa lọc ; 8. Ngăn nhận nước thô và nước rửa lọc ;
9. Mương dẫn nước rửa lọc ; 10. Thu nước sạch.

Hệ phân phối :

Hệ phân phối nước có hai chức năng :

1. Phân phối đều nước trên bề mặt cát lọc.
2. Thu nước rửa, dẫn ra đường thải.

Để thực hiện tốt hai chức năng trên hệ phân phối có thể chế tạo dưới dạng ống đục lỗ nhưng phổ biến nhất là dưới dạng máng thu như chi tiết 7 trong hình 9.18, có đáy dốc để bùn dễ chảy ra ngoài.

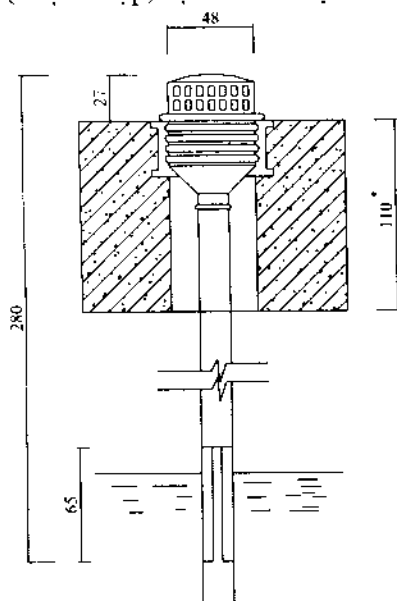
Hệ thu nước:

Hệ thu nước có hai chức năng :

1. Thu nước lọc, gom về ống dẫn chính đưa về bể nước sạch.
2. Phân phối nước rửa (cả khí rửa nếu có).

Có thể chế tạo hệ thu dưới dạng dàn ống xương cá đục lỗ như chi tiết 2 hình 9.18. Ngoài ra có thể chế tạo kiểu bể đáy kép, trong đó đáy trên sàn thu

nước có thể là bê tông xốp hoặc đục lỗ, hoặc là bê tông đặc lắp cốt (hoặc chụp) lọc có cấu tạo như hình 9.19.



Hình 9.19. Cốt (chụp) lọc

Ở Việt Nam chưa có cơ sở nào sản xuất bê tông xốp làm sàn thu nước song cốt (chụp) lọc có một số cơ sở đã sản xuất và có cả sản phẩm nhập ngoại.

Để tính toán thiết kế các chi tiết cần nắm vững các tính chất thủy lực của bể lọc để tính đúng tính đủ trở lực khi lọc, trở lực khi rửa lọc đối với loại vật liệu lọc lựa chọn. Tính trở lực hợp lý sẽ giảm chi phí bơm rửa lọc không lãng phí công suất bơm hoặc ngược lại : tính không đủ trở lực, không đủ công suất bơm sẽ giảm hiệu quả rửa lọc.

Về các chi tiết cần xây dựng hoặc chế tạo ta có :

1. Thân bể bằng gạch đặc chống thấm tốt hoặc bê tông.

2. Hệ phân phối nước vào và thu nước rửa (máng 5, hình 9.18), gọi tắt là *hệ phân phối*.

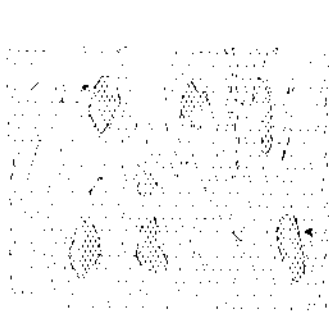
3. Hệ thu nước lọc và phân phối nước rửa lọc (hoặc cả khí nếu có) gọi tắt là *hệ thu nước* (chi tiết 2, hình 9.18).

Những điều cần lưu ý khi vận hành bể lọc nhanh

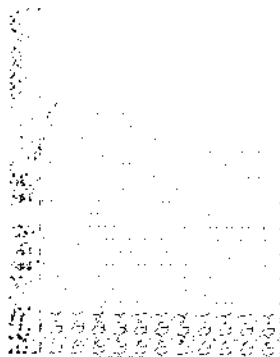
Bể lọc chỉ có thể hoạt động ổn định nếu tuân thủ đúng mọi quy tắc vận hành và bảo dưỡng sau :

1. Về chất lượng nước vào : hàm lượng cặn lơ lửng không vượt quá 10 mg/l, chỉ trong trường hợp đặc biệt, trong thời gian ngắn có thể chấp nhận nước vào có hàm lượng cặn lơ lửng (CLL) tới 20 mg/l.

2. Không để khô mặt cát lọc (hình 9.19) vì nếu cát khô sẽ phá vỡ lớp màng lọc, nước chảy theo khe nứt sẽ không qua lớp cát mịn có lớp màng lọc ở trên (vùng lọc hiệu quả nhất). Đặc biệt tai hại nếu khe nứt ở vùng sát thành bể. Trường hợp này ta gọi là cát bị “khê” (hình 9.20 và 9.21).



Hình 9.20. Hiện tượng cát lọc bị khô
(bị "khê")

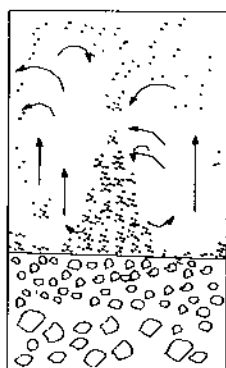


Hình 9.21. Nước chảy tắt theo thành bể

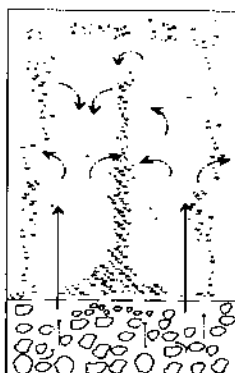
3. Đối với những hệ làm việc liên tục, để đảm bảo năng suất thiết kế phải tính chu kỳ rửa bể càng dài càng tốt, ít nhất là 12 giờ.

4. Nhất thiết phải rửa bể thường xuyên và kiểm tra chất lượng cát lọc, nhất là 20 cm trên cùng, tránh hiện tượng để cát biến thành những "quả cầu đất" vì những "quả cầu đất" này có xu thế tụ tập lại tạo thành những đám "đất" rất bí đối với nước rửa ngược. Như vậy khi rửa ngược, những đám bẩn này ít được khuấy trộn nên tác dụng rửa không đáng kể, lớp bẩn tích lũy ngày một dày làm cát lọc mất tác dụng (hình 9.22).

5. Đối với những hệ làm việc gián đoạn (ví dụ chỉ làm việc 8 – 10 h/ngày, đêm nghỉ) thì tốt nhất phải rửa cát trước khi nghỉ. Nếu bể vẫn sạch, rửa thì trước khi nghỉ giữa ca phải đóng van thu nước, để nước ngập mặt cát, tránh điều 2 nêu trên.



(a)



(b)

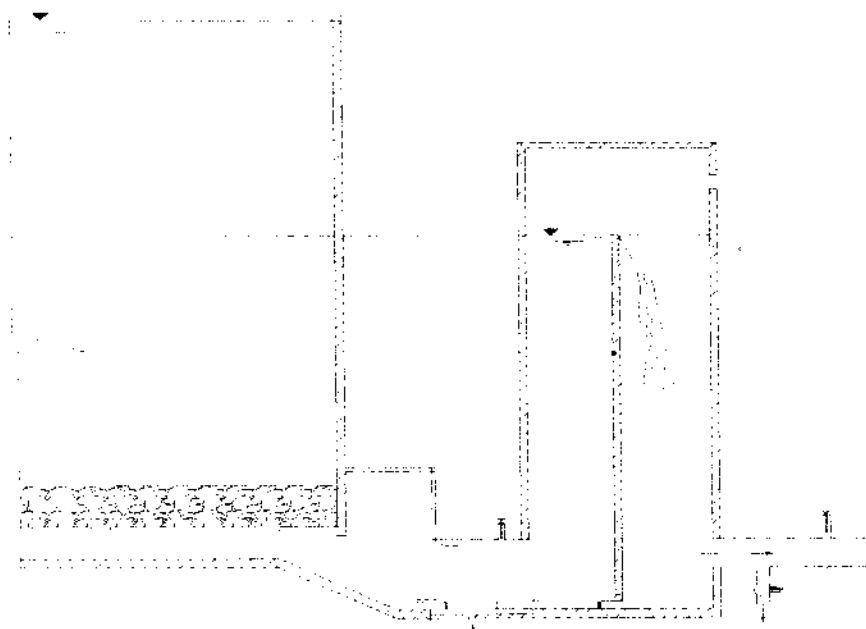


(c)

Hình 9.22. Sự hình thành các đám bẩn làm giảm hiệu quả rửa ngược

(a) Lớp cát mới khuấy trộn tốt ; (b) Sau một thời gian bắt đầu hiện tượng tụ đám ;
(c) Hiện tượng tụ đám, khó rửa.

6. Để tránh “khê” cát tốt nhất là bố trí bổ sung van chống cạn như hình 9.23, như vậy nước sau khi ra khỏi bể lọc sẽ dâng lên tới mức cao hơn mặt cát lọc khoảng 5 – 10 cm mới theo ống thu ra ngoài. Trong trường hợp này ngay cả khi “quên” đóng van thu nước, bể lọc cũng không bị cạn dẫn tới “khê” cát.



Hình 9.23. Sơ đồ van thu nước chống cạn bể lọc

3.2. Lọc tiếp xúc

Cấu tạo

Về cơ bản bể lọc tiếp xúc có cấu tạo như bể lọc nhanh, nghĩa là gồm :

1. Máng thu nước lọc (hoặc thu bùn khi rửa)
2. Lớp vật liệu lọc – lớp đệm
3. Hệ phân phối nước thô và cấp nước rửa.

Chiều nước chảy : từ dưới lên

Chiều rửa lọc : như bể lọc nhanh (từ dưới lên).

Sơ đồ thiết kế cho ở hình 9.24. Điểm khác nhau cơ bản của hệ phân phối trong bể lọc tiếp xúc so với bể lọc nhanh là các ống phân phối nước thô phải có vòng đệm chống tắc (hình 9.24) khi xả kiệt.

Tốc độ lọc (đối với vật liệu lọc cát thạch anh) lựa chọn theo bảng 9.9.

Bảng 9.9. Tốc độ lọc của bể lọc tiếp xúc

Số lượng bể	3	4	5	≥ 6
Tốc độ lọc (m/h)	4	4,5	4,8	5

Độ dư cột áp đầu vào cần thiết : 2,5 – 3,0 m

Vật liệu lọc là cát thạch anh có đường kính tương đương 0,9 – 1,4 mm, hệ số không đồng nhất 2,5 (không dùng loại cát có $d < 0,7$ mm).

Trong trường hợp dùng như hệ xử lý bậc một (ví dụ : xử lý sắt trước, bỏ bậc hai – m nhỏ lọc tinh bằng lọc nhanh, hoặc xử lý mangan – lọc nhanh) có thể nâng tốc độ lọc lên tới 6 – 9 m/h (tương đương với bể lọc nhanh).

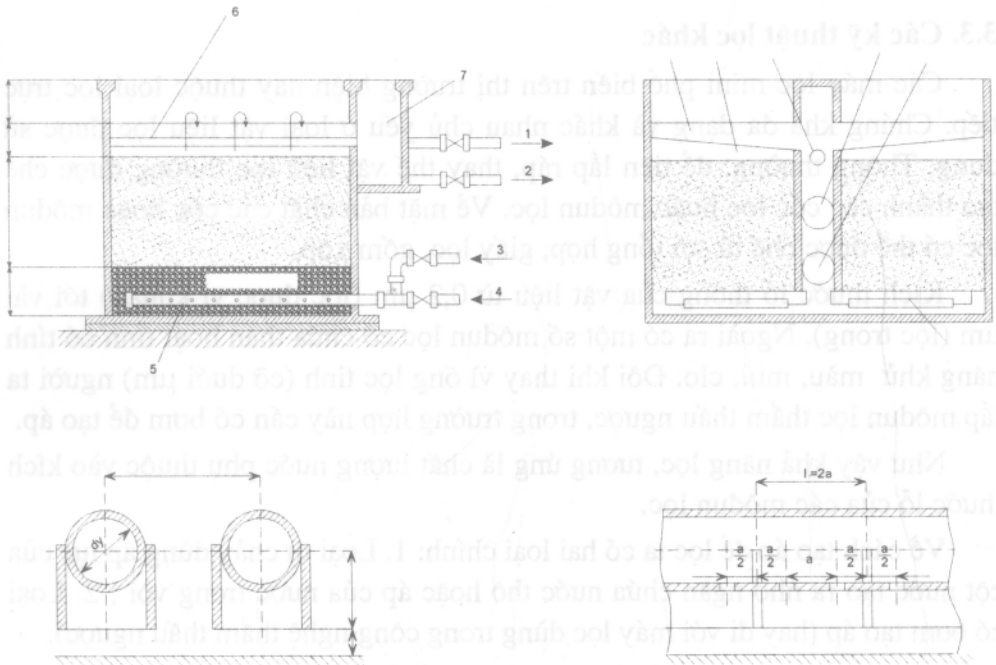
Bể lọc tiếp xúc rất thích hợp với nước có hàm lượng cặn lơ lửng trong khoảng 50 – 60 mg/l.

Chức năng và nguyên lý hoạt động

Bể lọc tiếp xúc làm việc theo nguyên tắc lọc nước có xử lý bằng chất keo tụ. Có thể áp dụng như bể lọc sắt cấp 1 khi nồng độ sắt không quá cao vì thực tế muối sắt cũng là chất keo tụ. Như vậy đối với nước mặt có thể đóng vai trò bể lọc phá (nếu trước đó không có bể lắng) hoặc bể lọc tinh nếu trước đó có bể keo tụ – tạo bông – lắng. Đối với nước ngầm nhiễm sắt nặng bể lọc tiếp xúc có thể thay thế bể lắng.

Đối với trường hợp nước ngầm nhiễm Mn có thể dùng lọc tiếp xúc như bể xử lý Fe trước, sau đó xử lý Mn (trước hoặc đồng thời với lọc nhanh). Điểm khác cơ bản của bể lọc tiếp xúc so với bể lọc nhanh là : 1. Quá trình keo tụ xảy ra ngay trong lớp VLL nên hiệu quả hơn; 2. Nước vào đi từ dưới lên để tận dụng độ sâu của lớp VLL và thuận lợi khi thiết kế bể lọc nhanh tiếp theo (lọc từ trên xuống).

Như vậy, điểm khác biệt lớn nhất của bể lọc tiếp xúc so với bể lọc nhanh là điểm 1 – Quá trình keo tụ trong môi trường hạt VLL, quá trình này gọi là *keo tụ tiếp xúc* thường xảy ra nhanh hơn, sâu hơn so với keo tụ thông thường vì trong không gian chật hẹp giữa các hạt VLL khả năng tiếp xúc, tạo bông giữa các hạt keo tăng cao. Trong trường hợp đó, ảnh hưởng của nhiệt độ (thời tiết) và độ kiềm giảm đi rất nhiều.



Hình 9.24. Sơ đồ bể lọc tiếp xúc

(a) Bể lọc tiếp xúc với hệ phân phối nước xương cá và lớp sỏi đệm ; 1. Nước sạch ra ; 2. Thoát nước rửa ; 3. Nước thô đã trộn keo tụ ; 4. Cấp nước rửa ; 5. Ống xương cá đục lỗ ; 6. Máng thu ; 7. Túi thu. (b) Bể lọc tiếp xúc với hệ phân phối nước xương cá nhưng không có lớp sỏi đệm ; 1. Thu nước sạch ; 2. Nước rửa ; 3. Đường nước thô trộn keo tụ hoặc nước rửa vào ; 4. Hệ phân phối nước bằng các ống xương cá đục lỗ ; 5. Máng thu nước.

Nhược điểm của bể lọc tiếp xúc là :

Nguy cơ nhiễm bẩn cận cơ học đối với hệ phân phối nước vào cao, khó xử lý hơn so với bể lọc nhanh.

Nhược điểm chính là do chiều dòng chảy và cấu tạo lớp vật liệu lọc cận bùn có thể vào sâu trong lớp lọc, bể tiếp xúc dễ bị đánh thủng hơn bể lọc trọng lực chảy từ trên xuống. Vì vậy tốc độ lọc giới hạn nghiêm ngặt, trong trường hợp tăng cầu đột xuất khó tăng công suất.

Chế độ rửa

Gần giống như lọc nhanh nhưng đơn giản hơn vì có thể dùng nước thô sau lắng với hàm lượng cận lơ lửng $< 10 \text{ mg/l}$, rửa ngược với cường độ nước rửa $13 - 15 \text{ l/m}^2\text{s}$ trong 7 - 8 phút. Có thể áp dụng chế độ rửa hỗn hợp khí - nước như bể lọc nhanh.

3.3. Các kỹ thuật lọc khác

Các máy lọc mini phổ biến trên thị trường hiện nay thuộc loại lọc trực tiếp. Chúng khá đa dạng và khác nhau chủ yếu ở loại vật liệu lọc được sử dụng. Thông thường, để tiện lắp ráp, thay thế vật liệu lọc thường được chế tạo thành các cốc lọc hoặc môđun lọc. Về mặt bản chất các cốc hoặc môđun lọc có thể được chế từ sợi tổng hợp, giấy lọc, gốm xốp.

Kích thước lỗ thông của vật liệu từ 0,2 μm (lọc được vi khuẩn) tới vài μm (lọc trong). Ngoài ra có một số môđun lọc có chứa than hoạt tính có tính năng khử màu, mùi, clo. Đôi khi thay vì ống lọc tinh (cỡ dưới μm) người ta lắp môđun lọc thẩm thấu ngược, trong trường hợp này cần có bơm để tạo áp.

Như vậy khả năng lọc, tương ứng là chất lượng nước phụ thuộc vào kích thước lỗ của các môđun lọc.

Về cách tạo áp để lọc ta có hai loại chính: 1. Loại tự chảy dùng áp lực của cột nước tạo ra nhờ ngăn chứa nước thô hoặc áp của nước trong vòi ; 2. Loại có bơm tạo áp (hay đi với máy lọc dùng trong công nghệ thẩm thấu ngược).

Nhìn chung, những máy lọc dùng gốm lọc hay môđun lọc từ sợi, giấy tự chảy giá không cao lắm. Những máy còn lại, nhất là khi có môđun thẩm thấu ngược có giá thành rất cao.

Gần đây một số hãng giới thiệu các máy lọc kèm theo các viên khoáng có thể là zeolit (chất hấp phụ – trao đổi ion) hoặc các loại khoáng tự nhiên khác với mục tiêu hấp phụ các ion kim loại nặng hoặc bổ sung khoáng vi lượng. Tác dụng của các loại máy kiểu này cần có nghiên cứu thật sự mới có thể kết luận, nhưng lưu ý : nếu là hấp phụ thì phải có giới hạn, nếu vượt giới hạn ta sẽ có quá trình giải hấp phụ.

Máy lọc có ưu điểm là cho chất lượng nước cao, hình thức đẹp song có những nhược điểm lớn là : thời gian sử dụng của các môđun lọc có hạn mà nguồn thay thế hạn chế; nước đầu vào phải có chất lượng đạt mức nhất định, nhất là về hàm lượng cặn lơ lửng và các muối dễ gây lắng cặn như Ca, Fe(II) ... và nhất là giá còn cao.

CHƯƠNG X – ÔXY HOÁ KHỬ

1. GIỚI THIỆU CHUNG VỀ PHƯƠNG PHÁP ÔXY HOÁ KHỬ

Khác với các phản ứng trao đổi và kết tủa thông thường, trong đó các chất phản ứng không thay đổi hoá trị (điện tích), phản ứng ôxy hoá khử xảy ra kèm theo *sự trao đổi điện tử* giữa các chất phản ứng và sự thay đổi hoá trị của các chất phản ứng.

Trong phản ứng này luôn có sự tham gia của ít nhất hai chất : *chất cho điện tử (chất khử)* và *chất nhận điện tử (chất ôxy hoá)*. Như vậy khi thực hiện phản ứng, số ôxy hoá của chất khử tăng, ngược lại của chất ôxy hoá giảm.

Nhóm các *phương pháp ôxy hoá khử* đóng vai trò ngày càng quan trọng và ngày càng phổ biến như một thành phần trong dây chuyền công nghệ xử lý nước cấp, và nước thải.

Trong các quá trình ôxy hoá thì việc lựa chọn chất ôxy hoá và nhiệt độ phản ứng là hai yếu tố quan trọng nhất, chúng quyết định hiệu quả xử lý, giá thành xử lý và suy ra là khả năng ứng dụng. Lý tưởng nhất là dùng ôxy không khí ở nhiệt độ thường. Tuy nhiên, trừ các quá trình xử lý sắt, mangan trong nước ngầm để làm nước cấp và xử lý nước thải bằng công nghệ sinh học là có khả năng sử dụng ôxy không khí ở nhiệt độ thường. Hầu hết các quá trình ôxy hoá còn lại hoặc yêu cầu nhiệt độ cao, hoặc yêu cầu sử dụng hoá chất... Nói chung ôxy hoá không phải là phương pháp vụn vặt, điểm yếu nhất của nó là nếu phải sử dụng hoá chất thì chi phí vận hành sẽ cao nên khả năng sử dụng đại trà còn hạn chế. Tuy nhiên, cùng với sự phát triển ý thức bảo vệ môi trường của con người và sự tăng cường quản lý môi trường từ phía các cơ quan chức năng, nếu khéo kết hợp với các giải pháp khác để hình thành một giải pháp tổng thể thì nhóm phương pháp này có thể đem lại những hiệu quả kinh tế nhất định cho nhà sản xuất và trong một số trường hợp nó có thể chiếm vị trí “không thay thế được”.

Tại sao cần áp dụng công nghệ ôxy hoá khử ?

Để xử lý tạp chất trong nước, nước thải ta có hai nhóm giải pháp :

– Đối với các tạp chất vô cơ có thể loại bỏ bằng nhiều phương pháp như keo tụ – tạo bông, trung hoà, ôxy hoá – khử, lắng, lọc, hấp phụ, trao đổi ion... Các giải pháp này ở mức độ nhất định có hiệu quả cả đối với tạp hữu cơ.

– Đối với các chất hữu cơ cần *khoáng hoá* nghĩa là oxy hoá chúng tới hợp chất cacbon ở trạng thái oxy hoá cao nhất là CO_2 , hoặc phân huỷ tới hỗn hợp CO_2 và CH_4 (trong trường hợp xử lý vi sinh yếm khí).

Nếu nói oxy hoá ta hiểu là sẽ phải dùng các chất oxy hoá để oxy hoá các tạp chất, cả vô cơ nhưng phổ biến hơn là hữu cơ, đồng thời nếu nói rộng hơn nó bao gồm cả khái niệm oxy hoá vi sinh như trong trường hợp *kỹ thuật bùn hoạt tính*, trong đó sinh khối vi sinh (bùn hoạt tính) đóng vai trò như là một chất xúc tác sống có khả năng sử dụng oxy để oxy hoá ở nhiệt độ thường. Tuy nhiên *công nghệ vi sinh*, công cụ chủ lực trong công nghệ môi trường, không phải là đối tượng của tài liệu này. Ở đây ta giới hạn ở oxy hoá hoá học.

Các chất oxy hoá phổ biến trong công nghệ nước là oxy không khí (hỗn hợp $\text{O}_2 + \text{N}_2$), oxy kỹ thuật (O_2), ôzôn (O_3), thuốc tím – permanganat (KMnO_4), clo (Cl_2) và các hợp chất clo (NaClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, ClO_2), hydro perôxit (H_2O_2)...

Các chất oxy hoá kể trên, tùy công nghệ áp dụng và bản chất các chất hữu cơ, có khả năng oxy hoá phân huỷ các chất hữu cơ đến các mức độ khoáng hoá rất khác nhau. Ví dụ, oxy không khí trong công nghệ sinh học hiếu khí có thể khoáng hoá các chất hữu cơ phân tử thấp, không độc sinh học tới mức 90 – 95%, trong khi đó ôzôn mặc dù là chất oxy hoá rất mạnh nhưng khả năng khoáng hoá chỉ ở mức 20% theo tổng cacbon hữu cơ (TOC). Hoặc như hai chất oxy hoá phổ biến trong kỹ thuật phân tích nước là KMnO_4 và $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: thường KMnO_4 chỉ khoáng hoá được 50 – 70% chất hữu cơ có trong nước, trong khi đó $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ có thể khoáng hoá tới 70 – 90% chất hữu cơ, đôi khi khoáng hoá hoàn toàn (nhất là đối với nhiều chất hữu cơ phân tử lượng thấp), vì vậy ta thường có chỉ số COD_{Cr} luôn $\geq \text{COD}_{\text{Mn}}$.

Lĩnh vực áp dụng của công nghệ oxy hoá là :

– Oxy hoá phân huỷ sơ cấp nhằm mục tiêu giảm một phần TOC, phân huỷ các chất có phân tử khối lớn thành nhỏ, biến các chất khó xử lý vi sinh thành xử lý được.

– Giải độc cho nước thải trước xử lý vi sinh.

– Khoáng hoá – giải độc hoàn toàn.

– Trong nước cấp oxy hoá áp dụng ở bước cuối trong công nghệ xử lý nhằm mục đích sát trùng.

Đôi khi, quá trình oxy hoá bên cạnh mặt tốt là giảm thành phần hữu cơ lại tăng độc tính của nước (nhất là trường hợp dùng clo).

Khi lựa chọn các chất oxy hoá cần quan tâm :

- Chi phí hoá chất.
- Công nghệ sử dụng chất oxy hoá và khả năng phối hợp với các công nghệ khác (vi sinh, hấp phụ, siêu lọc...).
- Hiệu quả xử lý, khả năng gây độc.

Khi nói về chi phí hoá chất, ta thấy oxy không khí sẽ rẻ nhất. Tuy nhiên, nếu áp dụng ở nhiệt độ môi trường, oxy không khí (kể cả oxy tinh khiết) rất trơ, nó chỉ hoạt động khi có xúc tác, đó là hai trường hợp đã được chứng minh: một là trường hợp oxy hoá bằng các kỹ thuật vi sinh, trong đó vi sinh đóng vai trò xúc tác; hai là trường hợp *xúc tác quang hoá* (sẽ trình bày ở phần 4).

Những nghiên cứu khả năng sử dụng oxy ở nhiệt độ thấp khác (dùng xúc tác phức) chưa mang lại kết quả thực tế. Con đường thứ hai để sử dụng oxy là áp dụng nhiệt độ cao có hoặc không có xúc tác (sẽ trình bày ở phần 3).

Các tác nhân oxy hoá có khả năng *áp dụng ở nhiệt độ thường* : là oxy (nếu áp dụng kỹ thuật vi sinh), clo và các hợp chất clo, ôzôn, hydroperoxit, permanganat và oxy hoá điện hoá (sẽ trình bày ở phần 2). Để có thể so sánh chi phí xử lý khi sử dụng các tác nhân oxy hoá có thể đánh giá sơ bộ theo bảng 1 hoặc tính lượng chất oxy hoá tiêu tốn trên cơ sở các phương trình hoá học rồi nhân với đơn giá thị trường.

Bảng 10.1. So sánh chi phí các phương án oxy hoá nhiệt độ thường [1]

Chất oxy hoá	SFR/kg đương lượng	Hiệu suất trung bình, %	Phí XDCB M.SFR/100 kg/H	Phí xử lý SFR/kgCOD
O ₂ – vi sinh	< 1	–	2 – 6	1 – 3
Cl ₂	18	50	3	6,5
H ₂ O ₂	45	55	3	12
O ₃	60	100 ?	24	14
Điện hoá	10	56	10	6,1

Ghi chú : M.SFr = 1 triệu Swiss Frank, 1 frank Thụy Sĩ xấp xỉ 12000 đồng VN (tháng 8/2006) ; XDCB – phí xây dựng cơ bản = nhà xưởng + máy móc ban đầu.

Trong trường hợp chất ô nhiễm là những chất rất bền, khó oxy hoá, phương pháp xử lý chúng chỉ có thể là hấp phụ hoặc phân huỷ bằng những tác nhân

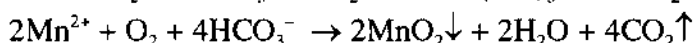
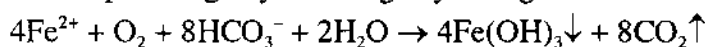
oxy hoá mạnh không truyền thống như oxy hoá pha lỏng ở nhiệt độ, áp suất cao hoặc oxy hoá bằng gốc tự do OH (vấn đề này sẽ được đề cập ở phần 3 – 5).

2. OXY HOÁ KHỬ BẰNG HOÁ CHẤT

Như đã nêu ở phần 1, khi sử dụng hoá chất cần phải tính lượng tác nhân oxy hoá cần để xử lý một lượng nước hoặc nước thải có COD đã biết thông qua phương trình phản ứng.

2.1. Phương trình tỉ lệ lượng

Đối với các chất khử vô cơ trong nước tự nhiên, ví dụ như Fe(II), Mn(II)... phương trình của các phản ứng oxy hoá bằng oxy không khí như sau :



Nếu chất oxy hoá là chất khác oxy thì có thể áp dụng *quy tắc cân bằng phương trình điện tử* sau đây.

Coi nguyên tử oxy O là sản phẩm của quá trình cho điện tử theo pt :

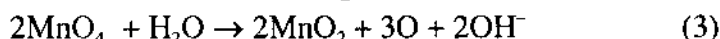
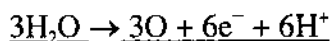
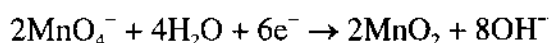


Khi đó ta có một O nguyên tử và một nửa phản ứng.

Giả sử ta có nửa kia là phản ứng khử permanganat (khi dùng permanganat oxy hoá chất khác) ta có :



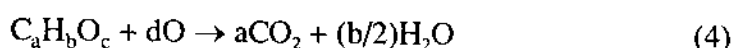
Ghép hai nửa phương trình (1) và (2) lại và cân bằng số điện tử cho – nhận, ta có phương trình tổng (3) :



Phương trình (3) cho ta khái niệm một phân tử chất oxy hoá bất kỳ tương đương với mấy nguyên tử oxy, như trong trường hợp phương trình (3) trên thì 2MnO_4^- (2 mol permanganat) có khả năng oxy hoá tương đương với 3 nguyên tử oxy hay 1 mol KMnO_4 tương đương với 1,5 mol nguyên tử oxy.

Áp dụng bài bản tương tự cho bất kỳ chất oxy hoá nào ta có thể xác định được đương lượng oxy của chúng. Từ đây, ta có thể xác định được gần đúng chi phí chất oxy hoá để oxy hoá một lượng chất hữu cơ đã biết.

Để oxy hoá hoàn toàn một chất hữu cơ có công thức chung là $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$ thành CO_2 và H_2O ta viết phương trình phản ứng oxy hoá hoàn toàn bằng oxy sau :



Trong đó $d = 2a + b/2 - c$. Nếu biết d (từ phép phân tích COD), viết phương trình kiểu (3) cho chất oxy hoá đã cho và từ (3) xác định đương lượng oxy của tác nhân oxy hoá, ta dễ dàng tính được lượng tác nhân oxy hoá cần thiết để oxy hoá hết một lượng chất hữu cơ đã cho. Sau đây là bảng tính lượng oxy tương đương của các chất oxy hoá điển hình.

Bảng 10.2. Bảng tính đương lượng oxy của các tác nhân oxy hoá [2]

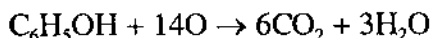
Nửa phản ứng	Lượng oxy tương đương	
	Số mol [O] [*] /mol chất oxy hoá	N = số mol [O] [*] /kg chất oxy hoá 100%
Clo : $Cl_2 + H_2O \rightarrow O + 2Cl^- + 2H^+$ $HOCl \rightarrow O + Cl^- + H^+$	0,5 ^a 1,0	14,1 19,0
Clo điôxit : $2ClO_2 + H_2O \rightarrow 5O + 2Cl^- + 2H^+$	2,5	37,0 ^c
Hydroperoxit : $H_2O_2 \rightarrow O + H_2O$	1,0	29,4
Permanganat (theo $KMnO_4$) <i>pH < 3,5 :</i> $2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O + 3H_2O$ <i>3,5 < pH < 7,0 :</i> $2MnO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2MnO_2 + O + 3H_2O$ <i>7,0 < pH < 12,0 :</i> $2MnO_4^- + H_2O \rightarrow 2MnO_2 + 3O + 2OH^-$ <i>12,0 < pH < 13,0 :</i> $2MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow 2MnO_4^{2-} + O + 2H^+$	2,5 1,5 ^b 1,5 0,5	15,8 9,5 ^d 9,5 3,2
Ôzôn <i>pH cao :</i> $O_3 \rightarrow O + O_2$ <i>pH thấp :</i> $O_3 \rightarrow 3O$	1,0 3,0	20,8 61,4

* Tính theo mol oxy nguyên tử : a) theo $t_g = 1$; b) theo $t_g = 0,5$; c) theo $t_g = 24,3$; d) theo $t_g = 3,2$

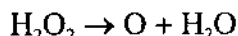
Ví dụ 1 : Hãy viết và cân bằng phương trình oxy hoá hoàn toàn phenol bằng H_2O_2 và permanganat $KMnO_4$, cho $pH = 7$.

Giải :

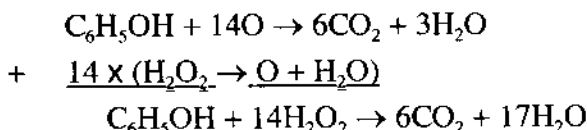
Viết phương trình oxy hoá phenol theo pt. (4), ta có :



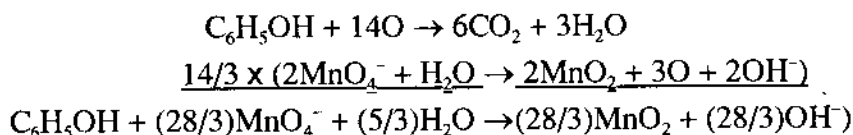
Đôi với H_2O_2 :



Phản ứng tổng :



Tương tự đối với MnO_4^- :



Trong trường hợp nước thải thực tế, do không thể biết công thức chất bẩn trong nước thải nên ta phải dựa vào chỉ số COD :

Tính nhu cầu chất oxy hoá lý thuyết khi biết COD của nước, nước thải :

Ví dụ 2 :

Giả sử nguồn nước phân tích có $COD_{Cr} = COD$ mg O/l

Hỏi cần bao nhiêu kg chất oxy hoá để xử lý hết COD trong 1 m³ nước đã cho ?

Giải :

Ta có quy tắc tam xuất đơn thuận :

1 kg chất oxy hoá A có n mol O hay (n.16) g O (bảng 10.2) (16 = nguyên tử khối của O hay khối lượng mol nguyên tử của O tính bằng gram)

x kg chất A ứng với COD g O

vậy : $x = COD.1/16n$

Như vậy nhu cầu chất oxy hoá (mg chất oxy hoá/l) = $COD/16n$

Trong đó :

n : số mol O tương đương 1 kg chất oxy hoá (lấy từ bảng 10.2)

COD : nhu cầu oxy hoá học ($\text{mg O}/\ell = \text{g O}/\text{m}^3$)

Ví dụ, tính cho :

H_2O_2 :

Lượng H_2O_2 cần = $\text{COD}/16n = \text{COD}/16.29,4 = 0,0021\text{COD}$ ($\text{kg H}_2\text{O}_2$ $100\%/\text{m}^3$)

KMnO_4 :

Lượng KMnO_4 cần = $\text{COD}/16n = \text{COD}/(16.9,5) = 0,0066\text{COD}$ (kg KMnO_4 $100\%/\text{m}^3$)

Khi biết lượng chất oxy hoá cần dùng; nhân với giá của một đơn vị khối lượng ta dễ dàng tính được chi phí hoá chất bằng tiền. Lưu ý, đây là con số lý thuyết, mang tính định hướng. Trong thực tế phản ứng khó đạt mức như tính toán, chi phí sẽ cao hơn nên cần có thực nghiệm kiểm tra.

2.2. Ôzôn

Ôzôn – O_3 thuộc loại tác nhân oxy hoá rất mạnh (thế oxy hoá $E = 2,07$ V trong môi trường axit và $1,24$ V trong môi trường kiềm). Ôzôn được sử dụng trong công nghiệp nước như một tác nhân sát trùng mạnh nhất. Ngoài ra, khi cần nó còn được sử dụng như một tác nhân oxy hoá trong công nghệ xử lý nước cấp (xử lý Fe, Mn, H_2S trong nước ngầm). Trong xử lý nước thải nó giảm một phần COD, phân huỷ các chất độc vi sinh. Do có tính oxy hoá ngắt mạch đối với các hợp chất hữu cơ có phân tử khối lớn ôzôn còn làm tăng tỉ lệ BOD/COD của nước thải, khi đó nước thải dễ xử lý bằng kỹ thuật vi sinh hơn. Một khả năng đặc biệt nữa của ôzôn (nếu áp dụng trước công đoạn lắng) là do có tính oxy hoá ngắt mạch đối với các hợp chất cao phân tử làm bền các hệ keo, ôzôn làm tăng khả năng phá keo, tăng cường kết tủa – tạo bông hoặc tuyển nổi đối với các chất lơ lửng.

Do kém bền, trong công nghệ xử lý nước, ôzôn được điều chế tại chỗ bằng phương pháp phóng điện qua dòng không khí hoặc oxy đi qua không gian giữa hai điện cực và phân tán trong nước nhờ các đĩa phun bọt tinh bằng gốm xốp ở áp suất thấp nhằm tránh tổn thất ($P \leq 140$ kPa). Chi phí sản xuất ôzôn chủ yếu là chi phí điện năng, phụ thuộc vào chất lượng nguyên liệu là oxy (hàm lượng, độ ẩm). Oxy càng tinh khiết, càng khô thì chi phí càng thấp. Bảng 10.3 cho ta khái niệm về các hệ sản xuất ôzôn.

Bảng 10.3. Các hệ sản xuất ôzôn và đặc trưng [2]

Nội dung	Đặc trưng
Nguyên lý tạo ôzôn	Phóng tia lửa điện, điện cực dạng chớp
Tần số dòng điện sử dụng	Thấp : 50 – 60 Hz Trung bình : 60 đến 1000 Hz Cao : > 1000 Hz
Áp suất làm việc	Tần số thấp → áp thấp = 0,5 – 1,0 atm Tần số cao → áp cao = 1,4 atm
Chế độ làm lạnh	Nước hoặc dầu
Nồng độ ôzôn đầu ra	Đầu vào là không khí: 1– 6% Đầu vào là O ₂ : 8 –14%
Tiêu thụ năng lượng điện, kWh/lb	Đầu vào là không khí: 6,4 – 9,1 Đầu vào là O ₂ : 3,2 – 6,8

Trong nước, ở môi trường kiềm ôzôn phân rã thành ôxy và gốc O (xem bảng 10.2) với đương lượng ôxy $n = 1$. Tốc độ phân rã tuân theo quy luật bậc 1 và bằng :

$$dO_3/dt = r_d = -9,811.10^7 [OH^-]^{0,123} [O_3] \exp(-5606/T)$$

Trong đó :

r_d : tốc độ phân huỷ, M/phút

$[OH^-]$, $[O_3]$: nồng độ OH^- và O_3 trong nước, M = mol/l

T : nhiệt độ, K

Trong phản ứng ôzôn hoá có thể gặp ba trường hợp sau :

– pH cao và hoặc nồng độ O_3 thấp ; phản ứng chủ yếu theo cơ chế gốc tự do $^{\bullet}OH$, rất không chọn lọc.

– Khi tốc độ phân huỷ và tốc độ chuyển khối tương đương phản ứng xảy ra đồng thời theo hai cơ chế gốc tự do $^{\bullet}OH$ và phản ứng O_3 trực tiếp.

– pH thấp và hoặc nồng độ O_3 cao : chủ yếu là quá trình ôxy hoá trực tiếp bằng O_3 , khi đó độ chọn lọc cao.

Ôzôn ôxy hoá các chất hữu cơ theo các hướng ưu tiên như sau :

– Đối với alcol : tạo aldehyt rồi axit bằng phản ứng cộng O.

- Đối với vòng thơm thì thế O vào vòng, phá vỡ vòng thơm.
- Đối với liên kết đôi $C = C$ thì dễ gãy.

Các sản phẩm của quá trình ôzôn hoá thường là các alcol, xeton và axit C_1 tới C_4 . Một phần chất hữu cơ được khoáng hoá hoàn toàn để tạo thành CO_2 , khi đó TOC của hệ giảm. Nhìn chung các sản phẩm ôzôn hoá dễ phân huỷ vì sinh. Trong trường hợp trong nước có các hệ oxy hoá khử chứa Fe, Cu, Mn ở pH > 9 thì ôzôn hoá tạo thành các sản phẩm là hydroxyaromatic (phenolic) có độc tính khá cao.

Phenol khi phản ứng với ôzôn tạo thành CO_2 và 22 hợp chất trung gian. Phản ứng tốt nhất ở pH = 8 – 11. Nhu cầu ôzôn bằng 4 – 6 mol ôzôn/mol phenol ứng với khoảng 25 mol ôzôn cần đưa vào hệ phản ứng.

Ôzôn có tác dụng xử lý màu rất tốt, ngoài ra do khả năng dễ gãy nối đôi như trên ôzôn còn làm tăng BOD hoặc tỉ lệ BOD : COD nghĩa là khả năng xử lý bằng vi sinh của hệ bền sinh học. Bảng 10.4 cho thấy tác dụng của ôzôn đối với nước ra từ các bể lắng cấp hai của các hệ xử lý kiểu bùn hoạt tính thấp và cao tải (F/M thấp và cao) khi áp dụng cho nước thải nhà máy thuốc lá.

Bảng 10.4. Kết quả ôzôn hoá nước sau bể lắng cấp hai của hệ bùn hoạt tính [2]

Chỉ tiêu	Hệ thấp F/M (0,15), t (phút)		Hệ cao F/M (0,60), t (phút)	
	0	60	0	60
BOD, mg/l	27	22	97	212
COD, mg/l	600	154	1100	802
pH	7,1	8,3	7,1	7,6
N – hữu cơ, mg/l	25,2	18,9	40	33
N – NH_3 , mg/l	3,0	5,8	23	25
Màu (Pt-Co)	3790	30,0	5000	330

Ghi chú : Hệ bùn hoạt tính (BHT) là hệ xử lý nước thải bằng công nghệ vi sinh được thực hiện theo sơ đồ : nước thải → bể oxy hoá vi sinh → lắng cấp 2 → đi sát trùng và thải ra ngoài. Trong sơ đồ này nước thải được oxy hoá bằng vi sinh vật mà ta gọi là BHT, quá trình này chủ yếu được thực hiện trong bể oxy hoá bằng cách sục oxy không khí liên tục. Vi sinh xử lý nước thải dựa vào khả năng sử dụng các chất hữu cơ và một số nguyên tố khác làm thức ăn

để tái tạo sinh khối, đồng thời oxy hoá chất bẩn (thức ăn) thành CO_2 và H_2O để tạo năng lượng cho các hoạt động sống của chúng. Để hệ xử lý hoạt động ổn định nồng độ BHT trong bể oxy hoá cần được ổn định ở một tỉ lệ F/M đã định. $F/M = \text{Food/Mass}$ thực chất là nồng độ chất bẩn (do bằng BOD_5 , đôi khi COD) chia cho M là nồng độ vi sinh (sinh khối). Tỉ lệ F/M được giữ ổn định bằng cách tuần hoàn một phần bùn lắng từ bể lắng cấp 2 về bể oxy hoá.

Khi phối hợp với tia cực tím – UV hoạt tính của ôzôn tăng mạnh, khi đó nó có thể phản ứng cả với những chất hữu cơ trơ như cacbonhydro no.

Khi có mặt tia UV ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$), ôzôn phản ứng với nước tạo H_2O_2 :



Tiếp theo, ôzôn và H_2O_2 phản ứng để tạo gốc tự do OH rất hoạt động có khả năng oxy hoá phân huỷ gần hết các chất hữu cơ (xem phần 5).

2.3. Hydroperôxít

Hydroperôxít – H_2O_2 (nước oxy già) là sản phẩm công nghiệp, thường được bán dưới dạng dung dịch nồng độ 30 hoặc 50% với giá 6000 đến 7000 VNĐ/kg (giá 2006). H_2O_2 rất không bền, nó dễ dàng phân huỷ thành H_2O và O_2 , nhất là khi có mặt các ion kim loại chuyển tiếp, vì vậy dung dịch H_2O_2 thương phẩm thường chứa các chất bảo vệ dưới dạng photphat.

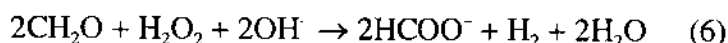
H_2O_2 sử dụng rộng rãi khi xử lý H_2S rất hiệu quả. Bảng 10.5 cho ta các điều kiện để sử dụng H_2O_2 làm tác nhân xử lý H_2S . Các kết quả này có thể được áp dụng để xử lý nước cấp cũng như tiền xử lý nước thải để giải độc trước khi đưa nước thải vào hệ xử lý vi sinh.

Bảng 10.5. Oxy hoá H_2S bằng H_2O_2 [2]

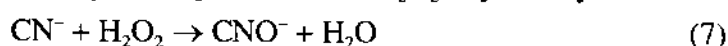
pH axit hoặc trung tính
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$
Thời gian phản ứng : 15 – 45 phút
Xúc tác : Fe^{2+}
pH = 6,0 – 7,5
Thời gian phản ứng : vài giây
pH bazơ
$4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}^{2-} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-}$
Thời gian phản ứng : 15 phút

Gần đây H_2O_2 bắt đầu được ứng dụng để oxy hoá các chất khó xử lý vi sinh.

Chất hữu cơ, ví dụ aldehyt HCHO ở $\text{pH} = 9,5$ bị oxy hoá thành axit foocmic :

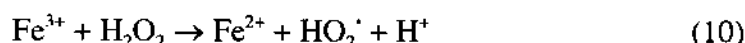
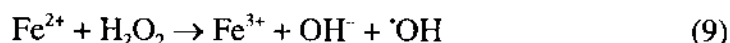


Trong môi trường kiềm ($\text{pH} = 10-12$), H_2O_2 oxy hoá xyanua :



Một ví dụ thực tế là nhà máy sản xuất polime có nước thải có các đặc trưng sau : $\text{pH} = 7,5$; $T = 40^\circ\text{C}$; $\text{COD} = 4700 \text{ mg/}\ell$; $\text{CN}^- = 96 \text{ mg/}\ell$. Khi xử lý bằng H_2O_2 ở $\text{pH} = 10,7$ trong 1 giờ phản ứng đầu tiên lượng H_2O_2 tiêu thụ là $5,6 \text{ g/}\ell$, lượng CN^- còn là $8,3 \text{ mg/}\ell$. Sau 6 giờ phản ứng lượng H_2O_2 tiêu thụ là $6 \text{ g/}\ell$ và CN^- còn lại là $2,5 \text{ mg/}\ell$.

Thông thường H_2O_2 không đủ hoạt động nên cần xúc tác. Xúc tác ở đây là OH^- hoặc là các ion hoặc phức của kim loại chuyển tiếp như Fe, Cu, Mn. Ví dụ, Fe(II) và H_2O_2 tạo thành một hỗn hợp oxy hoá rất mạnh ở $\text{pH} = 3 - 4$ có tên là *hỗn hợp Fenton*. Phản ứng giữa Fe(II) và H_2O_2 tạo thành gốc tự do $\cdot\text{OH}$ rất hoạt động :



Gốc tự do khơi mào phản ứng oxy hoá dây chuyền đối với chất hữu cơ RH :



Một phương pháp khác để hoạt hoá H_2O_2 là dùng bức xạ UV. Bản chất của phương pháp này sẽ được trình bày kỹ hơn ở phần 4, 5. Hệ H_2O_2 – UV thường dùng đối với những nguồn nước không quá bẩn, mật độ cặn lơ lửng thấp, độ màu không cao như nước ngầm. Tuy nhiên, hệ H_2O_2 – UV phân huỷ tốt một số chất gây ô nhiễm như benzen, toluen, xylen, tricloetylen và percloetylen, trong khi đó clorofooc, axeton, trinitrobenzen, n – octan rất khó phân huỷ. Một số xúc tác tăng hiệu quả của hệ H_2O_2 , tuy nhiên, trong từng trường hợp cụ thể phải có thí nghiệm để khẳng định. Các hệ xúc tác cho ở bảng 10.6.

Bảng 10.6. Các hệ xúc tác cho hệ H_2O_2

Xúc tác	pH tối ưu	Điều kiện khác	Ghi chú
Fe^{2+} (hệ Fenton)	2-4	$H_2O_2 : Fe^{2+} = 10$	Tạo bùn $Fe(OH)_3$
Kiểm	> 9		
Phức Fe-EDTA, Heme	5-10	$H_2O_2 : Fe^{2+} = 5$	Phức tan trong dung dịch
UV	2-10	SS, màu thấp	Chi phí năng lượng

Hệ H_2O_2 có thể dùng để khử độc (ôxy hoá các chất độc), xử lý màu, để tăng khả năng xử lý nước thải bằng kỹ thuật vi sinh. Ngoài ra, trong một số trường hợp có thể dùng như tác nhân xử lý TOC, tuy nhiên cần lưu ý độc tính của sản phẩm. Bảng 10.7 cho ta một số ví dụ về khả năng xử lý của các hợp chất vòng thơm.

Bảng 10.7. Khả năng xử lý và khử độc một số chất hữu cơ của hệ H_2O_2

Hợp chất	% phân huỷ	% COD giảm	% TOC giảm	Độc (EC ₅₀)	
				Chất đầu	Sản phẩm
Nitrobenzen	> 99	72,4	37,3	62	217
Axit benzoic	> 99	75,8	48,8	289	> 292
Phenol	> 99	76,1	44,1	69	KĐ
<i>O</i> - Cresol	> 99	75,0	55,6	29	KĐ
<i>m</i> - Cresol	> 99	73,3	38,2	16	KĐ
<i>p</i> - Cresol	> 99	71,8	40,0	5	KĐ
<i>o</i> - Clophenol	> 99	75,1	47,9	52	-
<i>m</i> - Clophenol	> 99	75,0	41,3	18	KĐ
<i>p</i> - Clophenol	> 99	75,7	21,7	3	KĐ
2,3 - Diclophenol	> 99	70,2	52,6	10	KĐ
2,4 - Diclophenol	> 99	68,9	50,3	6	-
2,5 - Diclophenol	> 99	74,2	41,8	18	KĐ
2,6 - Diclophenol	> 99	61,1	32,5	54	26
3,5 - Diclophenol	> 99	69,1	48,9	5	KĐ
2,3 - Dinitrophenol	> 99	80,1	50,7	86	KĐ
2,4 - Dinitrophenol	> 99	72,5	51,0	22	KĐ
Anilin	> 99	76,5	43,4	394	KĐ

Ghi chú : Điều kiện phản ứng : $H_2O_2 = 5 \times 10^{-3}$ M chất hữu cơ, $Fe^{2+} = 50$ mg/l, T = 20°C, t = 24 h ; KĐ - không độc [2, tr. 474].

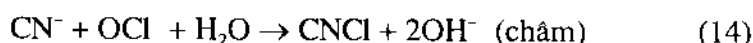
2.4. Clo

Clo có lẽ là chất ôxy hoá đầu tiên được con người sử dụng trong công nghiệp nước để sát trùng. Tuy nhiên từ cuối những năm 70, việc phát hiện ra các hợp chất cơ clo là sản phẩm phụ của quá trình clo hoá làm con người thận trọng hơn trong việc sử dụng clo trong công nghệ nước. Tuy vậy, nhờ tính phổ biến, giá rẻ clo vẫn được dùng khá phổ biến, ở Việt Nam vẫn dùng như chất sát trùng chủ lực trong công nghiệp nước.

Trong công nghệ nước xử lý thải clo còn được dùng để xử lý xyanua. Đây là quá trình hai bước và rất phụ thuộc pH.

Bước 1 :

Tạo xyanoclorua (ở mọi pH) :



Thuỷ phân CNCl tạo xyanat (pH tối ưu 11,5, ít nhất 9 – 10) :



Bước 2 :

Ôxy hoá xyanat (pH = 8 – 8,5) :



Cần lưu ý xyanoclorua là khí độc, không bền, dễ thuỷ phân tạo xyanat. xyanat CNO⁻ ít độc hơn xyanua CN⁻ 1000 lần nên có thể dùng phản ứng ở đây. Tuy nhiên, có thể tiến hành tiếp bước hai ở pH gần 8. Không nên hạ pH thấp hơn 7,6 do nguy cơ tạo khí độc HCN.

Trong thực tế lượng clo tiêu thụ rất phụ thuộc vào độ bền của các phức kim loại có trong nước thải. Để điều khiển hệ thống liên tục có thể dùng đại lượng ORP (thế ôxy hoá khử) và hệ kiểm soát ORP tự động.

Bảng 10.8 cho ta những thông số cơ bản hay gặp của quá trình.

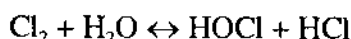
Bảng 10.8. Xử lý xyanua bằng clo hoá [2]

Bước phản ứng	Lượng clo	ORP, mV
<i>Bước 1 :</i> $\text{CN}^- \rightarrow \text{CNO}^-$	Đương lượng (Cu, Zn) 2 x đương lượng (Fe, Co, Ni)	350
<i>Bước 2 :</i> $\text{CNO}^- \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{N}_2$	Đương lượng	500 – 800

Ví dụ 3 : Cần bao nhiêu clo để xử lý 10000 ℓ /ngày nước thải chứa 130 mg CN^-/ℓ , xét cho hai trường hợp : 1. ôxy hoá tới CNO^- và 2. tới N_2 .

Giải :

Trước hết clo phản ứng với nước :



Như vậy chỉ có 1/2 lượng clo dưới dạng HOCl là tham gia phản ứng ôxy hoá.

$$M_{\text{CN}} = 12 + 14 = 26 \text{ g/mol}$$

Vậy, nồng độ dung dịch chứa 130 mg CN^-/ℓ bằng :

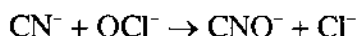
$$130/(26 \cdot 1000) = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Trường hợp 1:

Phản ứng clo hoá giai đoạn một gồm hai bước :



Cộng hai phản ứng ta có phản ứng tổng cho giai đoạn một :



Vậy, 1 mol OCl^- phản ứng hết 1 mol $\text{CN}^- \rightarrow$ lượng OCl^- cần bằng lượng CN^- bằng $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

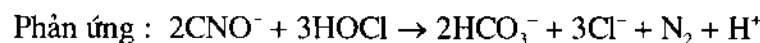
Tính cho 10000 ℓ /ng. cần :

$$5 \cdot 10^{-3} \text{ M} \times 10000 = 50 \text{ mol } \text{Cl}_2 \text{ hoạt động/ngày.}$$

Biết $\text{Cl}_2 = 71 \text{ g/mol}$, khi đó lượng clo bằng : $(50 \times 71)/1000 = 3,55 \text{ kg } \text{Cl}_2/\text{ng.}$

Do lượng clo cần theo bảng bằng 2 lần đương lượng nên phải lấy $3,55 \times 2 = 7,1 \text{ kg}$. Có thể biện luận theo phản ứng $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HCl} + \text{HClO}$.

Trường hợp 2 :



Như vậy, 3 mol HOCl ứng với 2 mol CNO^- và 2 mol CNO^- ứng với 3 mol CN^- , vậy lượng clo cần để ôxy hoá 10000 ℓ có nồng độ $5 \cdot 10^{-3} \text{ M } \text{CNO}^-$ là :

$$5 \cdot 10^{-3} (\text{M } \text{CNO}^-) \cdot (3 \text{ mol HOCl} / 2 \text{ mol } \text{CNO}^-) \cdot 10000 (\ell/\text{ngày}) \cdot 71 (\text{g/mol}) / 1000 (\text{g/kg}) = 5,325 \text{ kg } \text{Cl}_2 \text{ hoạt động/ngày.}$$

Như trên cần $\times 2$ ta có 10,65 kg $\text{Cl}_2/\text{ngày}$.

Tổng lượng Cl_2 cho cả hai bước bằng :

$$7,1 + 10,65 = 17,75 \text{ kg } \text{Cl}_2/\text{ngày.}$$

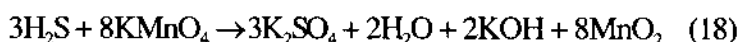
2.5. Permanganat kali (thuốc tím)

KMnO₄ là chất oxy hoá mạnh. Ứng dụng chính của nó là để xử lý mùi, thực chất là oxy hoá H₂S trong khí. Phương trình phản ứng :

Môi trường axit ($3,5 < pH < 7$, $E_o = 1,49V$) :



Môi trường kiềm ($E_o = 1,68 V$, môi trường $7 < pH < 12$) :



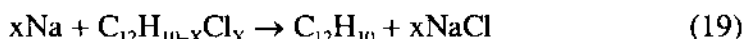
Ngoài ra, KMnO₄ còn có khả năng oxy hoá các hợp chất phenol và vòng thơm, kể cả một số cơ clo mạch thẳng như tricloetylen, percloetylen và tricloetan.

Đối với các tạp chất vô cơ khác hay gặp trong nước ngầm nó oxy hoá rất nhanh Fe(II), Mn(II) và As(III) thành các hợp chất hoá trị cao dễ kết tủa. Vì vậy nó có tiềm năng lớn trong xử lý nước ngầm.

2.6. Phản ứng dùng chất khử

Nói chung trong thực tế các chất khử ít được dùng hơn. Một mặt vì lý do giá thành nhưng mặt quan trọng hơn là các chất khử không có khả năng khoáng hoá chất bẩn (oxy hoá chất hữu cơ thành CO₂ và H₂O).

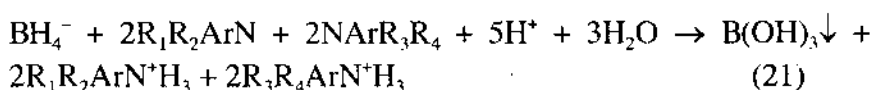
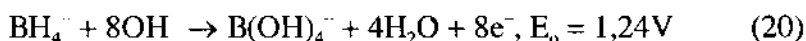
Ví dụ để xử lý PCB (1 trong 12 nhóm chất độc bền vững môi trường bị cấm bởi Công ước Stockholm, 22 – 23/5/2001) trong dầu biển thể người ta sử dụng chất khử là Na kim loại. Phản ứng xảy ra như sau :



Trong phản ứng trên H được lấy từ dung môi. Phản ứng xảy ra ở nhiệt độ gần 200°C. Phản ứng này đã được một số công ty, đầu tiên là Powertech của Canada patent hoá và áp dụng (<http://www.powertechlabs.com>).

Tương tự như ví dụ trên một số quá trình hydro hoá khử xúc tác cũng được áp dụng để xử lý các hợp chất cơ clo.

Ví dụ thứ hai là quá trình khử chất màu trong nước thải nhuộm bằng NaBH₄ của công ty Morton International của Mỹ [3]. Phản ứng :



Phản ứng được xúc tác bởi HSO₃⁻ ở pH = 6, khả năng khử màu rất cao, đạt 83 đến 99% tùy chất màu [3].

2.7. Ứng dụng

Để đánh giá khả năng ứng dụng các chất oxy hoá khử để xử lý chất thải cần giải đáp ít nhất hai vấn đề cơ bản : một là chất được lựa chọn có khả năng oxy hoá (hoặc khử) chất bẩn đã cho không và hai là chi phí dự tính.

Để trả lời câu hỏi thứ nhất cần biết sử dụng các bảng tra cứu thế oxy hoá khử tiêu chuẩn. Nguyên tắc chung là chất có thế oxy hoá tiêu chuẩn cao hơn sẽ oxy hoá được chất có thế oxy hoá thấp hơn. Tuy nhiên việc áp dụng này không đơn giản vì trong trường hợp chất cần xử lý là chất hữu cơ ta sẽ khó biết công thức chất bị oxy hoá trong nước. Với nước tự nhiên và nước thải sinh hoạt có thể tạm dùng giá trị E của glucozo để đánh giá định tính khả năng bị oxy hoá của các chất hữu cơ.

Bảng 10.9. Giá trị thế oxy hoá khử tiêu chuẩn của một số chất thường gặp

Phản ứng	E°, V
$\cdot\text{OH} + e \rightarrow \text{OH}^-$	2,8
$\text{Cl}_2 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,90
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$	0,75
$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3$	1,40
$\text{NHCl}_2 + 3\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{NH}_4^+$	1,34
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{HO}_2^- + 2e + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{OH}^-$	0,85
$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5e \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	1,71
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,58
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,01
$\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e$	-0,01
$1/4\text{CO}_2 (\text{khí}) + \text{H}^+ + e \rightarrow 1/24(\text{Glucoza}) + 1/4 \text{H}_2\text{O}$	-0,20

Như đã trình bày, so với oxy không khí dùng trong công nghệ vi sinh, các chất oxy hoá đều đắt hơn nhiều, vì vậy người ta chỉ áp dụng chúng khi gặp những nước thải không thể xử lý được bằng kỹ thuật sinh học. Ngoài ra cần phải biết phối hợp hợp lý kỹ thuật oxy hoá hoá học với oxy hoá sinh học để giảm chi phí vận hành. Ví dụ, trong trường hợp nước thải giấy có nhiều S^{2-} rất độc với vi sinh, khi đó chỉ áp dụng chất oxy hoá (ví dụ, H_2O_2) vừa đủ để xử lý S^{2-} rồi áp dụng kỹ thuật vi sinh để xử lý phần hữu cơ còn lại.

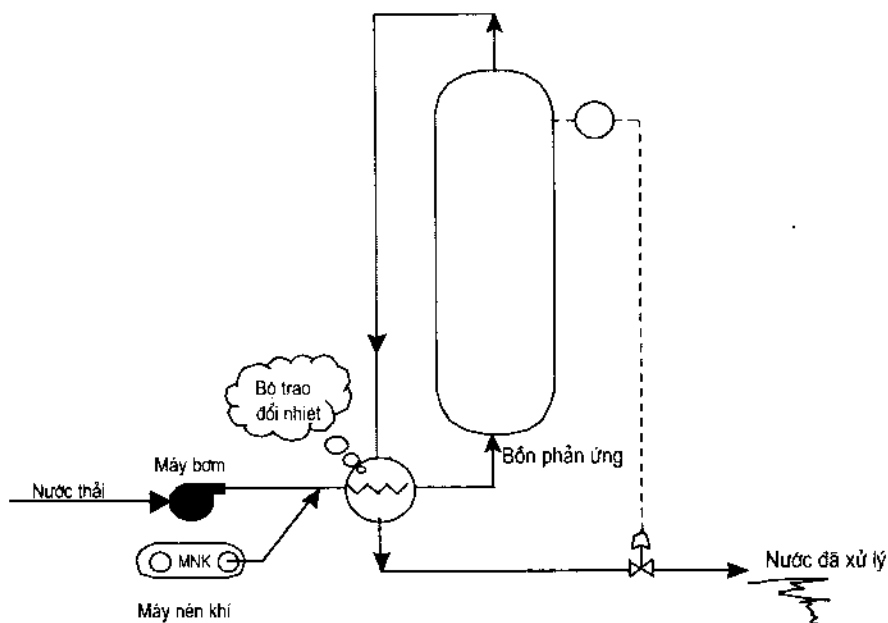
3. ÔXY HOÁ XÚC TÁC PHA LỎNG

3.1. Lịch sử

Phương pháp oxy hoá “ướt” hay là oxy hoá pha lỏng là dịch từ tiếng Anh WAO – Wet air oxidation. Đây là công nghệ được phát triển từ khá sớm. Ngay từ đầu thế kỷ XX Strehlenert và một số tác giả khác [4, 5] đã mô tả phương pháp oxy hoá dịch đen từ công nghệ sunphit để nấu bột giấy bằng khí nén ở 180°C .

Năm 1958 Zimmerman [6] đã thử với nước thải giấy. Tới đầu những năm 1960 hãng Zimpro đã xây một số nhà máy để xử lý bùn từ các hệ xử lý nước thải sinh hoạt.

3.2. Nguyên lý



Hình 10.1. Sơ đồ nguyên lý hệ WAO

Nước thải (hoặc bùn sau xử lý sinh học) được bơm qua bộ trao đổi nhiệt vào bồn phản ứng. Tại bộ trao đổi nhiệt dư từ nước sau phản ứng sẽ được dùng để làm nóng nước mới vào. Thời gian lưu nước trong bồn phản ứng khoảng 30 – 120 phút để thực hiện phản ứng. Thông thường khí được nén vào qua hệ phun. Bồn phản ứng có tỉ lệ đường kính : chiều cao bằng 5 – 20. Một số kiểu dạng thiết kế được nêu trong các tài liệu [7 – 9].

Tới 2002 trên thế giới đã có hơn 200 hệ WAO hoạt động chủ yếu ở các nước phát triển [10], chủ yếu để xử lý các loại nước thải đậm đặc và khó xử lý vi sinh như nước thải hoá dầu, sản xuất hoá chất, hoá dược và xử lý bùn vi sinh từ các nhà máy xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học. Mục đích xử lý là oxy hoá toàn bộ chất thải (ít khi đạt được) hoặc oxy hoá một phần để biến các chất hữu cơ cao phân tử, khó xử lý vi sinh thành các chất thấp phân tử để xử lý vi sinh tiếp theo.

Cơ chế phản ứng trong trường hợp này là cơ chế dây chuyền có sự tham gia của gốc tự do [11, 12] :

Các phản ứng khơi mào :



Phát triển mạch :



Ngắt mạch :



....

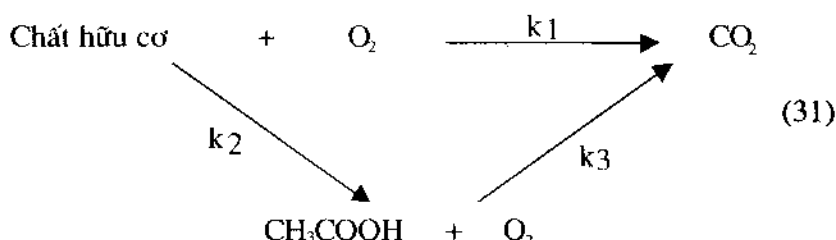
Như vậy ta thấy những gốc tự do đóng vai trò khơi mào phản ứng này là RO' và ROO' , và RO' , sản phẩm tạo ra là các hợp chất chứa oxy như ROH, ROOH và xeton.

Điểm khiếm khuyết của cơ chế này là không nêu rõ sự khoáng hoá với sự hình thành CO_2 thông qua phản ứng phân huỷ gốc $ROO' \rightarrow R'' + CO_2$, trong đó R'' có mạch cacbon ngắn hơn R' một nguyên tử C, tiếp theo

$R'' + O_2$ tạo $R'OO'$ và gốc peroxy mới ngắn hơn lại tham gia vào chu trình cho tới khi tạo CH_3COOH bền. Nếu chấp nhận cơ chế bổ sung này ta giải thích được hiện tượng giảm COD, TOC và tích lũy axit axetic trong nước ra.

Đối với NH_4^+ , phản ứng oxy hoá chỉ xảy ra đáng kể ở 540 °C.

Sơ đồ rút gọn để xác định phương trình động học do Lin và cộng sự đề xuất sau đây khá phù hợp thực tế [13] :



3.3. Các hệ WAO thương mại

Các hệ WAO không xúc tác

Hệ Zimpro :

Trong các hệ WAO thì Zimpro là quá trình được thương mại hoá sớm nhất. Ở châu Âu và Mỹ có hơn 130 hệ để xử lý bùn thải sinh hoạt – chủ yếu bằng cách oxy hoá một phần để ổn định bùn.

Một số hệ để tái sinh than hoạt tính sau công nghệ PACT.

Tài liệu về công nghệ Zimpro xem thêm [14, 15].

Điều kiện phản ứng : 8,5 – 12 Mpa ; T = 250 – 270 °C, H : Φ = 5 – 20

Nếu để ổn định bùn thì áp dụng T = 210 – 240 °C.

Hệ Zimpro lớn nhất ở được xây dựng ở New Jercey (Passaic Valley Sewerage Commissioners) để xử lý bùn được nén tới 4% chất rắn khô – DS (công suất 100000 tấn bùn khô/năm), sau phản ứng để dàng nén thành 55% DS bằng lọc ép.

Một số hệ dùng xử lý thải công nghiệp, đôi khi dùng xúc tác Cu thể để đạt chuyển hoá COD cao hơn. Chỉ trong những năm 90 hơn 25 hệ Zimpro được triển khai để oxy hoá nước thải nhà máy etylen trước khi đưa nước vào xử lý sinh học.

Hệ VerTech :

Hệ này gồm hai ống đồng tâm, cắm sâu vào lòng đất tới 1200 m, Φ 0,95 m. Nhờ độ sâu lớn, áp suất đáy bồn rất cao. Hệ dùng O_2 sạch, tuy nhiên 1 tuần phải dùng 1 lần để xử lý cặn.

Ví dụ, hệ VerTech ở Apeldoorn (Hà Lan, 1994) có $T = 275\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 100\text{ atm}$ ở đáy ống, tiêu thụ 55 tấn O_2 / ng. để xử lý 70% COD trong 80 tấn bùn (quy khô)/ng. Sau oxy hoá dễ dàng lọc bùn tới 55% DS.

Các hệ xúc tác dị thể CWAO

Do hệ WAO yêu cầu áp suất, nhiệt độ cao nên chi phí thiết bị và vận hành cao. Để giảm nhiệt độ và áp suất phản ứng người ta áp dụng hệ WAO xúc tác dị thể hoặc đồng thể (CWAO – catalytic WAO).

Xúc tác nhằm hai mục đích chính :

- Giảm T , P (suy ra giảm chi phí).
- Tăng hiệu quả oxy hoá các chất bền (NH_4^+ , axit axetic).

Các xúc tác trên chất mang gặp khó khăn về độ bền của chất mang ở điều kiện thủy nhiệt. Chỉ có các ôxit Al, Hf, Zr và Ti là tương đối bền. Tuy nhiên, các dạng trung gian như $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ sẽ bị chuyển hoá trong điều kiện có nước ở nhiệt độ cao.

Patent đầu tiên về xúc tác là của DuPont (1954) sử dụng hỗn hợp ôxit Mn – Zn – Cr ở $T = 120 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [16].

Những năm gần đây có vài chục công trình theo hướng này. Các kim loại hay dùng là Cu, Cu – Zn, Cu – Mg – Ca – Mn, Mn – Ce, Mn – Zn – Cr, Cu – Co – Ti – Al, Co, Co – Bi, Co – Ce, Fe, Ru, Ru – Rh, Pt, Pt – Pd, Pt – Pd – Ce.

Phòng Động học xúc tác, Khoa Hoá, Trường ĐHKHTN, ĐHQG HN đã áp dụng xúc tác trên cơ sở Fe_2O_3 phế thải để xử lý dịch đen của nhà máy bột giấy đạt hiệu suất chuyển hoá 70% theo COD, màu giảm rất đáng kể.

Hệ NS – LC :

Hệ này dùng xúc tác Pt – Pd/ $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ dạng tổ ong. Hai pha khí và lỏng chảy hai dòng dọc hệ xúc tác tạo tiếp xúc rất tốt [17], nhờ kiểu bố trí khí – lỏng – khí xen kẽ kiểu bánh kẹp nên khả năng trộn và chuyển khối rất tốt.

Điều kiện phản ứng : $220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 4\text{ MPa}$, tốc độ thể tích = 2 h^{-1} . Hiệu suất xử lý phenol, phoocmalđêhyt, axit axetic, glucôzơ... đạt 99%, nếu không có xúc tác chỉ đạt 5 – 50%.

Hệ khí Osaka :

Hệ này cũng dùng chất mang $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$ hình cầu hoặc tổ ong. Đã thử quy mô pilot xử lý nước thải khí hoá than tại Gas's London Res. Station để xử lý nước thải lò cốc, xử lý nước thải giàu CN^- , xử lý bùn thải sinh học.

Ví dụ, hệ 1979 có $\Phi = 0,3$ m, $H = 6,5$ m, $Q = 6$ m³/ngày. Xử lý nước thải lò cốc có COD = 10 mg/l chỉ cần thời gian tiếp xúc 0,4 h (tốc độ thể tích = 2,5/h), phenol, xyanua, NH₄⁺ có thể giảm mạnh tới mức không phân tích được, NO_x, SO_x không phát sinh, thời gian sống của xúc tác 8 năm.

Bảng 10.10. Kết quả xử lý nước thải lò cốc

Điều kiện phản ứng			Nước thải	Sau xử lý	Khí thải	%
T °C	250	pH	10,5	6,4	O ₂	9,9
P, MPa	6,68	T-N (mg/l)	3.750	160	N ₂	83,1
Q lỏng (l/h)	200	NH ₃ -N	3.080	3	CO ₂	7,0
Q khí (Nm ³ /h)	14,4	COD _{Mn}	5.870	< 10	NO _x (mg/Nm ³)	< 0,5
Thời gian tiếp xúc (ph)	24	TOD	17.500	KPH	SO _x (mg/Nm ³)	< 2,0
Xúc tác	loại A	CN	15	KPH	NH ₃ (mg/Nm ³)	KPH

Các hệ xúc tác đồng thể

Hệ Ciba – Geigy :

Quá trình do hãng Ciba – Geigy đề xuất sử dụng xúc tác Cu kèm theo hệ thu hồi để quay vòng lại. Những năm 90 đã dựng 3 hệ xử lý nước thải hoá được ở Đức và Thụy Sĩ. Ở 300 °C hiệu suất xử lý COD cao tới 95 – 99%, NH₄⁺ không bị oxy hoá. Hiện nay hệ ở Grenzach, Đức (gần Basle) đạt hiệu suất ổn định ở 97%, hãng Granit (Swiss) đang mở rộng áp dụng.

Hệ LOPROX :

Quá trình LOPROX là viết tắt của Low Pressure Wet Oxidation (ôxy hoá ướt ở áp suất thấp) được hãng Bayer AG phát minh nhằm tiền xử lý nước khó xử lý sinh học. Hệ này sử dụng O₂ phân tán qua các hệ phun, T = 200 °C, P = 0,5 – 2 MPa, xúc tác Fe²⁺ – hệ tạo quinone, t = 1 – 3 h. Ở 150°C với nồng độ COD 10 g/l đủ để phản ứng xảy ra ở chế độ tự cấp nhiệt. Hãng Bayer AG đã xây một số nhà máy.

Nếu xử lý bùn, chi phí vào khoảng 125 – 175 Euro/tấn chất khô. Ở Thụy Sĩ có một hệ 600 l/h chạy ở nhà máy Birs II.

Quá trình WPO :

Quá trình WPO sử dụng hệ Fenton ở 90 – 130 °C, P = 0,1 – 0,5 MPa, pH=3 có thể đạt độ chuyển hoá 98%. Hiện ở Tây Ban Nha có hai hệ 5 m³/h. Trong hệ này xúc tác là hỗn hợp Fe – Cu – Mn tỏ ra rất hiệu quả.

Những hệ mới

Hệ ORCAN :

Tương tự hệ WPO nói trên, hệ ORCAN phát minh ở ETH (Thụy Sĩ) cần 120 °C, 0,3 MPa, 20% H₂O₂ và không khí. Nếu không có H₂O₂ phản ứng với O₂ cần nhiệt độ tới 150 °C. Nhà máy đầu tiên chạy 1996 để xử lý nước thải dệt nhuộm, Q = 4 m³/h, COD đầu vào bằng 7 – 10 g/l.

Hệ ATHOS :

Riêng các hệ xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học trong khuôn khổ EU sinh ra khoảng 6,5 triệu tấn bùn khô hàng năm, vì vậy vấn đề xử lý bùn được quan tâm.

Hãng General des Eaux (Pháp) phát triển phương pháp CWAO với xúc tác Cu. Điều kiện phản ứng : 7 MPa, 235 °C, t = 1 h, phản ứng theo mẻ. Hiệu suất theo COD thay đổi từ 56 đến 83% khi T = 215 – 285 °C. Axit axetic không bị ôxy hoá.

Hệ ATHOS pilot kích thước 12 x 6 x 10 m đặt ở Toulouse (1998) có công suất 3 m³/h (theo bùn 4% khô). pH = 7,5 – 8,0, xúc tác Cu, bơm đẩy bùn qua hệ trao đổi nhiệt sơ cấp tới 110 °C, qua hệ trao đổi thứ cấp tới T° cần cho phản ứng. Sử dụng O₂ lỏng, T ~ 235 °C, P = 4 MPa. Mục tiêu đạt hiệu suất 75% COD và 70% theo amoni. Thực tế cho thấy : mục tiêu đạt tới 75% COD (COD ban đầu = 9 g/l), 63% TKN (TKN₀ = 1320 mg/l) ở 220 °C, còn ở nhiệt độ thiết kế đạt tới độ xử lý theo COD = 85 – 90%.

Những hệ khác

Các hệ xúc tác được nghiên cứu nhằm hạ nhiệt độ phản ứng xuống < 200 °C, P ≤ 4 MPa, theo các một số patent dùng xúc tác Ru. Ở Imperial College tại London người ta phối hợp CWAO với RO (thẩm thấu ngược).

4. ÔXY HOÁ QUANG HOÁ XÚC TÁC

4.1. Giới thiệu chung về xúc tác quang hoá (XTQH)

Các hợp chất hữu cơ khó phân huỷ (Persistent Org. Chems./Pollutants – POCs hoặc POPs) thường gặp trong nước thải công nghiệp và cả sinh hoạt, đặc biệt từ các bãi chôn rác hiện là thách thức, đe dọa chất lượng các nguồn nước. Trong khi đó các phương pháp xử lý nước thải bằng kỹ thuật vi sinh là kỹ thuật phổ biến nhất hiện nay không xử lý được loại tạp chất này. Thuật ngữ *khó phân huỷ* ở đây có nghĩa là khó phân huỷ bởi vi sinh vật là công cụ chính trong công nghệ vi sinh để xử lý chất thải.

Để xử lý POPs và nhiều chất hữu cơ bền hoặc độc vì sinh khác chỉ có ba khả năng có thể áp dụng :

- Chôn lấp có kiểm soát trong các container tương tự như chất thải phóng xạ. Phương án này đòi hỏi những vùng chôn lấp thích hợp (xa dân, xa nguồn nước, an toàn về mặt địa chất...) và vẫn tiềm ẩn nguy cơ trong tương lai và không được khuyến khích.

- Sử dụng những tác nhân oxy hoá khử mạnh để phân huỷ hoặc chuyển chúng về dạng không hoặc ít độc hơn. Ví dụ, các hợp chất cơ clo khi thủy phân bằng kiềm mạnh hoặc khử (bằng Na kim loại, hoặc H_2 có xúc tác) sẽ chuyển về dạng ancol hoặc cacbonhydro ít độc hơn.

- Đốt trong các lò chuyên dụng hoặc sử dụng các lò công nghiệp nhiệt độ cao, ví dụ như lò nung clanke, lò luyện kim...

Các phương pháp khác hoặc mới bắt đầu ở các quy mô nhỏ hoặc đang trong giai đoạn nghiên cứu phát triển là : 1. Khử ở pha khí, nhiệt độ cao (tương tự nhiệt phân tạo CH_4 và HCl) ; 2. Oxy hoá điện hoá nhờ dòng điện và các tác nhân oxy hoá mạnh sinh ra tại chỗ (*in-situ*) ; 3. Phân huỷ trong kim loại hoặc muối kiềm nóng chảy ; 4. Đốt bằng lò hồ quang ; 5. Oxy hoá ở điều kiện siêu tới hạn ; 6. Sử dụng điện tử solvat hoá sinh ra trong hỗn hợp kim loại kiềm + amoniac.

Đối với nước nhiễm ở mức độ thấp, phương pháp hấp phụ tiêu chuẩn là rất thích hợp, tuy nhiên sau đó sẽ phải giải quyết vấn đề xử lý than hoạt đã bão hoà chất độc.

Ta thấy đặc điểm chung của các phương pháp đã nêu, trừ phương pháp chôn lấp và oxy hoá điện hoá, là cần nhiệt độ cao (tối xung quanh $1000^\circ C$) hoặc nhiệt độ không quá cao (vài trăm độ C) thì cần hoá chất oxy hoá khử mạnh.

Các phương pháp sử dụng nhiệt độ cao có ưu thế về hiệu quả, năng suất xử lý nhưng vẫn tiềm ẩn nguy cơ gây nhiễm thứ cấp do khí thải. Vì vậy những nghiên cứu theo hướng phân huỷ hoặc chỉ ít là giải độc đối với các đối tượng nhiễm POPs và các chất độc khác, ít hoặc không dùng hoá chất ở nhiệt độ thường đang là vấn đề thời sự. Trong đó *xúc tác quang hoá* (XTQH) là một khả năng được phát hiện từ 1976 [18] và được nhiều người quan tâm. Phần lớn các nghiên cứu tập trung vào vùng UV, tuy nhiên gần đây cũng có nhiều nghiên cứu liên quan đến việc sử dụng ánh sáng mặt trời. Tổng quan việc sử dụng ánh sáng mặt trời và XTQH được trình bày trong hàng loạt các công bố vào khoảng những năm 90 [19-32].

Ưu điểm nổi bật của XTQH là nó không dùng nhiệt năng mà dùng quang năng (suy ra là có thể dùng ánh sáng mặt trời) để hoạt hoá xúc tác và các tác nhân phản ứng. Các tác nhân phản ứng là các chất có sẵn trong tự nhiên như H_2O và oxy không khí nên nó là hướng đi sinh thái nhất, ngoài ra nó có khả năng khoáng hoá hoàn toàn các hợp chất hữu cơ tới sản phẩm bền vững nhất là CO_2 và HCl (trường hợp cơ clo), không gây khí thải.

Để sử dụng được năng lượng ánh sáng XTQH phải hấp thụ các photon và biến quang năng thành các hạt có tiềm năng gây phản ứng, cụ thể là điện tử e^- (có tính khử) và lỗ trống h^+ (có tính oxy hoá). Điều này được thực hiện nhờ các hợp chất nhất là ôxit kim loại có tính bán dẫn.

Kiến thức bổ sung – Quang hoá

Các cuộc khủng hoảng giá dầu mỏ 1974 và 2006 thúc bách loài người tìm những nguồn năng lượng mới, đặc biệt là các loại năng lượng tái tạo được. Chúng ta cũng biết rằng năng lượng mặt trời trên trái đất lớn hơn hàng chục nghìn lần tổng năng lượng mà loài người đang sử dụng.

Năng lượng mặt trời có thể được sử dụng theo hai hướng :

- Một là các quá trình sử dụng năng lượng mặt trời dưới dạng nhiệt năng, ví dụ như để đun nấu, phát điện thông qua việc tạo nhiệt năng.
- Hai là những quá trình mà photon tham gia trực tiếp khi được các chất phản ứng hay xúc tác hấp thụ.

Hướng thứ hai bao gồm các quá trình rất quan trọng là pin mặt trời thế hệ mới trên cơ sở TiO_2 và gần đây là cả các quá trình quang tổng hợp theo kiểu quang hợp và quá trình quang phân huỷ để xử lý các chất gây ô nhiễm môi trường, nhất là môi trường nước. Đối tượng của chúng ta là các quá trình *quang hoá phân huỷ xúc tác (QHXT)*.

Tạp chất trong nước

Các chất gây ô nhiễm nguồn nước, nguy hiểm đối với sức khoẻ con người rất đa dạng, chủ yếu có nguồn gốc nhân tạo. Cục Môi trường Mỹ (US EPA) đưa ra, danh mục các chất nguy hiểm, một phần được thể hiện dưới dạng bảng 10.11.

Tác động của mỗi chất độc đến sức khoẻ con người rõ ràng phụ thuộc vào độ bền của chúng trong môi trường, liều và thời gian tiếp xúc. Để xử lý các chất độc này tới mức an toàn thì các nhà máy nước hiện nay không sẵn sàng.

Công nghệ xử lý nước cấp toàn thế giới hiện nay sử dụng dây chuyền kỹ thuật cơ bản là keo tụ – lắng – lọc – sát trùng đối với nước mặt và làm

thoáng – ôxy hoá sắt, mangan – lắng – lọc – sát trùng đối với nước ngầm nhiễm sắt và mangan.

Bảng 10.11. Danh mục các chất hữu cơ nguy hại

1,1,2,2-tetracloetan	benzamid	hexaclobenzen	o-toluidin
1,1-dicloetan	benzen	hexacloetan	hydroclorua
1,2,4-trimetylbenzen	benzidin	hexan	panation (DNTP)
1,2-dibrômetan	benzopyren	hydroquinon	PCB
1,2-diclobenzen	benzyl clorua	izophoron	pentaclobenzen
1,2-diclopropan	benzenhexaclorua	izopropyl ancol	pentaclophenol
1,2-dinitrotoluen	biphenyl	lindan	phenantren
1,2-diphenylhydrazin	bis(2-cloetoxy)metan	malation	phosgen
1,4-dioxan	brometan	maneb	phtalic anhydrit
2,2,4-trimetylpentan	captan	mecloetamin	polybromua
2,4,6-trinitrotoluen	carbaryl	melamin	biphenyl
2,4-diaminoanisol	cacbon disulphua	metanol	beta-propoxur
2,4-diclophenol	cacbon tetracloerua	metoxiclo	pyren
2,4-dinitrophenol	catechol	metylacrylat	p-clo-m-cresol
2,4-dinitrotoluen	clodan	metyl isoxyanat	quinon
2,4-toluen diamin	cloaxetic axit	metyl tert-butyl ete	quintozen
2-cloetyl vinyl ete	clobenzen	metylen bromua	safrol
2-clophenol	clodibenzodioxin	metylhydrazin	set-butyl ancol
2-nitropropan	clodibenzofuran	mirex	sevin
4,4'-diaminodiphenyl ete	O-,m-,p-cresol	khí mustard	styren
4,4'-metylendianilin	cumen	nitrilotriaxetic axit	terephthalic axit
4-aminoazobenzen	cyclohexan	nitrobenzen	tert-butyl ancol
4-metylphenol	diazometan	nitrofen	tetraclovinphos
5-nitro-o-anisidin	dibenzofuran	nitrogen mustard	tetrahydrofuran
axetaldehit	diclorvos	nitroglyxerin	tioxetamid
axetamid	dicofol	nitrophenol	tioure
axeton	diepoxibutan	n-butyl ancol	toluen
axetonitril	dietanolamin	n-dietyl phtalat	toluen
axetophenon	dimetyl phtalat	N-nitrosodietylamin	diisoxyanat
acrolein	disulfoton	N-nitrosopyperidin	toxaphen
acrylamid	endosulfan	N-nitroso-N-	triaziquon
acrylic axit	epiclohydrin	etylure	triclofon
acrylonitril	etylbenzen	octaclonaphtalen	trifluralin
aldrin	etylen glycol	octan	uretan (etyl
anilin	etylen tioure	oxiran	cacbammat)
antraxen	flometuron	o-anisidin	vinyl bromua
atrazin	foocmaldehit	hydroclorua	vinyliden clorua
		o-nitroanilin	xylen (tổng isome)
			zineb

Công nghệ xử lý nước thải sinh hoạt phổ biến là công nghệ sinh học bao gồm các bước tiến xử lý – lắng cấp 1 – ôxy hoá vi sinh – lắng cấp hai – sát trùng. Các quá trình xử lý ở đây dựa vào khả năng chuyển hoá các hợp chất hữu cơ của vi sinh mà đối với phần lớn các chất độc hại nói trên là kém hiệu quả, đó là chưa nói đến khả năng ức chế hoạt động vi sinh của chúng. Câu hỏi làm sao xử lý được các hợp chất hữu cơ độc hại trong nước cấp và nước thải đang là bài toán khó giải. Một chuyên gia lớn trong ngành của Pháp đã nói : “thách thức lớn nhất của công nghệ nước thế kỉ XXI là sự ô nhiễm hữu cơ”.

Có thể nói trừ kỹ thuật hấp phụ là khá đa năng thì chỉ còn công nghệ ôxy hoá phân-hủy các tạp chất nói trên thành các chất ít độc hơn hay tốt nhất là khoáng hoá chúng thành CO_2 . Nếu sử dụng than hoạt tính để hấp phụ làm sạch nước thì sau một thời gian ta lại phải đối mặt với vấn đề làm gì với than đã hấp phụ bão hoà. Các phương pháp ôxy hoá tới CO_2 rõ ràng là có ưu thế ở đây vì không gây ô nhiễm thứ cấp.

Trong số các phương pháp ôxy hoá đã nêu thì hai yếu tố quyết định khả năng áp dụng là loại hoá chất ôxy hoá và chi phí. Rõ ràng là ôxy không khí là chất ôxy hoá lý tưởng nhất, lý do duy nhất để không phải lúc nào cũng có thể sử dụng ôxy là hoạt tính quá yếu của ôxy đối với các chất hữu cơ. Để hoạt hoá ôxy cần nhiệt độ hay nói cách khác là phải chi phí năng lượng và xúc tác. Trong trường hợp này ánh sáng, nhất là ánh sáng mặt trời tỏ ra là một tác nhân hữu hiệu. Khi hấp thụ ánh sáng các phân tử tạp chất và cả các tạp chất rắn có thể biến đổi trạng thái và trở nên hoạt động hơn và sẵn sàng tham gia phản ứng, đây chính là cơ sở của phương pháp QHXT trong xử lý môi trường.

Khi vật chất hấp thụ ánh sáng, tức là nhận năng lượng dưới dạng photon $h\nu$ các điện tử sẽ chuyển lên trạng thái năng lượng cao hơn, khi đó tính chất ôxy hoá hay tính khử cũng thể hiện mạnh hơn. Ngoài ra quá trình trao đổi điện tử với môi trường xung quanh (chủ yếu là H_2O và O_2) sẽ tạo thành những tác nhân ôxy hoá rất mạnh khác là các gốc tự do hydroxyl $\cdot\text{OH}$, superoxit $\text{O}_2^{\cdot-}$. Các gốc tự do này sẽ ôxy hoá các tạp chất thành những chất ít độc hơn và thậm chí thành CO_2 . Đây chính là cơ sở của các phương pháp AOP đã nêu, trong đó nổi bật là các phương pháp $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Photo – Fenton, các quá trình với sự tham gia của ôzôn (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) và đặc biệt là phương pháp không dùng hoá chất TiO_2/UV .

Bảng 10.12. So sánh thế oxy hoá của các gốc tự do và các chất oxy hoá phổ biến

Chất oxy hoá	Thế oxy hoá, (V)
Flo (F_2)	3,06
Gốc hydroxyl ($\cdot OH$)	2,80
Ôzôn (O_3)	2,07
Peroxit hydro (H_2O_2)	1,77
Clo điôxit (ClO_2)	1,57
Clo (Cl_2)	1,36
Ôxy (O_2)	1,23
Axit hypoclorit ($HClO$)	0,94
Iot (I_2)	0,54
Gốc superooxit $O_2^{\cdot -}$	-0,33

Một số khái niệm cần thiết :

Để hiểu phản ứng phân huỷ xúc tác quang hoá ta cần nắm vững một số khái niệm và định nghĩa sau đây :

Để phản ứng quang hoá có thể xảy ra các tác nhân phản ứng phải hấp thụ photon.

Năng lượng $U = h\nu$ của một photon được tính từ bước sóng :

$$U = \frac{hc}{\lambda} \quad (31)$$

Trong đó h là hằng số Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Js), c là tốc độ ánh sáng và λ là độ dài bước sóng ánh sáng.

Nếu muốn dùng năng lượng ánh sáng để phân huỷ một phân tử thì năng lượng U phải lớn hơn năng lượng liên kết phân tử. Năng lượng liên kết C – C và C – H nằm trong khoảng 340 – 350 và 380 – 420 kJ/mol tương ứng (trong khoảng $\lambda = 290 - 400$ nm năng lượng photon 419 – 297 kJ/mol photon).

Định luật Lambert-Beer :

Khi chùm tia sáng có bước sóng λ đi qua một môi trường khí hoặc lỏng với cường độ E_λ ($Wm^{-2} nm^{-1}$) thì nó sẽ bị hấp thụ theo quy luật :

$$\ln(E_\lambda^0/E_\lambda^1) = \alpha_\lambda p_i L \quad (32)$$

$$\log(E_\lambda^0/E_\lambda^1) = \varepsilon_\lambda C_i L \quad (33)$$

Trong đó E_λ^0 và E_λ^1 : cường độ bức xạ của tia tới và ở độ sâu L của lớp khí hay chất lỏng ; α_λ : hệ số hấp thụ ($cm^{-1} atm^{-1}$) ; p_i : áp suất riêng phần

(atm) của chất i ; ϵ_λ : hệ số tắt ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$) và C_i : nồng độ (M) của chất i . Độ hấp thụ A_λ ở bước sóng λ là tích $\epsilon_\lambda C_i L$.

Hiệu suất quang hay còn gọi là *hiệu suất lượng tử* (ϕ) là tỷ lệ giữa số phân tử chất phản ứng bị chuyển hoá quang hoá và số photon bị hấp thụ trong cùng một thời gian. Thông thường hiệu suất quang ≤ 1 .

Một *Einstein* photon (E), còn được gọi là 1 mol photon nó có giá trị bằng số Avogadro bằng $6,02 \cdot 10^{23}$ hạt.

Xúc tác quang hoá (XTQH) là những chất có khả năng tăng tốc độ phản ứng khi hấp thụ photon. XTQH thường là các chất bán dẫn có khả năng hấp thụ photon và điều này làm thay đổi trạng thái điện tử của chúng.

Trong phản ứng quang hoá thông thường khi phân tử hữu cơ C hấp thụ photon chúng chuyển về trạng thái bị kích thích C^* . Trong trường hợp XTQH (ví dụ TiO_2 hoặc ZnO) khi hấp thụ photon ta thấy xuất hiện cặp hạt mang điện trái dấu là *điện tử* e^- và *lỗ trống* h^+ , khi đó e^- dễ dàng bị *chất thu điện tử* A (Acceptor) nhận, còn lỗ trống dễ dàng lấy điện tử của *chất cho điện tử* D (Donor). Khi đó A sẽ trở thành A^+ còn D trở thành D^+ . Chúng ta cũng có thể ký hiệu chất A là chất oxy hoá (Ox), khi nhận điện tử nó trở thành chất khử (Red); ngược lại chất D là chất khử (Red) khi cho điện tử nó trở thành chất oxy hoá (Ox).

Vậy ta có thể có các phản ứng quang hoá như sau:



4.2. Xúc tác quang hoá dị thể

Để hiểu rõ cơ chế hoạt động của xúc tác quang hoá cần hiểu rõ về cấu tạo và cơ chế dẫn điện của *chất bán dẫn*.

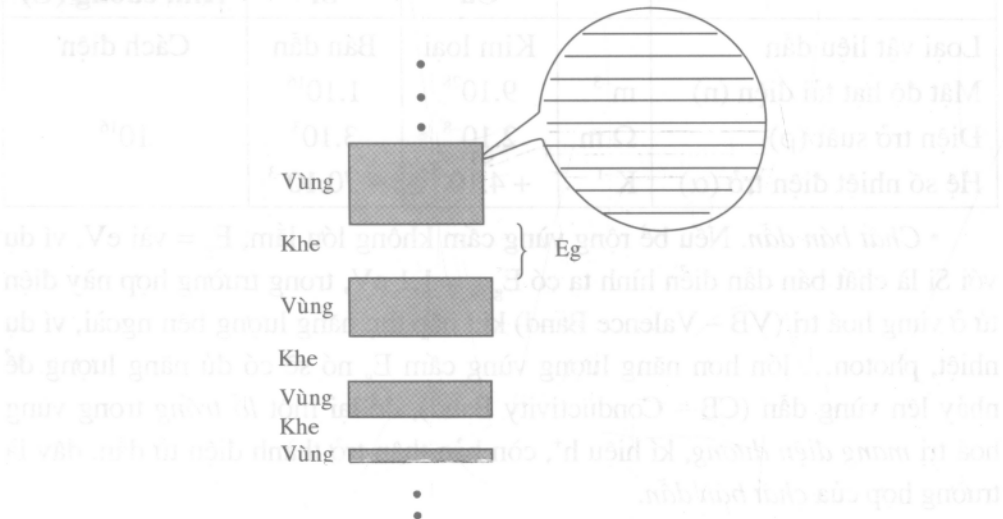
Kiến thức bổ sung – sự dẫn điện của chất rắn và chất bán dẫn [33]

Trạng thái điện tử trong chất rắn được mô tả thông qua *thuyết vùng*.

Như đã biết, các nguyên tử được cấu tạo bởi hạt nhân mang điện dương và các điện tử mang điện âm chuyển động quanh nó theo những quỹ đạo phức tạp tạo thành các đám mây điện tử. Thay vì định vị chính xác vị trí của các điện tử,

điều đã được chứng minh là không thể thực hiện được chính xác, người ta định lượng các mức năng lượng ứng với các điện tử, điều mà ta có thể thực hiện nhờ các phép đo phổ hoặc tính toán lý thuyết. Lưu ý, mức năng lượng ở đây bị lượng tử hoá nghĩa là giá trị năng lượng không có tính liên tục mà sẽ thay đổi theo kiểu ngắt quãng, mức cao thấp khác nhau và được thể hiện bằng một vạch trên trục oy trong hệ toạ độ Decac, mỗi vạch có độ cao ứng với mức năng lượng.

Khi vẽ giản đồ các mức năng lượng của chất rắn theo giá trị đo được ta thấy bức tranh như sau : các mức năng lượng phân bố thành từng vùng, ở mỗi vùng các mức năng lượng gần nhau tới mức rất khó phân biệt. Số mức năng lượng trong một vùng tăng theo quy luật lượng tử*, nghĩa là càng xa hạt nhân số vạch (mức năng lượng) trong một vùng càng nhiều. Do cấu tạo đặc biệt này, trong cùng một vùng điện tử có thể chuyển động gần như tự do giữa các mức năng lượng khác nhau không đáng kể. Giữa các vùng là khoảng trống (không có mức năng lượng mà điện tử có thể cư trú) được gọi là khe hay vùng cấm. Thuật ngữ “cấm” được hiểu là điện tử (e) không thể cư trú nhưng có thể “nhảy” qua. Bề rộng khe hay vùng cấm được ký hiệu là E_g (g = gap – cái khe) (hình 10.2).



Hình 10.2. Cấu tạo vùng năng lượng của chất rắn

* Một nguyên tố có điện tích z+ sẽ có z điện tử. Số điện tử phân bố theo các mức năng lượng khác nhau, giá trị các mức này được tính lý thuyết và phụ thuộc vào số lượng tử n (số lượng tử chính), l (số lượng tử quỹ đạo). Mỗi mức năng lượng (n,l) nói trên lại phân thành 2 (2l + 1) trạng thái lượng tử được xác định bởi số lượng tử spin m_l và m_s . Để đơn giản hoá các mức thường được vẽ cách đều nhau, và số n càng lớn số vạch càng nhiều (hình 10.2).

Nếu phân loại chất rắn theo E_g ta có 3 nhóm chất khác nhau cơ bản về cấu trúc điện tử, suy ra là tính dẫn điện : chất cách điện, chất dẫn điện và chất bán dẫn.

• **Chất cách điện** : điện tử nằm ở vùng bị chiếm cao nhất là vùng hoá trị. Đỉnh vùng hoá trị tới đáy vùng trên nó (vùng dẫn) là khoảng cách E_g khá lớn, ví dụ đối với kim cương $E_g = 5,4$ eV lớn hơn 140 lần so với năng lượng chuyển động nhiệt của các hạt tự do ở nhiệt độ phòng, vì vậy điện tử kể cả khi bị nung nóng không đủ năng lượng để nhảy lên vùng trên để thành điện tử dẫn điện. Trong trường hợp này chất rắn sẽ không dẫn điện, ta có chất cách điện.

• **Chất dẫn điện** : Nếu mức năng lượng của các điện tử trong chất rắn đan xen dày tới mức khoảng cách giữa mức trên và mức dưới rất nhỏ, khi đó sự chuyển điện tử từ mức này sang mức kia rất dễ dàng ở nhiệt độ phòng, những chất có cấu tạo như vậy là **chất dẫn điện**, chúng thường là các kim loại.

Bảng 10.13. So sánh một số tính chất của 3 loại vật liệu cơ bản

		Cu	Si	Kim cương (C)
Loại vật liệu dẫn		Kim loại	Bán dẫn	Cách điện
Mật độ hạt tải điện (n)	m^{-3}	9.10^{28}	1.10^{16}	
Điện trở suất (ρ)	$\Omega.m$	2.10^{-8}	3.10^3	10^{16}
Hệ số nhiệt điện trở (α)	K^{-1}	$+ 4.10^{-3}$	$- 70.10^{-3}$	

• **Chất bán dẫn**. Nếu bề rộng vùng cấm không lớn lắm, $E_g =$ vài eV, ví dụ với Si là chất bán dẫn điển hình ta có $E_{g, Si} = 1,1$ eV, trong trường hợp này điện tử ở vùng hoá trị (VB – Valence Band) khi hấp thụ năng lượng bên ngoài, ví dụ nhiệt, photon... lớn hơn năng lượng vùng cấm E_g nó sẽ có đủ năng lượng để nhảy lên vùng dẫn (CB – Conductivity Band), để lại một **lỗ trống** trong vùng hoá trị mang điện dương, kí hiệu h^+ , còn bản thân trở thành điện tử dẫn, đây là trường hợp của **chất bán dẫn**.

Các chất bán dẫn (TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , CdS và $ZnS...$) có thể hấp thụ lượng tử ánh sáng $h\nu$ hay còn gọi là *photon*, khi đó điện tử ở vùng hoá trị được tiếp thêm năng lượng tính bằng $h\nu$, nếu năng lượng này đủ lớn điện tử sẽ nhảy lên vùng dẫn và vật liệu trở nên chất có khả năng oxy hoá – khử. Điều này xảy ra nếu năng lượng photon được hấp thụ $h\nu$ lớn hơn bề rộng vùng cấm E_g , khi đó trong hạt bán dẫn ứng với một photon hấp thụ sẽ xuất hiện một cặp lỗ trống (ở vùng hoá trị) – điện tử (ở vùng dẫn).

Bảng 10.14. Độ rộng vùng cấm E_g của một số chất bán dẫn

Chất bán dẫn	E_g (eV)	E_g (10^{19} J)	$\lambda = hc/E_g$ (10^7 m)	λ (nm)
ZnS	3,7			(336)
ZnS	3,6	5,77	3,27	327
BaTiO ₃	3,3			(375?)
TiO ₂	3,2	5,13	3,68	368
(TiO ₂)	3,0			(390)
SrTiO ₃	3,2	5,13	3,68	368
(SrTiO ₃)	(3,4)			(365)
ZnO	3,2	5,13	3,68	368
α -Fe ₂ O ₃	3,1	4,87	3,88	388
Fe ₂ O ₃	2,2			565
WO ₃	2,8	4,49	4,21	421 (443?)
CdS	2,5	4,005	4,72	472 (497?)
CdO	2,1			590
CdSe	1,7			730
GaP	1,4			887
GaAs	2,3			540
SnO ₂	3,9			318

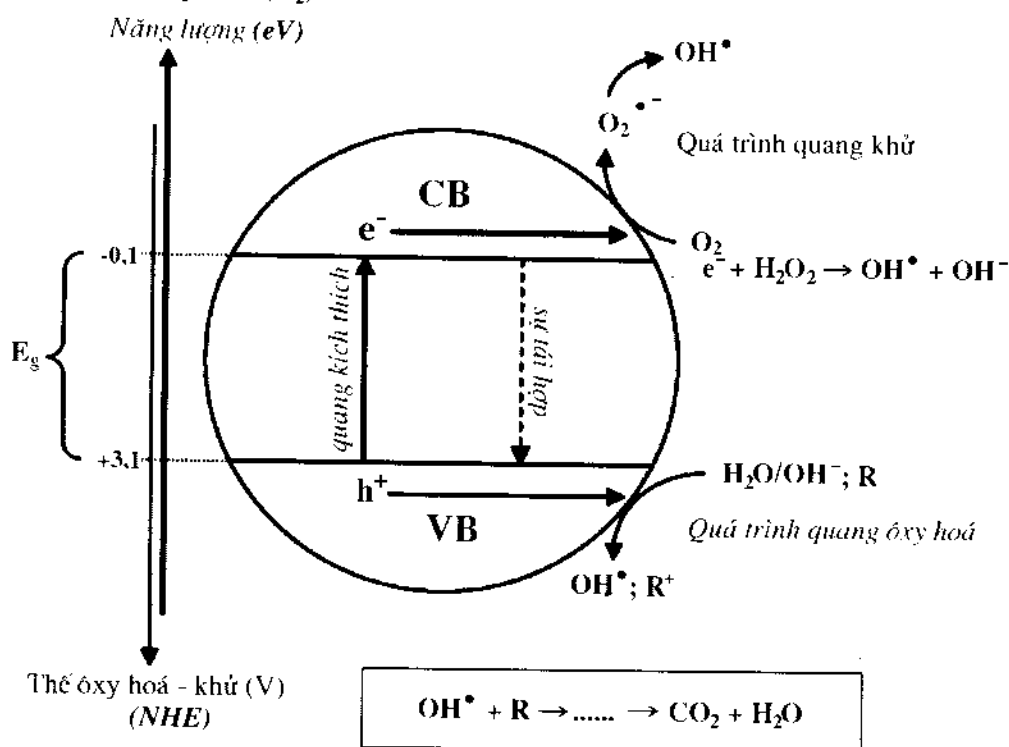
Các số liệu để tính cần trong (xúc tác quang hoá XTQH) : $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; hằng số Plank $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; tốc độ ánh sáng trong chân không $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$; vậy $hc = 19,89 \cdot 10^{-26} \text{ Jm}$; ngoài khí quyển trái đất nhận 1340 W/m^2 bức xạ mặt trời ; số sóng $\nu = c/\lambda$.

Từ bảng 10.14 ta thấy phần lớn các bán dẫn hấp thụ ở vùng bước sóng dưới 400 nm nghĩa là ở vùng tử ngoại. Trong số các chất đã nêu chỉ có TiO_2 là có ý nghĩa thực tiễn vì độ trơ hoá chất, bền môi trường, không độc và khá phổ biến, giá thành không quá cao.

Nếu không gặp các tác nhân cho – nhận điện tử tương ứng, điện tử vùng dẫn sẽ rơi trở về lỗ trống ở vùng hoá trị, quá trình này gọi là tái tổ hợp xảy ra rất nhanh, trong nanô giây, năng lượng đã tích lũy được phát tán dưới dạng nhiệt (hình 10.3).

Nếu gặp các chất nhận (ví dụ O_2) hoặc cho điện tử thích hợp (ví dụ OH trên hình 10.3), điện tử vùng dẫn và lỗ trống vùng hoá trị sẽ bị “bắt”, khi đó sẽ xảy ra quá trình oxy hoá và khử.

Thế oxy hoá của lỗ trống đạt mức 1 – 3,5 V, thế khử của e vùng dẫn đạt mức +0,5 đến -1,5 V (theo điện cực hydro tiêu chuẩn) tùy bản chất bán dẫn và pH môi trường. Để phát huy cả hai quá trình, trong hệ cần có cả chất khử (H_2O) lẫn oxy hoá (O_2).



Hình 10.3. Sơ đồ nguyên lý hoạt động của xúc tác quang bán dẫn

4.3. Ứng dụng trong xử lý nước

Về nguyên tắc UV (tia cực tím) có thể phân huỷ chất hữu cơ (quang phân) nếu năng lượng photon hấp thụ lớn hơn năng lượng liên kết trong các hợp chất hữu cơ. Năng lượng photon có bước sóng trong khoảng $\lambda = 290 - 400$ nm bằng 419 – 297 kJ/mol photon, để so sánh ta có năng lượng liên kết C – C bằng 340 – 350 kJ/mol ; C – H bằng 380 – 420 kJ/mol. Tuy nhiên trong thực tế sự quang phân ly có xảy ra nhưng rất chậm. Trong trường hợp sử dụng O_3 hoặc H_2O_2 quá trình oxy hoá phân huỷ chất hữu cơ xảy ra mãnh liệt hơn nhiều nhờ sự hình thành gốc tự do trong quá trình phản ứng.

Ngoài ra cũng còn phải kể đến khả năng hấp thụ của ôzôn và H_2O_2 đối với UV cũng làm tăng hiệu suất quang.

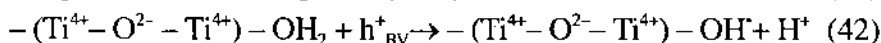
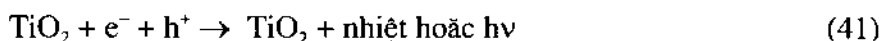
Trong trường hợp xúc tác TiO_2 , khi hấp thụ photon nó tự sản xuất ra gốc tự do từ nước và oxy không khí, nghĩa là không cần hoá chất, điều này làm quá trình QHXT trở nên rất hấp dẫn. Tóm lại các ưu điểm của XTQH trên cơ sở TiO_2 là :

- Quá trình này xảy ra ở nhiệt độ phòng.
- Có khả năng oxy hoá hoàn toàn chất hữu cơ tới CO_2 .
- Không cần hoá chất vì oxy có sẵn trong không khí.
- Xúc tác không đắt, bền, không độc, có thể tái sử dụng nhiều lần.
- Có thể cố định xúc tác trên các vật liệu mang khác nhau.

Trong số các chất bán dẫn được thử thì TiO_2 là hoạt động nhất, ZnO cũng có hoạt tính tương đương song ZnO dễ tan trong các môi trường pH khác trung tính, trái lại TiO_2 rất bền cả trong axit lẫn kiềm. Ngoài ra những nghiên cứu gần đây cho thấy TiO_2 , nhất là TiO_2 biến tính có thể hoạt động tốt dưới ánh sáng mặt trời.

Một số chất bán dẫn khác về tiềm năng có thể hấp thụ ánh sáng mặt trời tốt hơn TiO_2 , ví dụ như CdS, GaP song chúng dễ tan trong nước và độc nên không được chấp nhận.

Cơ chế hoạt động của xúc tác TiO_2 trên hình 3 tóm tắt như sau :



Trong đó $O_{2(hp)}$: oxy hấp phụ ; e^-_{BC} : điện tử vùng dẫn.

Theo sơ đồ phản ứng ta thấy rõ vai trò của O_2 và H_2O :

Ôxy hoạt động như chất nhận e^- , điều này ngăn cản phản ứng tái tổ hợp ($h^+ + e^-$), hơn nữa hạt $O_{2^{-}}$ sẽ là tác nhân khơi mào phản ứng oxy hoá gốc tiếp theo.

Mặt khác, hạt h^+ được hình thành sẽ tương tác với OH^- hoặc H_2O để tạo hạt hoạt động nhất là gốc hydroxyl $\cdot OH$. Ngoài ra h^+ có thể oxy hoá rất cao nên có thể lấy điện tử trực tiếp từ chất cho D, nghĩa là oxy hoá D.

Phản ứng xúc tác quang hoá được nghiên cứu đối với hàng loạt chất hữu cơ, đặc biệt là các hợp chất vòng thơm, dễ bay hơi bao gồm benzen, dimetoxibenzen, halobenzen, nitrobenzen, clophenol, nitrophenol, benzamid, anilin đều là những chất nguy hiểm hàng đầu (bảng 10.15).

Bảng 10.15. Danh mục các chất bay hơi có khả năng xử lý bằng hệ TiO_2

Nhóm hợp chất	Những chất đã được thử nghiệm
Vòng thơm	Benzen, toluen
Vòng chứa N	Pyridin, picolin, nicotin
Aldehyt	Axetaldehyt, foocmaldehyt
Xeton	Axeton
Ancol	Metanol, etanol, propanol
Alken	Etylen, propen, tetra-metyl-etylen
Terpen	α -pinen
Vòng chứa S	Metyl-tiophen
Etylen clo hoá	Diclo-etylen, triclo-etylen, tetraclo-etylen
Axetyl clorua	Dicloaxetyl clorua, tetracloaxetyl clorua

Ngoài ra các nhóm chất sau cũng là đối tượng được nghiên cứu và chứng minh hiệu quả xử lý cao :

- Nhóm cơ clo mạch thẳng (tricloetylen, tetraclometan...). Nhóm này khá phổ biến vì chúng là dung môi trong công nghiệp điện, điện tử, quang học, bán dẫn, giặt là khô. Ngoài ra chúng còn được sinh ra khi sát trùng nước uống bằng clo.

- Các dung môi tan trong nước (etanol, alkoxyetanol...). Nhóm hợp chất này khó xử lý bằng hấp phụ vì chúng hấp phụ kém trên than hoạt tính.

- Các loại thuốc bảo vệ thực vật. Các hợp chất này ngày càng phổ biến trong sản xuất nông nghiệp, nguy cơ phát tán rộng. Chúng là triazin, các hợp chất cơ photpho, cacbamat, phenoxyaxit, cơ clo, clonicotinic...

- Các chất hoạt động bề mặt. Chủ yếu là từ nước thải sinh hoạt và công nghiệp, một số chất hoạt động bề mặt thế hệ cũ rất bền vi sinh.

- Các loại thuốc nhuộm. Chúng tạo màu rất mạnh, ngay cả ở nồng độ rất thấp, bền môi trường, có thể xử lý bằng kỹ thuật hấp phụ nhưng XTQH rất có hiệu quả.

Tài liệu tổng hợp của Blake (1994, 1995, 1997) [34] tóm tắt 1800 bài báo công bố trước 1996.

Kỹ thuật XTQH đang trong giai đoạn thử pilot, bước đầu thương mại hoá. Những nghiên cứu vẫn tiếp tục theo hướng :

- Tăng hiệu suất quang hoá của xúc tác.
- Tối ưu hoá và mô hình hoá thiết bị phản ứng.
- Định lượng quá trình khử độc.

4.4. Ứng dụng trong xử lý khí

Trong pha khí phản ứng XTQH có hiệu quả hơn. Đó là vì :

- Sự khuếch tán trong pha khí xảy ra nhanh hơn trong pha lỏng.
- Trong nước luôn có mặt các tác nhân tương tác mạnh với $\text{OH}^\cdot$, ví dụ HCO_3^- làm giảm hiệu quả AOP.

Đã thử nghiệm oxy hoá với các hợp chất như trichloroetylen, axeton, foomaldehyt, m – xylene và NO_x trên hệ TiO_2/UV . Thử nghiệm hiện trường cũng được tiến hành tại Mỹ, Nhật để khẳng định khả năng xử lý không khí của hệ xúc tác TiO_2 [35].

4.5. Xúc tác quang hoá sử dụng năng lượng mặt trời

Nếu xúc tác quang hoá hấp thụ được ánh sáng mặt trời thì về nguyên tắc nó có thể sử dụng năng lượng mặt trời để oxy hoá chất gây ô nhiễm. Tuy nhiên khả năng hấp thụ photon phụ thuộc vào giá trị E_g của mỗi chất và bước sóng của photon tia tới.

Kiến thức bổ sung – Ánh sáng

Ánh sáng là một dạng sóng điện từ. Sóng điện từ bao gồm nhiều loại, chúng được gọi theo *độ dài bước sóng*, ta hay gọi tắt là *bước sóng* λ , hoặc gọi theo nguồn gốc hoặc ứng dụng. Ta có từ các loại sóng dài cỡ mét như sóng radio, tới các sóng ngắn như tia X (Röntgen) hay dùng trong các thiết bị soi trong y tế, an ninh, dùng trong khoa học để nghiên cứu... có bước sóng ngắn ở mức phần tỷ mét. Sóng quang học nằm giữa hai vùng sóng dài (sóng radio) và sóng ngắn (tia X).

Cũng như các loại sóng điện từ khác ánh sáng vừa có tính hạt vừa có tính sóng. Tính sóng thể hiện ở các tính chất như khả năng giao thoa, phân cực, khả năng tán xạ... Tính hạt thể hiện ở tính chất đặc hiệu mà ta sẽ sử dụng ở đây được gọi là *photon*.

Dải bước sóng của ánh sáng mặt trời trải từ khoảng 100 nm của vùng cực tím (UV) tới vùng sóng dài trên 800 nm của các tia hồng ngoại (IR). Theo bước sóng từ ngắn đến dài hoặc năng lượng photon từ lớn đến nhỏ ánh sáng mặt trời được chia thành các nhóm tia sau :

Tia cực tím – UV (Ultra Violet) hay còn gọi là tia tử ngoại

Tia cực tím là phần ánh sáng mặt trời có bước sóng nhỏ nhất. Người ta phân làm ba nhóm theo tính chất và bước sóng :

UV – A ($\lambda = 315 - 400$ nm) đây là loại tia UV có bước sóng dài nhất và ít hại đối với con người, tính phá hoại của nó thấp vì năng lượng thấp nhất

trong nhóm UV (pt. 31), đôi khi ta còn gọi là *ánh sáng đen*, hay sử dụng trong các máy đếm tiền và kiểm tra giấy tờ nhờ khả năng kích thích một số chất phát quang.

UV – B ($\lambda = 280 - 315$ nm) đây là loại phá hoại mạnh nhất, nó có khả năng phá huỷ các tế bào sống, gây ung thư da, ít bị hấp thụ trong khí quyển, tầng ôzôn là nơi hấp thụ UV – B bảo vệ sự sống trên trái đất, khi tầng ôzôn bị thủng nguy cơ ung thư da tăng mạnh.

UV – C ($\lambda = 100 - 280$ nm) tuy có năng lượng cao nhưng dễ bị hấp thụ bởi không khí trong vòng vài trăm mét nên không quá nguy hiểm. Do năng lượng cao tia UV – C khi gặp phân tử oxy sẽ tạo ôzôn. UV₂₅₄ là bước sóng sát trùng rất mạnh nhờ khả năng hấp thụ chọn lọc của các liên kết trong phân tử prôtêin với bước sóng này, vì vậy ứng dụng chính của UV – C là làm đèn sát trùng trong y tế.

Ánh sáng nhìn thấy (Visible)

Đây là phần ánh sáng mà mắt người nhìn thấy. Đơn vị đo cường độ ánh sáng trong quang học là lumen (lm) tương đương công suất wat (W). 1 W ở 555 nm = 683 lm. Để có cảm xúc với các đại lượng photon, lm, W ta nhớ các số liệu sau : mắt người cảm nhận được 10 photon/s với bước sóng 555 nm ; công suất tương đương là $3,58.10^{-18}$ W (hoặc J/s). Tương tự như vậy ở các bước sóng 450 và 650 nm mắt người ghi nhận được 214 và 126 photon trong một giây.

Tùy bước sóng của tia tới mắt người có cảm giác về màu. Khi bước sóng tăng từ 400 nm đến 500 – 600 – 700 nm ta thấy màu theo thứ tự xanh nước biển – lá cây – vàng – đỏ. Từ gần 800 nm trở lên ta có vùng hồng ngoại.

Tia hồng ngoại – IR (Infra Red)

Tia IR là những photon có năng lượng nhỏ nhất trong số các tia mà con người thấy được bằng mắt, tính sóng thể hiện mạnh hơn tính hạt. Vì vậy so với các tia sóng ngắn hơn IR khó hội tụ hoặc phân kì hơn, IR mang nhiều nhiệt hơn nên hay dùng làm nguồn nhiệt sạch trong vật lý trị liệu, trong công nghiệp (để sấy), các thiết bị ghi nhận, dẫn đường bằng tia IR có nhiều ứng dụng trong y tế và quân sự...

Tiềm năng và phổ năng lượng mặt trời

Trái Đất của chúng ta nhận từ Mặt Trời lượng bức xạ có công suất $1,7.10^{14}$ kW ứng với năng lượng $1,5.10^{18}$ kWh một năm. Con số này tương đương 28000 lần tổng năng lượng mà loài người sử dụng hàng năm, tuy nhiên phân bố rất không đều trên trái đất (hình 10.4 [36]). Việt Nam nằm ở vùng bức xạ trung bình.

Bức xạ mặt trời đến tầng trên của khí quyển trái đất có bước sóng 200 đến 50000 nm, tới mặt đất phổ biến là các bước sóng 300 đến 3000 nm, đó là do hiện tượng khí quyển hấp thụ, lọc bớt phần các bước sóng ngắn là tia UV có hại cho loài người và các bước sóng dài. Các tác nhân hấp thụ quan trọng nhất trong khí quyển là ôzôn, CO_2 , các hạt aerosol, hơi nước, mây.

Các tia mặt trời tới mặt đất mà không bị tán xạ gọi là tia *bức xạ trực tiếp*. Nếu tia tới bị phân tán ta gọi là *bức xạ phân tán*. Tổng các loại bức xạ được gọi là *bức xạ tổng* (global radiation). Để phân biệt khái niệm trực tiếp hay phân tán ta đặt vật cản chắn ngang luồng sáng, nếu nó tạo bóng thì đây là nguồn bức xạ trực tiếp, nếu không ta có bức xạ phân tán. Vào ngày trời mây mù ta có chủ yếu là bức xạ phân tán.

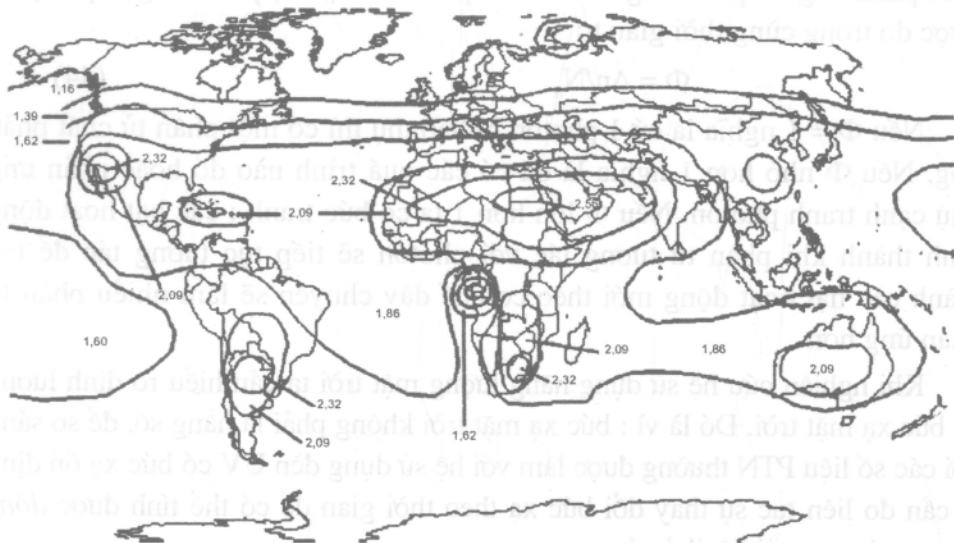
Khi khảo sát hay sử dụng bức xạ mặt trời ta gặp các khái niệm sau [37] :

AM 1.5 (Air Mass of 1.5) là tỷ lệ đường đi của chùm ánh sáng mặt trời đi qua khí quyển chiếu trực tiếp tới điểm khảo sát khi mặt trời ở vị trí tạo góc $48,19^\circ$ với đường vuông góc với mặt đất ở vị trí khảo sát, hay so với đường đi của chùm ánh sáng khi mặt trời ở vị trí đỉnh đầu.

Như vậy, $AM = 1$ nếu mặt trời ở đỉnh đầu của vị trí khảo sát.

Giá trị AM càng lớn nghĩa là mặt trời càng xa vị trí đỉnh đầu.

Đại lượng tổng bức xạ AM 1.5 ứng với lượng bức xạ mà mặt phẳng đặt nghiêng 37° so với mặt đất. Tại sao lại chọn 37° ? Vì 37° là vĩ độ của Plataforma Solar de Almeri'a nơi mà hầu hết các nghiên cứu sử dụng ánh sáng mặt trời được thực hiện.



Hình 10.4. Bản đồ bức xạ toàn cầu ($\text{MWh m}^{-2} \text{ năm}^{-1}$)

Bức xạ UV của mặt trời và quang hoá

Bảng 10.16. Đặc trưng phổ năng lượng bức xạ mặt trời ngày không mây

Dải sóng	Bước sóng (nm)	Cường độ (Wm^{-2})	Tỷ lệ (%)
UV – C	< 280	0	0
UV – B	280 – 320	5	0,5
UV – A1	320 – 360	27	2,4
UV – A2	360 – 400	36	3,2
Visible (nhìn thấy)	400 – 800	580	51,8
IR – A	800 – 1400	329	29,4
IR – B	1400 – 3000	143	12,7
IR – C	>3000	–	–
Tổng cộng		1120	100

Bức xạ UV chỉ chiếm từ 3,5 – 8% tổng bức xạ mặt trời. Tất nhiên con số này rất phụ thuộc vào vị trí địa lý và thời tiết. Khi trời mù nhìn chung tổng lượng bức xạ giảm nhưng phần UV lại tăng lên khoảng 2% so với tổng bức xạ vì phần không phải UV bị hấp thụ nhiều hơn so với phần UV.

Thông thường hiệu suất phản ứng hoá học được tính theo tỷ số số mol chất phản ứng đã phản ứng trên tổng số mol chất phản ứng có trong hệ. Trong quang hoá thường dùng *hiệu suất lượng tử* Φ , đo bằng tỷ lệ số phân tử chất phản ứng đã phản ứng Δn trên số photon được hệ phản ứng hấp thụ N_a được đo trong cùng thời gian t :

$$\Phi = \Delta n / N_a \quad (44)$$

Nếu $\Phi = 1$ nghĩa là cứ 1 photon bị hấp thụ thì có một phân tử chất phản ứng. Nếu Φ nhỏ hơn 1 nghĩa là đã có các quá trình nào đó hoặc phản ứng phụ cạnh tranh photon. Nếu Φ lớn hơn 1 ta có bức tranh: các hạt hoạt động hình thành khi phân tử tương tác với photon sẽ tiếp tục tương tác để tạo thành các hạt hoạt động mới theo cơ chế dây chuyền sẽ làm nhiều phân tử phản ứng hơn.

Khi nghiên cứu hệ sử dụng năng lượng mặt trời ta cần hiểu rõ định lượng về bức xạ mặt trời. Đó là vì: bức xạ mặt trời không phải là hằng số, để so sánh với các số liệu PTN thường được làm với hệ sử dụng đèn UV có bức xạ ổn định ta cần đo liên tục sự thay đổi bức xạ theo thời gian để có thể tính được *dòng photon thực sự tới hệ phản ứng*.

Trên mặt đất các tia UV tới trực tiếp có bước sóng 200 – 400 nm UV_D có cường độ thấp hơn hoặc bằng 22 Wm⁻² ; tổng bức xạ UV_G = 46 Wm⁻² nghĩa là năng lượng các tia tới trực tiếp chiếm khoảng gần 50% tổng bức xạ.

Số photon N_λ được cấp bởi nguồn sáng đơn sắc có bước sóng λ được tính bằng :

$$N_{\lambda} = Q_{\lambda}/W_{\lambda} = Q_{\lambda}(\lambda/hc) \quad (45)$$

Khi sử dụng nguồn sáng đa sắc (ví dụ : mặt trời) tổng số photon N được tính bằng tích phân theo toàn bộ dải sóng :

$$N = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} N(\lambda) d\lambda = \frac{1}{hc} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} Q(\lambda) \lambda d\lambda \quad (46)$$

Nguồn bức xạ nhân tạo – đèn cực tím (UV)

Trên thị trường có các nguồn UV nhân tạo dưới dạng các loại đèn UV sau :

1. **Đèn thuỷ ngân thấp áp** cho bức xạ UV có bước sóng gần như đơn sắc bằng 253,7 nm chiếm tới 85 – 90% tổng năng lượng, 7 – 10% năng lượng ứng với bước sóng 184,9 nm. Nguồn bức xạ tạo ra khi phóng hồ quang qua khí quyển thấp áp chứa Ar (áp suất riêng phần bằng vài torr) và hơi Hg (áp suất riêng phần bằng 10⁻³ – 10 torr).

2. **Đèn thuỷ ngân trung áp.** Đây là loại đèn có phổ đa sắc, áp suất hơi Hg bằng 10²–10⁴ torr. Các bước sóng UV thường gặp là 184,9 ; 222 ; 253,7 ; 265,2 ; 296,7 ; 302,8 ; 313,2 và 265 – 366 nm.

3. **Đèn excimer.** Là đèn đơn sắc. Bức xạ tạo ra nhờ sự phóng điện qua rào cản điện môi. Bản chất điện môi quyết định bước sóng bức xạ, ví dụ Xe cho bước sóng 172 ; ArF – 193 ; KrBr – 207 ; KrCl – 222 ; Cl₂ – 259 ; Br₂ – 289 ; XeCl – 308 và I₂ – 342 nm.

4. **Đèn phát xung UV.** Đèn này thường dùng cho các quá trình ôxy hoá tiên tiến. Đèn chứa các khí trơ hoặc hỗn hợp của chúng. Sự phóng điện làm nóng khí trơ đến trên 13000 K theo xung sẽ gây phát xạ UV với các bước sóng phụ thuộc vào bản chất khí trơ. Bức xạ thu được có dải sóng rộng trong khoảng 180 – 3000 nm. Thời gian phát xung chỉ tính bằng phần nghìn giây.

4.6. Những thông số động học cơ bản trong quá trình xúc tác quang hoá

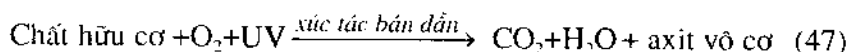
Quá trình quang phân

Như đã nêu một số chất có thể bị phân huỷ dưới tác dụng của UV. Mức độ phản ứng phụ thuộc vào khả năng hấp thụ tia UV của chất phản ứng.

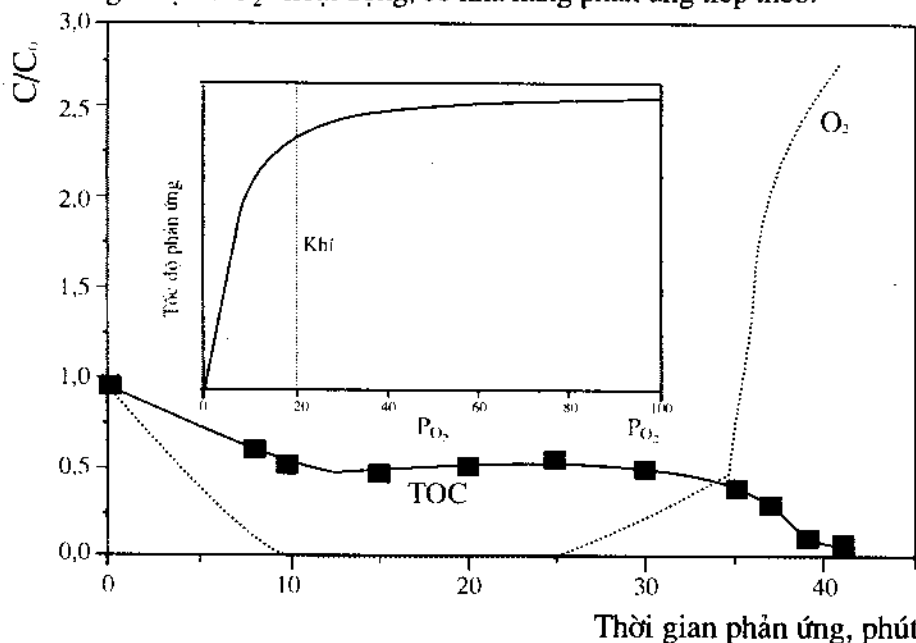
Thông thường bước sóng càng nhỏ hấp thụ càng mạnh. Trong thực tế sự quang phân xảy ra không đáng kể. Ví dụ, trong điều kiện ánh sáng mặt trời tốt, không mây, thời gian bán huỷ của acrinathrin là 10 ngày, của pentaclophenol (pH = 7,3) là 2 ngày. Điều này có nghĩa là tốc độ quang phân huỷ phụ thuộc vào bản chất của chất phản ứng. Các số liệu về sự quang phân có thể tra cứu trong [38]. Lưu ý, khi định lượng hoạt tính của xúc tác cần tách được hiệu ứng quang phân.

Ảnh hưởng của nồng độ oxy hoà tan (DO)

Trong phản ứng QHXT chất phản ứng thường là hữu cơ, tác nhân oxy hoá là oxy nên có thể viết phản ứng chung dưới dạng pt. (47) :



Từ pt. (47) chỉ dựa vào cân bằng vật chất ta thấy rõ vai trò quyết định của O_2 : không có DO thì không thể khoáng hoá chất hữu cơ tới CO_2 . Trong xúc tác quang hoá, cụ thể là trường hợp TiO_2 , ta cũng thấy vai trò của O_2 như chất nhận điện tử A, bằng cách đó ngăn cản quá trình tái tổ hợp ($e^- + h^+$) làm mất hoạt tính xúc tác hay là mất tác dụng kích hoạt của photon. Ngoài ra khi nhận điện tử oxy biến thành gốc tự do $\text{O}_2^{\cdot -}$ hoạt động, có khả năng phản ứng tiếp theo.



Hình 10.5. Ảnh hưởng của DO đến hoạt tính XTQH, $[\text{O}_2]=8,5 \text{ mg/l}$; trong khung : hiệu ứng áp suất riêng phần của oxy.

Tuy nhiên hoạt tính của xúc tác không tỷ lệ thuận với nồng độ DO. Ví dụ tốc độ của phản ứng ở $P_{O_2} = 1$ (ôxy sạch) không lớn hơn nhiều tốc độ phản ứng ở $P_{O_2} = 0,21$ (ôxy không khí) và phản ứng sẽ dừng khi $DO = 0$ (hình 10.5). Điều này cần được lưu ý khi thiết kế hệ phản ứng.

Ảnh hưởng của pH

Yếu tố pH ảnh hưởng đến trạng thái bề mặt của xúc tác và trạng thái phân ly của chất phản ứng, tổng hợp cả hai yếu tố này lại là ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ của chất phản ứng lên bề mặt xúc tác và hệ quả là lên tốc độ phản ứng.

Như đã biết, cũng như bất kể một hạt chất rắn phân tán nào khác TiO_2 có khả năng tạo lớp điện kép, như vậy về nguyên tắc hạt TiO_2 mang điện. Khi thay đổi pH nồng độ H^+ và OH^- thay đổi tương ứng, khi đó TiO_2 sẽ mang điện tích dương nếu pH thấp và âm nếu pH cao. Giá trị pH mà ở đó điện tích bề mặt của $TiO_2 = 0$ được gọi là pH_{ZPC} – *điểm đẳng điện* hay *điểm không điện tích* (zero point of charge). TiO_2 có $pH_{ZPC} \approx 7$. Các quá trình xảy ra đối với TiO_2 khi tăng dần pH tới giá trị lớn hơn pH_{ZPC} được mô tả bởi các phương trình :



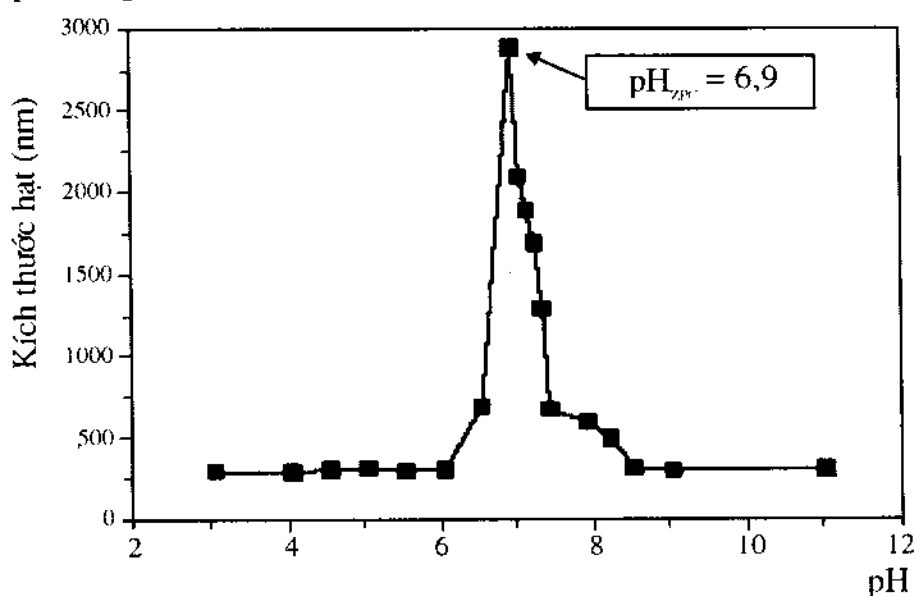
Theo [39] $pK_{-TiOH_2^+} = 2,4$ và $pK_{-TiOH} = 8,0$. Khi $3 < pH < 10$ dạng $-TiOH$ chiếm $\geq 80\%$; nếu $pH > 10$ dạng $-TiO^-$ chiếm $\geq 20\%$; nếu $pH < 3$ dạng $-TiOH_2^+ \geq 20\%$.

Trong trường hợp này phản ứng của các chất hữu cơ phân ly sẽ bị ảnh hưởng mạnh bởi pH.

Nếu $pH < 3$ dạng $-TiOH_2^+ \geq 20\%$ và tăng theo sự giảm pH khi đó các chất hữu cơ có pK_a gần pH hoặc nhỏ hơn pH sẽ phân ly và hấp phụ tốt. Nếu pH tăng trên 3 thì phần của dạng $-TiOH_2^+$ sẽ giảm, phần của các dạng $-TiOH$ và $-TiO^-$ sẽ tăng lên theo sự tăng pH, khi đó TiO_2 sẽ giảm khả năng hấp phụ các ion hữu cơ tích điện âm làm giảm hiệu quả phản ứng. Trong thực tế ảnh hưởng của sự thay đổi pH rất lớn cũng chỉ kéo theo sự tăng hoạt tính không quá một bậc, đó là do tác động rất khác nhau của các sản phẩm trung gian của quá trình ôxy hoá làm mờ đi ảnh hưởng thực của pH. Vì vậy khi xét ảnh hưởng của pH cần xem xét đối với từng trường hợp cụ thể, không nên ngoại suy.

Yếu tố pH còn ảnh hưởng đến cả kích thước hạt (hình 6). Khi đo kích thước hạt ở các giá trị khác nhau, ở các giá trị pH thấp kích thước hạt chỉ là 300 nm nhưng khi pH = 6,9 kích thước hạt đạt tới giá trị max là 2 – 4 μm . Đây chính là điểm pH_{ZPC} của TiO_2 . Khi pH tăng kích thước hạt lại nhỏ lại. Điều này dễ hiểu nếu coi TiO_2 như hạt keo tích điện dương có khả năng keo tụ khi điện tích dương của bề mặt bị triệt tiêu. Khi đó các hạt nhỏ sẽ hút nhau để thu được hạt lớn hơn (xem chương keo tụ), thực ra đây là kích thước của tập hợp hạt. Khi tăng pH vượt quá pH_{ZPC} các hạt sẽ tích điện với dấu ngược lại, khi đó các hạt nhỏ sẽ đẩy nhau làm giảm kích thước hạt. Yếu tố này cần lưu ý khi tổng hợp TiO_2 dạng bột cũng như khi ứng dụng TiO_2 dạng huyền phù để tách loại thu hồi TiO_2 bằng phương pháp lắng gạn.

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH trong quá trình phản ứng XTQH ta cần dùng các axit hoặc kiềm vô cơ để điều chỉnh pH theo ý, không nên dùng các dung dịch đệm hữu cơ vì chúng gây nhiễu cho quá trình theo dõi phản ứng.



Hình 10.6. Ảnh hưởng của pH đến kích thước hạt TiO_2 , $[\text{TiO}_2] = 0,2 \text{ g/l}$.

Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác

Thông thường, ở chế độ khuấy tốt thì ảnh hưởng của yếu tố khuếch tán không đáng kể, tốc độ đầu của phản ứng tỷ lệ thuận với nồng độ xúc tác. Thực tế, khi tăng nồng độ xúc tác đến một giá trị nhất định tốc độ phản ứng gần như không đổi. Giá trị này phụ thuộc vào cấu tạo cụ thể của từng thiết bị phản ứng.

Hiện tượng tốc độ phản ứng không tăng hoặc tăng chậm hơn so với mức tăng của nồng độ xúc tác có nghĩa là một phần các hạt TiO_2 đã không nhận được UV. Khi nồng độ xúc tác tăng, độ đục của hỗn hợp phản ứng tăng, vì vậy tia UV đã không tới được mọi điểm trong thể tích, khi đó các hạt TiO_2 ở vùng “bóng râm” mà tia UV không tới sẽ không tham gia phản ứng.

Đối với mỗi thiết bị phản ứng cần xác định được nồng độ xúc tác tối ưu $[\text{TiO}_{2,\text{OPT}}]$ để sử dụng xúc tác hiệu quả nhất.

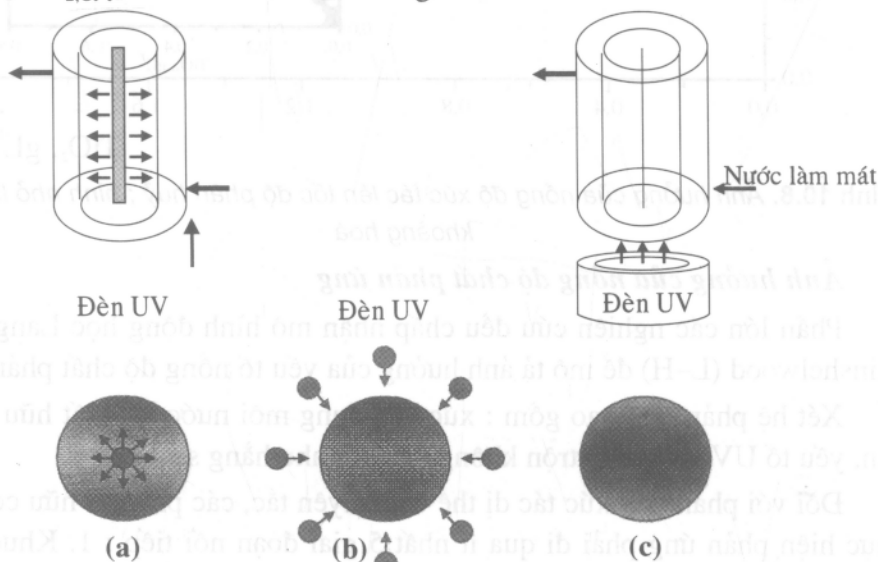
Có nhiều công trình nghiên cứu về vấn đề này. Mặc dù kết quả rất khác nhau nhưng kết luận chung là phương pháp chiếu xạ và khoảng cách mà tia UV phải vượt qua là hai yếu tố cần quan tâm khi thiết kế hệ phản ứng XTQH để có nồng độ xúc tác tối ưu cao.

Sau đây là một số kiểu hệ phản ứng XTQH (hình 10.7) thí nghiệm. Chúng có các dạng rất khác nhau, chủ yếu là ở cách thức phân bố tia UV.

Loại ống lồng (hình 10.7a) : đèn bố trí ở tâm, nước chảy xung quanh : loại này có hiệu quả chiếu xạ cao nhất, cho phép áp dụng $[\text{TiO}_{2,\text{OPT}}]$ cao (vài g/l) nếu bề dày lớp nước ở mức độ mm hoặc $[\text{TiO}_{2,\text{OPT}}] =$ vài trăm mg/l nếu bề dày lớp nước tính bằng cm.

Loại đèn ngoài (hình 10.7c) : nếu đường đi của tia UV ngắn (1 – 2 cm) vẫn có thể áp dụng $[\text{TiO}_{2,\text{OPT}}]$ cỡ 1 – 2 g/l.

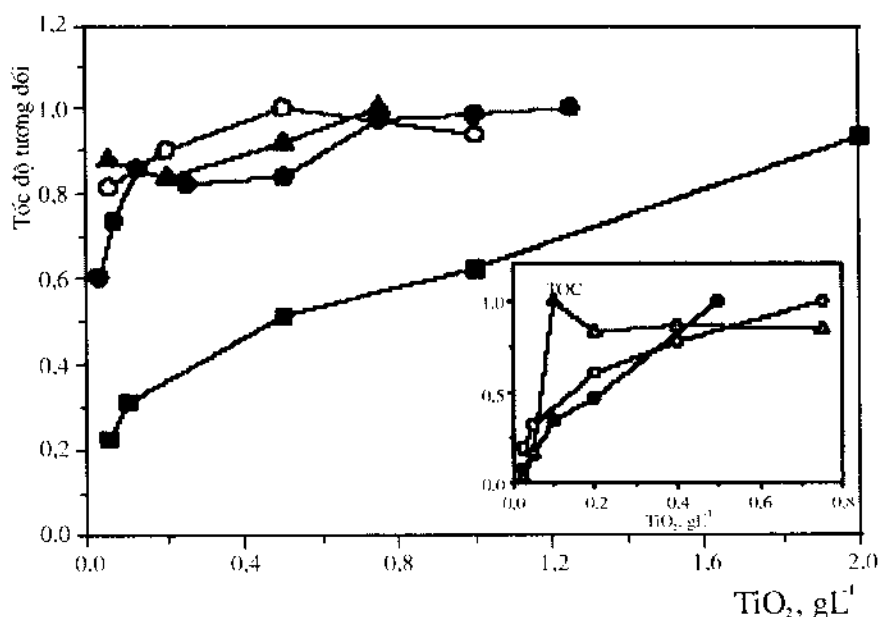
Loại đèn ngoài (hình 10.7b) : nhưng đường đi của tia UV lớn (vài cm) khi đó $[\text{TiO}_{2,\text{OPT}}]$ còn ở mức vài trăm mg/l.



Hình 10.7. Sơ đồ một số dạng thiết bị phản ứng XTQH

Bức tranh về ảnh hưởng của nồng độ xúc tác trên các loại bình phản ứng khác nhau được mô tả ở hình 10.8.

Từ hình 10.8 ta thấy rõ những điều vừa thảo luận : tốc độ phân huỷ có xu thế đạt giá trị bão hoà khi tăng nồng độ xúc tác, tuy nhiên tốc độ khoáng hoá (xét theo TOC, hình nhỏ bên trong) không phải lúc nào cũng trùng với tốc độ phân huỷ. Điều này chứng tỏ các hợp chất trung gian đóng vai trò nhất định. Nhiều trường hợp hiệu ứng che chắn tia UV chỉ có tác dụng đối với giai đoạn đầu của phản ứng (xét qua tốc độ phân huỷ) nhưng các hợp chất trung gian vẫn có thể đẩy nhanh tốc độ khoáng hoá ngay cả khi tốc độ phân huỷ bị kìm hãm bởi sự giới hạn của UV.



Hình 10.8. Ảnh hưởng của nồng độ xúc tác lên tốc độ phân huỷ ; hình nhỏ là tốc độ khoáng hoá

Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng

Phần lớn các nghiên cứu đều chấp nhận mô hình động học Langmuir – Hinshelwood (L–H) để mô tả ảnh hưởng của yếu tố nồng độ chất phản ứng.

Xét hệ phản ứng bao gồm : xúc tác, dung môi nước và chất hữu cơ hoà tan, yếu tố UV và khuấy trộn không xét, coi như hằng số.

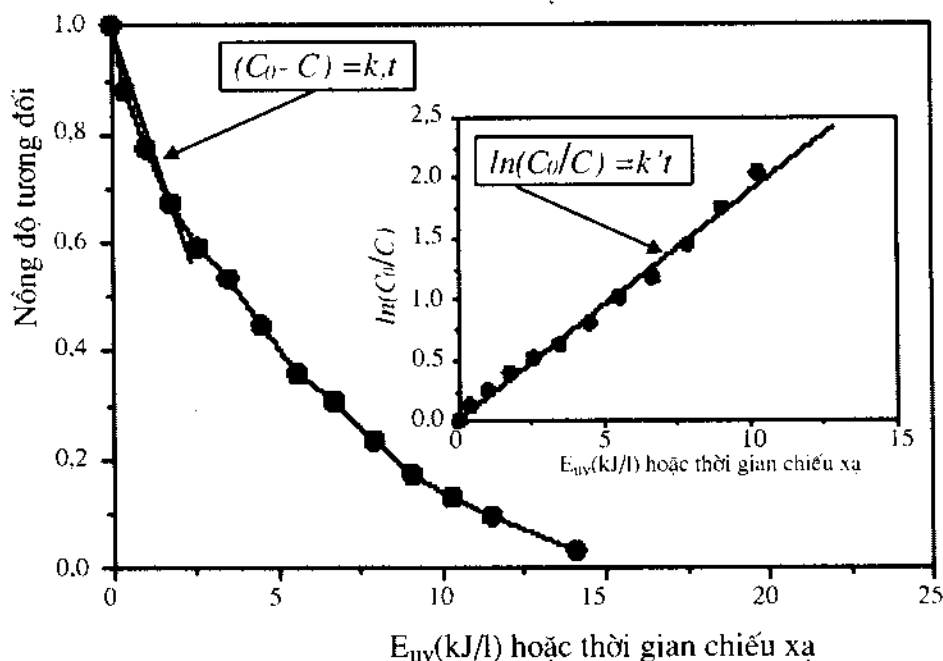
Đối với phản ứng xúc tác dị thể về nguyên tắc, các phân tử hữu cơ muốn thực hiện phản ứng phải đi qua ít nhất 5 giai đoạn nối tiếp : 1. Khuếch tán lên bề mặt xúc tác → 2. Hấp phụ → 3. Phản ứng chuyển hoá thành sản phẩm → 4. Giải hấp phụ sản phẩm → 5. Sản phẩm khuếch tán vào thể tích.

Khi đó tốc độ phản ứng được coi là tốc độ của giai đoạn nào chậm nhất, ta gọi đó là *giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng*. Như đã nêu, để đơn giản hoá ta coi giai đoạn 1, 5 khuếch tán là không ảnh hưởng, như vậy ta chỉ còn hấp phụ – giải hấp phụ và bản thân giai đoạn phản ứng. Giai đoạn hấp phụ trong xúc tác dị thể là yếu tố tiên quyết, nó được coi là giai đoạn *hoạt hoá* chất phản ứng nghĩa là các tác động của bề mặt xúc tác lên chất phản ứng ở trạng thái bị hấp phụ đã biến chúng thành các hạt hoạt động, sẵn sàng phản ứng.

Như vậy ta có bốn trường hợp sau :

- Phản ứng xảy ra giữa hai hạt bị hấp phụ.
- Phản ứng xảy ra giữa một hạt bị hấp phụ và một gốc ngoài dung dịch.
- Phản ứng xảy ra giữa một gốc bị hấp phụ và một hạt ngoài dung dịch.
- Phản ứng xảy ra giữa hai hạt trong dung dịch.

Trong mọi trường hợp phản ứng đều có thể mô tả bằng phương trình L – H, như vậy là bản thân phương trình L – H có thể mô tả tốt quá trình, có thể sử dụng L – H để mô hình hoá, để thiết kế bồn phản ứng nhưng bản thân mô hình không cho ta biết cơ chế thực của phản ứng, vì vậy các hằng số xác định được chỉ mang tính “biểu kiến” – thực nghiệm, không mang ý nghĩa vật lý rõ ràng.



Hình 10.9. Đường cong phân huỷ XTQH đặc trưng ; trong ô nhỏ là tuyến tính hoá

Để xem xét sâu hơn vai trò của yếu tố hấp phụ ta có thể viết pt. L – H cho hai trường hợp : *một là chất phản ứng và nước cùng cạnh tranh tâm hấp phụ ; hai là không có hấp phụ cạnh tranh*, khi đó ta có các pt. (50, 51)

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC + K_s C_s} \quad (50)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (51)$$

Trong đó r : tốc độ phản ứng ; k_r : hằng số tốc độ phản ứng ; K, K_s : hằng số cân bằng hấp phụ của chất phản ứng và dung môi tương ứng ; C, C_s : nồng độ chất phản ứng và dung môi ở thời điểm khảo sát.

Đối với phản ứng trong nước $C_s = 55,5 \text{ M}$ (1000 g $\text{H}_2\text{O/l}$ với phân tử lượng là 18 g/mol) và rất lớn so với C và không đổi trong suốt thời gian phản ứng. Khi đó có thể lấy tích phân hai phương trình trên, ta có :

$$\ln \frac{C_o}{C} + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_o - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (52)$$

$$\ln \frac{C_o}{C} + K(C_o - C) = k_r K t \quad (53)$$

Khi C_o rất nhỏ cả hai phương trình đều có thể đơn giản để thu được *phương trình động học của phản ứng bậc một* :

$$\ln \frac{C_o}{C} = k' t \quad (54)$$

Như vậy bằng cách xử lý đồ thị đường thẳng hình 10.9 ta có thể tính được k' .

Nếu nồng độ C_o lớn, tương tự ta có thể thu được *phương trình động học của phản ứng bậc không* :

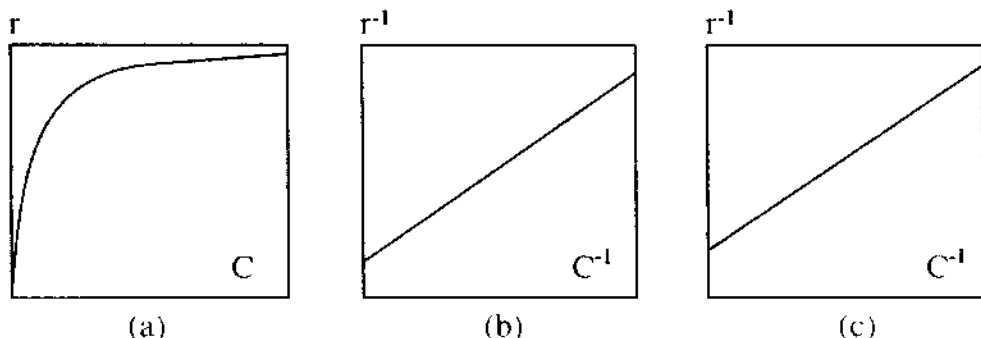
$$(C_o - C) = k_r t$$

Đó chính là đoạn đầu của phản ứng khi t gần số 0 trong hình 10.9.

Khi sử dụng mô hình L – H ta có thể xử lý kết quả theo nhiều cách khác nhau, khi đó sẽ có các dạng đồ thị khác nhau, trong đó dạng đường thẳng rất được ưa dùng (hình 10.10b, 10c).

Trong hình 10.10a ta thấy rõ hiện tượng tốc độ phản ứng bị bão hoà khi tăng nồng độ chất phản ứng tới một giá trị nào đó (pt.50). Hình 10.10b, 10c là kết quả tuyến tính hoá phương trình 50 và 51, khi đó độ dốc bằng :

$$\frac{1 + K_s C_s}{k_r K} \text{ và } \frac{1}{k_r K}.$$



Hình 10.10. Các phương pháp biểu diễn số liệu theo mô hình L-H

Từ pt. 52, 53 khi đặt $C = C_o/2$ ta có các biểu thức tính thời gian bán huỷ $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \frac{0,693(1 + K_s C_s)}{k_r K} + \frac{0,5 C_o}{k_r} \quad (55)$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_r K} + \frac{0,5 C_o}{k_r} \quad (56)$$

Trong trường hợp các hợp chất trung gian cũng hấp phụ cạnh tranh phương trình 50 sẽ có dạng phức tạp hơn :

$$r = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n K_i C_i (i = 1, n)} \quad (57)$$

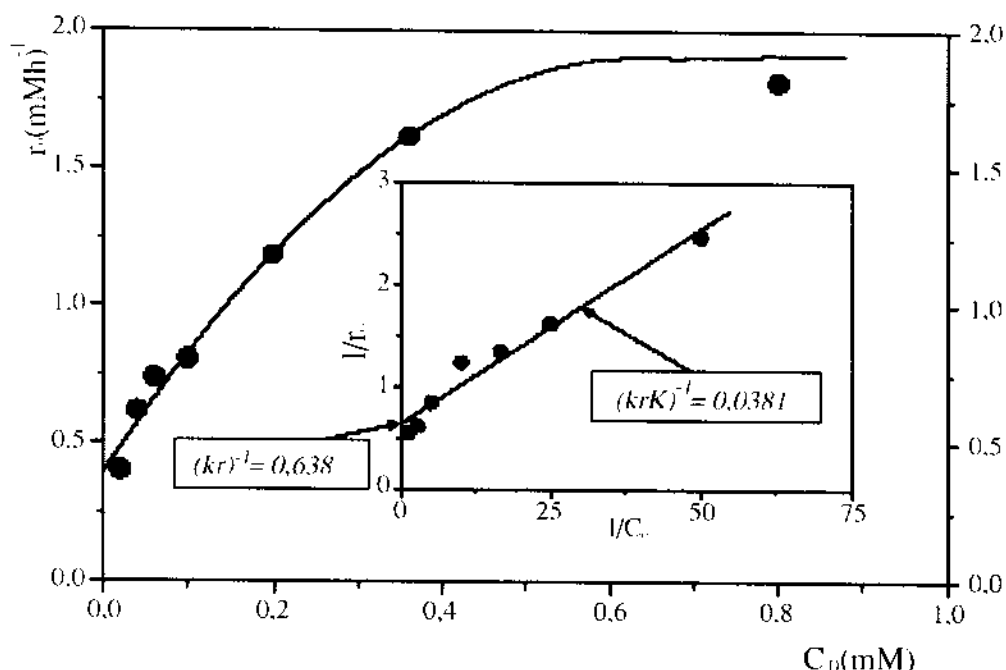
Trong đó i, n là số hợp chất trung gian, kể cả dung môi.

Mô hình L - H mặc dù chưa cho chúng ta đầy đủ bức tranh về cơ chế phản ứng nhưng tính ứng dụng rất cao, nó cho phép ta mô tả phản ứng bằng mô hình toán học trong một khoảng rộng nồng độ chất phản ứng. Để xây dựng mô hình tốt cần làm số lượng lớn thực nghiệm với khoảng nồng độ đủ lớn để ghi nhận hiện tượng bão hoà (hình 10.10a).

Từ các số liệu thực nghiệm này chúng ta có thể tính được tất cả các thông số động học cơ bản như tốc độ phân huỷ, thời gian bán huỷ, các hằng số k. Hình 10.11 cho ta hình dung cách tính tốc độ phân huỷ và các hằng số.

Các hằng số k được tính bằng cách tuyến tính hoá pt.51 dưới dạng :

$$r_o = \frac{k_r K C_o}{1 + K C_o} \rightarrow \frac{1}{r_o} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_o} \quad (58)$$



Hình 10.11. Sự phụ thuộc tốc độ – nồng độ đầu ; trong ô nhỏ : xác định các hằng số k

Từ đồ thị xác định được :

$$k_r = 1,57 \text{ mMh}^{-1}$$

$$K = 16,75 \text{ mM}^{-1}$$

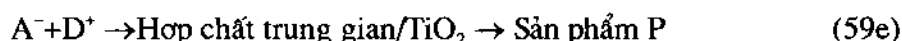
Khi có được các giá trị k , K , C_0 ta có thể tính thời gian cần thiết để đạt được nồng độ đầu ra C mong muốn.

Ảnh hưởng của yếu tố bức xạ

Từ những năm 1990 các nghiên cứu liên quan đến thiết bị phản ứng XTQH được quan tâm nhằm tăng hiệu quả sử dụng UV, giảm chi phí năng lượng. Tổng kết tài liệu cho thấy cường độ UV ảnh hưởng không mạnh lên tốc độ phản ứng. Mức độ phụ thuộc hoặc là bậc 1 hoặc là bậc 0,5 [40, 41]. Người ta cố gắng lý giải sự phụ thuộc này theo cơ chế hình thành các hạt hoạt động. Tóm tắt như sau :

Như đã trình bày ở trên, các phản ứng XTQH trên TiO_2 có thể mô tả thông qua các phương trình sau :





Giai đoạn quyết định vận tốc là giai đoạn hấp phụ (59e), vì vậy ta có biểu thức vận tốc :

$$r = r_e = k_e[A^-][D^+] \quad (60)$$

Đối với bán dẫn dạng n như TiO_2 nồng độ e^- luôn lớn hơn nhiều lần h^+ vì vậy nồng độ lỗ trống sẽ quyết định tốc độ, vì vậy ta có :

$$r = r_e = r_d = k_d[D][h^+] \quad (61)$$

Áp dụng nguyên lý nồng độ ổn định với $[h^+]$ ($d[h^+]/dt = 0$) phân tích cơ chế (pt. 59) ta có :

$$\frac{d[h^+]}{dt} = r_a - r_b - r_d = 0 = k_o - k_b[e^-][h^+] - k_d[D][h^+] \quad (62)$$

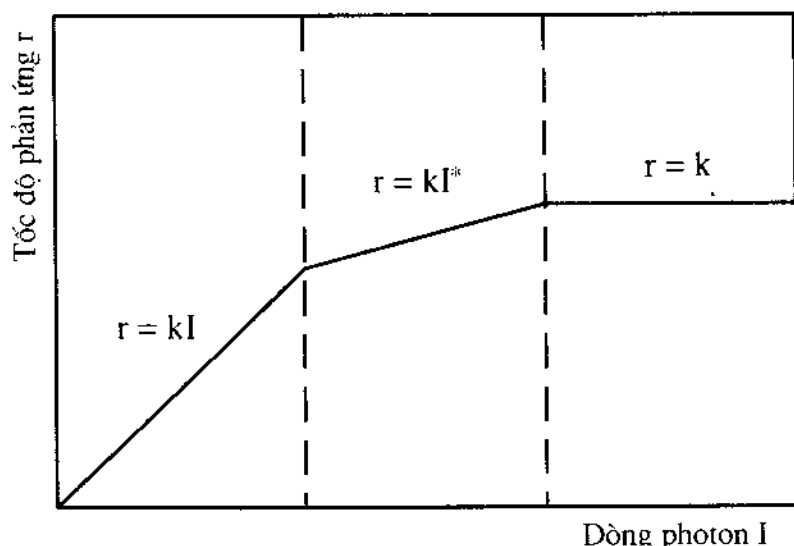
Khi đó ta tính được $[h^+]$:

$$[h^+] = \frac{k_o I}{k_b[e^-] + k_d[D]} \quad (63)$$

vậy r bằng :

$$r = \frac{k_a k_d [D] I}{k_b[e^-] + k_d[D]} \quad (64)$$

Pt. (64) cho thấy tốc độ phản ứng tỷ lệ thuận với dòng photon I.



Hình 10.12. Sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào dòng photon I

Trong trường hợp cường độ I rất cao, nồng độ e^- và h^+ trở nên rất lớn so với $k_d[D]$, khi đó bỏ qua $k_d[D]$ ở mẫu số của pt. (63) ta có :

$$[h^+] = \frac{k_a I}{k_b [e^-]} ; \text{ chấp nhận } [e^-] = [h^+] \text{ ta có } [h^+]^2 = \frac{k_a I}{k_b} \quad (65)$$

Khi đó phương trình tốc độ trở thành bậc 1/2 theo I :

$$r = r_e = r_d = k_d [D] \left(\frac{k_a I}{k_b} \right)^{1/2} \quad (66)$$

Như vậy là ta đã xác định được khi nào tốc độ tỷ lệ thuận với I và khi nào là $I^{1/2}$. Khi tốc độ tỷ lệ thuận với $I^{1/2}$ có nghĩa là tốc độ tạo cặp hạt mang điện đã lớn hơn tốc độ phản ứng, điều này dẫn tới sự lãng phí năng lượng. Vậy cần phải vận hành ở chế độ r tỷ lệ thuận với I là tối ưu.

Nếu tiếp tục tăng cường độ chiếu xạ, vận tốc sẽ phụ thuộc vào bậc không đối với I . Khi đó cần xem xét các yếu tố tốc độ vận chuyển chất, nồng độ DO, cơ chất có còn đủ không (hình 10.12).

Số liệu công bố thu thập được tuy nhiều nhưng rất khác nhau, chưa cho phép đưa ra giới hạn, tuy nhiên kinh nghiệm cho thấy cường độ chiếu xạ ứng với vài *mật trời* (I_{UV} của 1 *mật trời* = $22 \text{ W}_{UV}/\text{m}^2$) được coi là tối ưu.

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Thông thường ảnh hưởng của nhiệt độ đối với các phản ứng hoá học được mô tả bằng phương trình Arrhenius ($k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$).

Bản chất quá trình hoạt hoá xúc tác có năng lượng hoạt hoá thức $E_a = 0$. Tuy nhiên trong khoảng nhiệt độ khảo sát từ $20 - 80^\circ\text{C}$, năng lượng hoạt hoá tính theo Arrhenius rất nhỏ, chỉ ở mức vài kJ/mol (phản ứng hoá học thông thường là vài chục đến vài trăm kJ/mol). Khi nhiệt độ cao hơn 80°C hoạt tính của xúc tác giảm, năng lượng hoạt hoá âm. Nếu nhiệt độ rất thấp (từ $40 - 0^\circ\text{C}$) năng lượng hoạt hoá cao hơn.

Các kết quả này có thể được giải thích trên cơ sở mô hình L-H (pt (51)) :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_s = \frac{k_r KC}{1 + KC}$$

Khi giảm nhiệt độ hấp phụ trở nên mạnh, yếu tố $KC \gg 1$, θ tiến đến 1, r tiến đến k_r , khi đó giai đoạn giải hấp phụ các sản phẩm của phản ứng sẽ quyết định tốc độ.

Ngược lại, khi tăng nhiệt độ hấp phụ trở nên yếu làm giảm nồng độ chất phản ứng trên bề mặt suy ra tốc độ phản ứng tăng chậm.

Bổ sung kiến thức – vận tốc phản ứng và phương trình động học

Đối với phản ứng $A \rightarrow B$. Giả sử nồng độ A ban đầu là C_0 , sau thời gian phản ứng t , nồng độ A còn là C , khi đó tốc độ phản ứng r bằng :

$$r = -\frac{dC}{dt} \quad (a)$$

Mặt khác tốc độ phản ứng :

$$r = kC \quad (b)$$

Trong đó k : hằng số vận tốc, phụ thuộc vào bản chất phản ứng, nhiệt độ, môi trường (pH, dung môi, chất tan), xúc tác...

Phối hợp (a) với (b) ta có :

$$-\frac{dC}{dt} = kC \quad (c)$$

Giải phương trình (c) ta có :

$$-\int \frac{dC}{C} = k \int dt$$

$$-\ln C = kt + I \text{ nếu } t = 0 \rightarrow C = C_0$$

$$I = -\ln C_0$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt$$

Như vậy, với phản ứng bậc 1 hàm $\ln$ hoặc $\log(C_0/C)$ hoặc (C/C_0) theo t là đường thẳng (hàm tuyến tính). Như vậy, từ đồ thị $\ln(C_0/C)$ hoặc $\lg(C_0/C)$ theo t ta có thể tính được k theo độ dốc của đồ thị.

Trong quang hoá thay vì theo dõi nồng độ phản ứng theo t , ta có thể dùng, đặc biệt là trong trường hợp sử dụng ánh sáng mặt trời khi cường độ bức xạ luôn thay đổi trong thời gian phản ứng, đại lượng thay thế t là *năng lượng bức xạ tích lũy*. Đây là tổng lượng bức xạ mà thể tích phản ứng nhận được trong thời gian t . Theo Golish [Golish R. et al. Solar thermal concentrating technologies. In "Proc. of 8th Inter. Symposium" Köln, Germany, 1996, pp. 1337 – 1353] đại lượng năng lượng tích lũy Q_{UV} được tính theo :

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_r}{V} \quad (d)$$

Trong đó :

$Q_{UV,n}$: năng lượng tích lũy (JL^{-1})

$\Delta t_n : t_n - t_{n-1}$

t_n và t_{n-1} : thời gian phản ứng của mẫu n và $n-1$ tương ứng

$\overline{UV}_{G,n}$: giá trị trung bình của mật độ UV tổng ($UV_G = W_{UV}m^{-2}$) đo bằng máy đo bức xạ (radiometer) trong khoảng Δt_n .

A_r : bề mặt nhận ánh sáng mặt trời, m^2 .

V : thể tích phản ứng.

Khi đó thay vì dt trong pt. (a) ta sử dụng dQ_{UV} và ta có :

$$r = - \frac{dC}{dQ_{UV}} \quad (e)$$

4.7. Một số kết quả xử lý nước bằng XTQH sử dụng ánh sáng mặt trời

Bổ sung kiến thức – Bồn phản ứng sử dụng năng lượng mặt trời

Để sử dụng năng lượng mặt trời các dạng thiết bị phản ứng sau đây đã được thử nghiệm :

1. Bồn phản ứng kiểu máng parabol (*Parabolic Trough Reactor – PTR*).

Hệ PTR tập trung ánh sáng trực tiếp ở mức 30 – 50 lần là một dạng bồn phản ứng kiểu ống dòng đặc trưng. Đây là hệ được áp dụng ở Albuquerque (do phòng thí nghiệm Sandia), ở California (do Lawrence Livermore Lab) và ở Almeria Tây Ban Nha (do Plataforma Solar de Almeria, PSA). Các nghiên cứu được thực hiện theo chương trình của NREL (National Renewable Energy Lab) và Sandia NL ở New Mexico và Caliphooocnia, ở châu Âu do EC tài trợ thực hiện ở PSA Tây Ban Nha từ 1990.

2. Bồn phản ứng màng mỏng cố định (*Thin Film Fixed Bed Reactor – TFFBR*).

Một trong những hệ phản ứng không có cơ cấu thu gom, nước chảy trên mặt gương phẳng phủ xúc tác TiO_2 tạo thành một góc với mặt phẳng, điều này cho phép sử dụng cả ánh sáng khuếch tán và các tia tới là hệ TFFBR. Đã ghi nhận rằng, ở điều kiện AM1.5 (Air Mass) phần khuếch tán ($E_{diff}(300 - 400 \text{ nm}) = 24,3 \text{ W/m}^2$) và phần tới trực tiếp ($E_{dir}(300 - 400 \text{ nm}) = 25 \text{ W/m}^2$) xấp xỉ nhau. Điều này có nghĩa là hệ PTR chỉ nhận được 1/2 năng lượng có thể có. Phần quan trọng nhất của hệ này là các mặt phẳng nghiêng (rộng 0,6 m ; cao 1,2 m) được phủ một lớp Degussa P25, lớp nước cần xử lý rất mỏng (0,1 mm). Lưu lượng được hiệu chỉnh bằng bơm nhu động và nằm trong khoảng 1 – 6,5 l/h.

3. *Bồn phản ứng với hệ gom parabol (Compound Parabolic Collecting Reactor – CPR)*. Đây là hệ máng tương tự PTR không có gương gom ánh sáng. Sự gom ánh sáng được thực hiện bằng các máng parabol, ống chứa nước được đặt dọc trục tiêu cự. Như vậy chỉ có những tia tới mặt trong của máng parabol là được tập trung vào ống phản ứng, vì vậy cần hệ điều khiển xoay theo mặt trời.

4. *Bồn phản ứng hai lớp (Double Skin Sheet Reactor-DSSR)*. Một dạng bồn phản ứng không có cơ cấu gom ánh sáng mới là DSSR. Nó gồm các tấm PLEXIGLASS trong suốt phẳng nối lại với nhau tạo dòng chảy dícắc.

Mặc dù có tiềm năng nhưng còn ít công bố về ứng dụng quá trình giải độc bằng xúc tác quang hoá. Theo tổng quan gần đây của Goswami [42] ở quy mô áp dụng mới có hai hệ trình diễn để xử lý nước ngầm ở Mỹ và một hệ xử lý nước thải CN ở Tây Ban Nha. Hệ xử lý nước ngầm nhiễm TCE do NREL thực hiện ở Lawrence Livermore Nat. Lab. (LLNL). Hệ này gồm 158 m² máng phản ứng hình gương parabol, xúc tác bột P25 0,1% ở chế độ huyền phù. Với nồng độ xúc tác này TCE giảm từ 200 ppb xuống ít hơn 5 ppb (part per billion = phần tỷ).

Hệ thứ hai áp dụng bồn phản ứng không có hệ gom năng lượng mặt trời được xây dựng ở căn cứ không quân Tyndall vào 1992 nhằm xử lý nước ngầm bị nhiễm dầu thẩm từ các bồn chứa bị dò rỉ. Một mặt kết quả thử nghiệm cho thấy hệ xử lý tốt benzen, toluen, etylbenzen, và xylen (BTEX) nhưng tốc độ phản ứng không cao, mặc dù trước đó Goswami và cộng sự đã thử với nước cấp có nồng độ BTEX thêm vào như vậy trên hệ phản ứng tương tự và thu được kết quả cao hơn một bậc. Điều này cho thấy thử nghiệm hiện trường với mẫu nước thật là rất quan trọng.

Tại Tây Ban Nha Blanco và Malato đã áp dụng thử pilot xử lý nước thải nhà máy sản xuất nhựa tổng hợp. Nước thải chứa phenol, axit phtalic, maleic, fumaric, glycols, xylen, toluen, metanol, butanol và phenyletylen ở mức TOC = 600 ppm. Hệ phản ứng là PTR được lắp đặt ở PSA, nồng độ xúc tác P25 là 0,1% và 7 mmol Na₂S₂O₈. Các tác giả ghi nhận 100% phân huỷ các chất hữu cơ sau 44 phút chiếu sáng.

Những công bố khác cho thấy khả năng xử lý nước thải công nghiệp được chứng minh ở quy mô nhỏ. Ví dụ, nước thải nhà máy sản xuất 5-flouracil (một loại thuốc chữa ung thư). Trong trường hợp khác, Anheden đã dùng 0,1% TiO₂ và 2400 ppm H₂O₂ để xử lý màu, màu giảm 80% sau 1 h và COD giảm 70% sau 16 h. Tác giả cũng khẳng định rằng mọi thí nghiệm

dùng các phương pháp xử lý truyền thống đều không mang lại kết quả với nước thải được phẩm loại này. Các kết quả xử lý đồng thời màu và COD cũng được công bố đối với nước thải cất cồn sau xử lý vi sinh vật yếm khí. Các tác giả Turchi và Ollis cũng chứng minh khả năng xử lý nước thải công nghiệp giấy và bột giấy.

Gần đây, Bekbolet và cộng sự sử dụng xúc tác Sachtleben Hombikat UV100 để xử lý nước thải rác sau xử lý vi sinh. Bồn phản ứng dạng mẻ được áp dụng để so sánh với P25 ở pH = 3. TOC giảm như nhau (70%) sau 5 h chiếu đèn xenon cao áp, BOD₅ tăng không đáng kể. Sự phân huỷ và hấp phụ có sự tương quan rõ rệt và phụ thuộc mạnh pH. Trong khoảng pH = 3 - 11 có max ở pH = 5.

Hệ TFFBR với Hombikat UV100 cố định có 16 đèn huỳnh quang mô phỏng phần UV của ánh sáng mặt trời cũng được áp dụng. Khi khảo sát ảnh hưởng của pH, các tác giả ghi nhận phản ứng tốt nhất ở vùng pH = 3 - 7 với max ở pH = 5, khi pH = 9 - 11 thì tốc độ giảm trông thấy. Nồng độ chất bẩn và sự có mặt của các tác nhân oxy hoá (H_2O_2 và $Na_2S_2O_8$) cũng được khảo sát. Khi nước thải được pha loãng tốc độ phản ứng tăng với max ở tỷ lệ pha loãng 1: 2, trong khi đó sự có mặt của các chất oxy hoá không mang lại tác dụng. Thậm chí 0,5 - 1,0 mol/l H_2O_2 còn gây ức chế, trong khi đó $Na_2S_2O_8$ gây ra sự phân huỷ ngay cả khi không chiếu sáng. Khi giảm cường độ chiếu sáng ($50 W/m^2$ thay vì 100) giảm tốc độ song tăng hiệu suất quang. Cuối cùng, hệ TFFBR được áp dụng chế độ tuần hoàn và xác định ảnh hưởng của nồng độ đầu. Hiệu suất quang cao nhất được ghi nhận đối với nước thải chưa pha loãng trong khi hiệu suất phân huỷ cao nhất được ghi nhận đối với nước pha loãng cao nhất (1: 5). Hiệu suất lượng tử tính được bằng 0,3 - 1% tức là tương đương hệ chảy qua một lần, song nhỏ hơn một bậc so với trường hợp phân huỷ DCA. Điều này có thể giải thích là do hiệu ứng ức chế do tạp chất trong nước thải.

Điều này cũng được các tác giả chứng minh rằng đối với nước rác xúc tác quang hoá có tốc độ phân huỷ hữu cơ nhanh hơn các phương pháp oxy hoá truyền thống (ôzôn - UV hoặc H_2O_2 - UV).

Gần đây Freudenhammer và cộng sự công bố kết quả nghiên cứu quy mô pilot sử dụng hệ TFFBR thử tại một số nước vùng Địa Trung Hải cho thấy nước thải nhuộm sau khi xử lý sinh học có thể giảm 3 g COD/h.m². Tuy nhiên, sự so sánh ánh sáng mặt trời và nhân tạo cho thấy cần có thử nghiệm ngoài trời. Kết luận của nghiên cứu là có thể áp dụng xúc tác quang hoá đối với nước thải đã xử lý bằng các phương pháp sinh học hoặc hoá lý khác.

Đồng thời các tác giả cũng cho rằng cần nâng cao hoạt tính xúc tác để có thể cạnh tranh được với các phương pháp khác.

Trong thí nghiệm của Van Well, hệ phản ứng DSSR được áp dụng để xử lý nước ngầm nhiễm các hợp chất nitro thơm. Thí nghiệm với ánh sáng mặt trời được tiến hành ở Hannover (Đức) từ đầu tháng 5/1995, hệ phản ứng đặt nghiêng 45° . Các hợp chất nitro thơm được phân tích bằng sắc ký khí (HRGC 5300, Carlo Erba) sử dụng 2 – nitrophenol làm nội chuẩn. Kết quả cho thấy hơn 75% chất bẩn được phân huỷ sau 6 h chiếu sáng, hiệu suất quang tương tự như các kết quả phòng thí nghiệm.

4.8. Khía cạnh kinh tế của XTQH

Theo Goswami giá thành xử lý bao gồm : chi phí cố định (cho thiết bị và công trình), phí bảo trì và vận hành, phí năng lượng [42]. Ollis [40] so sánh xúc tác quang hoá dùng đèn UV, công nghệ UV – ôzôn và hấp phụ trên than hoạt dạng hạt, kết luận của tác giả là : quá trình quang xúc tác có giá xấp xỉ hấp phụ. Turchi và Link so sánh hệ xúc tác quang hoá với bốn phản ứng kiểu PTR, hệ hấp phụ và hệ UV – H_2O_2 . Kết luận là cần giảm chi phí 5 lần để có thể cạnh tranh với các phương pháp truyền thống, điều này có thể đạt được nếu áp dụng hệ phản ứng với hệ thu ánh sáng mặt trời. Trong công bố của mình Goswami đưa ra con số chi phí xử lý từ $0,53 - 27,57 \text{ \$/m}^3$ là các con số được thu thập từ nhiều nguồn tư liệu khác nhau. Tất nhiên, chi phí này rất phụ thuộc vào loại nước thải, cách thức vận hành nhà máy (liên tục hay gián đoạn), vị trí đặt nhà máy... Trong trường hợp sử dụng than hoạt tính cần tính cả chi phí xử lý than đã bão hoà.

Trong một số trường hợp giá đất cũng đóng vai trò quan trọng trong cơ cấu giá thành. Gần đây Van Well đưa ra công thức tính giá cho hệ xử lý [44]. Tác giả lấy hệ phản ứng liên tục sử dụng hệ UV – A làm cơ sở, gọi I là quang thông (dòng photon), dòng mol tới n_m , giả thiết $I = 60 \text{ } \mu\text{mol photon/m}^2.\text{s}$, tức là $0,22 \text{ mol/m}^3.\text{h}$. Tính toán cho thấy, với bậc phản ứng bằng không, cần $102,9 \text{ m}^2$ thiết bị cho lưu lượng $10 \text{ m}^3/\text{h}$, hiệu suất lượng tử được cho là 0,1%. Điều này có thể thực hiện được nếu dùng hệ phản ứng hai lớp (DSSR) từ 75 Plexiglas. Các tính toán, với bậc phản ứng là 1, cũng chứng tỏ là bề mặt cần nhân với hệ số 2,3 – 4,6 khi muốn đạt 90 và 99% tương ứng.

Một số hệ TiO_2 /UV thương mại có thể tìm hiểu theo các địa chỉ sau [43] :

1. Cty Ishihara Sangyo Kaisha (Nhật, US Patent 5541096),
www.iskweb.co.jp

2. Cty Hyosung Ebara (Hàn – Nhật, JP Patent 20000237759), www.heec.co.kr

3. Cty Clearwater Industries (USA, thiết bị xử lý nước ngầm ô nhiễm dạng tấm phẳng, công suất 2250 l/phút, sử dụng ánh sáng mặt trời), www.cwirfc.com

4. Cty Photox Bradford Ltd. (Anh, thiết bị sử dụng TiO_2 dạng huyền phù, xử lý nước ngầm ô nhiễm, công suất 168 l/phút, dùng ánh sáng mặt trời), www.vcb.co.uk/photox/

5. Cty Lynntech Inc. (Mỹ, US Patent 5779912, sử dụng xúc tác cố định trên chất mang), www.lynnntech.com

6. Cty Purific[®] Env. Technologies Inc. (Canada, US Patents 6136203, 5589078, 5462674, sử dụng đèn nguồn UV là thủy ngân thấp áp, xúc tác dạng huyền phù, hệ phản ứng có tên thương mại PhotoCat[®], trang bị hệ thu hồi xúc tác tự động CRU), www.purifics.com.

5. ÔXY HOÁ TIỀN TIẾN

5.1. Giới thiệu chung

Để xử lý chất hữu cơ độc hại trong nước ở nồng độ không quá cao ta có thể áp dụng một trong các phương pháp sau đây :

- Hấp phụ.
- Thổi khí (đối với các chất dễ bay hơi như các chất hữu cơ).
- Ôxy hoá.
- Khử.

Ôxy hoá nếu thực hiện tốt sẽ dẫn tới sự khoáng hoá hoàn toàn chất hữu cơ tới CO_2 và H_2O , như vậy phương pháp này có ưu thế so với các phương pháp còn lại vì không có (hoặc ít) chất thải thứ cấp.

Thực tế, nhiều chất khó phân huỷ sinh học cũng khó bị ôxy hoá, vì vậy cần có các tác nhân ôxy hoá mạnh. Khả năng ôxy hoá của các tác nhân ôxy hoá được đánh giá thông qua thế ôxy hoá khử, thế càng cao thì chất ôxy hoá càng mạnh. Trong số các tác nhân ôxy hoá trong bảng thì gốc $\cdot\text{OH}$ là mạnh nhất (bảng 10.12), chỉ thua kém flo.

Ngoài thế ôxy hoá, còn phải tính đến tốc độ phản ứng. Tốc độ phản ứng được so sánh thông qua hằng số tốc độ k. Bảng 10.17 cho thấy hằng số k của các phản ứng giữa gốc tự do $\cdot\text{OH}$ với các chất hữu cơ rất cao, so với ôzôn cao hơn hàng triệu tới hàng tỷ lần.

Nói chung gốc $\cdot\text{OH}$ phản ứng với hầu hết các chất hữu cơ với hằng số vận tốc k nằm trong khoảng $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Các phương pháp oxy hoá sử dụng $\cdot\text{OH}$ làm tác nhân oxy hoá được gọi là các phương pháp (quá trình) oxy hoá tiên tiến (Advance Oxidation Processes - AOPs) ; các kỹ thuật tương ứng được gọi là các kỹ thuật oxy hoá tiên tiến (AOTs).

Bảng 10.17. Hằng số vận tốc phản ứng $k_{\text{OH.S}}$ so với O_3

Hợp chất	$k_{\text{OH.S}} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	
	O_3^a	$\cdot\text{OH}^b$
Benzen	2	$7,8.10^9$
Toluen	14	$7,8.10^9$
Clobezen	0,75	4.10^9
Tricloetylen	17	4.10^9
Tetracloetylen	$< 0,1$	$1,7.10^9$
<i>n</i> -Butanol	0,6	$4,6.10^9$
<i>t</i> -Butanol	0,03	$0,4.10^9$

Ghi chú nguồn số liệu : a) Farhataziz, A. B. Ross, *Selective specific rates of reaction of transients in water and aqueous solutions. Part III. Hydroxyl and perhydroxyl radicals and their radical ions*, Nat. Stand. Ref. Data Ser. (USA Nat. Bur. Stand.) 1977, 59 ; b) J. Hoigne', H. Bader, *Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water. Part II. Dissociating organic compounds*. Wat. Res. 17 (1983) 185.

Các phương pháp AOP khác nhau ở phương pháp tạo $\cdot\text{OH}$ khác nhau. Sau đây là những phương pháp đã biết và tên gọi tương ứng :

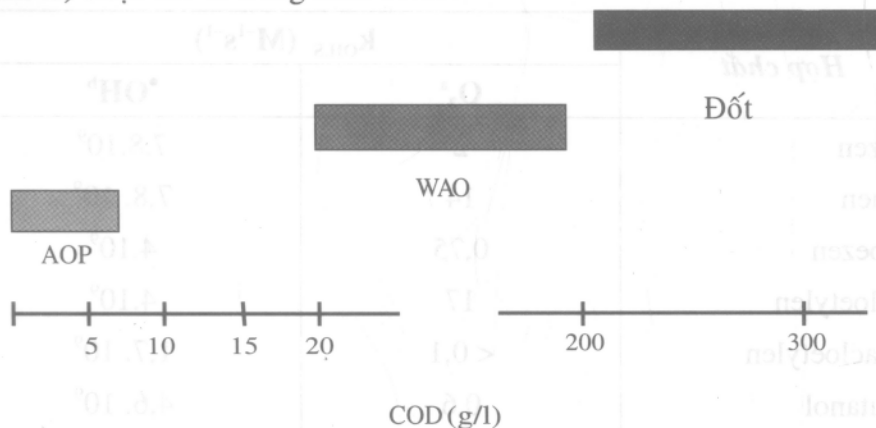
- | | |
|--|-----------------------|
| 1. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ | Hệ Fenton |
| 2. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ | Hệ kiểu Fenton |
| 3. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$ | Photo – Fenton |
| 4. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ -Oxalat | |
| 5. Mn^{2+} /Axit oxalic/ O_3 | |
| 6. $\text{TiO}_2/h\nu/\text{O}_2$ | Xúc tác quang hoá |
| 7. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | Peroxone [®] |
| 8. O_3/UV | |

9. H₂O₂/UV

10. Tia γ hoặc β

Trừ phương pháp 6 và 10 là hai phương pháp không dùng hoá chất, còn lại phải sử dụng chất oxy hoá là H_2O_2 hoặc O_3 , điều này giới hạn khả năng áp dụng AOP do chi phí hoá chất.

Vùng áp dụng của các phương pháp ôxy hoá khác nhau (chủ yếu do yếu tố kinh tế) được mô tả trong hình 10.13.



Hình 10.13. Vùng áp dụng của các phương pháp oxy hoá

AOP có thể áp dụng phối hợp với các phương pháp sinh học và được thực hiện trước hoặc sau công đoạn ôxy hoá sinh học.

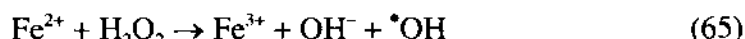
Theo hình 10.13, nếu dung dịch rất đậm đặc, COD lớn ($> 5.000 \text{ mg/l}$), về mặt kinh tế WAO có ưu thế hơn [45].

WAO dùng O_2 hoặc không khí để oxy hoá chất hữu cơ ở nhiệt độ 130 – 300 °C và áp suất 0,5 – 20 Mpa (5 – 200 atm). Vì phản ứng oxy hoá là phản ứng toả nhiệt nên khi COD ≥ 20 g/l phản ứng xảy ra không cần nhiệt bổ sung, nếu COD nhỏ hơn sẽ cần chi phí nhiệt để đốt nóng hỗn hợp nhằm duy trì nhiệt độ phản ứng (xem phần 2).

Nếu dung dịch đậm đặc hơn nữa (COD tính bằng 100 g/l) khi đó phương pháp cô – đốt kết hợp thu hồi nhiệt sẽ rất hiệu quả. Kỹ thuật này được coi là tiêu chuẩn trong ngành bột giấy, sản xuất ôxit nhôm... Ngoài việc ôxy hoá chất hữu cơ, kỹ thuật cô – đốt còn cho phép thu hồi hoá chất (xút) nên có hiệu quả kinh tế rõ rệt và được các nhà sản xuất chấp nhận như một phần công nghệ sản xuất. Ở Việt Nam đã có hai hệ thống ở Công ty giấy Bãi Bằng và Công ty giấy Đồng Nai cô – đốt dịch đen và thu hồi xút nhưng chỉ có hệ thống ở Bãi Bằng hoạt động tốt.

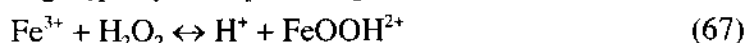
5.2. Quá trình Fenton

Đây là phản ứng được Fenton phát hiện từ năm 1894 [46]. Ngày nay phản ứng kiểu này được quan tâm áp dụng khá rộng rãi để oxy hoá chất ô nhiễm hữu cơ. Ngay từ 1934 Haber [47] đã chứng minh rằng ở pH = 3 – 4 trong hỗn hợp Fenton xảy ra phản ứng tạo $\cdot\text{OH}$ như sau :



Tuy nhiên phát hiện này bị lãng quên vì lúc đó khái niệm bảo vệ môi trường chưa phổ biến mạnh. Hỗn hợp Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) chứa các chất phổ biến và không độc, vì vậy việc áp dụng trong công nghệ xử lý môi trường rất hứa hẹn. Một số người nhầm Fe^{2+} là xúc tác, thực ra theo pt. (66) Fe^{2+} bị chuyển hoá thành Fe^{3+} và mất đi trong quá trình phản ứng, như vậy Fe^{2+} không phải là xúc tác.

Sắt (II) thực sự trở thành xúc tác khi được tái tạo ở pH thấp (2,7 – 2,8) [48]. Trong trường hợp này ta có *phản ứng kiểu Fenton* :



Đây là quá trình đơn giản, dễ thực hiện vì các hoá chất có sẵn và không đắt, mặc dù vậy yếu tố kinh tế vẫn là giới hạn của phương pháp vì theo pt. (65) để tạo 1 mol tác nhân $\cdot\text{OH}$ ta phải tiêu tốn 1 mol Fe^{2+} (giá thành khoảng 2000 – 3000 đ/kg) và 1 mol H_2O_2 (chi phí năng lượng điện để sản xuất 1 kg H_2O_2 là 7,7 kWh, giá ở thị trường VN khoảng 6000 đ/kg loại 50%). Ngoài ra còn phải tính chi phí axit để hạ pH và kiềm để nâng pH.

Phản ứng Fenton đã được tác giả sử dụng để xử lý nước thải rác để đạt tiêu chuẩn thải theo TCVN 5945 – 1995 loại B. Nhược điểm lớn nhất của phương pháp này là chi phí hoá chất (axit, bazơ để hiệu chỉnh pH và H_2O_2) rất cao.

5.3. Quá trình quang Fenton còn gọi là Photo – Fenton

Nếu chiếu tia UV vào hệ Fenton, phản ứng oxy hoá hữu cơ xảy ra mạnh hơn.

Các tác giả [49, 50] cho rằng dưới tác dụng của bức xạ có $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ cũng sẽ xảy ra quá trình sinh ra $\cdot\text{OH}$ và tái tạo Fe^{2+} :

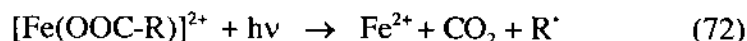
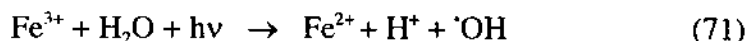
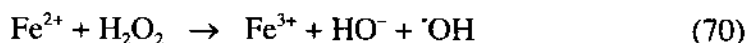


Nếu trong hệ có H_2O_2 sẽ xảy ra phản ứng Fenton (pt. 65) sinh ra $\cdot\text{OH}$.

Nhược điểm của phương pháp : cần kiểm soát pH, sinh ra bùn $\text{Fe}(\text{OH})_3$, chi phí năng lượng đèn trừ khi sử dụng ánh sáng mặt trời.

Cơ chế đầy đủ của hệ Photo – Fenton

Hệ Photo – Fenton tạo gốc tự do $\cdot\text{OH}$ theo cơ chế sau :



Trong phản ứng cuối cùng phối tử $\text{COO} - \text{R}$ có thể được thay bằng các tác nhân tạo phức khác như ROH , RNH_2 . So với các quá trình AOP khác hệ Fenton có thể hoạt động ở bước sóng dài tới 600 nm (chiếm tới 35% tổng năng lượng ánh sáng mặt trời).

5.4. Hệ UV/ Fe^{3+} – Oxalat/ H_2O_2

Hệ quang Fenton có thể tăng cường khi có mặt oxalat [51], quá trình xảy ra như sau :



Như vậy, ta có Fe^{2+} (ở dạng phức hoặc tự do) sẵn sàng phản ứng với H_2O_2 theo phản ứng kiểu Fenton để tạo $\text{HO}^{\cdot}$.

Theo Ali Safarzadeh hệ này chỉ tiêu tốn 20% năng lượng bức xạ so với hệ quang Fenton. Sự tiết kiệm này là do :

- Phức ferrioxalat hấp thụ vùng phổ rộng hơn ($\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$).
- Hiệu suất lượng tử tạo Fe^{2+} rất cao ($\phi = 1 - 1,2$) trong khi đó hệ quang Fenton có $\phi = 0,14$ ($\lambda = 313 \text{ nm}$) và $0,017$ ($\lambda = 360 \text{ nm}$).

Khi gặp các chất hữu cơ mạch vòng, các sản phẩm oxy hoá trung gian là hydroxy – vòng có vùng hấp thụ gần vùng UV của $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$ dẫn đến giảm phần $h\nu$ được hấp thụ bởi hệ $\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$.

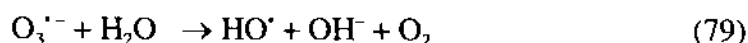
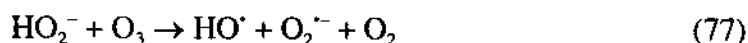
5.5. Các hệ ôzôn

Hệ O_3 ($\text{pH} > 8,5$)

Có hai hệ O_3/UV và $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Kết quả nghiên cứu chủ yếu do nhóm Hoigne' ở EAWAG [52].

Trong quá trình phân huỷ O_3 tạo ra $\text{HO}^{\cdot}$, OH^- luôn đóng vai trò tác nhân khơi mào, điều này thể hiện qua cơ chế phản ứng [53] :





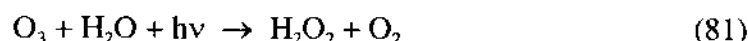
Tổng hợp lại ta có :



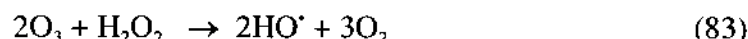
Cơ chế này lý giải vai trò và ảnh hưởng của pH. Sự tăng pH làm tăng HO_2^- (pt. 76) tiếp theo sẽ tăng $\text{HO}^\bullet$.

Hệ O_3/UV

Hệ số hấp thụ UV của O_3 ở $\lambda = 254 \text{ nm}$ rất cao và $\epsilon = 3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ở 260 nm là $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, vì vậy quá trình này có hiệu suất quang rất cao, cao hơn nhiều so với H_2O_2 . Cơ chế phản ứng tóm tắt như sau :



hoặc :



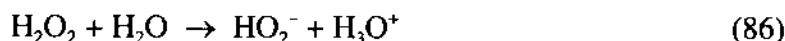
Hệ O_3/UV đã được hãng WEDECO (Đức) thương mại hoá để xử lý nước thải công nghiệp nhiễm các cơ clo.

Cơ chế đầy đủ của hệ O_3/UV :

Ôzôn thường được chế tạo tại chỗ có nồng độ thể tích từ 1 – 8% thể tích. Trong nước ôzôn sinh ra H_2O_2 theo cơ chế sau:



Tiếp theo $\text{OH}^\bullet$ sẽ xuất hiện nhờ các phản ứng :



Ngoài các phản ứng oxy hoá chất hữu cơ bởi các gốc tự do, nhất là $\text{OH}^\bullet$, song song còn có phản ứng ôzôn oxy hoá trực tiếp.

Hệ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ – Peroxon

Trong hệ ôzôn/nước khi bổ sung H_2O_2 sẽ xảy ra đầu tiên là phản ứng phân li của H_2O_2 :

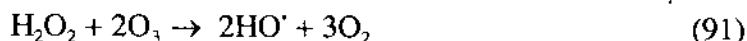


Đến đây ta có ion hydroperoxit sẽ phản ứng với ôzôn theo pt. (77) :



Tiếp theo ta có các phản ứng (78) và (79) như trường hợp ôzôn. Điều này giải thích tại sao khi thêm H_2O_2 vào hệ ôzôn/nước ta luôn thu được các kết quả ôxy hoá tốt hơn.

Tổng hợp lại để có hai mol $\text{HO}^\bullet$ ta cần tiêu thụ 1 mol H_2O_2 và 2 mol O_3 :



Quá trình này được người Pháp thương mại hoá dưới cái tên Peroxone[®], thông thường tỷ lệ mol $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ tối ưu nằm trong khoảng 0,35 – 0,45.

Ngoài ra, khi có mặt các xúc tác dị thể (các ôxit Fe, Mn, Me/ Al_2O_3 , Ru/ CeO_2) các xúc tác đồng thể (Fe^{2+} , Mn^{2+} ...) hiệu quả ôxy hoá bằng ôzôn tăng mạnh. Người Pháp cũng đã thương mại hoá quá trình này dưới tên thương mại Catazone[®].

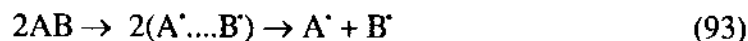
Nếu kết hợp UV ta có hệ UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ còn hiệu quả hơn. Hệ này được hãng US Filter thương mại hoá.

5.6. Hệ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

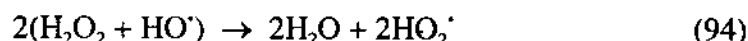
Khi hấp thụ H_2O_2 UV phân rã tạo $2\text{HO}^\bullet$ theo phương trình :



Khi hấp thụ UV với $\lambda \leq 280$ nm trong môi trường nước, do hiệu ứng lồng ($\text{A}^\bullet$ và $\text{B}^\bullet$ tái kết hợp) nên hiệu suất lượng tử $\leq 0,5$:



Tiếp theo, H_2O_2 phản ứng với $\text{HO}^\bullet$:



Khi đó tổng hiệu suất lý thuyết = 1.

Nhìn chung các chuyên gia xử lý môi trường thích sử dụng H_2O_2 vì mấy nguyên nhân sau :

- H_2O_2 dễ pha chế thành dung dịch bất kỳ nồng độ nào.
- H_2O_2 không gây mùi, không tạo sản phẩm phụ có hại.
- So với các hệ khác hiệu suất lượng tử của hệ rất cao Φ xấp xỉ 0,5.

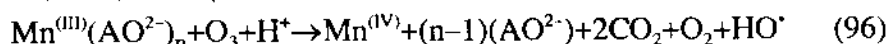
Nhược điểm chính của hệ này là hệ số hấp thụ của H_2O_2 đối với UV rất nhỏ : hệ số hấp thụ mol $\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ở $\lambda = 254$ nm (H_2O_2 hấp thụ UV kém ở bước sóng dài nhưng tốt hơn ở bước sóng ngắn, $\epsilon_{200\text{nm}} = 190 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Sự hấp thụ bắt đầu từ bước sóng 365 nm). Hiệu suất hấp thụ UV khi pH tăng do anion peroxit HO_2^- hấp thụ ở $\lambda = 254 \text{ nm}$ mạnh hơn ($\varepsilon = 240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Quá trình này cũng được các hãng Mỹ thương mại hoá dưới các tên Calgon Perox – Pure[®] và Rayox[®]. Cả hai quá trình đều sử dụng đèn thủy ngân trung áp công suất cao và H_2O_2 thương mại để xử lý nước thải [54].

5.7. Hệ Mn^{2+} /Oxalic axit/ O_3

Ở $\text{pH} > 4$, Mn^{2+} xúc tác quá trình oxy hoá bằng O_3 khi có mặt axit oxalic (AO^{2-}) nhờ sự hình thành Mn(III) – dioxalat và – trioxalat, tiếp theo :



Tương tự ta có quá trình quang khử phức Fe(III) – axit hữu cơ tạo gốc tự do :



Gốc $\text{R}^{\bullet}$ là tác nhân khơi mào cho các quá trình oxy hoá tiếp theo. Các nhà khoa học SANDEC – EAWAG (Thụy Sĩ) đã sử dụng phản ứng này để xử lý As(III) ô nhiễm nước ngầm ở Bangladesh rất hiệu quả bằng cách cho nước ngầm vào chai nhựa, cho vài giọt chanh, đậy lại, phơi nắng là có nước sạch đối với As. Giải thích hiện tượng này như sau : trong nước luôn có một lượng nhỏ Fe, khi gặp chanh ta có phức Fe-axit xitric như trên, dưới tác dụng của ánh sáng mặt trời As(III) gây nhiễm nước ngầm sẽ bị gốc tự do oxy hoá thành As(V) dễ dàng bị FeOOH kết tủa, lọc kết tủa ta được nước sạch.

CHƯƠNG XI

QUÁ TRÌNH ĐỐT VÀ ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG

Để tránh ô nhiễm môi trường từ rác thải, chất thải nguy hại, chất thải y tế, chất thải công nghiệp, đặc biệt hợp chất thải PCB hay các khí độc hại người ta dùng phương pháp đốt có kèm theo xử lý khí thải như giải pháp an toàn, thích hợp để tiêu huỷ khối lượng chất thải, giảm tính độc hại, thu hồi năng lượng, tiết kiệm diện tích đất chôn lấp. Ngoài ra, quá trình đốt được dùng thông dụng như một trong những biện pháp hiệu quả nhất trong kỹ thuật phòng chống ô nhiễm khí, xử lý khí thải độc hại, các chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC). Quá trình đốt được hiểu là quá trình oxy hoá các tạp chất có thể cháy với oxy ở nhiệt độ cao. Tạp chất xử lý bằng phương pháp đốt có thể là chất rắn, chất lỏng và dạng khí (hơi). Rất nhiều khí công nghiệp, các chất hữu cơ dễ bay hơi được kiểm soát bởi quá trình đốt bằng kỹ thuật đốt nhiệt phân và đốt xúc tác. Phần này sẽ miêu tả phản ứng cháy, quá trình cơ bản của quá trình đốt, đốt nhiệt phân, đốt xúc tác, thiết kế lò đốt chất thải, ước tính lượng sản phẩm cháy và biện pháp kiểm soát ô nhiễm khí thải.

1. CÁC PHẢN ỨNG CHÁY XẢY RA TRONG BUỒNG ĐỐT

1.1. Phản ứng cháy

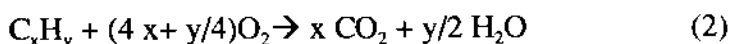
Đốt nhiên liệu/chất thải/khí thải là quá trình oxy hoá nhiên liệu/chất thải bằng oxy của không khí ở nhiệt độ cao khi có nguồn cháy. Đốt chất thải là quy trình xử lý cuối cùng áp dụng cho một số chất thải nhất định không thể tái chế, tái sử dụng hay lưu chứa an toàn trong bãi chôn lấp. Phần tro sau khi đốt (trơ hoá) được chôn lấp.

Nhiên liệu + tác nhân oxy hoá – ngọn lửa -> sản phẩm cháy (1)

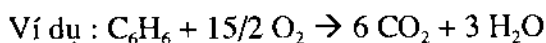
Chất thải sản xuất và tiêu dùng gồm chất thải hộ gia đình, chất thải công nghiệp, hoá chất độc hại... được coi là nguồn nguyên liệu cho quá trình đốt bên cạnh nguồn nhiên liệu thiên nhiên như gỗ, củi, vỏ cây, than cám, than đá, than trấu, than cốc, dầu mỏ hay khí gas. Để nghiên cứu quá trình đốt, ứng dụng trong lĩnh vực môi trường người ta có thể coi chất thải là nhiên liệu đầu vào. Quá trình phản ứng cháy được thực hiện trong buồng đốt.

Buồng đốt thực chất là buồng thực hiện sấy khô chất thải rắn, chất bốc cháy, đốt cháy các khí cháy và cháy sản phẩm đã than hoá. Một loạt các phản ứng hoá học phức tạp diễn ra ở các nhiệt độ cao như sau :

– Đốt các cacbonhydrat : Phương trình mô tả quá trình cháy cacbonhydrat :



x, y là số nguyên tử C, H



+ Khi cháy hoàn toàn cacbon :



+ Khi cháy không hoàn toàn cacbon :



+ Phản ứng cháy hydro :



+ Nhiệt + $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$

– Đốt các sản phẩm có nitơ : thông thường nitơ có trong nhiên liệu hoặc trong sản phẩm sau quá trình cháy là N_2 , NO hoặc NO_2 . Hai sản phẩm sau là khí độc hại và cần có những biện pháp thích hợp để kiểm soát. Ví dụ muốn khử trimethylamin, một trong các chất độc hại cho động vật thuỷ sinh, thường phải dùng biện pháp đốt. Quá trình diễn ra như sau :



Ta thấy bên cạnh sản phẩm không hại xuất hiện khí không có lợi là NO, sau khi ra ngoài môi trường không khí, NO sẽ ôxy hoá tiếp để thành NO_2 và một chuỗi phản ứng gây các quan ngại về vấn đề ôzôn.

Quá trình cháy trong các buồng đốt, tùy thuộc vào loại chất đốt, độ ẩm, vận hành lò đốt, đầu tiên là bước ôxy hoá nitơ không khí theo phương trình sau :



Sau đó tùy thuộc vào nhiệt độ cháy, lượng dư ôxy không khí trong buồng cháy sẽ có phản ứng ôxy hoá nitơ trong nhiên liệu theo phản ứng :



Sự tạo thành NO theo phản ứng (8) phụ thuộc vào lượng nitơ trong nhiên liệu và lượng O_2 dư trong buồng cháy. Phản ứng này ít phụ thuộc vào nhiệt độ buồng cháy hơn phản ứng diễn ra ở điều kiện đẳng nhiệt (7) và có thể xảy

ra ở nhiệt độ vừa phải. Lượng NO_x khó có thể xác định theo cách lý thuyết mà phụ thuộc rất nhiều vào chế độ vận hành thực tế của lò đốt.

– *Đốt sản phẩm có chứa clo* : Trong quá trình cháy xảy ra tại các lò đốt, clo chứa trong nhiên liệu và chất thải chứa clo khi cháy sẽ ra khỏi buồng cháy dưới dạng axit clohydric HCl. Chất thải sinh hoạt thường chứa nhiều nhựa PVC, vì vậy nên HCl trong khí cháy thường gây các hiện tượng ăn mòn thiết bị và ảnh hưởng môi trường xung quanh. Vậy nên các lò đốt chất thải sinh hoạt phải được trang bị các thiết bị có thể bắt và xử lý được HCl để ngăn ngừa phát thải HCl.



– *Đốt một số kim loại* : Tại nhiệt độ đốt có một số kim loại như thủy ngân, kẽm, cadimi, ví dụ như trong thành phần rác thải y tế thường có lẫn thủy ngân do cặp nhiệt kế vỡ vứt chung lẫn rác y tế, rác thải sinh hoạt thường có thủy ngân ở pin khô, cadimi, kẽm ở các vật liệu mạ kim loại. Lựa chọn nhiệt độ thích hợp cho quá trình đốt cũng như đầu tư cơ cấu của thiết bị làm sạch khí có thể loại bỏ được kim loại nặng ra khỏi khói lò, tránh phát thải các kim loại nói trên là hết sức quan trọng.

– *Quá trình đốt các sản phẩm chứa lưu huỳnh và hydro sunphua* : H_2S là hơi rất độc hại, dễ phát hiện thấy ở nồng độ thấp hơn SO_2 (có mùi trứng thối). Nồng độ tối thiểu mà con người có thể cảm nhận được là 0,0005 ppm đối với H_2S và 0,5ppm đối với SO_2 .

+ Phản ứng cháy lưu huỳnh :



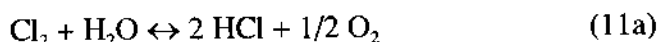
+ Phản ứng cháy hydro sunphua :



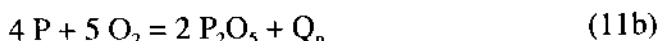
– *Các phản ứng cháy của clo, photpho, nóng chảy muối kim loại và tạo tro xỉ* :

Sản phẩm của quá trình cháy (SPC) gồm nước, khí cacbonic, muối, các hạt bụi mịn, hơi axit, kim loại và tro xỉ. Sản phẩm của phương trình (2), (3), (4) được coi như không hoặc ít hại, ví dụ, đốt cháy hoàn toàn benzen/hơi benzen chuyển về dạng CO_2 hoặc H_2O không gây hại. Tuy vậy còn có một số phản ứng cháy clo hay các sản phẩm khác, khi có mặt của hơi nước tạo thành các chất độc hại. Ví như trong buồng đốt clo chứa trong chất thải rắn,

nhiên liệu kết hợp với nhau thành phân tử khí Cl_2 , gặp hơi nước có phản ứng theo phương trình :



Hay phản ứng cháy của photpho :



Giai đoạn tạo tro xỉ : Sau quá trình cháy, những chất rắn không cháy được sẽ tạo thành tro xỉ. Tro là những chất rắn không cháy được nhưng không bị nóng chảy, xỉ là tro nóng chảy tạo thành. Dưới tác dụng của nhiệt, trước tiên các tinh thể nước ngậm trong một số chất như thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sẽ bị tách nước ở nhiệt độ khoảng 500°C :



Tại $800^\circ\text{C} - 900^\circ\text{C}$:



Nếu nhiệt độ tiếp tục nâng cao một số muối khoáng phân huỷ thành các ôxit và CO_2 tự do thoát ra ngoài và nếu nhiệt độ tiếp tục cao thì các thành phần của tro lần lượt nóng chảy, dễ chảy nhất là các kim loại kiềm và muối của chúng K_2O , Na_2O nóng chảy ở nhiệt độ $800^\circ\text{C} - 1000^\circ\text{C}$ và các hợp chất clorua... Một số chất nóng chảy có thể hoà tan một số thành phần khác vốn khó chảy tạo thành những chất có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn. Ví dụ, trong tro có những thành phần ôxit silic tự do, SiO_2 , thì dễ cùng với các chất FeO , FeS , CaO , MgO ... tạo thành các chất cùng dễ nóng chảy và dễ hoà tan được chất Al_2O_3 vốn rất khó nóng chảy.

1.2. Phản ứng cháy : sản phẩm phụ và phản ứng cân bằng

Một số phản ứng phụ có thể xảy ra trong quá trình cháy không hoàn toàn. Đó là tạo ra khí CO , nitơ ôxit (NO_x), dioxin, furan.

– *Phản ứng phụ* : Dioxin, dibenzo - p - dioxin và dibenzofuran có thể tạo thành từ quá trình cháy không hoàn toàn trong buồng cháy hoặc ở phần cuối của buồng cháy. Cơ chế tạo thành chưa được biết rõ, nhưng có một số yếu tố sau đây là một trong những nguyên nhân xuất hiện :

+ Cháy nhiệt độ thấp ($150^\circ\text{C} - 370^\circ\text{C}$).

+ Đủ thời gian lưu khí tại nhiệt độ này.

- + Có chất xúc tác thích hợp (Pb, Cu).
- + Có xuất hiện các hạt mịn lơ trong dòng khí.
- + Có hơi clo trong dòng khí thải.

Khống chế tốt các yếu tố liệt kê trên sẽ hạ thấp khả năng tạo khí độc hại. Thêm vào đó, tiền xử lý khí hay lọc rửa khí, hạ nhiệt nhanh dòng khí thải sau buồng cháy và quy định, kiểm soát chặt chẽ các loại chất thải được đưa vào đốt là những yếu tố có thể khống chế được trong đốt nhiệt phân để giảm sự tạo thành các khí độc hại do phản ứng thứ cấp sinh ra.

– *Phản ứng cân bằng* : Quá trình cháy là quá trình diễn ra các phản ứng cân bằng và hầu hết các phản ứng cháy là phản ứng thuận nghịch, thông thường ở pha khí chiều thuận mạnh hơn chiều nghịch nhiều lần nên thường tạo cảm giác phản ứng xảy ra triệt để, một số khí như SO_2 có phản ứng thuận nghịch ở nhiệt độ cao, ví dụ phản ứng :



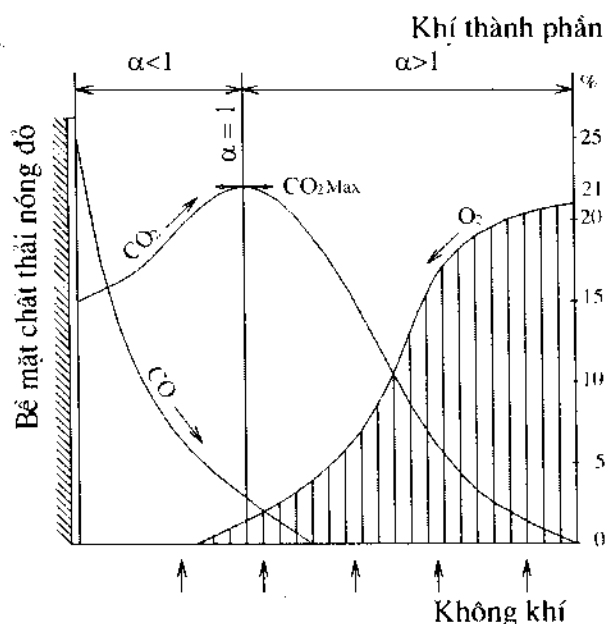
Tại 1 atm, nhiệt độ 815°C thì diễn ra phản ứng thuận nghịch với hiệu suất 50%.

2. QUÁ TRÌNH CHÁY

2.1. Quá trình cháy

Quá trình cháy gồm nhiều giai đoạn diễn ra kế tiếp nhau : 1. Sấy khô, đốt nóng : ở nhiệt độ cao chất thải được sấy khô, đốt nóng đến nhiệt độ làm việc của buồng đốt ; 2. Làm bay hơi nước, axit hữu cơ dễ bay hơi từ chất thải ; 3. Quá trình oxy hoá nhiệt và quá trình nhiệt phân, nhiên liệu khi có mặt của oxy không khí biến đổi thành phân chất thải sang thể khí ; 4. Trộn hỗn hợp cháy và môi lửa ; 5. Quá trình cháy, sinh và gia tăng nhiệt ; 6. Làm nguội sản phẩm khí cháy và các quá trình làm sạch khí tiếp theo.

Về nguyên tắc, chất thải đưa vào buồng đốt đang vận hành có sẵn không khí, khí cháy sẽ nhận nhiệt từ không khí nóng, lớp chất thải đang cháy, tường lò nhiệt độ cao, làm lượng ẩm trong chất thải bốc hơi, chất thải được sấy khô. Nếu được cung cấp tiếp nhiệt độ, chất bốc sẽ thoát dần ra. Hơi nước, chất bốc bao bọc lấy hạt chất thải rắn làm cản trở sự tiếp xúc giữa trung tâm hoạt động với oxy. Một mặt các phản ứng cháy tạo sản phẩm cháy (SPC), chúng khuếch tán theo xu thế dần đều nồng độ các khí, hình thành sự phân bố các chất khí xung quanh bề mặt các hạt chất thải rắn theo hình 11.1.



Hình 11.1. Sự phân bố các khí xung quanh chất thải rắn [8]

Tuy nhiên, nhờ có sự khuếch tán của hơi nước và chất bốc ra ngoài và sự khuếch tán của oxy vào trong tạo khả năng tiếp xúc với bề mặt cốc tạo thành phản ứng cháy. Các sản phẩm cháy mới tạo thành cũng tạo ra một lớp bao bọc chất thải và ngăn cách sự tiếp xúc với oxy, nhưng quá trình khuếch tán vẫn xảy ra nên quá trình cháy vẫn được tiếp tục. Quá trình khuếch tán các khí hình thành nên sự phân bố các chất khí xung quanh bề mặt chất thải rắn. Phân bố khí đó như sau :

– *Khí ôxít cacbon* : Nằm sát chất thải rắn, có nồng độ lớn nhất, càng xa thì lượng khí CO càng giảm vì cốc có nhiệt độ cao khi gặp oxy xảy ra đồng thời 2 phản ứng cháy (3) và (4) tạo CO₂ và CO :

Khí CO và CO₂ tạo thành có tỷ lệ phụ thuộc vào nhiệt độ trong buồng đốt là chủ yếu, nhiệt độ càng cao tỷ lệ khí CO càng lớn. Khí cacbon ở trên mặt chất thải đã than hoá có nhiệt độ cao, nếu thiếu oxy mà gặp CO₂, xảy ra phản ứng hoàn nguyên thu nhiệt :



Bên cạnh đó, nếu có hơi nước tiếp xúc với mặt cốc có nhiệt độ cao sẽ xảy ra phản ứng khí hoá :



Ở càng xa mặt sản phẩm đã than hoá (cốc) nồng độ khí CO càng giảm do có sự khuếch tán khí CO và do khí O₂ tiếp xúc với CO gây nên phản ứng :



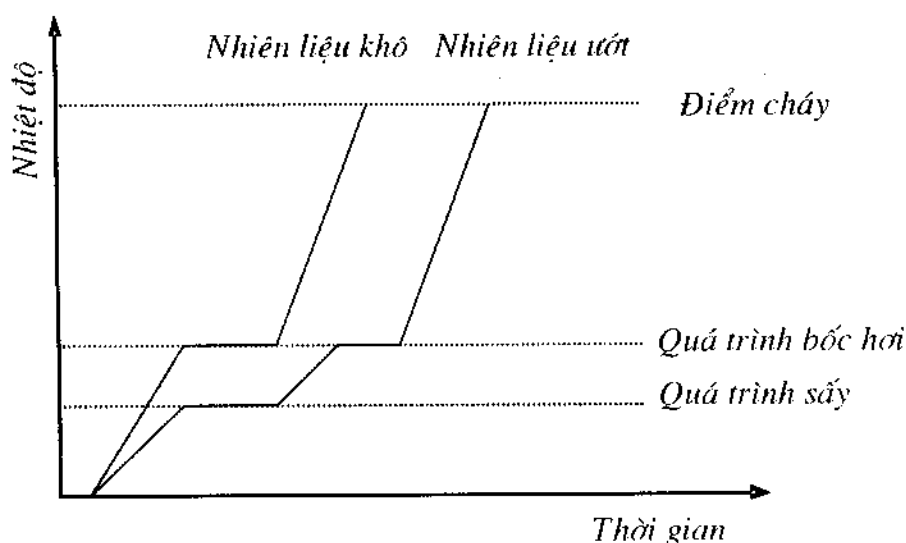
– *Khí cacbonic* : Quá trình oxy hoá mặt cốc sẽ tạo thành đồng thời khí CO₂ và CO. Khí CO khuếch tán ra ngoài gặp oxy sẽ cháy tạo thành khí CO₂, càng ra ngoài bề mặt sản phẩm cháy đã than hoá do khuếch tán thì nồng độ khí CO₂ giảm dần.

– *Khí oxy* : Oxy khuếch tán từ ngoài vào mặt cốc, phản ứng với khí CO bên ngoài nên càng vào trong cốc nồng độ khí O₂ giảm, nồng độ khí O₂ sát bề mặt cốc có nồng độ nhỏ nhất.

Vậy, để cháy triệt để chất thải cần có các điều kiện sau : a) Nhiệt độ phải đủ cao ; b) Hệ số không khí dư thích hợp, nếu nhỏ quá thì không đủ oxy cho quá trình cháy, nếu lớn quá sẽ làm giảm nhiệt độ trong buồng đốt ; c) Thời gian lưu khí ở buồng đốt đủ dài và d) phải có chế độ xáo trộn khí tốt.

Kinh nghiệm theo dõi quá trình đốt và vận hành các lò đốt cho thấy có mối liên hệ giữa xáo trộn không khí cháy, nhiệt độ và thời gian lưu cháy. Tăng cường đảo trộn không khí cháy cho phép giảm thời gian lưu và nhiệt độ cháy mà vẫn đạt được hiệu suất phân huỷ triệt để khí thải. Xáo trộn khí cháy tốt bằng cách điều khiển, phân bố khí cháy tại một số mức trong buồng đốt. Hồi lưu khối lò nhiều lần, nhiều mức sẽ tăng hiệu quả xáo trộn khí. Khi theo dõi và khống chế tốt bốn yếu tố trên thì quá trình phân huỷ các chất bền vững khó phân huỷ cũng trở nên rất hiệu quả.

Trong quá trình đốt cháy không hoàn toàn sẽ có một số chất độc được tạo ra do quá trình đốt không thích hợp sinh ra. Sản phẩm của quá trình cháy chủ yếu là điôxit cacbon CO₂, nước H₂O, khí dư với các axit của các halogen, lưu huỳnh, nitơ và photphoric, hơi của các ôxit kim loại, vết của các chất thải, nhiên liệu không cháy hết và các sản phẩm hữu cơ sinh ra do phản ứng phụ furan, dioxin... Ngoài ra còn có tro xỉ và ôxit kim loại bị kéo theo dòng khí. Hầu hết các chất ô nhiễm hữu cơ có thể được loại bỏ khá triệt để bằng phương pháp đốt nhiệt độ cao (>1050°C) và thời gian lưu khí trong buồng đốt xử lý tiếp theo hay buồng đốt thứ cấp đủ dài (lớn hơn 1,5 giây) và giảm thiểu phát thải khí độc hại qua bộ phận xử lý khí thải. Đồ thị sơ lược về quá trình đốt được thể hiện ở hình 11.2.



Hình 11.2. Đồ thị quá trình cháy [4]

2.2. Nhiệt trị của các chất cháy và giới hạn cháy

Nếu nhiên liệu tiếp xúc với tác nhân oxy hoá (oxy không khí), có ngàii cháy để phản ứng cháy xảy ra và làm nguội sản phẩm cháy đến nhiệt độ ban đầu chúng ta sẽ thu hồi được năng lượng hay gọi là nhiệt quá trình cháy. Thông tin về giá trị nhiệt cháy của một số nhiên liệu thường gặp là những thông tin hữu ích dùng cho tính toán quá trình cháy. Ngoài ra, còn có hai cách khác để tính toán nhiệt trị là xác định nhiệt trị cao (nhiệt do hơi khi ngưng tụ toả ra, ví dụ như nhiệt độ ngưng tụ hơi nước) và nhiệt trị thấp (nhiệt do hơi nước bốc ra từ buồng cháy) và chênh lệch của hai giá trị nhiệt đó là giá trị nhiệt ẩn (latent heat value).

– *Giới hạn cháy nổ* : Khí metan trong khí gas thiên nhiên có nhiệt trị là 21502 kJ/kg. Nếu trong một hỗn hợp gồm 99% khí metan và 1% không khí và cấp tia lửa, hỗn hợp khí không cháy vì không đủ không khí, ta nói hỗn hợp quá “giàu” và ngược lại nếu chỉ có 1% khí metan còn lại 99% không khí có tia lửa vẫn không thấy có quá trình cháy vì hỗn hợp khí quá “nghèo”. Giới hạn của hợp chất có thể cháy được và không cháy được gọi là “giới hạn nghèo” hoặc giới hạn cháy dưới (lower explosive limit, LEL) và ngược lại gọi là “giới hạn giàu”, hay giới hạn cháy trên (upper explosive limit, UEL). Thành phần khí trong khí cháy tính bằng % mol. Bảng 11.1 ghi một số các thông số trong quá trình đốt cháy của một số nhiên liệu.

Bảng 11.1. Số liệu phản ứng cháy nhiên liệu cacbonhydro [3]

Nhiên liệu	Phân tử lượng (M_w)	Nhiệt hoá hơi (kJ/kg)	Nhiệt cháy (kJ/kg)	Tỷ lệ nhiên liệu/khí cháy SR % thể tích	Giới hạn cháy, tỷ lệ SR % thể tích		Nhiệt độ cháy tức thì (°C)	Nhiệt độ cháy đoạn nhiệt (°C)
					Nghèo LEL	Giàu UEL		
Axeton	58,1	224		4,97	59	233	561,1	2104,4
Axetylen	26		20734	7,72	31		305,0	
Benzen	78,1	169	17446	2,71	43	336	591,7	2287,8
n-Butan	58,1	166	19655	3,12	54	330	430,6	2237,8
l-Buten	56,1	168	19475	3,37	53	353	443,3	2301,7
CO	28	91		29,5	45	251	608,9	
Cyclohexan	84,2	154	18846	2,27	48	401	270,0	2232,2
n-Decane	142,3	119	19175	1,33	45	356	231,7	2268,3
Ethane	30,1	210	20416	5,64	50	272	472,2	2226,7
Ethene	28,1	208	20276	6,52	41	610	490,0	2357,2
Ethyl alcohol	46,1	368		6,52			392,2	
n-heptan	100,2	136	19314	1,87	53	450	247,2	2196,1
n-hexan	86,2	144	19391	2,16	51	400	260,6	2221,1
Hydro	2	194	51571	29,5			571,1	
H ₂ S	34,1	237		12,24			290,0	
Isoprophyl alcohol	60,1	286		4,44			455,6	
Metan	16	219	21502	9,48	46	164	632,2	
Methyl alcohol	32	473		12,24	48	408	470	
n-nonane	128,3	124	19211	1,47	47	434	233,9	
n-octane	114,2	129	19256	1,65	51	425	240	
n-pentane	72,1	154	19499	2,55	54	359	284,4	2232,2
propane	44,1	183	19929	4,02	51	283	504,4	2232,2
Toluene	92,1	156	17601	2,27	43	322	567,8	2326,7

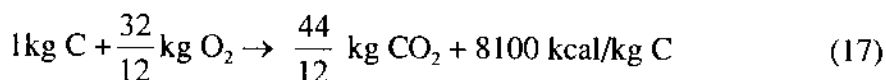
Hiếm khi ta tính được chính xác giới hạn cháy nếu không dựa trên các kết quả thực nghiệm. Hình 11.3 là đường đẳng nhiệt hỗn hợp khí metan tính theo mol phân. Nếu mol phân của khí metan nhỏ và tỷ lệ khí/nhiên liệu cháy SR (Stoichiometric index/ratio) nhỏ thì metan cháy, nhiệt độ buồng đốt tăng khi lượng metan cấp tăng. Nếu mol phân của metan lớn hơn tỷ lệ khí/nhiên liệu cháy SR thì toàn bộ lượng oxy bị tiêu thụ hết, nhiệt độ tăng khi lượng oxy cung cấp tăng. Hỗn hợp khí có nồng độ thấp hơn LEL (4,36%) là hỗn hợp quá nghèo không cháy được và hỗn hợp trên 15,55% khí metan là hỗn hợp quá giàu không cháy. Tính toán được nhiệt độ của khí cháy có thành phần hỗn hợp trong khoảng đã nêu thay đổi từ 1260°C – 1315°C.

– *Nhiệt trị của các nhiên liệu rắn/lỏng* : Nhiệt trị là đơn vị thể hiện năng suất nhiệt của nhiên liệu, là đại lượng liên quan chặt chẽ đến thành phần nhiên liệu. Thành phần của nhiên liệu rắn và lỏng gồm có cacbon (C_p) ; hydro (H_p), nitơ (N_p), oxy (O_p), lưu huỳnh (S_p), độ tro (A_p) và độ ẩm (W_p). Các thành phần của nhiên liệu được biểu diễn bằng phần trăm khối lượng và ký hiệu bằng các chữ cái đầu của tên thành phần với chỉ số p – ý nghĩa thành phần thực. Với quy ước như vậy tổng của toàn bộ các thành phần đúng bằng 100% hay :

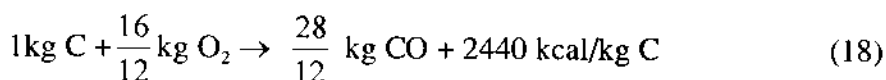
$$C_p + H_p + N_p + O_p + S_p + A_p + W_p = 100\% \quad (16)$$

Trong số các thành phần của nhiên liệu nêu trên, chỉ có cacbon, hydro và lưu huỳnh là cháy được và tạo ra nhiệt năng lớn theo các phản ứng sau đây :

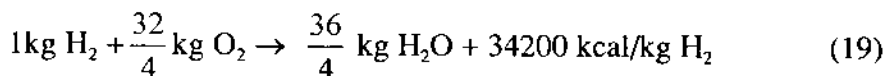
Đối với cacbon, khi cháy hoàn toàn :



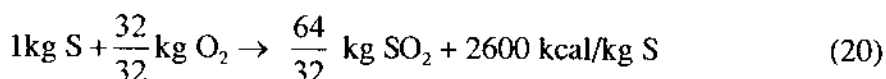
Khi cháy không hoàn toàn :



Đối với khí hydro :

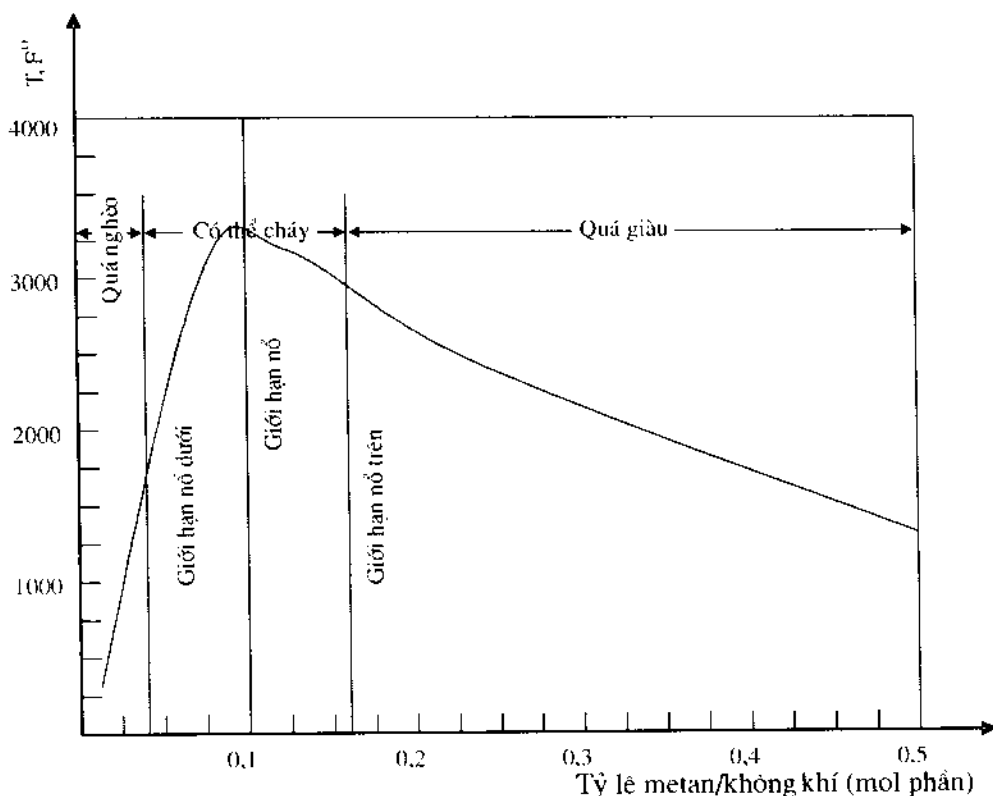


Đối với lưu huỳnh :



Để tính toán cân bằng nhiệt và cân bằng vật chất tại buồng đốt, thì việc xác định nhiệt trị của nhiên liệu rắn và lỏng là điều rất quan trọng. Có thể tính nhiệt trị của nhiên liệu theo các phương pháp tính gần đúng như công thức gần đúng của Mendeleev [6] :

$$Q_p = 81C_p + 246 H_p - 26(O_p - S_p) - 6W_p, \text{ kcal/kgNL} \quad (21)$$



Hình 11.3. Nhiệt độ ngọn lửa theo tính toán đẳng nhiệt khi phối trộn metan và không khí bắt đầu từ 32°F ($= 0^{\circ}\text{C}$) đến giới hạn nổ

Nhiệt trị của một số nhiên liệu tiêu biểu được đưa ra ở bảng 11.2, R.

Michel [4] đưa ra công thức tính nhiệt trị của chất hữu cơ ở thể lỏng và khí khi biết thành phần % khối lượng các nguyên tố của nó :

$$Q_{\text{thể lỏng}} = 0,341 \times C_p + 1,254 \times H_p + 0,063 \times N_p + 0,191 \times S_p - 0,0985 \times O_p, 10^3 \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{\text{thể khí}} = 0,341 \times C_p + 1,018 \times H_p + 0,063 \times N_p + 0,191 \times S_p - 0,0985 \times O_p - 0,025 \times \text{H}_2\text{O}, 10^3 \text{ kJ/kg} \quad (22)$$

Bảng 11.2. Nhiệt trị của một số nhiên liệu cháy [4]

Nhiên liệu	Hydro (H ₂)	Metan (CH ₄)	Than đá Anthraxit	Gỗ	CCl ₄
Nhiệt trị MJ/kg, 10 ³ kJ/kg	120	50	34	10	1

Thành phần của dầu DO thường thấy có tỷ lệ như bảng 11.3, nhiệt trị của dầu DO tính toán được trong khoảng 9500 – 10000 kcal /kg.

Bảng 11.3. Thành phần các chất trong dầu DO [8]

Thành phần	C	H	O	N	S
Hàm lượng (%)	86,5	12,5	0,2	0,4	0,4

2.3. Động học quá trình cháy

– *Quá trình cháy là quá trình xảy ra nhiều phản ứng hoá học đồng thời và kế tiếp nhau :*

Phản ứng cháy tiêu biểu (1) cần một thời gian để tiến hành và cũng giống như các phản ứng hoá học, nếu phản ứng bị dừng lại trước khi phân huỷ hoàn toàn sẽ có một lượng nhiên liệu không tiêu thụ được hết. Tốc độ phản ứng, tốc độ cháy tăng theo nhiệt độ và nhiệt độ là yếu tố quyết định sự phân huỷ triệt để các chất cháy với thời gian thích hợp. Các nghiên cứu chính xác chỉ tiến hành được với phản ứng bậc một – động học phản ứng quá trình cháy hydro, còn phản ứng cháy các chất khác được tổng kết bằng thực nghiệm vì quá trình cháy có thể có rất nhiều phản ứng, sản phẩm và các gốc tự do được sinh ra, tiếp xúc lẫn nhau và ảnh hưởng đến dây chuyền các phản ứng cháy.

– *Động học của quá trình cháy các khí :*

Động học của các quá trình cháy các khí diễn ra trong pha khí. Các chất lỏng, rắn trước khi đốt đã được khí hoá và tốc độ phản ứng trong đốt nhiệt phân tuân theo quy luật :

$$(\text{Giảm chất A theo đơn vị thời gian}) = -dC_A/dt = r = k C_A^n \quad (23)$$

Với : C : nồng độ (ppm) của các khí A tại thời gian t (s) ; k : hằng số tốc độ phản ứng (s⁻¹) phụ thuộc nhiệt độ, không phụ thuộc nồng độ các chất tham gia phản ứng ; n : bậc phản ứng.

Trong hầu hết phản ứng cháy các chất khí, quan hệ giữa hằng số tốc độ phản ứng k và nhiệt độ cháy được miêu tả qua phương trình Arrhenius :

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (24)$$

Với A : là hằng số không phụ thuộc vào nhiệt độ ; R: hằng số khí lý tưởng ; T : nhiệt độ cháy °K.

– *Nhiệt độ cháy* : Bảng 11.4 dưới đây đưa ra giá trị của hệ số A và E trong phương trình Arrhenius miêu tả động học phản ứng cháy (22) nói trên và giá trị tính cho một số hằng số tốc độ phản ứng k tại các nhiệt độ khác nhau : 538°C, 649°C và 760°C khi coi phản ứng cháy là phản ứng bậc 1 [3].

Bảng 11.4. Hệ số phương trình động học phản ứng nhiệt trên cơ sở bậc một [3]

Tên chất khí cháy	A (1/s)	E (kcal/mol)	538°C	649°C	760°C
Acrolein	3,30E+10	35,9	6,99258	102,37	841,47
Acrylonitrile	2,13E+12	52,1	0,01946	0,96	20,34
Allyl alcohol	1,75E+06	21,4	2,99528	14,83	52,07
Allyl chloride	3,89E+07	29,1	0,56034	4,93	27,21
Benzene	7,43E+21	95,9	0,00022	0,14	38,59
1-Butene	3,74E+14	58,2	0,0776	6,02	183,05
Chlorobenzene	1,34E+17	76,6	0,00031	0,09	8,41
Cyclohexane	5,13E+12	47,6	0,76467	26,84	438,42
1,2 Dichloroethane	4,82E+11	45,6	0,24851	7,51	109,11
Ethane	5,65E+14	63,6	0,00411	0,48	19,93
Ethanol	5,37E+11	48,1	0,05869	2,14	35,97
Ethyl acrylate	2,19E+12	46	0,88094	27,44	407,99
Ethylene	1,37E+12	50,8	0,02804	1,25	24,64
Ethyl formate	4,39E+11	44,7	0,39562	11,18	154,04
Ethyl mercaptan	5,20E+05	14,7	56,86353	170,64	404,29
Hexane	6,02E+08	34,2	0,36628	4,72	35,13
Metane	1,68E+08	52,1	0,00153	0,08	1,6
Methyl chloride	7,43E+08	40,9	0,00708	0,15	1,66
Methyl ethyl ketone	1,45E+14	58,4	0,02658	2,09	64,38
Natural gas	1,65E+12	49,3	0,08565	3,41	61,61
Propane	5,25E+19	85,2	0,00058	0,34	49,99
Propylene	4,63E+08	34,2	0,28171	3,63	27,02
Toluene	2,28E+13	56,5	0,01358	0,93	25,54
Triethylamine	8,10E+11	43,2	1,85139	46,78	590,11
Vinyl acetate	2,54E+09	35,9	0,53822	7,88	64,77
Vinyl chloride	3,57E+14	63,3	0,00313	0,36	14,58

Một trong những giả thiết được áp dụng khi tính thời gian lưu cháy, nhiệt độ lưu cháy là nồng độ các khí cháy (chẳng hạn như các chất hữu cơ dễ bay hơi, VOC) nhỏ hơn nhiều lần nồng độ của oxy trong dòng sản phẩm cháy và khi đó phương trình động học mô tả tốc độ phản ứng cháy khí có dạng :

$$\begin{aligned} (\text{Độ giảm nồng độ khí VOC theo thời gian}) &= -dC_{\text{VOC}}/dt = r \\ &= kC_{\text{VOC}} \cdot C_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (25)$$

Trên thực tế nồng độ khí O_2 trong không khí hầu như không thay đổi và bằng 23% thể tích, nồng độ của chất hữu cơ bay hơi VOC là rất nhỏ nên hằng số tốc độ phản ứng của phương trình động học có thể coi là $k \cdot C_{\text{O}_2}$, khi đó phương trình (25) có thể coi là dạng phương trình giả bậc một đối với VOC :

$$\begin{aligned} r &= k' \cdot C_{\text{VOC}} \\ \text{với } k' &= k \cdot C_{\text{O}_2} \end{aligned} \quad (26)$$

Hằng số tốc độ phản ứng bậc giả 1 có hệ số $k \cdot C_{\text{O}_2}$ của phương trình trên.

– Thời gian lưu cháy :

t : thời gian lưu cháy để thực hiện oxy hoá các khí hữu cơ được xác định qua phương trình :

$$t = 1/k \ln (C_0/C) \quad (27)$$

Biểu thức (27) được tính từ dạng tích phân của (26) :

$$C = C_0 \cdot \exp(-k' t) \quad (28)$$

C_0 : nồng độ ppm ban đầu của các khí hữu cơ.

Ví dụ, khi tính thời gian phân huỷ/đốt benzen 99,9% ở nhiệt độ 537,8°C, 648,9°C, 760°C, với giả thiết phương trình tốc độ phản ứng là phản ứng bậc, thời gian từ 0 s đến $t = t_s$ hay $t = 0$ đến $t = t_s$ là thời gian phản ứng cháy cần tìm, từ (27) ta có phương trình :

$$C/C_0 = \exp [-k (t - t_0)] \quad (29)$$

Tại 537,8°C tra bảng 11.4 có giá trị $k = 0,00011$, với $C_0 = 1$, $C = 0,001$ (hiệu suất 1%) ta có

$$t = 1/0,00011 \times \ln (1/0,001) = 17,4 \text{ h}$$

Tính với 648,9°C ta có $t = 49\text{s}$ và 760°C ta có $t = 0,2 \text{ s}$.

Với lý thuyết và cách tính trên, từ bảng 4, ta thấy phân huỷ benzen thực tế sẽ không xảy ra tại nhiệt độ thấp khoảng 537,8°C mà phải tiến hành tại nhiệt độ cao hơn khoảng 760°C. Việc sử dụng bảng 4 cho phép tra cứu nhiệt độ làm việc của buồng đốt và thời gian lưu cần thiết để phân huỷ triệt để các chất độc hại bằng quá trình cháy.

– Hiệu suất phân huỷ :

Hiệu suất phân huỷ phụ thuộc vào nhiệt độ thông qua hằng số tốc độ phản ứng k được xác định qua triển khai phương trình Arrhenius :

$$D = 1 - C/C_0 = 1 - \exp(-kt) = 1 - \exp[A \cdot \exp(-E/RT)] \quad (30)$$

D : hiệu suất phân huỷ %.

T : nhiệt độ cháy xác định mức độ phân huỷ qua phương trình (30)

$$T = E / [R \ln t + \ln A - \ln \{-\ln(1 - D)\}] \quad (31)$$

Các phương trình này xác định mối liên quan giữa nhiệt độ cháy và thời gian lưu cháy ứng với hiệu suất phân huỷ $D\%$ đã định. Bảng 11.4 là bảng tổng kết thực nghiệm các thông số của phản ứng cháy nhiệt phân trên cơ sở động học phản ứng bậc một. Các thông số thực nghiệm nghiên cứu là A , E và hằng số tốc độ phản ứng k . Bảng này vận dụng khi xác định nhiệt độ buồng cháy và thời gian lưu cần để phân huỷ, đốt các khí xử lý. Ngoài ra, một số tài liệu chuyên môn tổng kết chế độ vận hành lò đốt thích ứng với các chất thải khác nhau như sau [3] :

Tốc độ khí : 7 – 17 m/s

Thời gian lưu : 0,2 – 1 s

Nhiệt độ phân huỷ (đối với) :

Phân huỷ mùi : 482°C – 732,2°C

Phân huỷ cacbonhydro : 482°C – 648,9°C

Phân huỷ CO : 648,9°C – 787,8°C

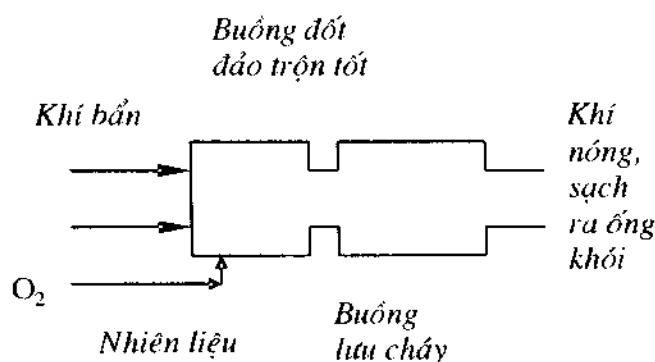
Hiệu suất phân huỷ : khả năng phân huỷ là tiêu chuẩn quan trọng nhất để đánh giá hiệu quả của lò đốt. Đối với chất thải công nghiệp nguy hại hiệu quả quá trình phân huỷ tính bằng khả năng phá huỷ các tác nhân gây bệnh, gây độc hại trong tro hoặc khói phát tán ra ngoài môi trường. Hiệu quả phá huỷ phụ thuộc vào nhiệt độ đốt, chế độ đốt tối ưu và hệ thống xử lý khói thải. Vì vậy quá trình đốt xảy ra trong buồng đốt cần tuân thủ nguyên tắc sau :

- Đủ thời gian lưu cháy.
- Tăng cường xáo trộn giữa không khí và chất thải nhằm tăng bề mặt tiếp xúc dòng không khí với khu vực đốt cháy ở nhiệt độ cao.

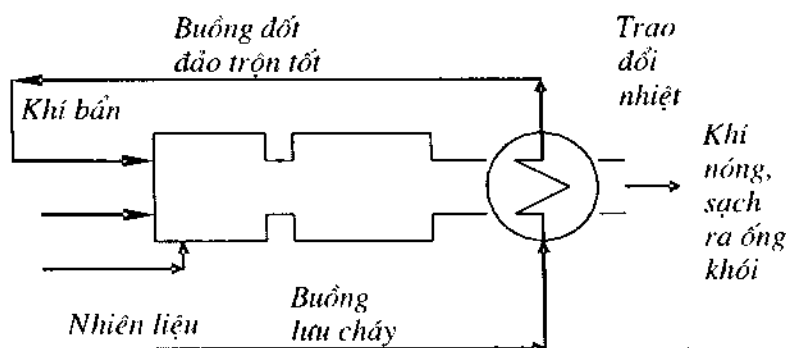
2.4. Công nghệ đốt nhiệt phân xử lý khí độc hại

Đốt nhiệt phân là công nghệ điển hình cho phân huỷ các chất độc hại dễ bay hơi VOC. Có hai kiểu sơ đồ công nghệ tiêu biểu mô tả trên hình 11.4 và hình 11.5. Khí độc hại VOC trộn với nhiên liệu, bổ sung thêm không khí, đưa vào buồng đốt. Hệ hút khí tạo áp dòng khí chuyển động tốc độ cao ra

khởi buồng cháy và tạo điều kiện cho khí cháy đảo trộn tốt trong buồng cháy. Sau buồng cháy, khí được đưa qua buồng cách nhiệt để kéo dài thời gian lưu tạo điều kiện phân huỷ triệt để các chất có hại. Khí thải sạch ở nhiệt độ cao được đưa ra ngoài qua ống khói. Sơ đồ công nghệ này có hạn chế là tiêu thụ nhiên liệu lớn. Nếu khí cần đốt có năng lượng đủ lớn thì không cần phải bổ sung thêm nhiên liệu (khí nồng độ các axit dễ bay hơi VOC lớn hơn giới hạn cháy thấp nhất LEL) và luồng khí vào buồng đốt mang nhiệt có lợi cho xử lý khí. Để thực hiện điều này, trong sơ đồ công nghệ cần thêm một thiết bị trao đổi nhiệt được thiết kế đưa vào hệ thống như ở sơ đồ hình 11.4. Khí nóng từ buồng trao đổi nhiệt truyền nhiệt cho khí vào hệ xử lý do đó giảm được nhiệt của khí thải ra ống khói, tiết kiệm nhiên liệu đốt và để nâng hỗn hợp không khí + nhiên liệu + khí cần xử lý đến nhiệt độ phân huỷ các chất hữu cơ bay hơi. Phương án công nghệ này tiết kiệm đáng kể nhiên liệu nhưng thêm hệ trao đổi nhiệt : khí nóng – khí – khí lạnh đắt tiền, phải bảo dưỡng thường xuyên vì thiết bị này hay bị ăn mòn.



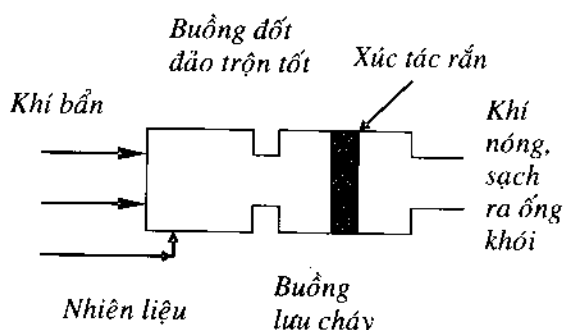
Hình 11.4. Sơ đồ công nghệ đốt nhiệt phân khí độc hại



Hình 11.5. Sơ đồ công nghệ đốt nhiệt phân khí độc hại có thiết bị trao đổi nhiệt

2.5. Ôxy hoá xúc tác

Một trong những phương án thay thế quá trình đốt ở nhiệt độ cao là đưa lớp xúc tác vào buồng lưu cháy (hình 11.6). Xúc tác được sử dụng là platin. Chất mang xúc tác là các thanh gốm sứ rỗng hoặc các hình dạng khác. Vật liệu gốm sứ rỗng được nhúng vào dung dịch platin loãng, sau đó được làm khô. Một lớp mỏng platin bám lại trên bề mặt vật liệu này, tiếp đó đưa dòng khí hydro qua bề mặt chất xúc tác để khử muối platin phức về dạng platin kim loại. Với chất xúc tác, phản ứng cháy có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn khi không có chất xúc tác.



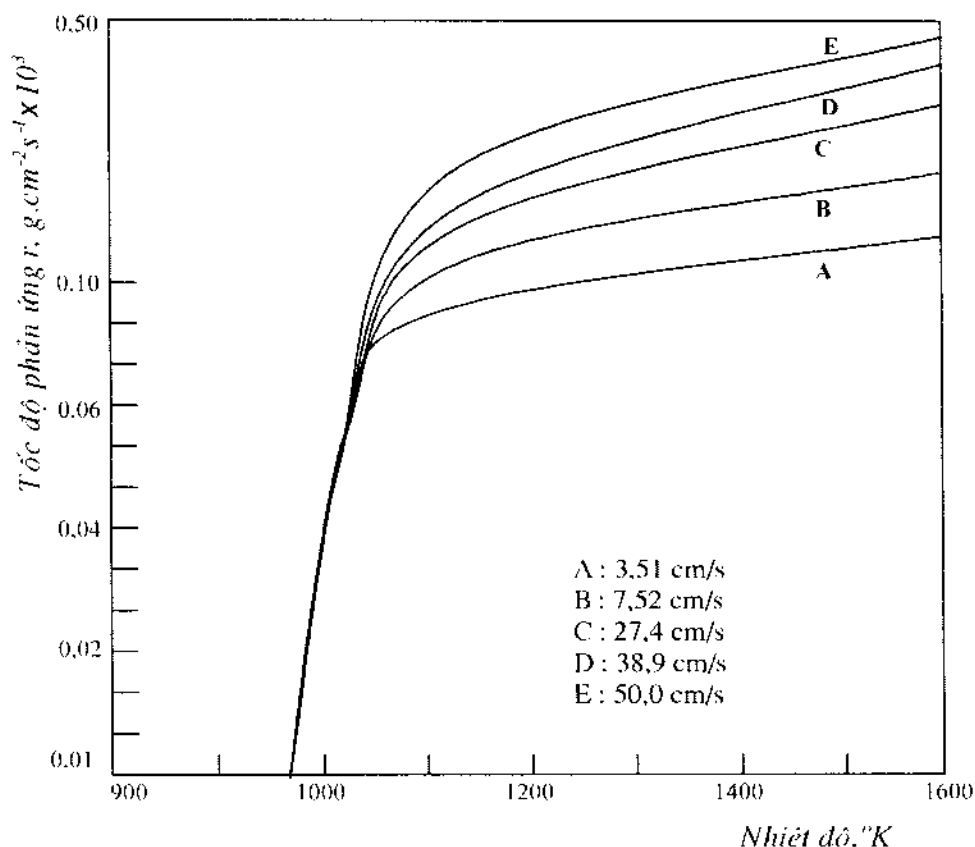
Hình 11.6. Sơ đồ công nghệ đốt nhiệt phân khí độc hại có xúc tác

Ôxy hoá xúc tác với mục đích chính là tăng tốc độ phản ứng ôxy hoá, cho phép phản ứng ôxy hoá giữa các tác nhân tiến hành ở nhiệt độ thấp, giảm chi phí thiết bị, giảm tiêu hao nhiên liệu, giảm thời gian lưu khí cháy trong buồng đốt. Tuy nhiên chi phí sẽ tăng khi sử dụng xúc tác, chi phí thay thế chất xúc tác đã bị bão hoà. Một số hợp chất oxit kim loại dạng đất hiếm có thể dùng làm chất xúc tác ôxy hoá tốt trên nền zeolite.

2.6. Động học quá trình cháy các chất rắn

Hầu như các nhiên liệu dạng rắn/lỏng đều bốc hơi trước khi hoà trộn với không khí và cháy ở dạng khí, chỉ trừ có than. Đối với các chất rắn, tốc độ cháy bề mặt được thay thế bởi tốc độ nhiệt phân và sau đó là tốc độ bốc hơi bề mặt do dòng nhiệt được cấp đến bề mặt chất rắn và do cháy các nhiên liệu đã hoá hơi. Hình 11.7 mô tả diễn biến đối với nguyên liệu cacbon. Tốc độ cháy ($\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$) phụ thuộc vào nhiệt độ.

Qua đồ thị hình 11.7 ta có thể tính ước lượng được chất rắn cần phải có kích thước hạt nhỏ như thế nào để có thể ôxy hoá triệt để ở nhiệt độ nào đó, chẳng hạn ở 726°C tương đương 1000°K (với tốc độ phản ứng $r = 0,018 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ như trên đồ thị 11.7) và thời gian $t = 3 \text{ s}$.



Hình 11.7. Đồ thị ảnh hưởng của tốc độ khí và nhiệt độ đến tốc độ cháy cacbon. Các đường cong khác nhau biểu diễn tốc độ khí thổi qua bề mặt than. Dưới 1000°K , tốc độ khí không có ảnh hưởng, trên 1000°K tốc độ khí có ảnh hưởng [2]

Mối tương quan giữa kích thước hạt, tốc độ cháy và thời gian cháy được xác định bởi :

$$D_0 = 2 r \times t / r_0 \quad (32)$$

r_0 : khối lượng riêng của vật cháy, đối với than $r_0 = 2 \text{ g/cm}^3$.

D_0 : kích thước hạt cháy, m

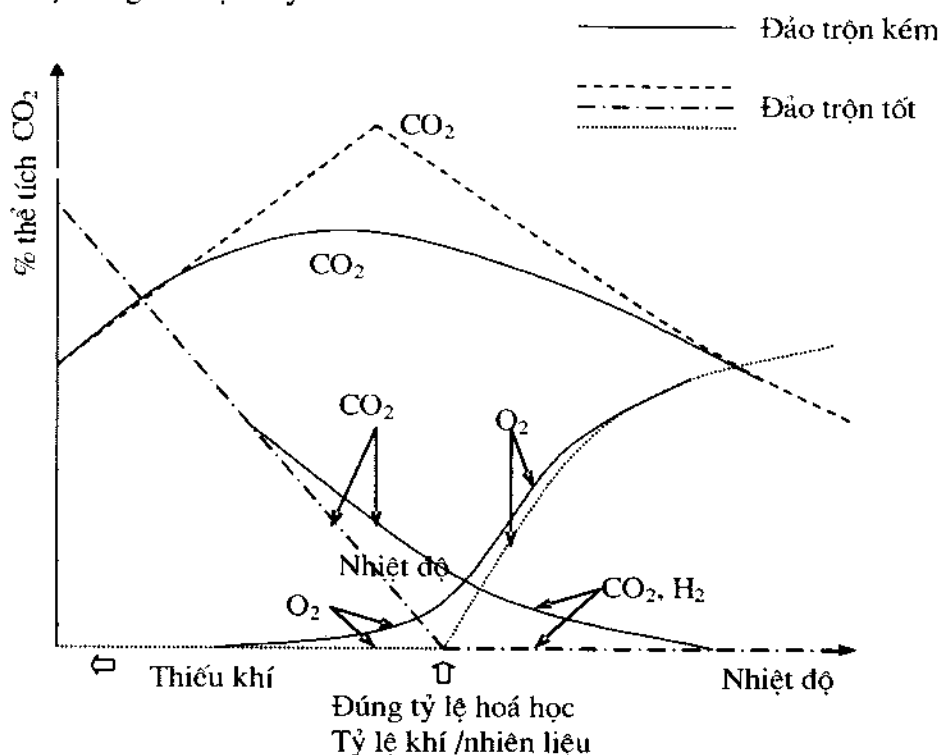
Hay $D_0 = 2 \times (0,018 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s}) (3\text{s}) / (2 \text{ g/cm}^3) = 5,4 \times 10^{-5} \text{ cm}$

Từ (32) cho thấy : trong cùng một nhiệt độ, kích thước hạt ảnh hưởng đến tốc độ cháy và sẽ xác định thời gian lưu cháy nguyên liệu triệt để.

– Chế độ đảo trộn trong các phản ứng cháy .

Như hình 11.7 cho thấy : ở vùng nhiệt độ thấp, tốc độ cháy không phụ thuộc vào tốc độ khí vận chuyển trên bề mặt của cacbon đang cháy, khác hẳn với tốc độ cháy ở vùng nhiệt độ cao. Ở nhiệt độ thấp khuếch tán phân tử

vận chuyển khí tới bề mặt của cacbon và đưa sản phẩm cháy là khí CO_2 thoát ra ngoài nhanh hơn tốc độ phản ứng hoá học nên tốc độ phản ứng hoá học là quá trình quyết định tốc độ chung. Còn ở nhiệt độ cao, quá trình xảy ra theo chiều ngược lại, tốc độ của quá trình phụ thuộc vào vận chuyển oxy tới bề mặt cháy nhanh hay chậm và vì thế quá trình xáo trộn khí là yếu tố quyết định ở giai đoạn này.



Hình 11.8. Tỷ lệ khí/nhiên liệu, tốc độ đảo trộn khí cháy ảnh hưởng đến quá trình cháy [5]

Hình 11.8, trình bày phân bố hỗn hợp thành phần của sản phẩm cháy khi đốt nhiên liệu là các cacbonhydro phụ thuộc vào tỷ lệ khí/nhiên liệu. Có hai nhánh đường biểu diễn: một là hỗn hợp thành phần sản phẩm cháy ở chế độ đảo trộn khí tốt và nhánh biểu diễn hỗn hợp thành phần sản phẩm cháy chế độ kém đảo trộn. Với lượng khí dư vừa đủ, sẽ diễn ra quá trình phân huỷ hết CO và H_2 kể cả khi đảo trộn kém. Nếu nhiệt độ, tốc độ phản ứng đủ cao hoặc thời gian lưu tại nhiệt độ cao đủ lâu, thì nhiên liệu sẽ được oxy hoá triệt để và sẽ không xuất hiện CO. Trong điều kiện xáo trộn khí tốt, hiệu quả oxy hoá tăng hơn nhiều so với năng tỷ lệ SR khí/nhiên liệu. Mặt khác, xáo trộn khí cháy tốt sẽ giúp giảm thiểu nồng độ NO_x trong khói lò.

Xáo trộn tốt khí cháy với tỉ lệ SR thích hợp được ứng dụng trong thiêu đốt xử lý các chất hữu cơ dễ bay hơi, dòng khí vào buồng đốt xử lý được đảo trộn đều và phối trộn với oxy không khí và phối trộn khí cháy để nâng nhiệt độ thật nhanh đến nhiệt độ oxy hoá.

– Hồi lưu nhiệt :

Do đốt nhiệt phân luôn cần nâng nhiệt độ và quá trình diễn ra ở nhiệt độ cao nên vấn đề hồi lưu nhiệt luôn được đặt ra kèm với quá trình đốt nhiệt phân. Có hai dạng hồi lưu nhiệt thường được sử dụng là thiết bị thu hồi nhiệt và thiết bị tái tạo nhiệt.

Thiết bị thu hồi nhiệt thường sử dụng mô hình trao đổi nhiệt trực tiếp giữa hai luồng khí để làm nóng khí đưa vào buồng đốt. Thiết bị tái tạo nhiệt thường thực hiện trao đổi nhiệt của khí ra khỏi buồng cháy với lớp đệm có khả năng giữ nhiệt để từ đó nhiệt được sử dụng vào mục đích làm nóng khí và các mục đích khác.

– Đốt nhiệt phân chất thải rắn :

Đốt nhiệt phân hiện nay được dùng khá rộng rãi để xử lý chất thải rắn và khí thải, đặc biệt là các axit hữu cơ dễ bay hơi. Có một số nhược điểm như phí vận hành cao, có thể phát sinh ô nhiễm thứ cấp nếu quá trình đốt không kiểm soát tốt, còn lại phương pháp này có rất nhiều ưu điểm :

- + Hiệu quả loại bỏ khí và hơi hữu cơ cao.
- + Hiệu quả loại bỏ các hạt chất hữu cơ cỡ micron.
- + Có khả năng xử lý một dải rộng các khí, hơi hữu cơ.
- + Dễ xây lắp.
- + Cần diện tích nhỏ phù hợp.
- + Chi phí bảo dưỡng hợp lý.

– Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình đốt nhiệt phân chất thải rắn :

Mục tiêu của quá trình đốt nhiệt phân chất thải rắn là phân huỷ chất thải càng triệt để càng tốt để các sản phẩm cuối cùng như tro xỉ và khí cháy từ quá trình đốt sinh ra không hại và không tạo các dạng chất hữu cơ độc hại mới. Để đạt được mục tiêu này, công nghệ đốt tiên tiến 3T được đưa ra nhằm đạt các thông số công nghệ tối ưu về : nhiệt độ, thời gian, đối lưu (Temperature, Time, Turbulence) và nồng độ oxy dư là các yếu tố đảm bảo công nghệ đốt hiệu quả.

Nhiệt độ cao : đảm bảo đốt cháy phân huỷ hiệu quả, không tạo ra các sản phẩm không cháy hoặc vết các chất hữu cơ sản phẩm phụ.

Thời gian lưu của khí cháy : khí được lưu đốt tại nhiệt độ cao với thời gian càng lớn thì khả năng phân huỷ càng triệt để và là một trong các yếu tố quan trọng trong kỹ thuật phòng chống ô nhiễm khí.

Tốc độ đối lưu : mức độ trộn khí cháy cần phân huỷ và oxy trong khí cháy, sự chênh lệch gradien nhiệt độ trong buồng đốt. Càng có đối lưu tốt thì quá trình phân huỷ khí cháy được điều khiển càng tốt, tiếp xúc với không khí tốt và hiệu quả phân huỷ triệt để sản phẩm cháy.

Nồng độ oxy : là một yếu tố quan trọng để xác định mức phân huỷ sản phẩm cháy và sự tạo thành sản phẩm phụ. Không chỉ cần lượng oxy đủ cho quá trình đốt theo yêu cầu của quá trình cháy mà thường xuyên phải cấp lượng dư oxy đến 40% (6% theo oxy trong khí khô) so với yêu cầu lý thuyết, để có thể oxy hoá hết các sản phẩm cho quá trình đốt nhiệt phân.

Phương pháp đốt nhiệt phân thích hợp cho đốt các chất thải rắn :

- Chất thải có tính dễ cháy và nhiệt trị cao.
- Chất thải nguy hại sinh học.
- Chất thải bền vững khi phân huỷ sinh học và tồn dư lâu trong môi trường.
- Chất thải dễ bay hơi và do đó dễ phát tán.
- Chất thải chứa các hữu cơ halogen, chì, cadimi, kẽm, nitơ, photpho hoặc lưu huỳnh.

3. THIẾT KẾ LÒ ĐỐT NHIỆT PHÂN

3.1. Thiết kế lò nhiệt phân đốt chất thải rắn

Tiêu chuẩn thiết kế kỹ thuật và vận hành đốt được nhiều nước trong đó có các nước Cộng đồng kinh tế châu Âu, Mỹ, Canada quy định cho quá trình đốt chất thải nguy hại. Tại Việt Nam, tiêu chuẩn thiết kế kỹ thuật lò đốt rác y tế cũng đã được quy định tại TCVN7380 : 2004.

Trong hầu hết các quy định kỹ thuật về lò đốt đều chú trọng đến yếu tố nhiệt độ, thời gian và lượng oxy nhưng ít chú trọng đến vấn đề xáo trộn không khí, khí cháy. Tuy nhiên để tính toán chi tiết lò đốt cần phải thiết lập các phương trình mô tả quá trình như sau : a) Thiết lập phương trình phản ứng cháy ; b) Thiết lập cân bằng vật chất ; c) Thiết lập cân bằng nhiệt ; d) Tính và chọn nhiệt độ cháy để phân huỷ hết các chất độc hại ; e) Tính thời gian lưu cháy.

– Tính buồng đốt sơ cấp lò đốt nhiệt phân tinh

Buồng đốt thứ cấp được đốt bằng đầu đốt phụ để giữ nhiệt độ cao hơn hoặc bằng nhiệt độ buồng sơ cấp và đảm bảo thời gian lưu đốt, phân huỷ triệt để khí cháy, hạn chế các sản phẩm phụ của quá trình cháy không hoàn toàn.

Quá trình đốt chất thải/dầu trong buồng đốt sinh ra một lượng nhiệt rất lớn. Tổng lượng nhiệt sinh ra được phân bố cho 2 buồng đốt. Do ở buồng đốt sơ cấp thực hiện quá trình đốt chủ yếu để chuyển thành phần chất thải rắn và gia nhiệt chất thải, chuyển chất thải sang dạng chất khí nên lượng nhiệt cần sử dụng nhiều hơn, trong tính toán, thường chọn lượng nhiệt ở buồng đốt sơ cấp chiếm từ 75 – 80% tổng lượng nhiệt.

Thể tích buồng đốt sơ cấp được tính theo công thức [8] :

$$V_{bdl} = \frac{Q_1}{q_v} \text{ (m}^3\text{)} \quad (33)$$

Trong đó :

V_{bdl} : thể tích của buồng đốt sơ cấp (m³)

Q_1 : lượng nhiệt sinh ra trong 1 giờ ở buồng đốt sơ cấp (kcal/h)

q_v : nhiệt thể thể tích của buồng đốt sơ cấp (w/m³).

Tổng lượng nhiệt sinh ra trong buồng đốt sơ cấp là tổng lượng nhiệt đưa vào buồng đốt, giả sử lượng nhiệt sinh ra trong 1 giờ ở buồng đốt sơ cấp bằng 75 - 80% tổng lượng nhiệt sinh ra trong buồng đốt. Vậy ta có : $Q_1 = 0,75.Q_M$.

Tra bảng nhiệt thể thể tích của các lò công nghiệp, ta có với lò đốt chất thải rắn công nghiệp nguy hại, lò đốt rác y tế là loại lò buồng sử dụng nhiên liệu đốt là dầu DO, ta có thể chọn được nhiệt thể thể tích của lò. Chẳng hạn $q_v = 350.10^3 \text{ kcal/m}^3\text{h}$ [7] cho lò đốt công suất nhỏ.

Ngoài ra, cần phải tính đến thể tích chất thải rắn chiếm chỗ, hệ số ảnh hưởng công suất và hệ số ảnh hưởng thời gian.

+ Thể tích chất thải rắn chiếm chỗ được tính theo :

$$V_{ct} = \frac{G_{ct}}{n \cdot \rho_{ct}} \text{ (m}^3\text{)} \quad (34)$$

Trong đó G_{ct} : khối lượng ; ρ_{ct} : khối lượng riêng.

Khối lượng riêng của chất thải rắn có giá trị thay đổi tùy theo loại chất thải (rác thải sinh hoạt 0,45 – 0,5 tấn/m³, rác thải y tế từ 0,125 – 0,25 tấn/m³). n : số lần nạp chất thải rắn trong 1 giờ.

+ Khi có tính đến hệ số ảnh hưởng công suất và hệ số ảnh hưởng thời gian thì thể tích thực của buồng đốt sơ cấp là :

$$V_{bd1}' = \frac{V_{bd1} + V_{ct}}{k_1 \cdot k_2} \quad (\text{m}^3) \quad (35)$$

Trong đó :

k_1 : hệ số ảnh hưởng công suất, chọn từ 0,8 – 0,9

k_2 : hệ số ảnh hưởng thời gian, chọn từ 0,8 – 0,95

– *Tính buồng đốt thứ cấp lò đốt nhiệt phân tinh :*

Buồng đốt thứ cấp được đốt bằng dầu đốt phụ để giữ nhiệt độ cao hơn hoặc bằng nhiệt độ buồng sơ cấp và đảm bảo thời gian lưu để đốt, phân huỷ triệt để khí cháy, hạn chế các sản phẩm phụ của quá trình cháy không hoàn toàn.

Thể tích của buồng đốt thứ cấp tính theo công thức sau :

$$V_{bd2} = \tau \cdot V_{khói} \quad (\text{m}^3) \quad (36)$$

Trong đó : τ : thời gian lưu của dòng khói ở trong buồng đốt thứ cấp, giả sử thời gian lưu của khói là 1 giây hay 1,5s tùy theo mức độ phân huỷ các khí độc hại ; $V_{khói}$: lưu lượng của dòng khói, (m^3/s).

Khi tính đến ảnh hưởng của công suất và ảnh hưởng của thời gian (chọn giá trị $k_1 = 0,9$ và $k_2 = 0,95$) thì ta có thể tích thực của buồng đốt thứ cấp là :

$$V_{bd2}' = \frac{V_{bd2}}{k_1 \cdot k_2} \quad (\text{m}^3) \quad (37)$$

Tường buồng đốt chất thải rắn : phải đảm bảo sự cách nhiệt tốt giảm sự mất mát nhiệt ra môi trường bên ngoài, phải được kết cấu bằng vật liệu chịu được nhiệt độ cao.

Tính toán chiều dày tường buồng đốt theo phương thức truyền nhiệt, nhiệt lượng trong buồng đốt truyền ra ngoài qua nhiều lớp tường theo phương thức dẫn nhiệt và đối lưu.

Thiết bị đưa chất thải vào được thiết kế, chế tạo phụ thuộc vào đặc tính của chất thải như chất thải rắn, chất thải có thể ép viên, có thể bơm vào hay chất thải khí. Buồng sơ cấp có kích thước đủ để thoát nhiệt lượng cần thiết từ chất thải và tạo lượng tro xỉ không cháy được nhỏ nhất.

Nhiệt độ của khí cháy là đại lượng quan trọng khi tính toán thiết kế lò, chọn vật liệu bảo ôn, tính lượng nhiên liệu và khí cung cấp. Nhiệt độ khí cháy hay nhiệt độ làm việc của buồng đốt phụ thuộc vào nhiệt lượng thực

của chất thải đem đốt và tỷ lệ khí/nhiên liệu cháy (SR - stoichiometric ratio/index) và nhiệt truyền tới tường lò và liên quan đến các yếu tố kinh nghiệm về chế độ thổi khí dư khí hay thiếu khí.

Lượng khí cháy cần thiết có liên quan chặt chẽ tới lượng nhiệt phát sinh ra trong quá trình cháy. Bảng 11.5 [4] cho ta thấy một số ví dụ minh họa sau về tỷ lệ SR của các vật liệu khác nhau :

Bảng 11.5. Lượng khí cần thiết cho quá trình cháy tính theo lý thuyết [4]

Nhiên liệu	Nhiệt lượng (MJ/kg)	Tỷ lệ nhiệt và lượng không khí cần thiết	
		m_n^3/kg	m_n^3/MJ
Than đá anthracite	34	9	0,27
Gỗ (50% ẩm)	10	2,5	0,25
Khí metan CH_4	50	13	0,26

Tỷ lệ nhiệt và không khí cần thiết lớn hơn $0,3 m_n^3/\text{MJ}$ là tỷ lệ cấp đủ không khí cho quá trình cháy cho tất cả các chất thải/nhiên liệu.

Để đạt tỷ lệ cấp dư không khí cháy 40% thì tổng tỷ lệ nhiệt - khí thoát ra được tính vào khoảng $0,4 m_n^3/\text{MJ}$.

Nhiệt độ buồng đốt trong quá trình vận hành được kiểm soát bằng cách trộn chất thải cấp vào và khí dư. Thời gian lưu phụ thuộc vào tỷ lệ nạp liệu và lượng khí dư. Độ xáo trộn được cố định trong khoảng nhất định tùy thuộc vào cấu hình của buồng đốt và hệ cấp khí. Hiệu quả quá trình đốt được đánh giá thông qua theo dõi liên tục CO hoặc CO_2 . Theo dõi liên tục nồng độ CO/ CO_2 trong khí cháy sẽ giúp tìm điều kiện tối ưu của quá trình đốt và luôn giữ mức oxy hoá trên 99,9%.

Giá trị hiệu quả làm việc của lò đốt trung bình trong ngày cần cao hơn 99,95%. Hiệu quả đốt (CE) được tính như sau :

$$\text{CE} = C_{\text{CO}_2} - C_{\text{CO}} / C_{\text{CO}_2} \times 100\% \quad (38)$$

C_{CO_2} : Nồng độ thể tích khí CO_2 trong ống khói.

C_{CO} : Nồng độ thể tích khí CO trong ống khói.

Hiệu quả tiêu huỷ các chất hữu cơ được tính bằng cách định lượng một đối tượng nào đó trong khói lò. Công thức trên cũng dùng cho việc tính hiệu quả loại bỏ chất nguy hại của hệ xử lý khí :

Bụi mịn : bụi từ quá trình cháy chất thải rắn công nghiệp nguy hại, đặc biệt chất thải ngành da giày trong buồng đốt sẽ sinh ra khá nhiều bụi, một phần từ buồng đốt sơ cấp, một phần từ buồng đốt thứ cấp do các thành phần chưa cháy (muội) và do các kim loại ở thể khí chuyển thành ôxit kim loại dạng rắn. Vì thế để nồng độ bụi nhỏ hơn tiêu chuẩn cho phép, cần phải sử dụng các thiết bị lọc, xử lý bụi.

Tro xỉ : tro xỉ là chất không thể đốt cháy được thường còn 5-10% so với khối lượng chất thải rắn đưa vào đốt. Tuy nhiên khi đốt chất thải công nghiệp nguy hại lượng tro “nhẹ” bay ra theo khói rất lớn (tính theo thể tích). Mặt khác trong chất thải rắn công nghiệp nguy hại chứa nhiều kim loại nặng mà nhiệt độ buồng đốt sơ cấp lên đến 850°C nên trong tro sẽ có nồng độ kim loại nặng cao. Vì thế tro cần phải được chôn lấp đặc biệt theo quy trình chôn chất thải nguy hại.

Quá trình cháy chất thải rắn xảy ra trong buồng đốt rất phức tạp vì nhiệt độ cao, thành phần và độ ẩm chất thải rắn đưa vào đốt không ổn định, áp suất khói thải trong buồng đốt thay đổi... vì vậy sau quá trình thiết kế, gia công, lắp đặt, quá trình đốt thử nghiệm phải tiến hành đo đạc và hiệu chỉnh chế độ làm việc của lò đốt để các chỉ tiêu về bụi và các chất độc hại có trong khói thoát thải ra từ ống khói của lò đốt phải thấp hơn giới hạn cho phép theo TCVN.

3.2. Thiết kế lò đốt nhiệt phân để xử lý khí thải

Phản ứng cháy triệt để là kết quả của việc thiết kế và vận hành đúng chế độ của buồng đốt. Có một số yêu cầu cơ bản sau đáp ứng tốt cho quá trình cháy xảy ra :

- Quá trình cháy xảy ra ở nhiệt độ cao.
- Thời gian lưu của dòng khí tại nhiệt độ cháy trong buồng cháy thích hợp.
- Phối trộn đều khí và tiếp xúc tốt với nguồn nhiệt trong buồng cháy.
- Cấp đủ oxy cho quá trình cháy.

Tốc độ xáo trộn là một trong các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phân huỷ, dễ quan sát thấy nhưng khó định lượng được. Hai vấn đề cần quan tâm tính toán thiết kế là xáo trộn đều khí cần xử lý với oxy cấp vào buồng đốt và xáo trộn để cho khí cháy tiếp xúc tốt với nguồn nhiệt.

Việc cấp thêm không khí bổ sung cho buồng đốt thứ cấp là yếu tố hết sức cần thiết. Nếu lượng dư oxy không đủ theo như tỷ lệ tính toán về nhiệt trị của nhiên liệu và lượng khí cấp SR (stoichiometric ratio) giữa khí và nhiên liệu hay oxy cung cấp. Không cấp đủ oxy thì quá trình cháy không triệt để. Cấp thừa sẽ gây tổn hao nhiên liệu do phải tiền gia nhiệt khí cấp vào

buồng đốt và duy trì để đảm bảo buồng đốt luôn duy trì ở nhiệt độ cháy cao đặc biệt là tại buồng đốt thứ cấp.

4. LƯỢNG KHÍ THẢI VÀ KIỂM SOÁT Ô NHIỄM KHÍ

4.1. Khí thải lò đốt và biện pháp giảm thiểu

Sản phẩm của quá trình cháy như khí nitơ, hơi nước, oxy được xem như vô hại, khí cacbonic xem như ít hại nếu không xét đến hiệu ứng nhà kính, quá trình đốt thải vào bầu khí quyển nhiều hỗn hợp khí độc hại cần có biện pháp phòng chống, giảm thiểu ô nhiễm.

– *Ôxit lưu huỳnh SO_2* :

Lưu huỳnh có trong thành phần nhiên liệu rắn và lỏng, chất thải động thực vật luôn luôn có chứa lưu huỳnh với hàm lượng rất khác nhau. Than có 0,5 - 6% lưu huỳnh. Gỗ thường có khoảng 0,1% lưu huỳnh hoặc ít hơn. Dầu mỏ có ít lưu huỳnh hơn than và nhiều hơn gỗ. Lưu huỳnh cháy phản ứng với oxy không khí tạo khí ôxit lưu huỳnh. Khoảng 99% là khí sunphua điôxit SO_2 và 0,5 - 2% là khí sunphatri ôxit SO_3 . Để hạn chế phát thải SO_2 vào không khí, người ta thường áp dụng các công nghệ chuyển SO_2 thành dạng $CaSO_4$ có thể tách ra, đưa đi chôn lấp tại các bãi rác :



Với nhiên liệu khí gas hay nhiên liệu lỏng chứa lưu huỳnh, người ta thường dùng chất xúc tác để biến đổi sunphua nhiên liệu thành hơi H_2S và thành lưu huỳnh bằng quá trình Claus. Khí thải chứa SO_2 có thể xử lý với đá vôi, sữa vôi trong các thiết bị rửa khí hoặc xịt khô để biến SO_2 thành $CaSO_4$ như phản ứng nêu trên.

– *Ôxit của nitơ NO_x* :

Hợp chất ôxit nitơ thường được gọi chung là NO_x bao gồm NO ; NO_2 ... là những chất ô nhiễm do quá trình đốt cháy nhiên liệu, phát thải vào bầu khí quyển, trong đó ở gần ngọn lửa khí NO chiếm đến 90% và phần còn lại là NO_2 . Trong các thiết bị công nghiệp và trong khí quyển, NO tác dụng với oxy và tạo thành NO_2 – một loại khí có màu nâu và gây tác hại mạnh đến cơ quan hô hấp của động vật. Sự phát thải ôxit nitơ trong quá trình cháy gồm ba nguồn gốc khác nhau :

a) NO_x tức thời : nitơ và oxy phản ứng rất nhanh dưới tác dụng xúc tác của hợp chất cacbon hình thành trong ngọn lửa.

b) Dưới tác dụng nhiệt độ cao của ngọn lửa nitơ và oxy tự do trong không khí kết hợp với nhau tạo thành NO_x – gọi là NO_x do nhiệt.

c) Thành phần nitơ hữu cơ trong nhiên liệu tác dụng với oxy và tạo thành NO_x – gọi là NO_x do nhiên liệu.

Khí đốt thiên nhiên thường không chứa thành phần nitơ, do đó khí đốt thiên nhiên trong khói thải chỉ có NO_x do nhiệt. Dầu, than đá chứa nitơ với tỷ lệ khoảng 1 và khoảng 2,8% nên trong sản phẩm cháy có cả NO_x do nhiệt và do nhiên liệu.

Ảnh hưởng của nhiệt độ là rất khác nhau đối với sự hình thành ba loại NO_x : NO_x tức thời, NO_x do nhiên liệu và NO_x do nhiệt của quá trình cháy.

Nếu sản phẩm cháy nguội dần một cách từ từ thì NO_x hình thành do nhiệt độ cao của ngọn lửa sẽ phân huỷ thành N_2 và O_2 . Tuy nhiên, trong thực tế vận hành các lò đốt, nhiệt độ sản phẩm cháy thường được tận dụng một cách triệt để trên các bề mặt hấp thụ nhiệt (bề mặt trao đổi nhiệt, bề mặt môi chất, bề mặt vật nung...) nên nhiệt độ của nó giảm xuống rất nhanh và do đó sự phân huỷ NO_x thành N_2 và O_2 bị dừng lại. Kết quả là trong khói thải vẫn còn một lượng nhất định của NO_x .

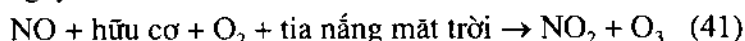
Sự hình thành NO_x trong sản phẩm cháy phụ thuộc vào nhiều yếu tố: nhiệt độ ngọn lửa, nồng độ N_2 và O_2 trong buồng đốt, thời gian lưu và tốc độ nguội của sản phẩm cháy.

Phản ứng hoá học giữa N_2 và O_2 để tạo thành NO là phản ứng thuận nghịch:



Làm nguội chậm từ từ sản phẩm cháy (SPC) ở nhiệt độ trên 1760°C sẽ tạo điều kiện cho NO phân huỷ thành nitơ và oxy; ngược lại, nếu làm nguội nhanh đến nhiệt độ 1760°C sẽ cố định nồng độ NO trong khói thải. Như vậy về phương diện kiểm soát ô nhiễm đòi hỏi cần làm nguội SPC với tốc độ chậm nhất có thể được ở phạm vi nhiệt độ cao.

NO là khí không màu ít độc hơn NO_2 . Nhưng trong khí quyển hoặc trong các thiết bị đốt NO tác dụng với O_2 tạo NO_2 là khí có hại cho đường hô hấp. Bên cạnh đó còn có một loại các phản ứng sau của NO_x trong khí quyển và tầng ôzôn và gây mưa axit:



$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{O} + \text{NO}$ với $h\nu$ photon ánh sáng có bước sóng thích hợp, lúc đó:

$\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$; M : các phân tử khác nhau mang nhiệt thoát ra từ phản ứng và nếu có đủ O_3 thì có phản ứng:



Phản ứng phân huỷ NO_2 được lặp đi lặp lại khi có ánh sáng tạo thành NO và O tự do. Gốc oxy tự do lại phản ứng với oxy để tạo O_3 và tiếp tục phản ứng tiêu thụ O_3 .

Như vậy, tại nhiệt độ cao, NO tạo thành khá nhanh, phần lớn quá trình làm nguội khí cháy diễn ra nhanh nên NO tạo thành không phân huỷ ngược lại thành N_2 và O_2 . NO tức thời tạo nên tại khu vực gần ngọn lửa với tốc độ không phụ thuộc vào nhiệt độ. Tại nhiệt độ cháy thấp, ví dụ như nhiệt cháy của bếp nấu thông thường NO tức thời là nguồn gây NO_x . Có đến 10 – 50% lượng N có trong nhiên liệu (than) được phát tán ra ngoài dưới dạng NO_x khi đốt. Phần lớn NO_x tại ngọn lửa là NO (chiếm đến 90%) chỉ có 10% là NO_2 . Như đã phân tích ở trên, NO phản ứng rất nhanh trong khí quyển khi có ít mỗi O_3 để thành NO_2 . Kết hợp với ánh sáng mặt trời, NO, NO_2 và O_3 có phản ứng cân bằng với nhau và khi có sự can thiệp của cacbonhydro lên cân bằng này như CH_4 chẳng hạn, cân bằng chuyển dịch về hướng tạo NO_2 . NO_2 sẽ tạo với hơi nước trong khí quyển, tạo axit nitric tạo các hạt sương mù PM_{10} và gây ra vấn đề mưa axit.

Giảm thiểu phát thải NO_x có thể thực hiện bằng hai biện pháp là thay đổi quá trình đốt để hạn chế hình thành NO_x (đốt dư ít khí, nhiệt độ vừa phải...) hoặc phải xử lý khí đã cháy bằng phương pháp hoá học để biến đổi NO_x thành N_2 .

+ Một số biện pháp giảm NO_x ban đầu :

Dùng các đầu đốt NO_x thấp : Tốc độ tạo thành NO_x và nồng độ NO_x có thể giảm khi giảm nồng độ oxy ở tâm ngọn lửa. Với biện pháp này, giảm bơm khí vào khu trung tâm ngọn lửa để giảm NO_x . Tăng cường đốt cháy triệt để bằng cách tăng oxy ở các vùng có nhiệt độ thấp xa ngọn lửa, tạo ngọn lửa dài hơn cho phép giảm NO_x .

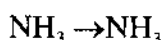
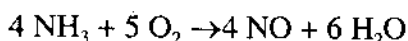
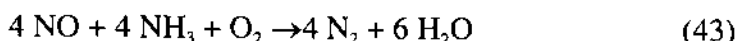
Phân kỳ quá trình cháy : cũng là một biện pháp hữu hiệu. Một trong những kinh nghiệm phân quá trình cháy thành các cấp thích hợp như đốt sơ cấp và thứ cấp. Đốt sơ cấp nên cấp khí dưới mức yêu cầu (thấp hơn) tỷ lệ khí/nhiên liệu để giảm NO_x tại đây. Đốt cháy hoàn toàn được diễn ra tại buồng thứ cấp, cấp thêm khí để tăng cường thêm oxy.

Hồi lưu khí cháy để giảm NO_x : đây cũng là biện pháp hiệu quả, tiết kiệm nhiệt, giảm việc gia tăng nhiệt độ do nung nóng khí cháy.

+ Một số biện pháp giảm NO_x thứ cấp :

Cho khí cháy phản ứng với NH_3 hoặc các hoá chất có phản ứng tạo ra NH_3 tại nhiệt độ 800 – 900°C, phương pháp này còn được gọi là phương pháp SNCR (phương pháp chọn lọc không dùng xúc tác SNCR) để so sánh với phương pháp có dùng xúc tác SCR (selective catalys reaction). Phản ứng cho phép tạo thành N_2 và nước tại nhiệt độ cao khi có dòng NH_3 (nồng độ thường là 25%) bơm vào luồng khí thải đưa ống khói. Hiệu suất phản ứng

đạt 50-60%. Có 3 phản ứng sau xảy ra đồng thời và phụ thuộc chặt chẽ vào nhiệt độ khí thải. Thực tế là hiệu quả phản ứng thấp, chỉ một phần NH_3 được bơm vào có tác dụng làm giảm NO_x .

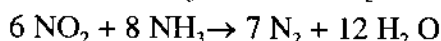
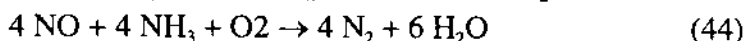


Bên cạnh việc sử dụng dung dịch NH_3 người ta còn sử dụng dung dịch urê $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ tạo ra NH_3 trong quá trình phản ứng để thay thế phun trực tiếp NH_3 .

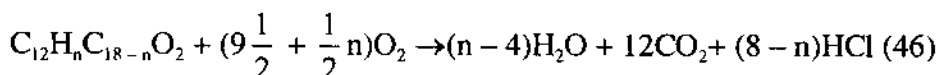
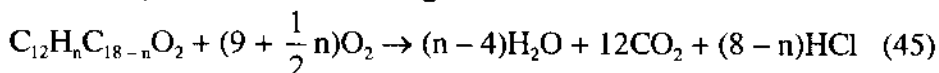
Phản ứng xúc tác :

Chất xúc tác xử lý NO_x còn có tên thương mại là DENOX, thành phần chủ yếu là titan ôxit hoạt hoá. Bên cạnh đó còn có xúc tác V_2O_5 hay WO_3 .

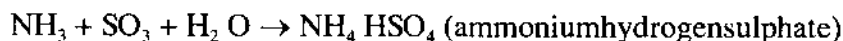
Phản ứng xúc tác chuyển hoá NO_x biến đổi thành N_2 và nước :



Hiệu quả của quá trình đạt trên 90%. Với xúc tác DENOX, phân huỷ các chất độc hại dioxin và furan cũng diễn ra :



Một phần NH_3 sẽ tạo với SO_3 để thành ammonium sulfat



– Giảm đồng thời các khí độc hại, hơi axit, NO_x trên than hoạt tính có tính hấp phụ và xúc tác :

Đối với các lò đốt công suất nhỏ có thể xử lý NO_x bằng phương pháp tưới dung dịch NaOH và thuốc tím KMnO_4 . Nhưng hiệu suất xử lý NO theo phương pháp này thường rất thấp vì độ hoà tan của khí NO trong nước nhỏ.

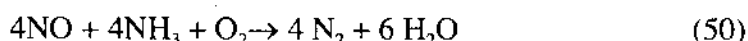
NO trong khí cháy được xử lý khi không có mặt O_2 trên hệ xúc tác platin với tỷ lệ hợp lý giữa NO và khí CO_2 theo phản ứng sau :



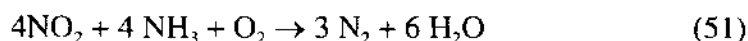
Các nhà máy nhiệt điện lớn xử lý NO dựa trên phản ứng với NH_3 theo :



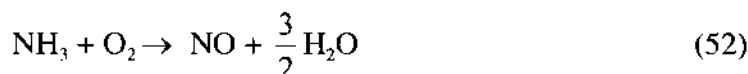
khi có ôxy, phản ứng hỗn hợp xảy ra là :



Tương tự với NO_2 :



Xử lý NO theo phương pháp trên rất hiệu quả nếu sử dụng xúc tác zeolit [3] và quá trình xử lý có thể thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn 371°C , hoặc ở nhiệt độ khoảng $870^\circ\text{C} - 980^\circ\text{C}$. Dưới 870°C phản ứng xảy ra chậm. Còn nếu cao hơn 980°C thì không những NO giảm mà còn tăng thêm do NH_3 phân huỷ nhiệt :



– Khí CO_2 :

CO_2 là chất khí có tỷ trọng nhẹ $1,97\text{kg/m}^3$, không màu có tính bền vững cao, ít độc hại, nếu lượng CO_2 được thải từ quá trình đốt gia tăng thì không có lợi cho môi trường. Nồng độ CO_2 trong khí quyển hiện nay khoảng 350ppm, đã gia tăng khoảng 1,8ppm/năm nếu so với nồng độ CO_2 vào những năm 1860 là 280 – 290ppm. Với nồng độ như vậy khí CO_2 không độc và có lợi cho quá trình quang hợp của thực vật để tiêu thụ CO_2 .

– Cacbon ôxít và cacbonhydro :

CO khí có tỷ trọng $1,25\text{kg/m}^3$ là khí do quá trình cháy không hoàn toàn sản sinh ra. CO khác với các sản phẩm khí cháy khác vì tính độc hại với sức khỏe do CO liên kết với hemoglobin trong máu tạo carboxyhemoglobin (COHb) và tốc độ kết hợp cao gấp 200 lần so với tốc độ kết hợp với oxy của hemoglobin và sau đó máu không có khả năng tiếp nhận oxy, gây thiếu oxy trong máu.

Cháy không hoàn toàn do không tuân thủ đảm bảo tỷ lệ không khí-nhiên liệu, không hoà trộn tốt giữa nhiên liệu và không khí, thời gian lưu của hỗn hợp nhiên liệu không đủ là các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình cháy và do thiết kế buồng đốt chưa hợp lý. Khi lò thiết kế và vận hành không đúng quy định, phát thải khí CO và các khí nêu trên tăng đáng kể.

Việc làm nguội nhanh khí đã cháy qua các thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị thu hồi nhiệt hay tái tạo nhiệt hay qua các bề mặt hấp thụ nhiệt khác nhau cũng là một trong những nguyên nhân quyết định nồng độ CO còn dư trong khí cháy. Nếu lò đốt, buồng đốt được thiết kế và vận hành đúng theo các nguyên tắc đã đưa ra, lượng phát thải các loại khí CO và cacbonhydro là không đáng kể, ví dụ khí thải tại lò đốt rác y tế được thiết kế với hai buồng đốt, tuân thủ nhiệt độ tại hai buồng đốt, trong thiết kế đã tính đến đảo trộn khí, tiếp xúc giữa oxy không khí cấp, khí cháy và nguồn nhiệt, nồng độ CO có thể đạt dưới 6 ppm khi đốt bằng dầu DO.

Để kiểm soát phát sinh ô nhiễm do quá trình đốt cần áp dụng một trong bốn biện pháp có tính nguyên tắc làm giảm lượng khí CO và cacbonhydro là :

1. Tăng hệ số dư không khí.
2. Tăng cao nhiệt độ ngọn lửa.
3. Kéo dài thời gian lưu ở nhiệt độ cao.
4. Xáo trộn khí và tăng tiếp xúc khí cấp, khí cháy với nguồn nhiệt.

Các thống kê và quan sát lượng CO và hợp chất hữu cơ từ khí thải lò đốt rác cho thấy áp dụng các nguyên tắc trên cho phép giảm mạnh hàm lượng CO và chất hữu cơ.

Đốt dư oxy, trong thời gian đốt khí ở nhiệt độ cao lâu không cho phép hạ thấp tỷ lệ NO_x . Xử lý NO_x , SO_2 trong khí thải được thực hiện bằng các phương pháp hay tổ hợp các phương pháp : hấp thụ khí – lỏng, hấp phụ khí – rắn, hấp phụ xúc tác chọn lọc.

– *Tro và sương mù, khói mù :*

Như đã biết, trong tất cả các loại nhiên liệu, chất đốt luôn luôn có chứa một tỷ lệ lượng tro nào đó, ví dụ ký hiệu là $A_p\%$ tính theo % khối lượng. Quá trình cháy, các chất cơ bản bị oxy hoá chuyển sang thể khí, hơi, còn lại lượng tro. Tro có thể theo khí cháy thoát ra khỏi buồng cháy và tạo nên thành phần ô nhiễm là bụi. Hạt nhiên liệu chưa cháy hết là thành phần chính trong bồ hóng do cháy không hoàn toàn mà nguyên nhân và cách khắc phục nó đã được tìm hiểu kỹ. Có khi do tốc độ đẩy, hút khí cao, một số chất lỏng nhiên liệu hay chất lỏng cần đốt chưa cháy hết được kéo theo ở dạng rất mịn. Cũng có trường hợp hơi của các khí cháy biến thành những giọt sương như hơi Sunfur trioxit SO_3 trong khói thải biến thành những giọt sương axit sunfuric khi có hiện tượng đọng sương trên bề mặt thành ống dẫn khí, thành ống khói. Đặc biệt khi quá trình làm nguội xảy ra quá nhanh tại vùng nhiệt độ thấp (dưới 150°C).

Khói mà ta thường thấy được là bụi mịn dạng sol khí với cỡ hạt từ $0,3 - 0,5 \mu\text{m}$. Với cỡ hạt như vậy các hạt nhỏ có đặc tính lý – hoá học và đặc tính hấp thụ và tán xạ ánh sáng. Các dạng của sol khí hạt mịn như vậy tán xạ ánh sáng rất nhanh, vậy nên khi chỉ cần thấy một lượng sol khí nhỏ, không lớn về mật độ, sẽ gây cảm giác bụi dù dòng khí chuyển động với tốc độ nhanh hay chậm.

Nếu khói thải chứa nhiều bụi kích thước hạt lớn hơn $100 \mu\text{m}$ hoặc hơn ta thấy hiện tượng không khói hay rất ít khói, khói thải trong suốt, không nhìn thấy khói đó là do bụi, nếu được chuyển động với vận tốc lớn, có các

quạt đẩy tăng cường thì không nhìn thấy khói và phát hiện thấy bụi, không có cảm giác khói bụi mù mịt.

4.2. Ước lượng khí độc hại do quá trình đốt nhiên liệu, chất thải

– Đối với nhiên liệu lỏng, rắn

Dựa trên các phản ứng cháy, nhu cầu tiêu thụ oxy cho quá trình cháy hoàn toàn ta có thể xác định được lượng oxy cần cho quá trình cháy và tính toán được lượng không khí cần cung cấp cũng như lượng sản phẩm cháy (SPC) do 1 kg nhiên liệu thải ra, trong đó có các yếu tố độc hại làm ô nhiễm môi trường như SO_2 , NO_x , CO, CO_2 và tro bụi. Một số công thức tính toán lượng oxy cần cung cấp hay lượng không khí cần cấp cho quá trình đốt nhiên liệu rắn và lỏng được đưa ra ở bảng 11.6 [6]. Lượng khí CO và CO_2 được tính toán trên giả thiết có hệ số cháy không hoàn toàn η . Lượng khí CO_2 trong sản phẩm cháy SPC hay khí cháy xác định theo công thức :

$$V_{\text{CO}_2} = 1,853 \cdot 10^{-2} (C_p - 1,767 \cdot 10^{-4} Q_{\text{pql}}), \text{ m}^3 \text{ chuẩn/kgNL} \quad (53)$$

Bảng 11.6. Công thức tính sản phẩm cháy ở điều kiện chuẩn [6]

($t = 0^\circ\text{C}$, $P = 760 \text{ mmHg}$)

	Đại lượng tính toán	Đơn vị	Ký hiệu	Công thức tính toán
1	Lượng không khí khô lý thuyết cần cho quá trình cháy	m^3 chuẩn/kgNL	V_0	$V_0 = 0,089C_p + 0,264H_p - 0,0333(O_p - S_p)$
2	Lượng không khí ẩm lý thuyết cần cho quá trình cháy (ở $t = 30^\circ\text{C}$, $\varphi = 65\%$ → $d = 17 \text{ g/kg}$)	m^3 chuẩn/kgNL	V_a	$V_a = (1 + 0,0016d)V_0$
3	Lượng không khí ẩm thực tế với hệ số dư khí $\alpha = 1,2 - 1,6$	m^3 chuẩn/kgNL	V_t	$V_t = \alpha V_a$
4	Lượng khí SO_2 trong SPC	m^3 chuẩn/kgNL	V_{SO_2}	$V_{\text{SO}_2} = 0,683 \cdot 10^{-2} S_p$
5	Lượng khí CO trong SPC, hệ số cháy không hoàn toàn về hoá và cơ học ($\eta = 0,01 - 0,05$)	m^3 chuẩn/kgNL	V_{CO}	$V_{\text{CO}} = 1,865 \cdot 10^{-2} \eta C_p$
6	Lượng khí CO_2 trong SPC	m^3 chuẩn/kgNL	V_{CO_2}	$V_{\text{CO}_2} = 1,853 \cdot 10^{-2} (1 - \eta) C_p$

7	Lượng hơi nước trong SPC	m^3 chuẩn/kgNL	$V_{\text{H}_2\text{O}}$	$V_{\text{H}_2\text{O}} = 0,111H_p$ $+ 0,0124W_p + 0,0016dV_l$
8	Lượng khí N_2 trong SPC	m^3 chuẩn/kgNL	V_{N_2}	$V_{\text{N}_2} = 0,8 \cdot 10^{-2}N_p + 0,79V_l$
9	Lượng khí O_2 trong không khí thừa	m^3 chuẩn/kgNL	V_{O_2}	$V_{\text{O}_2} = 0,21(\alpha - 1)V_a$
10	Lượng SPC tổng cộng (tức lượng khối thải bằng tổng số các mục trên)	m^3 chuẩn/kgNL	V_{SPC}	$V_{\text{SPC}} = V_{\text{SO}_2} + V_{\text{CO}} + V_{\text{CO}_2}$ $+ V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{N}_2} + V_{\text{O}_2}$

Ghi chú : m^3 chuẩn/kgNL – mét khối ở điều kiện chuẩn trên 1kg nhiên liệu.

φ : Độ ẩm không khí ; d : Tỷ trọng riêng của khí ; α : hệ số dư khí ; η : hệ số cháy không hoàn toàn.

Bảng 11.7. Công thức tính toán lượng khối thải và tải lượng các chất ô nhiễm trong khối ứng với lượng nhiên liệu tiêu thụ B , (kg/h) [6]

	Đại lượng tính toán	Đơn vị	Ký hiệu	Công thức tính
1	Lượng khối (SPC) ở điều kiện chuẩn	m^3/s	L_c	$L_c = V_{\text{SPC}} \cdot B / 3600$
2	Lượng khối (SPC) ở điều kiện thực tế $t_{\text{khối}}^{\circ}\text{C}$	m^3/s	L_T	$L_T = L_c \cdot (273 + t_{\text{khối}}) / 273$
3	Lượng SO_2 với tỷ trọng riêng của SO_2 $\rho_{\text{SO}_2} = 2,926 \text{ kg/m}^3$ chuẩn	g/s	M_{SO_2}	$M_{\text{SO}_2} = (10^3 V_{\text{SO}_2} B \rho_{\text{SO}_2}) / 3600$
4	Lượng CO với $\rho_{\text{CO}} = 1,25 \text{ kg/m}^3$ chuẩn	g/s	M_{CO}	$M_{\text{CO}} = (10^3 V_{\text{CO}} B \rho_{\text{CO}}) / 3600$
5	Lượng CO_2 với $\rho_{\text{CO}_2} = 1,977 \text{ kg/m}^3$	g/s	M_{CO_2}	$M_{\text{CO}_2} = (10^3 V_{\text{CO}_2} B \rho_{\text{CO}_2}) / 3600$
6	Lượng tro bụi với hệ số tro bay theo khối : $a = 0,1 - 0,85$	g/s	$M_{\text{bụi}}$	$M_{\text{bụi}} = 10a A_p B / 3600$

ρ_{SO_2} : tỷ trọng riêng của khí SO_2 ;

a : hệ số mang tro theo khối ;

M : lượng khí

– Đối với nhiên liệu khí (khí đốt)

Lượng không khí lý thuyết cần cho quá trình cháy hoàn toàn ở điều kiện chuẩn :

$$V_0 = 0,0476[0,5CO^p + 0,5H_2^p + 1,5H_2S^p + \Sigma(m + n/4)C_mH_n^p - O_2^p], \text{ m}^3/\text{m}^3 \quad (54)$$

Lượng không khí thực cần cho quá trình cháy hoàn toàn khi hệ số dư khí là α : $V_t = \alpha V_0 \text{ m}^3 / \text{m}^3$ (55)

Sản phẩm lý thuyết (cháy hoàn toàn) bao gồm các loại khí CO_2 , H_2O , SO_2 và N_2 : $V_{SPC(0)} = V_{CO_2} + V_{H_2O} + V_{SO_2} + V_{N_2} (\text{m}^3 / \text{m}^3)$, (56)

Lượng phát thải các khí độc hại : SO_2 , CO , CO_2 ... cũng như nồng độ của chúng trong khói thải khi đốt nhiên liệu được tính qua thể tích của từng loại khí so với thể tích sản phẩm cháy và không khí cấp.

– Lượng phát thải khí NO_x trong quá trình cháy

Tính toán sản phẩm cháy nếu nhiệt độ cháy $< 2000^\circ\text{C}$ phát thải khí NO_x ít được xem xét vì giả thiết rằng ở nhiệt độ thấp (dưới 2000°C) lượng khí NO_x hình thành do nhiệt và do nhiên liệu là không đáng kể. Tuy nhiên thực tế có trường hợp mặc dù nhiệt độ cháy không quá cao nhưng vẫn phát hiện thấy NO_x trong khói thải. Vì vậy để dự báo khả năng gây ô nhiễm môi trường ta có thể tham khảo cách tính toán lượng khí NO_x phát sinh từ quá trình đốt cháy nhiên liệu theo công thức thực nghiệm gần đúng của Woolrich [2] đã được chuyển đổi sang hệ đơn vị thông dụng sau đây :

Đối với nhiên liệu rắn (than đá) :

$$M_{NO_x} = 3,953 \cdot 10^{-8} Q^{1,18} (\text{kg} / \text{h}) \quad (57)$$

Đối với nhiên liệu lỏng (dầu) :

$$M_{NO_x} = 1,723 \cdot 10^{-3} B^{1,18} (\text{kg} / \text{h}) \quad (58)$$

Đối với nhiên liệu khí (khí đốt thiên nhiên) :

$$M_{NO_x} = 8,356 \cdot 10^{-6} (VC)^{1,18} (\text{kg} / \text{h}) \quad (59)$$

Trong các công thức trên :

M_{NO_x} : lượng phát thải khí NO_x tính theo đơn vị kg/h

Q : nhiệt lượng do nhiên liệu toả ra (kcal/h)

B : lượng nhiên liệu tiêu thụ (kg/h)

V : lưu lượng khí đốt tham gia vào quá trình cháy (m^3/h)

C : thành phần cacbon trong khí đốt tính theo % khối lượng.

CHƯƠNG XII

QUÁ TRÌNH KEO TỤ

1. TÓM TẮT VỀ TẠP CHẤT TRONG NƯỚC

Tạp chất trong nước có thể chia làm hai nhóm chính : nhóm *hoà tan* và nhóm *không hoà tan*. Về bản chất chúng có thể là các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ. Về nguồn gốc chúng có thể là các chất có sẵn trong tự nhiên (trong đất, nước, không khí), vật chất có nguồn gốc sinh học (động vật, thực vật, vi sinh vật...) cũng như các chất có nguồn gốc từ các hoạt động của con người : chất thải sinh hoạt, chất thải từ các hoạt động sản xuất, dịch vụ.

Nhóm tạp chất hoà tan là các hợp chất phân bố đều trong nước ở mức độ phân tử hoặc ion, ta không thể cảm nhận hoặc nhìn thấy chúng bằng các phương tiện hiển vi thông thường, trừ các chất gây màu và các hợp chất gây mùi.

Nhóm tạp chất không tan, trừ phần dễ lắng hoặc nổi là các tạp thô như hạt cát, mảnh thuỷ tinh, mảnh gỗ... khi ta để mẫu nước tĩnh trong 2 giờ, thường được đo bằng khái niệm *cặn lơ lửng* (SS).

Nhóm chất nằm giữa các chất tan và không tan là *nhóm các dung dịch keo* hay còn gọi là các *hệ đa phân tán*.

Cặn lơ lửng là đặc trưng chủ yếu của nước mặt, nhất là vào mùa lũ lụt. Nguồn gốc của cặn lơ lửng chủ yếu là đất, bùn, bụi trên mặt đất được nước rửa trôi, vi sinh vật trong nước. Thường phân biệt các loại cặn theo kích thước; cặn càng lớn, càng nặng thì càng dễ lắng xuống đáy và càng khó bị dòng chảy cuốn trôi. Vì vậy người ta đưa ra khái niệm *độ lớn thuỷ lực của cặn* là tốc độ lắng cặn trong nước xác định bằng thực nghiệm (bảng 12.1).

Bảng 12.1. Kích thước hạt và kích thước thuỷ lực [1]

Loại cặn	Độ lớn thuỷ lực (mm/s)	Kích thước hạt (mm)
Cát :		
- Thô	100	1,0
- Trung bình	50	0,5
- Nhỏ	7	0,1
Phù sa bùn	1,7 – 0,5	0,05 – 0,027
Phù sa bùn mịn	0,07 – 0,017	0,01 – 0,005
Đất sét	0,005	0,0027

Như đã nêu, cặn lơ lửng có thể có nguồn gốc vô cơ, hữu cơ lẫn sinh học. Cặn lơ lửng có thể đo bằng hai chỉ tiêu : *hàm lượng cặn lơ lửng* (CLL (SS), mg/l) hoặc *độ đục* (đo bằng đơn vị NTU). Cần lưu ý là hai đại lượng này cùng tăng giảm nhưng không tỷ lệ thuận với nhau. Hàm lượng SS trong nước sông ở Việt Nam thường dao động từ vài chục mg/l vào mùa nước trong tới vài nghìn, thậm chí trên chục nghìn mg/l vào các mùa mưa lũ.

2. PHÂN LOẠI TẠP CHẤT TRONG NƯỚC THEO KÍCH THƯỚC

Tạp chất trong nước rất đa dạng, chúng có kích thước từ nhỏ nhất là các ion tới các tạp thô nhìn thấy được. Trên cơ sở kích thước của tạp chất Kulsky [2] đề xuất bảng phân loại nước tự nhiên theo độ phân tán của tạp chất, trên cơ sở đó có thể lựa chọn các phương pháp khảo sát và công nghệ xử lý thích hợp.

Bảng 12.2. Phân loại nước tự nhiên theo kích thước tạp chất [2]

Nhóm	I	II	III	IV
Đặc trưng	Nhũ tương và huyền phù	Hệ phân tán tinh	Dung dịch phân tử	Dung dịch điện ly
	Hệ dị thể		Hệ đồng thể	
Kích thước (cm, μm)	$> 10^{-5}$ $> 0,1$	$10^{-5} - 10^{-6}$ $0,1 - 0,01$	$10^{-6} - 10^{-7}$ $0,01 - 0,001$	$< 10^{-7}$ $< 0,001$
Ví dụ	Phù sa Plankton Vi khuẩn	Hạt keo Các hợp chất humic Virus	Khí hoà tan Chất hữu cơ tan Chất phân ly hữu cơ	Cation Anion
Phương pháp khảo sát	Các loại hiển vi		Đo độ dẫn	
	Hiển vi thường Lọc bằng giấy lọc Phân tích sa lắng	Hiển vi điện tử Điện thẩm tách Tán xạ Reley	Lọc màng bán thấm Phổ tử ngoại – khả kiến	

Lưu ý : kích thước ion thường đo bằng Angström (Å), $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-4} \mu\text{m}$.

Nhóm I : các tạp chất thô nhìn thấy được bằng mắt (khi nhìn tổng thể thấy độ đục, màu) hoặc hiển vi quang học thường (thấy từng hạt), chúng thường không bền, bị lắng hoặc tách lớp (đối với nhũ tương) khi để tĩnh, chỉ tồn tại nhờ chuyển động của nước. Chúng thường là các hạt phù sa, huyền phù gốc vô cơ, hữu cơ. Trong nhóm này cần lưu ý các sinh vật nước bậc thấp như tảo, vi khuẩn và plankton. Cặn nhóm này có khả năng lắng khi để lâu.

Nhóm 2 : là nhóm *dung dịch keo*. Đây là *hệ bền* (khó lắng) nhờ cấu trúc đặc biệt của các hạt keo. Trong nhóm này phải kể đến virus, các chất có phân tử lượng lớn có nguồn gốc tự nhiên như axit humic. Hạt keo có kích thước nhỏ ($< 0,5 \mu\text{m}$) nên bằng mắt và hiển vi thông thường không thể nhìn thấy.

Có thể quan sát gián tiếp hạt keo nhờ *hiệu ứng Tindal* : khi đưa cốc dung dịch vào buồng tối, dùng đèn nhỏ chiếu chùm ánh sáng hẹp ngang qua cốc dung dịch và quan sát bằng mắt theo hướng vuông góc với tia sáng. Nếu là *dung dịch thực* (chất tan dạng phân tử, ion) ta sẽ không thấy chùm tia sáng. Nếu là dung dịch keo ta sẽ thấy chùm tia sáng thông qua những chấm nhỏ lấp lánh. Đó là hiệu ứng Tindal – tán xạ ánh sáng xảy ra khi tia sáng gặp hạt keo có kích thước xấp xỉ bước sóng ánh sáng sẽ bị tán xạ ra xung quanh, vì vậy ở hướng vuông góc với đường đi của tia sáng ta quan sát được hạt keo.

Hạt keo kỵ nước có độ bền nhờ lớp điện kép tích điện cùng dấu. Hạt keo ưa nước có độ bền nhờ tương tác hạt – nước thông qua các chóm chức ưa nước trên các phân tử hạt keo.

Nước thải nhiều ngành sản xuất như giấy, hoá dầu cũng có đặc trưng của nhóm này. Đây là tạp chất thuộc loại vi dị thể, rất khó tự lắng, chỉ có thể lọc được bằng các phương tiện lọc thông thường khi được xử lý bằng chất keo tụ hoặc tạo bông.

Nhóm 3 : nhóm của các chất hữu cơ tan, khí hoà tan, kích thước hạt chất tan ở mức phân tử, ta còn gọi là *dung dịch phân tử*. Thành phần chất tan ở đây rất đa dạng, nó có thể có nguồn gốc tự nhiên cũng như nhân tạo. Nó có thể là các chất thải ra trong quá trình hoạt động sống của động, thực vật, con người, nhất là từ các sinh vật nước... Về bản chất hoá học chúng có thể thể hiện các tính chất của phenol, rượu, amin... Chúng có thể gây độ màu, mùi. Một số nhóm chất có tính độc. Đặc trưng chung là chúng tan nhưng không phân ly trong nước.

Nhóm 4 : là nhóm các chất chủ yếu là vô cơ tan, phân ly. Kích thước các hạt tan là phân tử và nguyên tử ($\text{\AA} = \text{angstrom} = 10^{-10} \text{m}$).

Các chất thuộc nhóm 3 và 4 là các đối tượng khó xử lý nhất, nếu lọc cần sử dụng các *kỹ thuật lọc màng* hiện đại như lọc nano (NF), lọc thẩm thấu ngược (RO). Tạp nhóm 1 và 2 thuộc hệ đa phân tán là đối tượng của hoá keo hay hoá học các hệ đa phân tán.

Phần lớn các loại cặn lơ lửng khó lắng lọc đều là những hạt keo kích thước rất nhỏ, không thể lọc được bằng kỹ thuật lọc nhanh thông thường

kiểu lọc cát. Bằng kỹ thuật keo tụ – lắng – lọc người ta có thể xử lý được phần lớn tạp chất trong các nhóm 1, 2 (bảng 12.2). Riêng đối với các chất hữu cơ tan gây mùi, vị thì kết quả còn bị hạn chế.

3. CẤU TẠO HẠT KEO VÀ TÍNH BỀN CỦA HỆ KEO

Theo Atkins [3] *hệ keo* là tên gọi cổ điển của các *hệ phân tán dị thể* của các hạt có kích thước nhỏ hơn 500 nm trong môi trường khác về chất so với chất hạt (ở đây ta chỉ đề cập đến môi trường lỏng).

Tuy nhiên kích thước không phải là yếu tố quyết định mà cấu tạo hạt keo mới là yếu tố quyết định đến tính bền của các hệ keo.

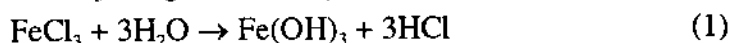
Tuỳ vào cấu tạo hạt và nguyên nhân gây ra độ bền ta có hai loại hạt keo : loại *ưa dung môi* cụ thể là *ưa nước* (hydrophilic) và loại *kỵ dung môi* hay *kỵ nước* (hydrophobic).

Loại ưa nước là các dung dịch cao phân tử với các phân tử chất hữu cơ hoà tan có kích thước lớn và chứa nhiều nhóm chức phân cực, có ái lực cao với các phân tử nước.

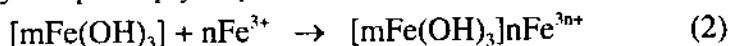
Loại kỵ nước là các loại keo có gốc ôxit hoặc hydroxit kim loại. Do kích thước hạt rất nhỏ hệ keo có bề mặt cực lớn, vì vậy về mặt nhiệt động chúng không bền và có xu thế co cụm để giảm năng lượng bề mặt. Mặt khác do hạt keo có *cấu tạo đặc biệt của lớp điện kép* tạo nên *lực đẩy tĩnh điện* hạt – hạt nên chúng khó tiếp cận gần nhau, hút nhau và co cụm thành hạt lớn hơn đủ năng để có thể lắng được nên hệ này có *tính bền*.

Cấu tạo đặc biệt của hạt keo có thể được làm rõ trên cơ sở ví dụ keo Fe(III) :

Khi hoà tan FeCl₃ trong nước sẽ xảy ra phản ứng thủy phân :

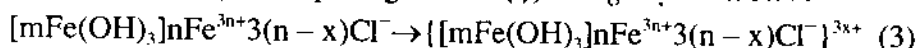


Kết tủa Fe(OH)₃ co cụm dưới dạng tập hợp hạt [mFe(OH)₃] rất nhỏ, được gọi là *hạt nhân*, nó có khả năng hấp phụ những ion giống các thành phần tạo ra nó, ví dụ hấp phụ các ion Fe³⁺, tạo thành lớp ion Fe³⁺ trên bề mặt hạt được gọi là *lớp hấp phụ* hay là *lớp ion quyết định dấu* :

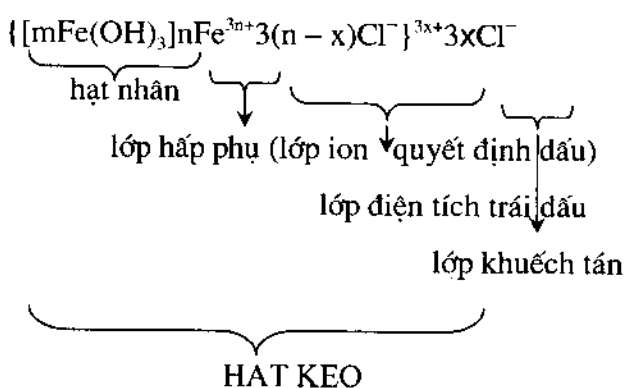


Như vậy, ta có một hạt mới mang điện tích 3n+, nó có xu thế hút 3n các ion trái dấu (Cl⁻) trong dung dịch để trung hoà điện tích 3n+. Trong thực tế không phải tất cả 3n hạt Cl⁻ bám chặt vào nhân mà chỉ có 3(n - x) hạt Cl⁻ bám vào, lớp ion Cl⁻ bám vào này được gọi là *lớp điện tích trái dấu*. Cùng với lớp n ion Fe³⁺ đã hấp phụ cố định ta có 3(n - x) ion Cl⁻ bám theo hạt

$[m\text{Fe}(\text{OH})_3]$ tạo thành *lớp điện kép* gồm $3n$ điện tích dương và $3(n - x)$ điện tích âm, kết quả là *hạt keo* (phần giữa dấu { }) mang điện tích $3x+$:



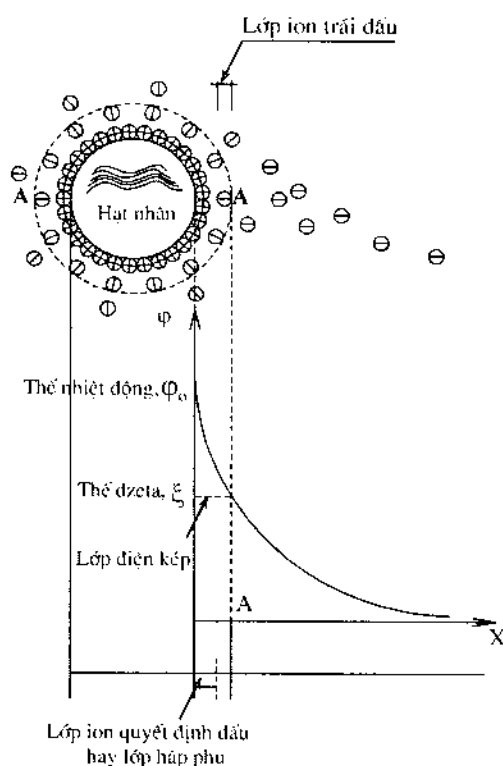
Phần còn lại $3x$ hạt Cl^- “trôi nổi” trong dung dịch ở khoảng không gian gần hạt, tạo nên *lớp khuếch tán*. Như vậy, nếu viết dưới dạng công thức hoá học hạt keo có cấu tạo tổng thể như sau :



Trong không gian, hạt keo có dạng như một quả cầu tích điện (hình 12.1).

Theo hình 12.1 hạt nhân là quả cầu gồm tập hợp các phân tử $\text{Fe}(\text{OH})_3(r)$ nằm ở tâm. Các ion quyết định dấu gắn chặt vào quả cầu. Các điện tích trái dấu ở lớp gần nhất tạo thành lớp ion nghịch và mặt biên A – A, các điện tích trái dấu – phần còn lại nằm ở lớp khuếch tán khá linh động, vây quanh hạt keo tích điện như đám mây quanh trái đất.

Khi hạt keo chuyển động tức là phần nhân hạt keo chuyển động, lớp “mây” tích điện trái dấu chuyển động



Hình 12.1. Cấu tạo hạt keo và sự thay đổi thế ξ theo khoảng cách từ bề mặt hạt keo

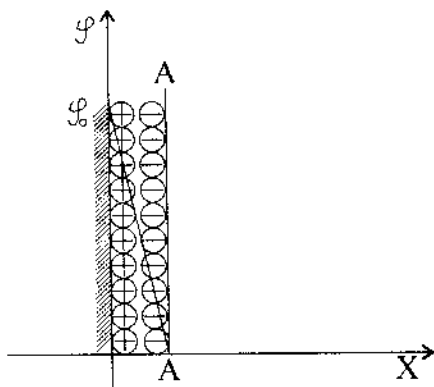
theo nhưng với tốc độ chậm hơn. Mặt phân cách AA giữa hạt keo (tới biên lớp điện kép) và lớp khuếch tán gọi là *mặt trượt* (hình 12.1, đường chấm chấm A-A).

Tóm lại, để hạt keo trung hoà về điện hạt keo phải có hai lớp điện tích trái dấu có cùng lượng điện tích : lớp hấp phụ (ví dụ, $n\text{Fe}^{3+}$) nằm trên bề mặt hạt nhân tích điện dương hoặc âm (trong trường hợp $n\text{Fe}^{3+}$ là dương), điện thế tương ứng của nó là *thế nhiệt động* hay là *thế Nernst*, φ_0 ; tiếp theo là lớp ion trái dấu tích điện ngược lại (âm hoặc dương). Hai lớp điện tích này tạo nên một cấu trúc tương tự như hai bản cực song song của một tụ điện, trong đó một bản cực tích điện dương (hoặc âm) gắn chặt với hạt nhân là lớp ion quyết định dấu, còn bản cực kia tích điện trái dấu và tạo nên lớp điện kép. Đây là cấu tạo thông thường của *tụ điện phẳng*.

Thuyết Helmholtz :

Thuyết Helmholtz coi hạt keo có cấu tạo tụ điện phẳng.

Đối với một tụ điện phẳng thông thường, thế nhiệt động Nernst, φ_0 , của tụ điện do các điện tích của lớp hấp phụ, ví dụ dương, tạo ra sẽ bị triệt tiêu bởi số điện tích âm tương đương ở cực đối diện, ra khỏi tụ điện theo phương X tính từ mặt phẳng của điện cực điện thế sẽ bằng không (đường chéo thẳng từ φ_0 tới A, hình 12.2).



Hình 12.2. Mô hình tụ điện phẳng và biến thiên φ_0

Theo thuyết này hạt keo về tổng thể không mang điện tích, điều này không cho phép giải thích được các tính chất điện động (hiện tượng điện di, điện thẩm do hạt keo tích điện) và độ bền của hệ keo.

Thuyết Stern :

Lớp điện kép của hạt keo một mặt tuân theo quy luật số điện tích dương bằng số điện tích âm của tụ điện phẳng, mặt khác nó khác tụ điện thông

thường là tổng điện tích của lớp hấp phụ (lớp ion quyết định dấu) bao giờ cũng lớn hơn tổng điện tích của lớp điện tích trái dấu nằm trong mặt trượt AA. Như vậy phần hạt keo tính đến mặt trượt AA (phần giới hạn giữa dấu { }) *luôn mang điện tích của lớp ion quyết định dấu*. Phần điện tích còn lại của lớp điện tích trái dấu phân tán trong dung dịch theo hướng giảm dần mật độ khi rời xa khỏi hạt tạo nên *lớp khuếch tán*. Tổng thể của hạt keo tạo nên bởi điện tích của lớp ion quyết định dấu là *thế nhiệt động*, hay *thế Nernst*, φ_0 .

Sự giảm thế do điện tích của lớp ion trái dấu tuân theo quy luật của tụ điện phẳng như trong thuyết Helmholtz nhưng không tới giá trị bằng không. Tuy nhiên điều này chỉ đúng cho tới mặt trượt AA (hình 12.1). Ra khỏi mặt trượt AA, do chưa được trung hoà hoàn toàn hạt keo vẫn còn một thế nhất định được gọi là *thế điện động* hay *thế dzeta* (ξ). Thế ξ cao hay thấp phụ thuộc vào thế φ_0 của hạt ban đầu và việc có bao nhiêu ion nằm trong lớp điện tích trái dấu. Thế ξ càng cao nghĩa là điện tích của hạt keo càng lớn và các đặc trưng điện động và tính bền của hệ keo sẽ thể hiện càng mạnh (hình 12.1).

Tương tự như quá trình hình thành keo sắt, các hạt keo đất (hay gặp trong nước tự nhiên, nhất là nước sông hồ mùa lũ) có hạt nhân là hạt đất phân tán rất mịn có công thức hoá học là $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$ (aluminosilicat – AS). Hạt AS hay tạo lớp hấp phụ dưới dạng các ion HSiO_3^- hay có trong đất để tạo hạt keo âm. Ngoài ra điện tích âm của keo đất còn được tăng cường bởi các phân tử axit humic hấp phụ có nhóm chức axit – COO^- .

Thế dzeta có thể xác định được bằng phương trình :

$$\xi = 4\pi\eta v/\epsilon X = 4\pi\eta EM/\epsilon$$

trong đó :

v : tốc độ hạt

η : độ nhớt của môi trường

ϵ : hằng số điện môi của môi trường

X : hiệu điện thế trên 1 đơn vị chiều dài buông do

EM :lĩnh độ điện di của hạt

Trong thực tế các đại lượng có đơn vị như sau :

$$\xi \text{ (mV)} = 113000\eta(\text{poa})EM[(\mu\text{m/s})/(\text{V/cm})]/\epsilon$$

Đơn vị của EM là $(\mu\text{m/s})/(\text{V/cm})$; ở 25°C , với nước ta có biểu thức rút gọn :

$$\xi = 12,8EM.$$

Ví dụ : Trong ống đo điện di dài 10 cm được chia độ tới 160 μm . Tính thế dzeta nếu thế đặt vào là 35V, thời gian áp thế là 42s, nhiệt độ là 20°C.

Lời giải :

Tra độ nhớt của nước ở 20°C ta có $\eta = 0,01 \text{ poa}$

Tra ϵ ta có $\epsilon = 80,36$

Ta có $EM = v/X = (160 \mu\text{m}/42\text{s})/(35\text{V}/10\text{cm}) = 1,09(\mu\text{m}/\text{s})/(\text{V}/\text{cm})$

Vậy $\xi \text{ (mV)} = 113000\eta(\text{poa})EM[(\mu\text{m}/\text{s})/(\text{V}/\text{cm})]/\epsilon$
 $= 113000.0,01(\text{poa})1,09[(\mu\text{m}/\text{s})/(\text{V}/\text{cm})]/80,36$
 $= 15,3 \text{ mV}$

Kỹ thuật xử lý nước cấp từ nước tự nhiên và kể cả một số công đoạn trong dây chuyền xử lý nước thải thông thường là kỹ thuật lắng – lọc. Để hình dung tốc độ lắng của những hạt không tích điện dưới tác dụng của trọng trường và đánh giá khả năng sử dụng bể lắng để xử lý làm trong nước xem bảng 12.3.

Ta thấy các kỹ thuật lắng – lọc thông thường trong ngành nước chỉ có hiệu quả nhất định đối với hạt có kích thước cỡ μm , trong trường hợp lọc tốt nhất là lớn hơn 0,1 μm . Đối với những hạt cỡ 0,1 μm trở xuống rất khó lắng và không thể lọc được bằng lọc cát thông thường. Để có thể lọc chúng bằng lọc cát thông thường phải biến chúng thành những hạt lớn hơn. Phương pháp phổ biến để thực hiện việc này là *phương pháp keo tụ* nghĩa là xử lý nước bằng những *chất keo tụ* trước khi lắng – lọc.

Bảng 12.3. Kích thước hạt và thời gian lắng do trọng lực [4]

Loại hạt	Đường kính (mm)	Diện tích bề mặt (m^2/m^3)	Thời gian lắng 1 m nước
Sỏi dẹt	10	6.10^2	1 s
Cát lọc	1	6.10^3	10 s
Cát đen	0,1	6.10^4	120 s
Bùn	0,01	6.10^5	2 h
Vi khuẩn	0,001	6.10^6	8 ngày
Hạt keo	0,0001	6.10^7	2 năm
Hạt keo	0,00001	6.10^8	20 năm
Hạt keo	0,000001	6.10^9	200 năm

Ghi chú : Tính theo phương trình Stoke

4. CƠ CHẾ KEO TỤ – TẠO BÔNG

Đối với hệ phân tán có diện tích bề mặt riêng lớn (bụi trong không khí, bùn, phù sa trong nước...) các hạt luôn có xu hướng co cụm lại tạo hạt lớn hơn để giảm năng lượng bề mặt (tương tự hiện tượng giọt nước, giọt thủy ngân luôn tự vo tròn để giảm diện tích bề mặt).

Về nguyên tắc do độ phân tán lớn, diện tích bề mặt riêng lớn, hạt keo có xu thế hút nhau nhờ các lực bề mặt. Mặt khác do các hạt keo cùng loại luôn tích điện cùng dấu (đặc trưng bởi thế ξ , xem mục 3) nên các hạt keo luôn đẩy nhau bởi lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt cùng dấu theo định luật Culong, xu hướng này làm hạt keo không thể hút nhau để tạo hạt lớn hơn và lắng xuống nhờ trọng lực như những hạt không tích điện. Như vậy thế ξ càng lớn (hạt keo càng tích điện) thì hệ keo càng bền (khó kết tủa). Trong trường hợp lý tưởng : nếu thế $\xi = 0$ thì hạt keo biến thành cấu tạo tụ điện phẳng, hạt sẽ không khác gì các hạt không tích điện nên dễ dàng hút nhau để tạo hạt lớn hơn có thể lắng được. Đây là cơ sở khoa học của phương pháp keo tụ.

Hiện tượng các hạt keo cùng loại có thể hút nhau tạo thành những tập hợp hạt có kích thước và khối lượng đủ lớn để có thể lắng xuống do trọng lực trong thời gian đủ ngắn được gọi là *hiện tượng keo tụ*. Hiện tượng này xảy ra khi thế ξ được triệt tiêu. Hiện tượng keo tụ có tính thuận nghịch nghĩa là hạt keo đã keo tụ lại có thể tích điện trở lại và trở nên bền (xem phần tiếp theo). Các hoá chất gây keo tụ thường là các loại muối vô cơ và được gọi là *chất keo tụ*.

Một cách khác làm các hạt keo co cụm thành bông cặn lớn dễ lắng là dùng các tác nhân thích hợp “khâu” chúng lại thành các hạt lớn hơn đủ lớn, nặng để lắng. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng *tạo bông* được thực hiện nhờ những phân tử các chất cao phân tử tan trong nước và có ái lực tốt với các hạt keo hoặc các hạt cặn nhỏ. Khác với keo tụ có tính thuận nghịch, các chất có khả năng tạo bông được gọi là các *chất tạo bông* hay *trợ keo tụ*, quá trình tạo bông là bất thuận nghịch.

Như vậy, để kết tủa hệ keo có thể sử dụng các cách sau đây :

1. Phá tính bền của hệ keo (do lực đẩy tĩnh điện) bằng cách thu hẹp lớp điện kép tới mức thế $\xi = 0$, khi đó lực đẩy tĩnh điện hạt – hạt bằng không, tạo điều kiện cho các hạt keo hút nhau bằng các lực bề mặt tạo hạt lớn hơn để kết tủa. Cách này có thể thực hiện khi cho hạt keo hấp phụ đủ điện tích trái dấu để trung hoà điện tích hạt keo. Điện tích trái dấu này thường là các ion kim loại đa hoá trị.

2. Tạo điều kiện cho các hạt keo va chạm với các bông kết tủa của chính chất keo tụ nhờ hiện tượng hấp phụ – bám dính (*hiệu ứng quét*).

3. Dùng những chất cao phân tử – trợ keo tụ để hấp phụ “khâu” các hạt nhỏ lại với nhau tạo hạt kích thước lớn (gọi là *bông* hay *bông cặn*) dễ lắng.

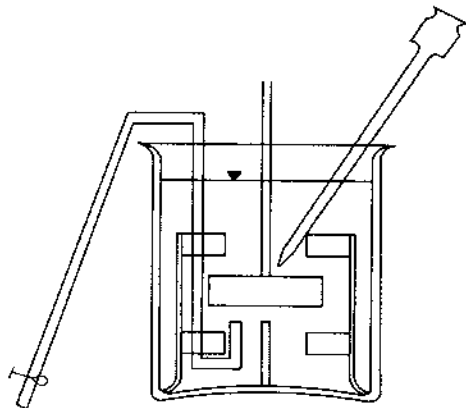
Việc xử lý nước bằng phèn nhôm, FeCl_3 và PAA nhằm thực hiện đồng thời một, hai hay cả ba giải pháp trên.

– *Hiện tượng co lớp điện kép nhằm giảm thế dzeta ξ* :

Khi cho các muối có điện tích cation khác nhau vào dung dịch keo đất (âm), ví dụ muối Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} người ta thấy với cùng một lượng keo âm tích điện như nhau lượng muối gây keo tụ giảm nếu điện tích cation tăng, đối với hệ trên để gây hiện tượng keo tụ ta có tỷ lệ nồng độ các muối sử dụng tuân theo tỷ lệ gần đúng (M^{z+} là kí hiệu ion kim loại, z là số điện tích) :

$$\text{M}^+ : \text{M}^{2+} : \text{M}^{3+} = 1 : (30 - 50) : (1500 - 2500) \quad (4)$$

Đây là *quy tắc Schulze – Hardy* (1890) nói nên khả năng gây keo tụ của các ion trái dấu. Như vậy ion trái dấu trung hoà bớt điện tích hạt keo, lớp điện kép bị ép lại tới mức $\xi = 0$, lực hút Van Der Waals và các lực bề mặt khác sẽ thắng lực đẩy tĩnh điện, các hạt nhỏ sẽ hút nhau tạo hạt lớn hơn lắng được. Ta thấy điều này rất rõ qua sự bồi đắp nhanh chóng các cửa sông khi nước phù sa (các hạt keo đất) gặp nước mặn và phù sa nhanh chóng bị lắng.



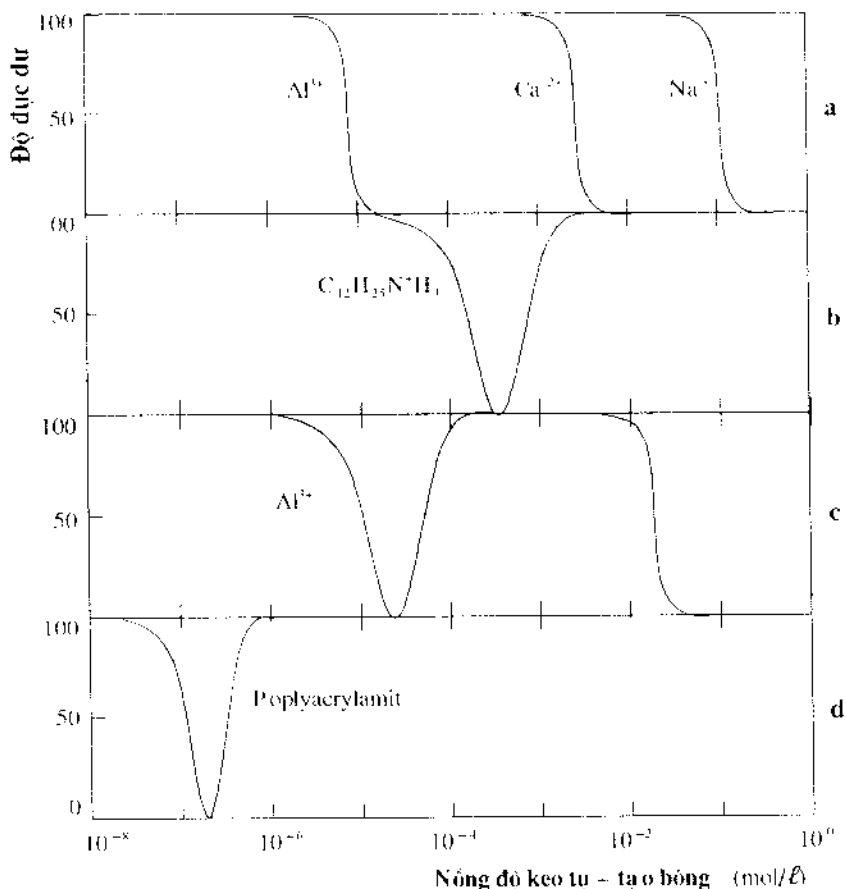
Hình 12.3. Dụng cụ xác định khả năng keo tụ - phương pháp thử trong cốc

Như vậy, theo quy tắc này chất keo tụ thích hợp nhất là các muối Al^{3+} hay Fe^{3+} có điện tích lớn nhất trong số các muối kim loại phổ biến và không độc. Điều này cũng dễ dàng chứng minh được bằng thực nghiệm.

Nếu dùng *phương pháp thử keo tụ trong cốc* (hình 12.3) và khảo sát độ đục của nước thử theo thời gian sau khi cho thêm chất keo tụ ở hình 12.4(a)

ta thấy hàm lượng Al^{3+} dùng để xử lý nước đạt độ trong cần thiết nhỏ hơn nhiều so với Ca^{2+} và Na^+ .

Tuy nhiên thử keo tụ theo hình 12.4(a) chưa nói lên vai trò đầy đủ của chất keo tụ nói chung. Khi trong hệ có chất keo tụ, ta có tương tác tay ba : chất keo tụ – hạt keo – dung môi.



Hình 12.4. Các đường keo tụ đối với bốn loại chất keo tụ

– Sự hấp phụ điện tích trái dấu để trung hoà điện tích hạt keo

Khác với các chất điện ly thông dụng (ví dụ : NaCl phân ly thành Na^+ gây keo tụ hạt keo đất do điện tích trái dấu) có thể cho vào hệ một lượng nhiều hơn lượng gây keo tụ cần thiết (ví dụ với NaCl là $\geq 10^{-1}$ M), đối với chất keo tụ hữu cơ hoặc cao phân tử tan trong nước sự “quá tay” sẽ dẫn đến hiệu ứng ngược. Điều này thấy rất rõ qua hình 12.4(b) và 12.4(d) ứng với hai chất keo tụ – tạo bông tổng hợp là $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ (dodecylamin) và polyacrylamit (PAA) : lúc đầu keo tụ rất tốt ở nồng độ 10^{-4} M đối với $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3^+$ và $\sim 10^{-7}$ M với

PAA (độ đục giảm mạnh), sau đó độ đục lại tăng do tính làm bền keo của chất cho thêm ở nồng độ vượt yêu cầu keo tụ đối với hệ keo khảo sát. Đó là vì ở nồng độ thấp chất cao phân tử hấp phụ lên hạt keo âm, trung hoà điện tích trái dấu nhờ các nhóm chức mang điện dương làm triệt tiêu lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt keo, thúc đẩy quá trình keo tụ – lắng. Mặt khác, phần kỵ nước của phân tử chất cho thêm quay ra ngoài sẽ đẩy bớt nước ra khỏi bề mặt hạt keo, tương tác hạt keo – dung môi (nước) giảm, như vậy hạt keo lắng nhanh hơn.

Nếu cho quá nhiều chất keo tụ, ví dụ đối với $C_{12}H_{25}NH_3^+$ quá 4.10^{-4} M sẽ xảy ra hiện tượng hạt keo sau khi được trung hoà điện tích sẽ hấp phụ thêm chất keo tụ mang điện. Khi đó ta có hiện tượng *đổi dấu điện tích bề mặt*, thay vì điện tích âm lúc đầu, hạt keo sẽ tích điện dương của chất cho thêm, lực đẩy tĩnh điện sẽ tái xuất hiện và hệ keo lại trở nên bền. Điều này không xảy ra đối với ion Na^+ vì tính hấp phụ yếu của Na^+ . Đây là hiệu ứng *đảo dấu hạt keo*, cản trở quá trình keo tụ (hình 12.4(b)).

Đối với muối Al^{3+} nhờ điện tích lớn, khả năng hấp phụ mạnh sẽ có hai ngưỡng nồng độ. Ngưỡng thứ nhất, ở nồng độ thấp (khoảng $10^{-4} - 10^{-5}$ M) bản chất hiện tượng tương tự như đối với Na^+ và $C_{12}H_{25}NH_3^+$ ở nồng độ thấp, các ion Al^{3+} sẽ nhanh chóng trung hoà thế ξ của hạt keo âm để gây keo tụ. Khi tăng nồng độ hiện tượng đảo dấu hạt keo cũng xảy ra lúc đầu tương tự như ở hình 12.4(c), nhưng sau đó, nếu tăng tiếp nồng độ lên $> 10^{-2}$ M dung dịch lại trở nên trong hơn nhờ hiện tượng bông cặn $Al(OH)_3$ hình thành nhiều sẽ quét theo hạt keo kết tủa rơi xuống. Đây là hiện tượng *keo tụ quét*, là cơ sở để sử dụng phèn nhôm như chất keo tụ phổ biến nhất hiện nay. Nồng độ Al^{3+} trong khoảng $10^{-4} - 10^{-5}$ M (khoảng chục mg phèn nhôm/l) chính là nồng độ phèn nhôm hay sử dụng trong xử lý nước cấp.

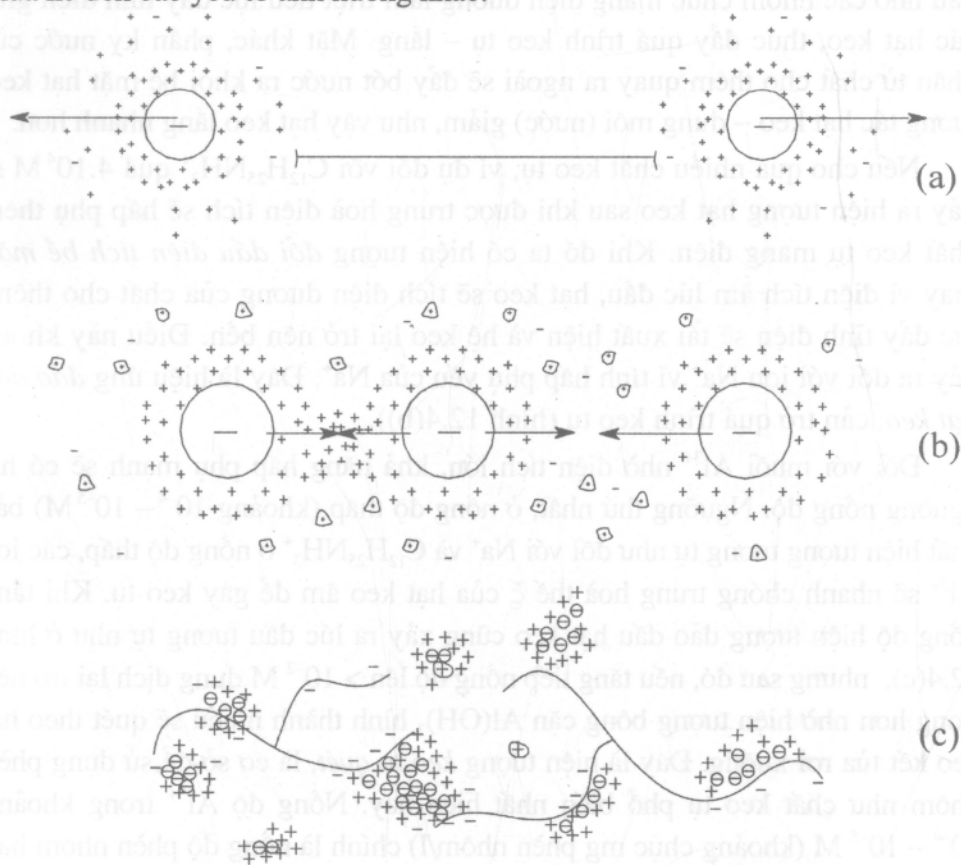
– Lôi kéo hạt keo bằng bông cặn

Hiện tượng chất keo tụ ($Al_2(SO)_3$ và $FeCl_3$) tạo bông kết tủa hydroxit có kích thước lớn, khi sa lắng kéo theo các hạt keo có thể thấy rõ ở hình 12.4(c). Điều này đã được phân tích trên cơ sở hiệu ứng keo tụ quét của phèn nhôm ở trên.

– Tạo điều kiện “khâu” các hạt cặn lơ lửng bằng phân tử polyme

Một số polyme tan trong nước, ví dụ PAA, có khả năng “khâu” các hạt keo lại với nhau nhờ tương tác giữa hạt keo với các nhóm chức khác dấu hoặc bằng lực hấp phụ (hình 12.5), nhờ quá trình này bông cặn trở lên to hơn, nặng hơn và dễ lắng.

Chú ý : do hiệu ứng đảo dấu hạt keo nên khi sử dụng các chất keo tụ nhất là các chất tạo bông cao phân tử nhất thiết phải có thí nghiệm để định lượng vừa đủ hoá chất đưa vào, mật độ thử tùy diễn biến chất lượng nước cần xử lý, chưa kể đến các yếu tố ảnh hưởng khác.



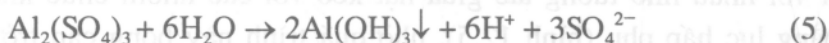
Hình 12.5. Mô hình quá trình keo tụ – tạo bông

(a) Sự đẩy giữa các hạt keo cùng dấu ; (b) Hiện tượng co lập điện kép và sự hút nhau giữa các hạt keo bị trung hoà về điện ; (c) Hiện tượng tạo bông nhờ PAA : các hạt keo âm bị phân tử PAA “khâu lại” thành bông lớn.

5. CHẤT KEO TỤ VÀ CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG

5.1. Phèn nhôm $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 14 - 18$)

Đây là chất keo tụ phổ biến nhất, đặc biệt là ở Việt Nam. Khi dùng phèn nhôm làm chất keo tụ sẽ xảy ra phản ứng thủy phân :



Nếu trong nước thiếu độ kiềm (ĐK), pH sẽ giảm ; nếu đủ ĐK sẽ có phản ứng :



Theo phương trình (6) cứ 342 mg $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ khan, hàm lượng 100% cần 6 mdl ĐK (HCO_3^-). Nếu ĐK trong nước không đủ thì cần bổ sung vôi hoặc soda để bù, nếu không pH sẽ hạ. Lượng kiềm cần (K) tính theo công thức :

$$K = F \frac{6}{324} - \text{ĐK} + 1 = 0,0175F - \text{ĐK} + 1 \quad (7)$$

trong đó :

K : lượng kiềm cần thêm, mdl/ℓ ;

F : lượng phèn, mg/ℓ ;

ĐK : độ kiềm của nước, mdl/ℓ.

Để chuyển đổi ra đơn vị g/ℓ, đối với vôi K sau khi tính theo biểu thức (7) cần nhân với 37 ; đối với soda nhân với 58.

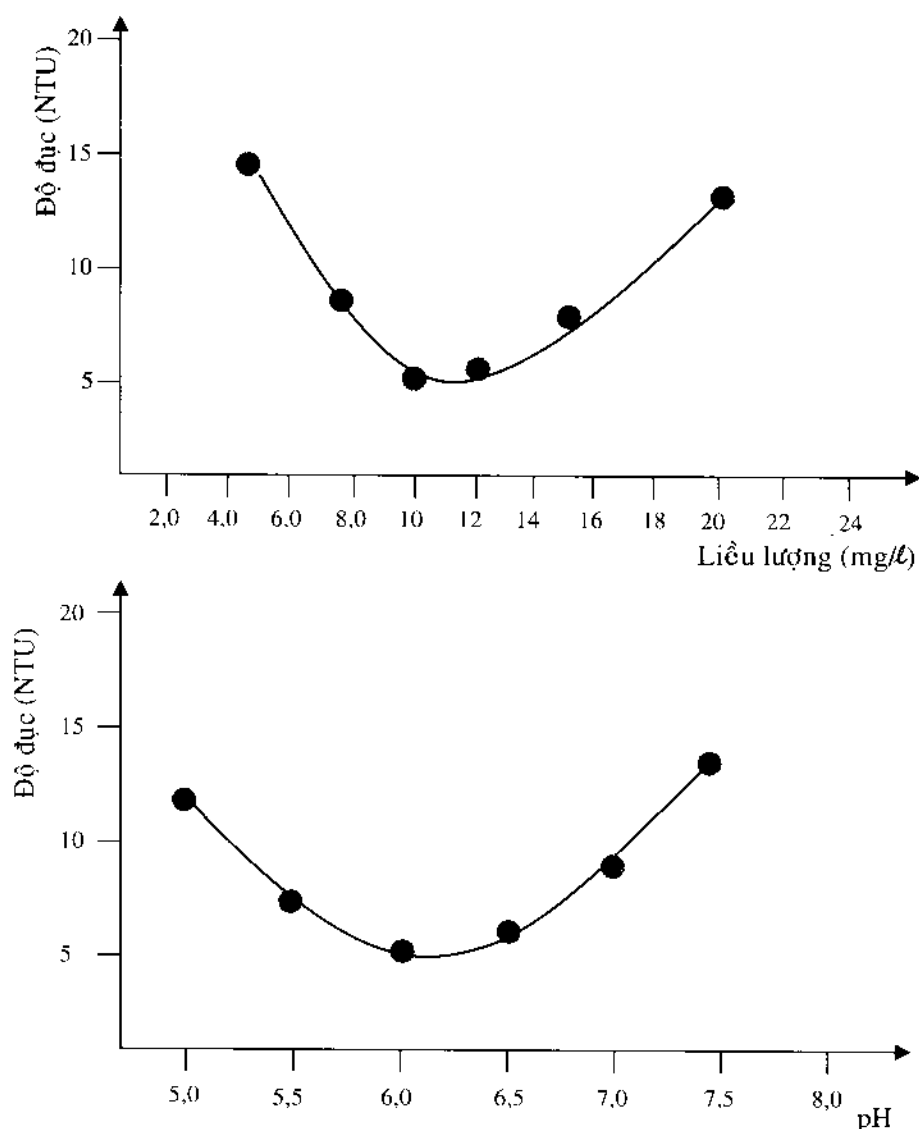
Khi sử dụng phèn nhôm hay bất kỳ chất keo tụ nào khác cần lưu ý nồng độ và vùng pH tối ưu (hình 6), pH hiệu quả tốt nhất với muối nhôm là khoảng $6,2 \div 8,5$.

Có thể dùng phèn kép $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ để thay phèn nhôm, mọi quy luật tương tự phèn nhôm song giá đắt hơn nhiều. Không dùng $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ trong xử lý nước cấp vì gây nhiễm amôni.

Ở các nước công nghiệp người ta có đòi hỏi rất cao về độ trong của nước lọc. Nếu đo bằng độ đục kế thì độ đục nước lọc phải nhỏ hơn hoặc bằng 0,1 đến 3 NTU (AWWA Task Group 225 M).

Thậm chí khi nước có độ đục rất thấp 0,1 NTU vẫn có rất nhiều cặn không thể thấy bằng mắt thường. Nó có thể là những hạt cặn rất tinh chưa bị tác động của chất keo tụ hoặc bản thân những mảnh vỡ nhỏ của các bông kết tủa chất keo tụ không thể lắng – lọc được. Người ta đã xác định được ứng với $\text{SS} = 0,1 \text{ mg/ℓ}$ có thể có tới 200 triệu hạt cỡ $0,1 \mu\text{m}$ là các mảnh của bông cặn $\text{Al}(\text{OH})_3$ có $\rho = 1,01$. Tuy nhiên đây là đại lượng không nguy hiểm vì chỉ ứng với hàm lượng Al^{3+} bằng $0,06 \text{ mg/ℓ}$ (theo QĐ BHYT 1329/2002, hàm lượng $\text{Al} \leq 0,2 \text{ mg/ℓ}$).

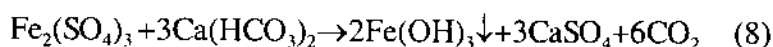
Ở Việt Nam phèn nhôm được sản xuất ở các nhà máy hoá chất Việt Trì, Tân Bình... và có hàm lượng nhôm quy về Al_2O_3 là khoảng 14% (đối với hoá chất tinh khiết là 15,1%). Do độ ngậm nước rất thay đổi nên cần định lượng hàm lượng nhôm khi sử dụng.



Hình 12.6. Ảnh hưởng của pH và liều lượng đến khả năng gây keo tụ của phèn nhôm

5.2. Muối sắt $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1 - 6$)

Muối sắt chưa phổ biến ở Việt Nam nhưng rất phổ biến ở các nước công nghiệp. Hoá học của muối sắt tương tự như muối nhôm nghĩa là khi thủy phân sẽ tạo axit, vì vậy cần đủ độ kiềm để giữ pH không đổi.



So với phèn nhôm muối sắt có ưu thế là vùng pH tối ưu rộng hơn, từ 5,5 – 9,0 bông cặn bền hơn và nặng hơn nên lắng tốt hơn, lượng sắt dư thấp hơn.

5.3. Các polyme nhôm, sắt

1. Ưu điểm và nhược điểm của phèn nhôm trong xử lý nước

Như đã nêu, trong công nghệ xử lý nước cấp (và ở mức độ nhất định công nghệ xử lý nước thải và một số công nghệ khác) công nghệ keo tụ mà theo truyền thống chất keo tụ là phèn nhôm ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) đóng vai trò quan trọng. Vai trò của phèn nhôm là ở chỗ, khi được đưa vào nước cần xử lý chứa cặn lơ lửng đầu tiên nó phải hoà tan tạo Al^{3+} để trung hoà điện tích các hạt keo âm, sau đó Al^{3+} thủy phân tạo bông cặn là $\text{Al}(\text{OH})_3$, trong bể lắng bông cặn kết tủa kéo theo cặn lơ lửng cần xử lý (keo tụ quét) và làm trong nước. Như vậy phá độ bền hệ keo bằng ít nhất là hai trong 3 cách đầu nêu trong mục 4. Trong thực tế phèn cũng thực hiện cả cách thứ ba là tạo bông nếu thiết kế khu vực tạo bông tốt, tạo điều kiện cho các bông cặn nhỏ tiếp xúc tốt để tạo các bông lớn. Công đoạn keo tụ làm trong nước (dân gian gọi là đánh phèn) là một bước kỹ thuật quan trọng trong dây chuyền công nghệ xử lý nước mặt và các loại nước nhiều cặn lơ lửng khác (kể cả các loại nước thải).

– *Ưu điểm chính của phương pháp keo tụ bằng phèn nhôm*

+ Về mặt năng lực keo tụ ion nhôm (và cả sắt(III)), nhờ điện tích $3+$, có năng lực keo tụ thuộc loại cao nhất (quy tắc Schulz-Hardy) trong số các loại muối ít độc hại mà loài người biết.

+ Muối nhôm ít độc, sẵn có trên thị trường và khá rẻ.

+ Công nghệ keo tụ bằng phèn nhôm là công nghệ tương đối đơn giản, dễ kiểm soát, phổ biến rộng rãi.

Nhược điểm chính của phèn nhôm nằm trong bản chất quá trình keo tụ bằng muối kim loại [5].

– *Quá trình keo tụ bởi muối kim loại M^{2+} gồm các bước theo thứ tự :*

1. Tạo các hạt gây keo tụ hạt keo âm (ví dụ phèn nhôm phân ly tạo Al^{3+}).

2. Làm mất ổn định hạt keo nhờ phá tương tác tĩnh điện, ví dụ Al^{3+} trung hoà điện tích âm của hạt keo (hạt keo trong nước thường tích điện âm, như vậy các hạt keo cùng điện tích có xu thế đẩy nhau nên khá bền), khi đó các hạt keo dễ dàng hút nhau nhờ các lực phân tử để tạo thành các hạt lớn hơn.

3. Tạo bông : trước hết Al^{3+} thủy phân tạo $\text{Al}(\text{OH})_3$. Tiếp theo các hạt $\text{Al}(\text{OH})_3$ có xu thế "dính" vào nhau tạo các bông cặn lớn, dễ dàng kết tủa dưới tác dụng của trọng lực. Trên đường đi các bông cặn lớn này lại "quét" những hạt nhỏ để làm trong nước.

Khi cho hoá chất keo tụ vào nước để thực hiện quá trình thuỷ phân (muối nhôm) và để các hạt Al^{3+} tiếp xúc tốt với các hạt keo cần xử lý ta phải khuấy mạnh, đó là các bước 1, 2. Bước 3 cần khuấy chậm để tạo điều kiện cho các hạt cặn nhỏ mới hình thành va chạm, tạo bông cặn to hơn dễ lắng hơn.

Nếu chất keo tụ là phèn nhôm (hay sắt) ta có [5] :

Thuỷ phân và hấp phụ : micro giây.

Tạo thành hạt $Al(OH)_3$ nhỏ : 1 giây.

Tạo kết tủa $Al(OH)_3$: 1 – 7 giây.

Như vậy quá trình thuỷ phân tạo kết tủa $Al(OH)_3$ quá nhanh, tính bằng micro giây và giây, khi đó ion Al^{3+} chưa kịp thực hiện chức năng của chúng (bước 1, 2) đã bị chuyển hoá thành kết tủa $Al(OH)_3$ không có khả năng trung hoà điện tích các hạt keo, suy ra chi phí hoá chất sẽ lớn hơn thực tế cần. Điều này dẫn tới chi phí hoá chất cao, lượng bùn sinh ra cần xử lý lớn hơn thực cần.

Mặt khác, bản thân $Al(OH)_3$ cũng có độ tan nhất định dẫn tới nguy cơ nước bị nhiễm Al^{3+} – một tác nhân gây bệnh Alzheimer [6].

Những yếu điểm đã nêu cùng với tính công nghệ không cao của muối nhôm (sắt) cổ điển (nhạy cảm với pH, nhiệt độ...) đã thúc đẩy việc nghiên cứu các muối polyme vô cơ (Al, Fe) có khả năng keo tụ cao hơn, ít nhạy môi trường hơn và ít độc hơn.

2. Sự phát triển của các sản phẩm polyme vô cơ.

Ưu thế của polyme vô cơ trong công nghệ xử lý nước, trước hết là PAC (Poly Aluminium Chloride) so với phèn được phát hiện từ những năm 1960 – 70 và được ứng dụng công nghiệp từ 1980 [7 – 14].

Trước khi có khái niệm về PAC, để làm trong nước phèn nhôm (hoặc sắt) được sử dụng như sau :

Dung dịch phèn được định lượng vào nước cần xử lý, khuấy mạnh cho tan đều đồng thời chỉnh pH về gần pH = 7 rồi cho nước qua bể tạo bông và lắng. Công nghệ này hiện nay vẫn áp dụng ở Việt Nam. Tới những năm 60 – 70 cho tới đầu những năm 80 khi phát hiện ra hiệu ứng của phèn được trung hoà một phần (Pre-neutralised alum tức là PAC) thì dung dịch PAC thường được ứng dụng dưới dạng dung dịch phèn được trung hoà tại chỗ. Khi đó bản chất dung dịch PAC và bản thân quá trình keo tụ bằng PAC còn chưa được rõ. Do sự thiếu hiểu biết về thành phần và bản chất các hạt trong hệ PAC, ngoài ra PAC còn chưa được sản xuất dưới dạng sản phẩm thương mại (dạng bột) nên kỹ thuật này bị hạn chế sử dụng mặc dù ưu thế đã được chứng minh bằng

thực tế. Việc điều chế PAC tại chỗ rất phức tạp, nhiều khi dung dịch chuẩn bị trước bị mất hoạt tính sau 24 giờ [13].

Để khắc phục những nhược điểm trên nhiều nghiên cứu chế tạo PAC dạng bột thương phẩm được tiến hành chủ yếu vào những năm 1980. Đồng thời là hàng loạt công bố liên quan đến bản chất của quá trình hình thành các hạt polyme quyết định đến khả năng keo tụ tiên tiến của PAC [15, 16].

Sự thành công của PAC dẫn đến sự ra đời của hàng loạt sản phẩm tương tự trong những năm 1990. Ví dụ, theo sau sự thành công của PAC người ta đã chế tạo và ứng dụng thành công PASS (Poly Aluminium Silicate Sulphate).

Tiếp theo sự ra đời của các polyme nhôm, do sự lo ngại về ảnh hưởng của dư lượng nhôm trong nước ăn, uống người ta chuyển sự chú ý sang các polyme sắt PFC (PolyFerric Chloride) và PFS (Poly Ferric Sulphate).

Tóm lại thành công trong nghiên cứu sản xuất PAC và sau đó là PFC dẫn tới sự thay thế đánh phèn cổ điển bằng PAC, PFC.

Trong những năm 1990 các loại PFS bắt đầu được coi trọng. Ngoài ra còn phải kể đến polyme hỗn hợp nhôm – sắt PAFS (Poly Alumino Ferric Sulphate).

3. Sự hình thành các hạt polyme nhôm trong dung dịch

Sự hình thành các hạt polyme nhôm trong dung dịch được làm rõ từ những năm 1980. Đây là cơ sở khoa học để sản xuất PAC cũng như ứng dụng PAC.

– *Hóa học của quá trình keo tụ :*

Thông thường khi keo tụ chúng ta hay dùng muối clorua hoặc sulphat của Al(III) hoặc Fe(III). Khi đó, do phân ly và thủy phân ta có các hạt trong nước : Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)$ phân tử và $Al(OH)_4^-$, ba hạt polyme : $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_3(OH)_4^{5+}$ và $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ và $Al(OH)_3$ rắn. Trong đó $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ gọi tắt là Al_{13} là tác nhân gây keo tụ chính và tốt nhất.

Với Fe(III) ta có các hạt : Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)$ phân tử và $Fe(OH)_4^-$, polyme : $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe_3(OH)_4^{5+}$ và $Fe(OH)_3$ rắn. Các dạng polyme $Fe_x(OH)_y^{(3x-y)+}$ hoặc $Fe_xO_y(OH)_{x+r}^{(2x-2y-r)+}$

Trong công nghệ xử lý nước thông thường, nhất là nước tự nhiên với pH xung quanh 7, quá trình thủy phân như đã nêu xảy ra rất nhanh, tính bằng micro giây, khi đó hạt Al^{3+} nhanh chóng chuyển thành các hạt polyme rồi hydroxit nhôm trong thời gian nhỏ hơn giây mà không kịp thực hiện chức năng của chất keo tụ là trung hoà điện tích trái dấu của các hạt cặn lơ lửng cần xử lý để làm chúng keo tụ.

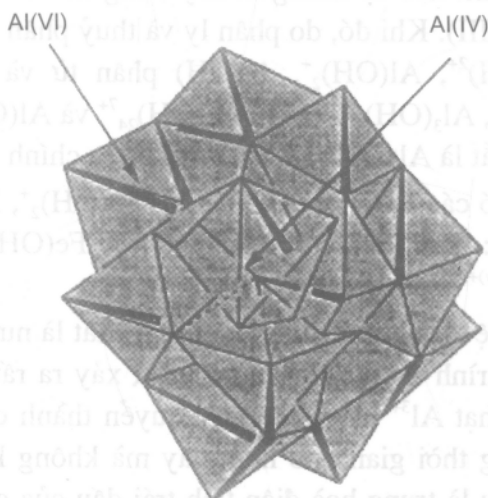
Khi sử dụng PAC quá trình hoà tan sẽ tạo các hạt polyme Al_{13} , với điện tích vượt trội (7+), các hạt polyme này trung hoà điện tích hạt keo và gây keo tụ rất mạnh, ngoài ra tốc độ thủy phân của chúng cũng chậm hơn Al^{3+} rất nhiều, điều này tăng thời gian tồn tại của chúng trong nước nghĩa là tăng khả năng tác dụng của chúng lên các hạt keo cần xử lý, giảm thiểu chi phí hoá chất. Ngoài ra, vùng pH hoạt động của PAC cũng lớn gấp hơn 2 lần so với phèn, điều này làm cho việc keo tụ bằng PAC dễ áp dụng hơn. Hơn nữa, do kích thước hạt polyme lớn hơn nhiều so với Al^{3+} (cỡ 2 nm so với nhỏ hơn 0,1 nm) nên bông cặn hình thành cũng to và chắc hơn, thuận lợi cho quá trình lắng tiếp theo.

– Cơ chế hình thành Al_{13} :

Trong nước Al^{3+} có số phối trí 4 và 6, khi đó khả năng tồn tại dưới dạng tứ diện $Al(OH)_4^-$ hay còn gọi là tế bào T4 hoặc bát diện $Al(OH)_4(H_2O)_2^-$

Tế bào T4 này là mầm để hình thành cái gọi là cấu trúc Keggin với tâm là tế bào T4 và 12 bát diện bám xung quanh, khi đó ta có cấu trúc ứng với công thức $Al_{12}AlO_4(OH)_{24}^{7+}$. Người ta cho rằng khi cho kiềm vào dung dịch Al^{3+} , khi ion Al^{3+} tiếp xúc với các giọt kiềm thì đó là lúc hình thành các tế bào T4. Tiếp theo các bát diện vây quanh T4 tạo Al_{13} , như vậy có thể coi bước tạo T4 là bước quyết định trong công nghệ chế tạo Al_{13} thành phần chính của PAC.

Điều kiện đã nêu rất khó gặp trong quá trình thủy phân thông thường trong công nghệ xử lý nước, vì vậy hiện PAC chỉ được sản xuất trong công nghiệp, việc nghiên cứu chế tạo cũng được xúc tiến ở Việt Nam.



Hình 12.7. Cấu trúc Keggin của PAC

5.4. Chất trợ keo tụ – tạo bông

Có bốn nhóm chất trợ keo tụ : các chất hiệu chỉnh pH, dung dịch axit silixic hoạt tính, bột đất sét và polyme.

1. Các chất hiệu chỉnh pH

Như đã nêu quá trình keo tụ thường kèm theo sự tiêu thụ ĐK, nếu độ kiềm của nước nguồn thấp gây giảm pH. Chất hiệu chỉnh pH thường là vôi. Vôi sống là CaO , khi dùng phải tôi nghiền là hoà vào nước để tạo Ca(OH)_2 . Do độ tan của vôi thấp (trong khoảng 20 – 30 °C, độ tan của Ca(OH)_2 bằng 1,65 – 1,53 g/l) vôi thường được sử dụng dưới dạng huyền phù Ca(OH)_2 .

Sử dụng vôi ngoài khả năng ổn định pH tăng hiệu quả keo tụ bằng phèn còn tăng cường xử lý các axit humic, độ cứng.

2. Axit silixic hoạt tính (AS)

AS thường được điều chế tại chỗ bằng cách trung hoà thuỷ tinh lỏng Na_2SiO_3 bằng axit ở những điều kiện cụ thể. Axit silixic tạo thành thực chất là polyme vô cơ, mang điện tích âm. Khi vào nước các phân tử AS âm điện nhanh chóng hút các hạt bông cặn nhỏ mang điện dương của kết tủa hydroxit nhôm hoặc sắt tạo bông lớn.

3. Bột đất sét

Bột sét tác dụng tương tự AS do chúng mang điện tích âm, hơn nữa chúng còn có khả năng, tuy yếu, hấp phụ một phần các chất hữu cơ gây màu, bông cặn tạo thành cũng nặng hơn. Cũng như AS, bột sét ở liều lượng thích hợp dùng tốt khi phối hợp với phèn nhôm và muối sắt.

4. Các chất tạo bông hữu cơ - cao phân tử

Đây là nhóm chất có tác dụng tạo bông tốt nhất. Các polyme dùng làm chất tạo bông cho quá trình xử lý nước phải đáp ứng các yêu cầu sau :

- Tan tốt trong nước.
- Không độc.
- Có khả năng tạo bông tốt nhờ ái lực cao đối với hạt keo và bông cặn nhỏ trong nước xử lý.

Tùy vào bản chất nhóm chức mà người ta phân ra làm 3 loại :

- Loại không phân ly (nhóm chức amid $-\text{CONH}_2$).
- Loại tạo anion (nhóm chức axit $-\text{COO}^-$).
- Loại tạo cation (nhóm chức amin bậc cao $\equiv \text{N}^+$, Cl^-).

Tạo bông hữu cơ bao gồm các hợp chất tự nhiên và các hợp chất tổng hợp.

– Các hợp chất tự nhiên chủ yếu có cấu trúc đường, bao gồm :

+ Gôm thực vật

+ Pectin

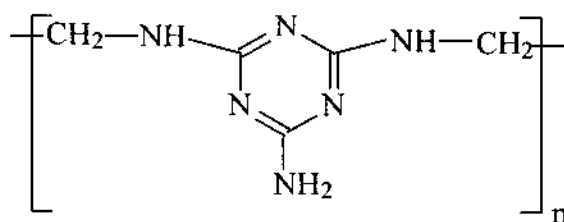
+ Xantan (sản phẩm lên men yếm khí đường mía)...

– Các hợp chất tổng hợp :

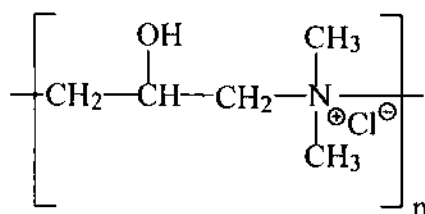
Thường chúng là các hợp chất cao phân tử, có phân tử khối ở mức $10^4 - 10^5$. Chúng có thể được sử dụng riêng, nhưng thường phối hợp với chất keo tụ vô cơ. Khi sử dụng chúng liều lượng muối vô cơ giảm mạnh, bùn sinh ra sẽ ít hơn nhiều so với sử dụng keo tụ vô cơ.

Thường gặp bốn nhóm hợp chất :

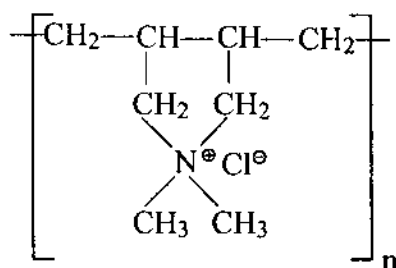
• Sản phẩm trùng ngưng melaminphoocmaldehit :



• Sản phẩm trùng ngưng của epichlohydrin và dimetylamin :



• Poly(diallyl-dimetyl amôni clorua) :



• Nhóm phổ biến nhất hiện nay là các polyacrylamit (PAA) tan trong nước, hiện nhập ngoại. Liều dùng trong xử lý nước cấp của chúng là 0,5 – 1,5 phần triệu. Tốt nhất là dùng PAA kết hợp với phèn. Khi dùng PAA,

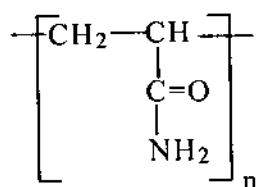
dung dịch PAA thường được đưa vào sau khi khuấy trộn phèn khoảng 1 – 2 phút. Điểm khác cơ bản của quá trình tạo bông là tốc độ tạo bông lớn (trong vòng 2 phút so với phèn cần 20 phút) và kích thước bông cặn cũng như độ bền bông cặn hơn hẳn bông cặn phèn.

PAA còn được sử dụng phổ biến trong xử lý nước thải, xử lý bùn và nhiều ngành công nghiệp với liều dùng lên tới 5 – 50 g/m³ [17].

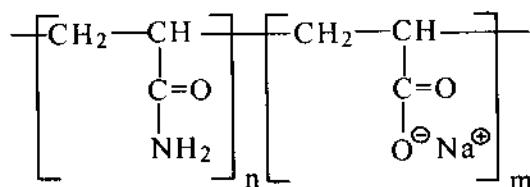
Nhược điểm chính của PAA là sản phẩm nhập, đắt và phải lựa chọn chủng loại PAA và liều lượng cho phù hợp với từng loại nước bằng thực nghiệm.

Công thức cấu tạo của các loại PAA phổ biến cho ở hình 12.8.

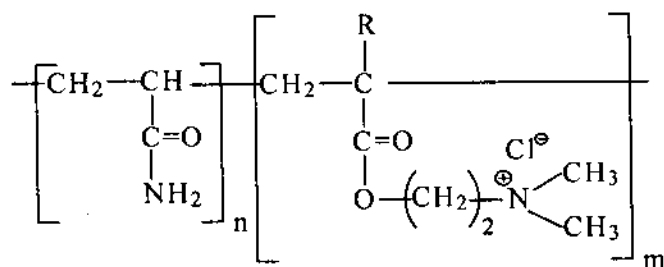
Loại không phân ly (non-ionic) :



Loại anion (anionic) :



Loại cation (cationic) :



Hình 12.8. Công thức cấu tạo của các loại PAA xử lý nước

6. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH KEO TỤ

Ngoài yếu tố bản chất của chất keo tụ (nhất là giá trị và dấu điện tích) và tạp chất có trong nước các yếu tố sau là quan trọng nhất.

6.1. Yếu tố pH

Mỗi chất keo tụ, dù là muối nhôm hay sắt, đều có khoảng pH tối ưu cho sự hình thành kết tủa hydroxit tương ứng. Thấp hơn giá trị này các bông $\text{Me}(\text{OH})_3$ tạo thành sẽ bị hoà tan bởi axit. Cao hơn giá trị này sẽ tạo thành các muối bazơ khó kết tủa.

Đối với các chất điện ly polyme pH sẽ ảnh hưởng đến khả năng phân ly của các nhóm chức, gây tăng hoặc giảm mật độ các nhóm chức hoạt động làm thay đổi khả năng tương tác phân tử polyme – hạt keo.

6.2. Yếu tố hữu cơ

Khi xử lý nước bằng chất keo tụ cần lưu ý hiện tượng làm bền keo bởi các chất bị hấp phụ hữu cơ. Các chất hữu cơ tự nhiên (ví dụ, axit humic – HA) phổ biến trong nước có tính làm bền keo rõ rệt nhờ khả năng tạo phức với $\text{Fe}^{2/3+}$, ngoài ra lớp màng chất hấp phụ hữu cơ vây quanh hạt keo ngăn cản tương tác giữa các hạt keo với các tác nhân keo tụ ta chủ động đưa vào, giảm rõ rệt tác dụng làm trong nước của chất keo tụ. Về phần mình, lượng HA trong keo đất có thể đánh giá qua pH, bảng 12.4 cho ta thấy tỷ lệ HA thường gặp trong keo đất phụ thuộc vào pH như thế nào.

Đây chính là trường hợp ta gặp khi nước có màu (do chất hữu cơ tan trong nước). Cách xử lý thường là nâng pH bằng vôi để giảm tỷ lệ HA/đất hoặc tiền xử lý bằng các chất oxy hoá như clo, ôzôn để phá huỷ một phần chất hữu cơ trước khi keo tụ.

Bảng 12.4. Sự phụ thuộc tỷ lệ HA/đất (phần HA/100 phần đất) vào pH môi trường nước [2]

pH	HA/Đất	pH	HA/Đất
3,85	9,60	6,95	6,28
5,0	8,18	7,25	5,37
5,1	7,26	8,50	2,05

7. ỨNG DỤNG

Quá trình keo tụ – tạo bông thường áp dụng trước lắng hoặc lọc để :

– Làm trong nước, xử lý một phần độ màu trước khi lọc (xử lý nước cấp) : các chất keo tụ trong xử lý nước cấp thường là phèn nhôm, gần đây xuất hiện Poly Aluminium Chloride (PAC) là muối nhôm dạng polyme, các chất trợ keo tụ PAA. Muối nhôm thường sử dụng ở mức trên 10 mg/l, PAC sử dụng ở mức bằng 1/2 – 1/4 muối nhôm, PAA sử dụng ở mức 0,2 – 0,5 ppm.

- Giảm hàm lượng SS trước khi vào xử lý sinh học (xử lý nước thải).
- Tăng cường khả năng lắng của bể lắng cấp 2 trong xử lý nước thải.
- Lọc trực tiếp nếu SS không quá cao.

Trong một số trường hợp các chất keo tụ ở liều cao có thể áp dụng để xử lý màu trong nước thải công nghiệp, ví dụ nước thải dệt nhuộm, nước thải giấy.

Quá trình keo tụ được thực hiện bằng cách trộn nước với chất keo tụ trong các thiết bị khuấy trộn nhanh, sau đó nước được đưa vào bể tạo bông với sự khuấy trộn nhẹ nhàng nhằm tăng cường tiếp xúc hạt - hạt làm cho bông phát triển kích thước, tránh vỡ bông. Tiếp theo nước vào bể lắng thực hiện quá trình tách rắn/lông.

Sự keo tụ - tạo bông được coi là hiệu quả nếu bông cặn tạo ra dễ dàng nhìn thấy bằng mắt thường (kích thước gần 1 mm trở lên), khi đó nước sẽ lắng trong nhanh trong ống quan sát trong vòng 10 - 15 phút để yên.

Ngoài những ứng dụng trong xử lý nước chất keo tụ tạo bông còn áp dụng nhiều trong việc xử lý bùn nhằm tăng khả năng tách nước khỏi bùn, áp dụng trong công nghiệp giấy nhằm điều chỉnh đặc trưng lưu biến của hỗn hợp bột...

Ví dụ xử lý nước thải sản xuất giấy [20] :

Nước thải sản xuất giấy chứa nhiều SS và các hạt keo. Phèn nhôm là chất keo tụ tốt trong trường hợp này, các chất trợ keo tụ như axit silixic, PAA cũng tăng cường sự tạo bông, giúp quá trình lắng tốt hơn. Các kết quả xử lý nước thải các nhà máy giấy cho ở bảng 12.5.

Bảng 12.5. Kết quả xử lý keo tụ nước thải sản xuất giấy

Nước thải	Nước vào		Nước ra			Chất keo tụ, tạo bông			Thời gian lưu (h)	% rắn của bùn	Lưu ý
	BOD (ppm)	SS (ppm)	BOD (ppm)	SS (ppm)	pH	Phèn Al (ppm)	Ax. silixic (ppm)	Khác (ppm)			
Bìa		350 - 450		15 - 60		3	5		1,7	2 - 4	tuyển nổi 38,7 m ³ m ⁻² ng
Bìa		140 - 420		10 - 40		1		10	0,3	2	
Bìa		240 - 600		35 - 85		10 - 12			2,0	2 - 5	
Bìa	127	593	68	44	6,7	2	10		1,3	1,76	
Giấy ăn	140	720	36	10 - 15			4				
Giấy ăn	208		33		6,6		4				

Ví dụ xử lý nước thải chứa dầu [20] :

Nước thải gia công cơ khí hay chứa các giọt dầu nhỏ, chúng được ổn định bởi các chất hoạt động dưới dạng các hạt nhũ tương kích thước 10^{-5} cm. Để phá nhũ (trung hoà điện tích bề mặt) có thể dùng các muối và chất keo tụ hoặc hạ pH. Ví dụ, nước thải nhà máy sản xuất ổ bi hay là nhũ tương chứa xà phòng, chất hoạt động bề mặt, dầu trợ nghiền, axit photphoric để tẩy bề mặt và dung môi. Để xử lý nước thải này cần dùng 800 mg/l phèn nhôm, 450 mg/l H_2SO_4 và 45 mg/l chất trợ keo tụ. Kết quả được trình bày ở bảng 12.6a.

Sự có mặt các chất hoạt động bề mặt dạng anion làm tăng chi phí chất keo tụ. Nước thải giặt công nghiệp được xử lý bằng H_2SO_4 và phèn, với, khi đó COD có thể giảm từ 12000 mg/l xuống 1800 mg/l ; SS từ 1620 xuống 105 mg/l. Chi phí hoá chất 1400 mg/l H_2SO_4 , 1500 mg/l vôi và 300 mg/l phèn, khi đó thể tích bùn chiếm tới 25% tổng thể tích.

Nước thải các tiệm giặt là thường chứa các tác nhân tẩy rửa tổng hợp được xử lý bằng các chất tạo bông cationic để trung hoà điện tích rồi bổ sung muối Ca để kết tủa photphát. Với pH kết tủa lớn hơn 8,5 có thể kết tủa hoàn toàn P. Có thể đạt được mức giảm 90% BOD nếu sử dụng tới 0,24 kg $Fe_2(SO_4)_3/m^3$ ở pH keo tụ 6,4 – 6,6. Một số kết quả cho ở bảng 12.6b.

Nước thải sản xuất latex nếu keo tụ bằng 0,5 kg $FeCl_3/m^3$ và 0,2 kg vôi/ m^3 ở pH = 9,6 đạt được mức giảm COD và BOD tới 75 và 94%. Bùn tạo thành chứa 1,2% chất khô. Nước thải sản xuất sơn latex khi keo tụ với 345 mg/l phèn nhôm ở pH = 3 – 4 tạo thành 2,5 kg/ m^3 bùn có 2,95% chất khô. Kết quả cho ở bảng 12.6c.

Bảng 12.6. Kết quả xử lý keo tụ nước thải sản xuất giấy

(a) Nước thải sản xuất vòng bi		
Đặc trưng	Kết quả phân tích	
	Nước vào	Nước ra
pH	10,3	7,1
SS, mg/l	544	40
Dầu mỡ, mg/l	302	28
Fe, mg/l	17,9	1,6
PO_4 , mg/l	222	8,5

(b) Nước thải giặt là		
ABS (độ hấp thụ quang)	63	0,1
BOD	243	90
COD	512	171
PO ₄ ³⁻	267	150
CaCl ₂	480	
Hoạt động BM cationic	88	
pH	7,1	7,7
(c) Nước thải sản xuất sơn latex		
COD	4340	178
BOD	1070	90
Tổng rắn	2550	446

Một số kết quả keo tụ các nhà máy dệt nhuộm, nhà máy giấy, bột giấy tổng kết trong bảng 12.7 và 12.8.

Bảng 12.7. Kết quả xử lý keo tụ nước thải dệt nhuộm

No NM	Chất keo tụ	Liều lượng	pH	Màu		COD	
				Đầu vào	% xử lý	Đầu vào	% xử lý
1	Fe ₂ (SO ₄) ₃	250	7,5 – 11	0,25	90	584	33
	Phèn nhôm	300	5 – 9		86		39
	Vôi	1200			68		30
2	Fe ₂ (SO ₄) ₃	500	3 – 4	0,74	89	840	49
	Phèn nhôm	500	9 – 11		89		40
	Vôi	2000	8,5 – 10		65		40
3	Fe ₂ (SO ₄) ₃	250		1,84	95	825	38
	Phèn nhôm	250	9,5 – 11		95		31
	Vôi	600	6 – 9		78		50
4	Fe ₂ (SO ₄) ₃	1000		4,6	87	1570	31
	Phèn nhôm	750	9 – 11		89		44
	Vôi	2500	5 – 6		87		44

Bảng 12.8. Kết quả xử lý keo tụ nước thải sản xuất giấy và bột giấy

No NM	Chất keo tụ	Liều lượng	pH	Màu		COD	
				Đầu vào	% xử lý	Đầu vào	% xử lý
1	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	500	3,5 – 4,5	2250	92	776	60
	Phèn nhôm	400	4,0 – 5,0		92		53
	Vôi	1500	–		92		38
2	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	275	3,5 – 4,5	1470	91	480	53
	Phèn nhôm	250	4,0 – 5,0		93		48
	Vôi	1000	–		85		45
3	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	250	4,5 – 5,5	940	85	468	53
	Phèn nhôm	250	5,0 – 6,5		91		44
	Vôi	100	–		85		40

Lưu ý, các nhà máy bột giấy ở các nước công nghiệp hoá thường có hệ cô – đốt thu hồi kiểm nên tải lượng COD giảm tới 90%, nước thải thực chất chỉ chứa khoảng 10% tải lượng COD toàn nhà máy. Ở Việt Nam chỉ có Nhà máy giấy Bãi Bằng có chất lượng nước tương tự, còn lại xấu hơn rất nhiều. Các kết quả của [20] tổng kết khi dùng phèn nhôm ở pH quá thấp cần xem xét lại.

7.1. Khuấy trộn

Khuấy trộn là quá trình mà hầu hết các hệ phản ứng đều cần thực hiện. Mục đích chính của nó là tạo tiếp xúc tối đa giữa các phân tử, ion, các thành phần phản ứng, giảm thiểu cản trở gây ra do khuếch tán chậm.

Đối với hệ lỏng hoặc rắn(ít)/lỏng(nhiều) ta dùng thuật ngữ *khuấy* (hoặc cả *khuấy trộn*), đối với hệ rắn/rắn hoặc rắn(nhiều)/lỏng(ít) ta thường dùng thuật ngữ *trộn*.

Ngoài việc tạo điều kiện cho phản ứng xảy ra nhanh hơn, giảm thiểu tác động của yếu tố khuếch tán, khuấy trộn còn có các tác dụng quan trọng khác như :

- Làm đều hỗn hợp (trong công nghệ vật liệu bột)
- Làm vỡ các hạt, giọt lớn (trong công nghệ hoá học).
- Tăng cường tốc độ truyền nhiệt, giảm nhẹ hiện tượng tăng giảm nhiệt độ cục bộ.

Trong quá trình keo tụ – tạo bông khuấy trộn nhằm :

– Phân bố nhanh, đều chất keo tụ, tạo bông trong toàn thể tích nước cần xử lý.

– Tăng hiệu quả xử lý, suy ra giảm chi phí trong quá trình keo tụ.

– Tăng tiếp xúc hạt – hạt nhỏ, thúc đẩy tạo bông.

– Làm lơ lửng các hạt rắn trong lỏng (trong hệ xử lý vi sinh) hoặc khí.

Khi đó cần phân biệt : đối với quá trình phản ứng, cần phân bố đều hoá chất nhanh tối đa nên ta sử dụng quá trình khuấy nhanh ; đối với quá trình tạo bông hydroxit kim loại khuấy nhanh sẽ làm vỡ bông cặn, khi đó ta cần khuấy nhẹ nhàng. Hiệu quả quá trình khuấy phụ thuộc vào công suất khuấy.

Tính công suất khuấy [18]

Để định lượng quá trình khuấy ta dùng đại lượng *gradient vận tốc* G . Trong giới hạn nhất định, đại lượng G càng lớn sự khuấy càng tiến tới lý tưởng. G chính là hàm của công suất khuấy áp cho một đơn vị thể tích cần khuấy :

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu.V}} \quad (9)$$

hoặc hệ quả :

$$Gt_o = \frac{1}{Q} \sqrt{\frac{P.V}{\mu}}$$

Trong đó :

G : gradient vận tốc, s^{-1}

P : Công suất truyền vào chất lỏng, w

V : Thể tích cần khuấy, m^3

μ : Độ nhớt động học chất lỏng, $Pa.s$

Q : lưu lượng, m^3/s

V : thể tích cần khuấy, m^3

t_o : thời gian lưu nước, s

Tuỳ mỗi nhiệm vụ cụ thể ta chọn giá trị G thích hợp. Hiệu quả khuấy (tổng số va chạm hạt – hạt) đo bằng Gt_o , trong đó t_o là thời gian lưu nước trong vùng khuấy.

Bảng 12.9, 12.10 cho ta các dữ liệu kinh nghiệm để tính các đại lượng G , Gt_o ứng với mỗi quá trình.

Bảng 12.9. Các giá trị G để tính khuấy nhanh [18]

Các giá trị thời gian lưu T_0 (s)	Giá trị G lựa chọn (s^{-1})
0,5 (trộn trong ống)	3500
10 – 20	1000
20 – 30	900
30 – 40	800
Lâu hơn nữa	700

Bảng 12.10. Các giá trị Gt_0 để tính bể tạo bông [18]

Loại bùn	G (s^{-1})	Gt_0
Nước có SS thấp, keo tụ để xử lý cả màu	20 – 70	60000 – 200000
Nước có SS cao, keo tụ để xử lý SS	50 – 150	90000 – 180000
Làm mềm, 10% SS	130 – 200	200000 – 250000
Làm mềm, 39% SS	150 – 300	390000 – 400000

Khuấy nhanh

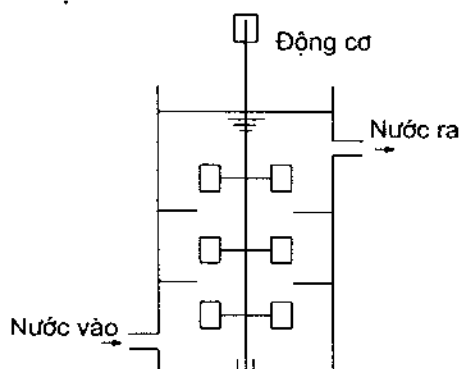
Đây là quá trình ảnh hưởng mạnh đến hiệu quả sử dụng chất keo tụ. Như đã nêu, quá trình thủy phân xảy ra trong micro giây (tài liệu [18] nói là 0,1s), như vậy khuấy càng nhanh càng tốt về khía cạnh đáp ứng yêu cầu phản ứng. Ngược lại nếu ion Al^{3+} hình thành chưa kịp tiếp xúc hạt keo để thực hiện chức năng trung hoà điện tích, gây keo tụ, nó đã thủy phân tạo $Al(OH)_3$, khi đó nó chỉ có thể tác động như một chất tạo bông.

Phân loại các phương pháp khuấy nhanh :

- Khuấy cơ khí bằng máy khuấy (tốt nhất)
- Khuấy bằng khí nén.
- Khuấy bằng cách bơm chất lỏng tuần hoàn

– Khuấy tĩnh : tận dụng các cơ cấu dòng chảy, ví dụ : khuấy trong ống trộn ; khuấy kiểu rãnh thu – dẫn (rãnh Parshall) ; “thác” nước ; vách đục lỗ, vách đảo chiều...

Bồn khuấy trộn cơ học

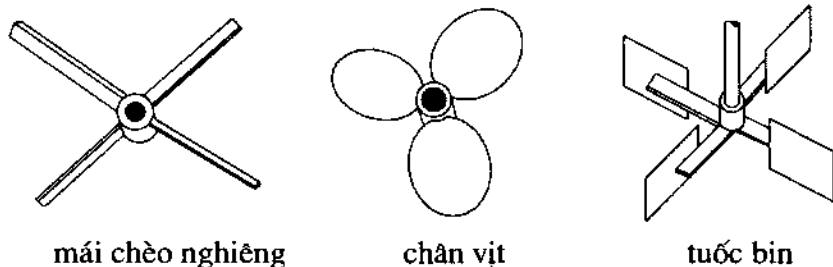


Hình 12.9. Bồn khuấy nhanh cơ khí

Bồn khuấy nhanh thường có thời gian lưu thuỷ lực cỡ 10 – 30 s, G ở mức 600 – 1000 s^{-1} , thể tích giới hạn ở 8 m^3 . Bồn khuấy thường có hình trụ, để tăng hiệu quả khuấy thường bố trí thêm 2 – 4 vách chắn nhỏ dọc thành bể để tăng hiệu quả khuấy, đôi khi có vách ngang chống tạo xoáy (hình 12.9).

Máy khuấy gồm : động cơ điện, hộp số giảm tốc, trục khuấy, cánh khuấy.

Cánh khuấy thường dùng loại tuốc bin hoặc mái chèo (hình 12.10). Hoá chất phải cho vào vùng ngay dưới cánh khuấy, nơi được khuấy mạnh nhất.



Hình 12.10. Một số dạng cánh khuấy

Một số quy tắc kinh nghiệm :

- Độ sâu mức nước : 0,5 – 1,1 lần đường kính bồn.
- Đường kính cánh khuấy : 0,3 – 0,5 lần đường kính bồn, thường $\leq 1m$.
- Tấm chắn dọc rộng $\sim 0,1$ lần đường kính bồn.
- Nếu mức nước = 1,1 – 1,6 lần đường kính bồn cần lắp 2 tầng cánh khuấy, khi đó khoảng cách giữa hai cánh khuấy (theo trục khuấy) gấp hai lần đường kính cánh khuấy.
- Hai bộ cánh khuấy đồng trục gây ra công suất khuấy $\approx 1,9$ lần so với một bộ nếu dùng một mô tơ.

Bảng 12.11. Các giá trị K_T để chọn cánh khuấy [18]

Loại cánh khuấy	K_T
Chân vịt một tầng, 3 cánh khuấy	0,32
Chân vịt hai, 3 cánh khuấy	1,00
Tuốc bin, 6 cánh phẳng, có chắn	6,30
Tuốc bin, 6 cánh cong	4,80
Tuốc bin quạt, 6 cánh nghiêng 45°	1,65
Tuốc bin vòng, 6 cánh cong	1,08
Tuốc bin vòng, với stator, không vách chắn	1,12

7.2. Hệ tạo bông

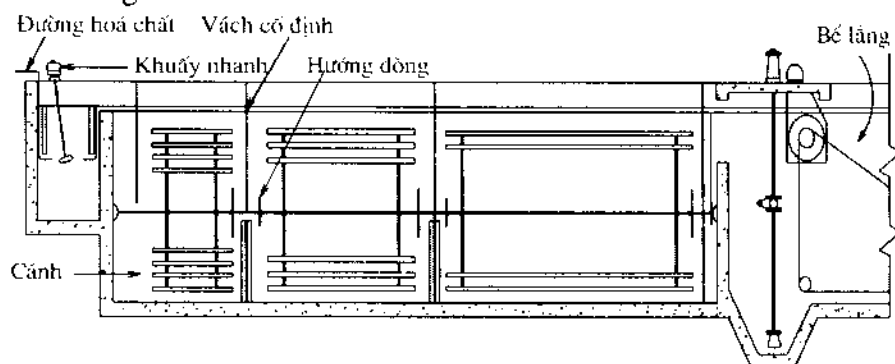
Hệ tạo bông ảnh hưởng đến kích thước bông hình thành, do đó ảnh hưởng đến khả năng tách R/L trong hệ tiếp theo.

Mục đích quá trình tạo bông là khuấy vừa đủ để tạo điều kiện tiếp xúc tốt nhất giữa các hạt cặn nhỏ với nhau, tạo điều kiện cho chúng hút nhau, tạo bông lớn hơn tới mức có khả năng lắng dễ dàng, nhưng mặt khác không được khuấy quá mạnh làm “vỡ” bông cặn mới hình thành, như vậy đại lượng G phải nhỏ và hẹp (bảng 12.9).

Do chất lượng nước vào thay đổi nên cần thiết kế sao cho có thể thay đổi G được 2 – 3 lần mà không quá thay đổi kết cấu bể tạo bông. Bông càng lớn, mật độ bông càng cao ta càng cần G lớn (bảng 12.9). Đối với cặn của quá trình làm mềm bằng vôi – soda, tỷ khối nặng hơn cặn keo tụ nên G cao nhất. Khi mật độ SS tăng, giá trị G cũng tăng tương ứng.

Cánh khuấy thường dùng là loại cánh hướng tâm do cánh khuấy loại này tạo G có giá trị đều nhất trong toàn thể tích.

Có thể khuấy tạo bông bằng các cánh khuấy dạng tấm phẳng, hệ bồn nhiều vách ngăn đảo chiều.



Hình 12.11. Bể tạo bông với cánh khuấy dạng tấm phẳng

Bồn/bể tạo bông tốt nhất là hình chữ nhật, chia 3 vùng. Đại lượng G phân chia sao cho giảm dần từ đầu vào tới đầu ra (hình 12.11). G lấy theo bảng 12.9.

Một số quy tắc kinh nghiệm :

+ Cánh khuấy mái chèo có đường kính = 0,2 – 0,5 bề rộng bể, tối đa = 3m.

+ Tính công suất khuấy dùng biểu thức Rushton : [19]

$$P = \frac{K_T (n)^3 (D_i)^5 \rho}{g} \quad (10)$$

Trong đó :

P : công suất, w

K_T : hằng số cánh khuấy

n : tốc độ quay của cánh khuấy, v/s

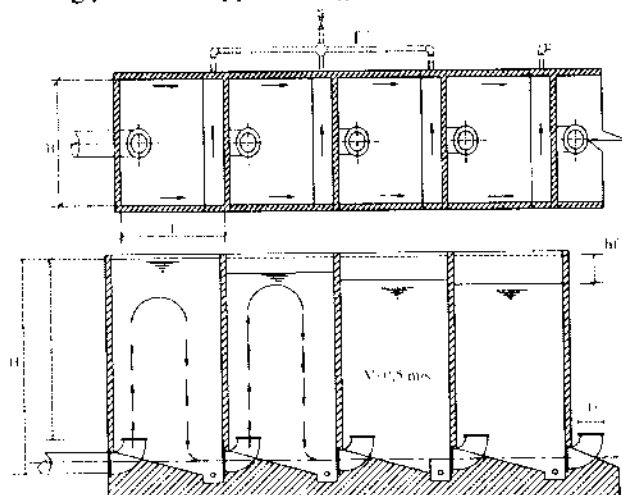
D_i : đường kính cánh khuấy, m

ρ : tỷ khối nước, kg/m³

g : gia tốc trọng trường, 9,8 m/s²

Trong các bể không có vách ngăn P thực tế chỉ có thể bằng 1/6 P tính theo pt. (10). Các giá trị K_T chọn theo bảng 11.

Một kiểu bể tạo bông khác, khá đơn giản và hiệu quả là *bể tạo bông kiểu Alabama* (hình 12.12). Đây thực chất là một thiết bị phản ứng khuấy trộn bằng thủy lực, dòng nước được đảo chiều nhiều lần nhờ hệ thống ống hướng dòng. Hệ thống ống đảo chiều dòng nước có thể được thay bằng hệ vách ngăn với cùng chức năng, khi đó ta gọi là *thiết bị phản ứng với vách ngăn đảo chiều*.



Hình 12.12. Bể tạo bông kiểu Alabama

Ví dụ 1 :

Một nhà máy nước cần loại cặn lơ lửng. Phương pháp lựa chọn là keo tụ bằng muối Fe. Các thông số thiết kế như sau :

- Lưu lượng $Q = 2 \text{ m}^3/\text{s}$
- Khuấy nhanh $t_0 = 20 \text{ s}$
- Khuấy nhanh $G = 1000 \text{ s}^{-1}$
- Tạo bông $t_0 = 60 \text{ phút}$
- Tạo bông $G = 30 \text{ s}^{-1}$
- Nhiệt độ $T = 18^\circ\text{C}$

Tính các hệ khuấy nhanh và tạo bông.

Lời giải :**1. Tính khuấy nhanh**

Tính thể tích khuấy :

$$V = Qt_0 = 2(\text{m}^3/\text{s}) \times 20(\text{s}) = 40 \text{ m}^3$$

V bồn khuấy nhanh tối đa $= 8 \text{ m}^3$, vậy cần chia thành các bồn nhỏ vận hành song song. Lựa chọn bồn theo chào hàng. Ví dụ : hãng JWI, Inc. Hà Lan chào các loại bồn khuấy trộn nhanh sau :

<i>Model</i>	<i>Tốc độ khuấy, v/phút</i>	<i>Công suất động cơ, kW</i>
JTQ 50	30,45	0,37
JTQ 75	45,70	0,56
JTQ 100	45,110	0,75
JTQ 150	45,110	1,12
JTQ 200	70,110	1,50
JTQ 300	110,175	2,24
JTQ 500	175	3,74

Nếu ta dùng hệ khuấy đúp để đạt được hệ số truyền công suất 1,9, khi đó đối với hệ khuấy lớn nhất JTQ500 ta có công suất truyền vào nước bằng (0,8 là hiệu suất động cơ) :

$$3,74 (\text{kW}) \times 0,8 \times 1,9 = 5,68 \text{ kW}$$

Tính thể tích khuấy theo pt. (15.9) với $G = 1000 \text{ s}^{-1}$, $P = 5,68 \text{ kW}$,

Tra cứu độ nhớt của nước ta có : $\mu_{18^\circ} = 1,053 \times 10^{-3} \text{ Pa.s}$

Vậy thể tích bồn khuấy bằng :

$$V = \frac{P}{G^2 \mu} = \frac{5,68 \times 10^3 (W)}{1000(s^{-1}) \times (1,053 \times 10^{-3}) Pa.s} = 5,39 m^3$$

Như vậy số bồn khuấy cần có bằng :

$$n = \frac{40 m^3}{5,39 m^3 / b} = 7,4$$

→ chọn $n = 8$

→ $V_{bồn} = 5 m^3$

Nếu chọn $V_{bồn} = 5 m^3$, khi đó $G = 1039 > G$ chọn = 1000 không nhiều, không ảnh hưởng mạnh.

Chọn tốc độ khuấy = 175 v/phút $\approx 2,92$ v/s. Đối với model JTQ 500 và hệ khuấy bốn tầng ta tính được D_i (pt. 10) :

$$D_i = \left(\frac{P_g}{K_r \times n^3 \rho} \right)^{1/5} = \left(\frac{5,68 \times 10^3 (w) \times 9,8 (m/s^2)}{(6,30) \times (2,92 v/s^3) \times 1000 (kg/m^3)} \right)^{1/5} = (0,35)^{1/5} = 0,81 m$$

→ Chọn tỷ lệ $D_i : D_{bồn} = 0,5$, khi đó $D_{bồn}$ bằng : $\frac{0,81}{0,5} = 1,62 m$

Bề mặt bồn bằng : $\frac{\Pi \times (1,62)^2}{4} = 2,06 m^2$

Độ sâu của nước trong bồn bằng : $\frac{5(m^3)}{2,06(m^2)} = 2,43 m$

Kiểm tra tỷ lệ mức nước: $D_{bồn}$ ta có : $\frac{2,43}{1,62} = 1,5$

Giá trị 1,5 nằm trong khoảng 1,1 – 1,6 phù hợp với hệ khuấy kép.

2. Tính bể tạo bông:

Tính thể tích bể : $V = Q \cdot t_n = 2 (m^3/s) \times 60 (s) \times 60 (s/phút) = 7200 m^3$.

Do ta đã chọn 8 bể trộn nhanh nên tốt nhất cũng chọn 8 bể tạo bông, khi đó thể tích một bể bằng :

$$\frac{7200(m^3)}{8(b)} = 900(m^3/b)$$

Chia mỗi bể làm ba vùng để phân phối G giảm dần từ 40 xuống 30 và $20 s^{-1}$ (G chọn = $30 s^{-1}$).

Tốc độ khuấy thường là 1 – 45 v/phút. Giả sử ta chọn cùng loại động cơ khuấy nhanh, ta thử tính thể tích cần khuấy :

$$V = \frac{P}{G^2 \mu} = \frac{5,68 \times 10^{-3} w}{(30 s^{-1})^2 \times (1,053 \times 10^{-3} Pa.s)} = 5993 m^3$$

Như vậy không phù hợp với đáp số đã xác định ở trên là $7200 m^3$.

Tính P cho $300 m^3$ đầu ($G = 40 s^{-1}$):

$$P = G_2 \mu V = (40 s^{-1})^2 (1,053 \times 10^{-3} Pa.s) (300 m^3) = 505 W = 0,505 kW.$$

Với hiệu suất 0,8 công suất mô tơ cần:

$$P_M = \frac{0,505 kW}{0,8} = 0,631 kW$$

Đối với $300 m^3$ tiếp theo:

$$P = G_2 \mu V = (30 s^{-1})^2 (1,053 \times 10^{-3} Pa.s) (300 m^3) = 284 W = 0,284 kW.$$

Với hiệu suất 0,8 công suất mô tơ cần:

$$P_M = \frac{0,284 kW}{0,8} = 0,36 kW$$

Đối với $300 m^3$ cuối:

$$P = G_2 \mu V = (20 s^{-1})^2 (1,053 \times 10^{-3} Pa.s) (300 m^3) = 126 W = 0,126 kW.$$

Với hiệu suất 0,8 công suất mô tơ cần:

$$P_M = \frac{0,126 kW}{0,8} = 0,158 kW$$

Thường để đơn giản hoá thiết kế có thể lấy kết quả tính cho ngăn giữa là đủ.

$$\rightarrow \text{Chọn độ sâu mức nước} = 4 m, \text{ thiết diện bể bằng: } \frac{300 m^3}{4 m} = 75 m^2$$

Nếu bể hình vuông ta có kích thước bể bằng: $(75 m^2)^{1/2} = 8,66 m$.

Chọn tỷ lệ đường kính cánh khuấy D_i : bể rộng = 0,3, tính đường kính cánh khuấy:

$$D_i = 8,66 (m) \times 0,3 = 2,6 m.$$

Chọn khuấy 3 cánh với tốc độ khuấy tính theo:

$$n^3 = \frac{P_g}{K_T \times D_i^5 \times \rho} = \frac{284 (W) \times 9,8 (m/s^2)}{(1,00) (2,6 m)^5 1000 (kg/m^3)} = 0,0234$$

$$n = (0,0234)^{1/3} = 0,286 v/s.$$

$$n = 0,286 (v/s) \times 60 (s/ph) = 17 v/ph$$

Giá trị 17 v/ph nằm trong khoảng 1 – 45 là phù hợp.

CHƯƠNG XIII

QUÁ TRÌNH MÀNG

1. KHÁI NIỆM CƠ BẢN

“Quá trình màng” được hiểu là các phương pháp, trong đó việc tách loại được thực hiện trên cơ sở sự thẩm thấu khác nhau giữa các thành phần của dung dịch. Thuật ngữ “membrane” – màng xuất xứ từ tiếng Latin, “membrana” có nghĩa là da^[1]. Thuật ngữ này ngày nay được hiểu theo nghĩa rộng hơn, mô tả tấm hoặc màng mỏng, dẻo, có chức năng làm ranh giới giữa hai pha do tính chất thẩm hoặc bán thẩm của chúng. Theo khía cạnh vật lý, màng có thể là rắn hoặc lỏng, chức năng của nó là tác nhân tách chọn lọc, trên cơ sở sự khác nhau về hệ số khuếch tán, dòng điện hoặc tính tan của các thành phần [2].

Trên thực tế, màng là một phần không thể thiếu của sự sống. Tất cả các tế bào trong cơ thể sống, kể cả thân thể chúng ta, đều được bao bọc bởi màng. Màng sinh học (các tế bào màng) chuyển tải rất chọn lọc, nó chỉ cho các chất cụ thể đi qua.

Lịch sử màng nhân tạo khởi đầu từ năm 1748, khi Abble Nollet lần đầu tiên mô tả tính bán thẩm của da động vật, ở đó khả năng bán thẩm của chúng đối với nước cao hơn đối với rượu vang. Một thế kỷ sau đó, Fick công bố định luật về hiện tượng khuếch tán, vẫn được sử dụng cho đến nay, định luật này mô tả hiện tượng vận chuyển vật chất qua màng. Ông cũng là người đầu tiên điều chế và nghiên cứu màng bán thẩm từ dung dịch xenlulôzơ trong ete – rượu, được gọi là “collodion”. Sau đó, nhiều nghiên cứu đã được thực hiện và đã có nhiều phát minh như thẩm tách, độ thẩm thấu khác nhau của các loại khí qua cao su, áp suất thẩm thấu (osmotic) và hiện tượng cân bằng ion Donan.

Ở quy mô công nghiệp, màng vi lọc (microfiltration) được sản xuất đầu tiên vào năm 1950 bởi Công ty Sartorius Werke GmbH, Đức [3]. Trước đó, màng chỉ mới được phát triển ở quy mô các ứng dụng trong phòng thí nghiệm.

Tuy nhiên, những đột phá quan trọng nhất của công nghệ màng là trong “thời kỳ vàng son của công nghệ màng” (1960 – 1980), khởi đầu bằng sáng chế của Loeb và Sourirajan (1960) khám phá ra màng mỏng bất đối xứng từ acetat xenlulôzơ cho thẩm thấu ngược (reverse osmosis). Sự tiến triển này thúc đẩy phát triển thương mại và khoa học, trước tiên là khử muối bằng kỹ

thuật thẩm thấu ngược, sau đó là các ứng dụng và các quá trình màng khác. Trong thời kỳ này đã có những thành công đáng kể trong hầu hết các lĩnh vực của công nghệ màng : ứng dụng, công cụ nghiên cứu, quy trình chế tạo màng, cấu trúc lý – hoá, hình dạng và cách thức đóng gói (môđun) [8 -12].

Bảng 13.1. Lịch sử phát triển của màng

Năm	Phát triển quan trọng
1748	Abbe Nollet phát hiện nước khuếch tán từ dung dịch loãng sang dung dịch đặc
1846	Polyme tổng hợp (hoặc bán tổng hợp) đầu tiên đã được Schoenbein nghiên cứu và thương mại hoá năm 1869.
1855	Fick sử dụng màng nitrat trong nghiên cứu kinh điển <i>Khuếch tán Ueber</i> của ông
1866	Fick, Traube, màng nhân tạo (nitro xenlulôzơ)
1907	Bechhold, kiểm soát kích thước lỗ xốp, “siêu vi lọc”
1927	Công ty Sartorius, thương mại hoá màng
1945	Các nhà khoa học Đức, phương pháp nuôi cấy vi khuẩn
1957	USPH, chính thức chấp nhận quy trình màng
1958	Sourirajan, thành công đầu tiên trong khử muối cho nước

Ngày nay, các ứng dụng màng đã phát triển rộng ở các ngành công nghiệp khác nhau : các ngành công nghiệp thép (thu hồi kim loại, kiểm soát ô nhiễm, làm giàu không khí đốt), các ngành công nghiệp thực phẩm và sinh học (tách, làm sạch, khử trùng và thu hồi sản phẩm phụ), các ngành công nghiệp da và dệt (thu hồi nhiệt, kiểm soát ô nhiễm và thu hồi hoá chất). Các ngành công nghiệp khác cũng sử dụng công nghệ màng như công nghiệp giấy (thay thế quá trình bay hơi, kiểm soát ô nhiễm, thu hồi sợi và hoá chất), công nghiệp hoá chất (tách các hợp chất hữu cơ, tách khí, thu hồi và tái sinh hoá chất). Trong lĩnh vực y – dược cũng được áp dụng như các bộ phận nhân tạo, kiểm soát sự nhả của dược phẩm, tách phân đoạn máu, khử trùng, tinh lọc nước và xử lý chất thải (tách muối hoặc các khoáng chất khác và khử ion – deionization) [2].

Bảng 13.1 tóm tắt một số mốc phát triển quan trọng ở thời kỳ công nghệ màng chưa phát triển mạnh trước thời kỳ vàng son của công nghệ màng [3, 5,11].

Các quá trình màng

Động lực của quá trình vận chuyển các phần tử luôn là một gradient thế năng nhất định hoặc sự kết hợp giữa chúng. Các động lực thường được ứng dụng trong các công nghệ tách là gradient nồng độ, gradient áp suất, gradient điện thế hoặc gradient nhiệt độ. Bảng 13.2 phân loại các quá trình màng thường được phân loại trên cơ sở động lực khác nhau.

Tuỳ theo nhu cầu xử lý, cần chọn công nghệ xử lý phù hợp. Hình 13.1 sau đây minh hoạ khả năng tách loại của các công nghệ màng [4.7]:

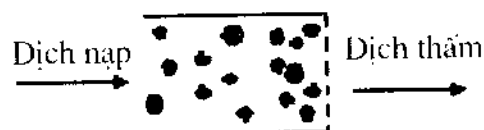
Các quá trình tách	RO						
	NF						
	UF						
	ED/EDR/EDI	MF					
	Lọc thường						
Phạm vi tách	Dung dịch	Vi khuẩn			Tóc người		
	Ion kim loại	Virus	Cát biển				
	Đường	Khói thuốc		Phần hoa	Bột Than hoạt tính		
	Dung dịch keo						
Micron (log)	0,001	0,01	0,1	1,0	10	100	1000
Phạm vi	Ion		Phân tử	Cao phân tử	Hạt cỡ micro		Hạt macro
Khả năng nhìn	Kính hiển vi (HV) Scanning Tunneling			Kính hiển vi điện tử quét	Kính HV quang		Mắt thường

Hình 13.1. Phân loại theo khả năng tách của các công nghệ màng

Các quá trình màng có thể bố trí hoặc theo cách lọc trượt (*cross-flow*) hoặc lọc chặn (*dead-end hay in-line*) [4].

Lọc chặn

Trong lọc chặn, toàn bộ nước đưa vào bề mặt màng được ép qua màng, trong khi nước được chảy qua màng thì một số chất rắn và thành



Hình 13.2. Sơ đồ lọc chặn

phần khác sẽ bị giữ lại trên màng, phụ thuộc vào kích thước lỗ xốp của màng. Do vậy, nước phải chịu một sức cản lớn để đi qua màng. Khi trở lực của màng tăng lên, tốc độ dòng chảy sẽ giảm xuống, và sau thời gian nhất định, tốc độ dòng chảy thấp đến mức cần phải làm sạch màng. Hình 13.2 mô tả quá trình lọc chặn.

Trong lọc chặn, toàn bộ năng lượng tạo áp lực cho nước đều dùng để đẩy nước đi qua màng, do đó tổn hao năng lượng thấp hơn lọc trượt. Áp lực cần thiết để ép nước qua màng được gọi là *Trans Membrane Pressure* (TMP).

TMP được định nghĩa là gradien áp suất của màng hoặc là giá trị trung bình của hiệu số giữa áp suất dòng nạp và áp suất của dòng thấm qua.

Trong quá trình rửa màng, các chất bẩn được loại bỏ bằng rửa với nước, hoá chất hoặc cơ học, để khôi phục khả năng làm việc của màng. Như vậy, lọc chặn là quá trình không liên tục và quá trình vận hành được phân tách thành *thời gian lọc* và *thời gian rửa màng*.

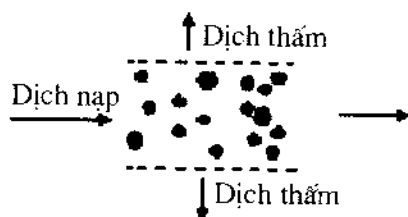
Bảng 13.2. Phân loại các quá trình màng

Động lực	Tên quá trình
Gradien nồng độ	Tách khí, bốc hơi qua màng (pervaporation), màng lỏng và thẩm tách (dialysis)
Gradien áp suất	Vi lọc (microfiltration), siêu vi lọc (ultrafiltration), lọc nano, thẩm thấu ngược (reverse osmosis hay hyperfiltration) và thẩm tách áp suất (piezodialysis)
Gradien điện thế	Điện thẩm tách (electrodialysis), điện khử ion (electrodeionization)
Gradien nhiệt độ	Chưng cất qua màng (membrane distillation), thẩm thấu nhiệt (thermoosmosis)

Lọc trượt

Trong kỹ thuật lọc trượt, luôn có một lượng nước nạp được hồi lưu, nước nạp trong vòng tuần hoàn chảy song song với màng, chỉ một phần nhỏ nước nạp được chảy qua màng và phần lớn thoát ra khỏi môđun. Do vậy, lọc trượt gây tổn hao năng lượng lớn, do phải tạo áp lực cho

toàn bộ lượng nước nạp. Tốc độ dòng chảy của nước nạp song song với màng tương đối cao, vì vậy các chất rắn lơ lửng ít có cơ hội lắng tụ trên bề mặt của màng mà chảy cùng dòng nước và như thế độ dày của lớp bánh lọc được kiểm soát. Lọc trượt có thể đạt được tốc độ dòng thấm ổn định, tuy nhiên màng vẫn phải được rửa theo chu kỳ nhất định, bằng phương pháp phun ngược (backward flushing) hoặc hoá chất. Lọc trượt được áp dụng cho



Hình 13.3. Sơ đồ lọc trượt

thẩm thấu ngược, lọc nano, siêu vi lọc và vi lọc, dựa trên kích thước lỗ xốp của màng.

Những ưu điểm quan trọng của quá trình màng so với các quá trình tách khác là năng lượng tiêu thụ thấp, đơn giản và thân thiện môi trường. Sự tách loại trên cơ sở màng là kết quả của tốc độ vận chuyển khác nhau giữa các chất trong màng và không phải là kết quả của sự cân bằng pha hoặc tách trên cơ sở cơ học. Do vậy, không cần phải đưa thêm các chất phụ trợ như chất chiết, hấp phụ để thực hiện quá trình tách. Vì lẽ đó, có thể nói công nghệ màng là “công nghệ sạch”, trong đó không cần các chất phụ trợ có thể gây ô nhiễm tiềm ẩn.

Một trong những ưu điểm chính của công nghệ màng là năng lượng tiêu thụ thấp. Như đã nói ở trên, để đạt được và duy trì sự tách loại trên cơ sở màng không phải là sự cân bằng pha với sự tiêu tốn năng lượng lớn, có nghĩa là quá trình có thể thực hiện ở các điều kiện thường, ở đó không xuất hiện sự cân bằng pha, mà sự thay đổi pha có thể ảnh hưởng đến chất lượng của vật liệu và sản phẩm. Do vậy, công nghệ màng thích hợp cho nền công nghiệp được, sinh học và thực phẩm.

Bố cục của các môđun màng đơn giản, đầy đủ và dễ sử dụng. Ngoài ra, không cần nhiều các thiết bị ngoại vi. Hiện tượng duy nhất có ở công nghệ màng là quy mô của quá trình và chi phí vận hành tỷ lệ thuận với nhau. Hiện tượng này có lẽ là do bản chất môđun của nó và là dấu hiệu đặc trưng của quá trình màng với các quá trình khác. Sự khác biệt này không chỉ ở chi phí mà còn ở điều kiện vận hành. Việc lắp đặt thêm vào hệ sản có các môđun khác có thể tăng quy mô của quá trình màng.

Bên cạnh những ưu điểm trên đây, quá trình màng cũng có nhiều nhược điểm, như tối ưu hoá dòng chảy và tính chọn lọc, độ nhạy của vật liệu sự tắc màng – nhiễm bẩn và độ tin cậy. Cho đến nay nhiều nghiên cứu vẫn tiếp tục triển khai để vượt qua những nhược điểm và hạn chế trong quá trình màng.

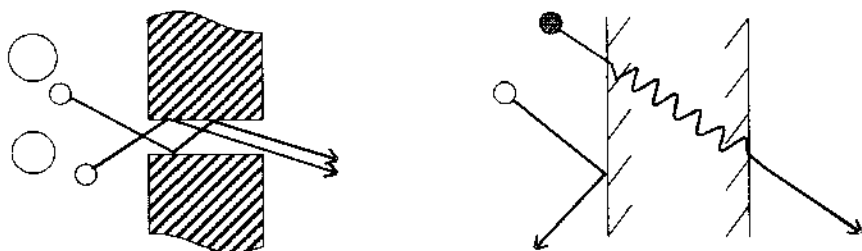
Các vấn đề về dòng chảy và tính chọn lọc phát sinh là khi tốc độ dòng tăng dẫn đến tính chọn lọc giảm, trong khi mục tiêu là phải tăng cả dòng và tính chọn lọc. Do vậy quá trình màng thích hợp cho việc tách cần tính chọn lọc cao, trong đó không cần quan tâm nhiều đến tốc độ dòng chảy, như trong công nghệ được.

Vấn đề về độ tin cậy phát sinh do đặc trưng khác nhau của từng màng và chính vì thế, trước khi quá trình áp dụng ở quy mô công nghiệp, cần phải đánh giá màng ở phòng thí nghiệm mới có thể dự đoán hiệu suất của quá trình.

Các vấn đề khác là độ nhảy của vật liệu và tắc màng. Màng polyme có độ ổn định (hoá học, lý học, sinh học) hạn chế, làm giới hạn các điều kiện vận hành của quá trình màng. Hiện nay các nhà nghiên cứu đang cố gắng tìm kiếm vật liệu mới khắc phục những hạn chế này. Việc tắc màng gây nên sự giảm hiệu suất của quá trình màng, trong đó tốc độ dòng giảm mạnh khi các chất gây tắc tích tụ trên bề mặt của màng. Các giải pháp cho vấn đề này là các quá trình thuỷ động lực (tối ưu hoá thời gian cho dòng chảy ngược và khoảng thời gian giữa các lần đó) và tiền xử lý [2].

2. CƠ CHẾ TÁCH QUA MÀNG

Tính chất quan trọng nhất của màng là khả năng kiểm soát tốc độ thẩm thấu của các phân tử. Hai mô hình thường dùng để mô tả cơ chế thẩm thấu qua màng được minh hoạ ở hình 13.4 [6].



a) Mô hình lọc chảy qua lỗ xốp :
Màng ví xốp, tách theo cơ cấu lọc
phân tử có độ lớn khác nhau.

b) Mô hình hoà tan - khuếch tán : Màng đặc,
tách do sự khác biệt về tính tan, độ linh động
của các phân tử trong màng.

Hình 13.4. Sự khuếch tán qua màng

Trong mô hình hoà tan – khuếch tán (solution – diffusion, SD) (hình 13.4b), chất thẩm thấu hoà tan trong vật liệu màng và sau đó khuếch tán qua màng, như vậy sự tách được thực hiện do tính tan và độ linh động khác nhau của các phân tử. Trong mô hình lọc chảy qua lỗ xốp (pore flow, PF), các chất thẩm qua, được vận chuyển qua màng bởi dòng chảy do áp suất động lực qua lỗ xốp nhỏ. Sự tách được thực hiện bằng cách giữ lại các phân tử lớn và cho các phân tử nhỏ đi qua (lọc).

Cả hai mô hình này được đưa ra từ thế kỷ XIX, nhưng do mô hình PF khá gần với những hiểu biết về vật lý nên được dùng nhiều hơn cho đến những năm 1940. Tuy nhiên, trong thời gian này mô hình SD được sử dụng để giải thích sự vận chuyển của khí qua màng polyme và tính hữu dụng của mô hình SD đã được công nhận cho đến ngày nay.

Khuếch tán trên cơ sở mô hình SD là quá trình các chất vận chuyển qua màng bởi gradien nồng độ. Các phân tử riêng lẻ trong môi trường màng liên tục chuyển động ngẫu nhiên, nhưng trong môi trường đẳng hướng chúng không có hướng nào được ưu tiên. Tuy nhiên, nếu xuất hiện gradien nồng độ của các phân tử thẩm, chúng sẽ có chuyển động theo hướng từ nồng độ cao tới nồng độ thấp. Khái niệm này đã được Fick ghi nhận qua thực nghiệm và đưa ra lý thuyết (1855), ngày nay được gọi là *Định luật Fick về khuếch tán*, thể hiện bởi phương trình :

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

Trong đó J_i : dòng khuếch tán của thành phần i hoặc tốc độ dòng [$\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$] và dc_i/dx : gradien nồng độ của thành phần i .

Số hạng D_i được gọi là *hệ số khuếch tán* [$\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$] và chỉ độ linh động của phân tử. Dấu âm phản ánh hướng khuếch tán của phân tử về phía nồng độ thấp. Sự khuếch tán là quá trình chậm, do vậy trong thực tế phải chế tạo màng càng mỏng càng tốt và tạo ra sự chênh lệch nồng độ lớn.

Với mô hình PF, cơ sở của sự vận chuyển là dòng đối lưu áp suất động lực. Ở đây, *Định luật Darcy* được áp dụng :

$$J_i = K' c_i \frac{dp}{dx} \quad (2)$$

Trong đó dp/dx : gradien áp suất trong môi trường xốp ; c_i : nồng độ của thành phần i , K' : hệ số thể hiện bản chất của môi trường.

Sự khác nhau giữa hai mô hình nằm ở chỗ kích thước tương đối và độ ổn định của lỗ xốp. Với các màng mà kích thước các lỗ xốp trong màng rất nhỏ (đó là khoảng trống giữa các mạch phân tử polyme, những thể tích rỗng này được tạo ra bởi sự chuyển động của phân tử polyme. Các lỗ xốp này xuất hiện và biến mất khi chất thẩm vận chuyển qua màng), sự vận chuyển của các phân tử được mô tả bởi mô hình SD và định luật Fick. Mặt khác, đối với màng có kích thước lỗ xốp tương đối lớn và ổn định, không thay đổi về vị trí cũng như thể tích của chúng, thì định luật Darcy được áp dụng. Sự giao thoa của hai mô hình SD và PF nằm trong khoảng đường kính lỗ xốp 5 đến 10 Å.

Như vậy, Định luật Fick được áp dụng đối với các màng RO, màng bay hơi, thẩm khí – chúng chỉ cho các phân tử có kích thước 2 – 5 Å đi qua với tốc độ khác nhau ; và Định luật Darcy được áp dụng với các màng UF, MF – các màng này có lỗ xốp khá lớn và ổn định rất rõ ràng. Màng NF, màng

gốm/carbon mịn có đường kính lỗ xốp nằm trong phạm vi 5 và 10 Å, trung gian giữa màng RO và UF giao thoa giữa hai định luật.

Như ta đã biết, mọi sự chuyển dịch đều cần một động lực nhất định. Trên cơ sở nhiệt động học, các động lực của sự tách loại trong công nghệ màng là áp suất, nhiệt độ, nồng độ và điện thế đều có mối liên quan với nhau. Động lực chung, bao gồm tất cả các yếu tố trên để tạo ra sự chuyển dịch các phân tử là thế năng hoá học. Như vậy, cường độ dòng của phân tử i được biểu diễn là :

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (3)$$

Trong đó $d\mu_i/dx$: gradien thế năng hoá học của thành phần i và L_i : hệ số tỷ lệ giữa động lực thế năng hoá học này với cường độ dòng. Các động lực khác như áp suất, nhiệt độ, nồng độ và điện thế đều có thể được diễn đạt bởi phương trình này. Đây là một cách tiếp cận rất hữu ích, bởi nhiều quá trình màng có thể có trên một động lực, ví dụ như ở RO bao hàm cả gradien nồng độ và gradien áp suất. Trong điều kiện đẳng nhiệt, tức động lực chỉ giới hạn với gradien nồng độ và gradien áp suất thế năng hoá học được viết dưới dạng :

$$d\mu_i = RT d[\ln(\gamma n_i)] + v_i dp \quad (4)$$

Trong đó n_i : phân mol (mol/mol) của thành phần i ; γ_i : hệ số hoạt động (mol/mol) của phân mol thành phần i ; p : áp suất và v_i : thể tích mol của thành phần i .

Đối với các pha không nén được như chất lỏng, hoặc màng rắn, thể tích không đổi bởi áp suất, lấy tích phân (4) ta có:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT [\ln(\gamma n_i)] + v_i (p - p_i^\circ) \quad (5)$$

Trong đó μ_i° : thế năng hoá học của thành phần i tại áp suất tham chiếu p_i° .

Các chất khí có thể nén được, do thể tích thay đổi với áp suất, để lấy tích phân (4) cần áp dụng định luật khí lý tưởng, ta có :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT [\ln(\gamma n_i)] + RT \ln(p/p_i^\circ) \quad (6)$$

Để giá trị μ_i° của hai phương trình (5) và (6) đồng nhất, áp suất tham chiếu p_i° được định nghĩa là áp suất hơi bão hoà của thành phần i , do vậy giá trị p_i° trong một số tài liệu còn được viết là $p_{i,sat}$.

2.1. Ứng dụng mô hình SD cho một số công nghệ cụ thể

2.1.1. Dialysis

Thế năng hoá học của thành phần i trong dung dịch và trong pha tại gianh giới pha màng là bằng nhau với độ dày màng là l :

$\mu_{i0} = \mu_{i0(m)}$ ở phía nạp và $\mu_{il} = \mu_{il(m)}$ ở phía thấm qua.

Qua các bước biến đổi, ta có giá trị nồng độ tại hai phía là

$$c_{i0} = K_i^L c_{il} \text{ và } c_{il(m)} = K_i^L c_{il}$$

Trong đó $K_i^L = \frac{\gamma_{i0}^L \rho_m}{\gamma_{i0(m)} \rho_0}$: hệ số hấp thu.

Đưa vào phương trình Định luật Fick, ta có :

$$J_i = \frac{D_i K_i^L}{l} (c_{i0} - c_{il}) = \frac{P_i^L}{l} (c_{i0} - c_{il}) \quad (7)$$

Trong đó $D_i K_i^L = P_i^L$ được gọi là hệ số thẩm thấu [6].

2.1.2. Thẩm thấu ngược

Thẩm thấu ngược và thẩm thấu thông thường (thẩm tách) là hai quá trình liên quan mật thiết với nhau. Khi màng bán thấm (cho phép thẩm thấu nước nhưng không cho phép thẩm thấu muối) tạo ngăn cách giữa nước sạch và dung dịch muối, nước từ phía sạch sẽ thẩm qua phía dung dịch. Đó là quá trình thẩm thấu thông thường. Khi áp dụng một áp suất thủy lực tăng dần ở phía dung dịch muối, dòng thẩm chậm dần, dừng hẳn. Áp suất cần thiết để dừng dòng thẩm được gọi là *áp suất thẩm thấu* $\Delta\pi$. Nếu áp suất áp dụng lớn hơn áp suất thẩm thấu, dòng thẩm ngược lại sẽ xuất hiện. Đó chính là nguyên lý của thẩm thấu ngược [6].

Áp dụng định luật Fick với các điều kiện của thẩm thấu ngược, cường độ dòng nước thẩm qua được biểu diễn :

$$J_i = \frac{D_i K_i^L c_{i0}}{l} \left[1 - \exp \frac{-v_i (\Delta p - \Delta \pi)}{RT} \right] \quad (8)$$

Trong đó Δp là chênh lệch áp suất thủy lực qua màng. Dưới các điều kiện thẩm thấu ngược bình thường, tham số $\frac{-v_i (\Delta p - \Delta \pi)}{RT}$ có trị số nhỏ.

Ví dụ, ở $\Delta p = 100 \text{ atm}$, $\Delta \pi = 10 \text{ atm}$ và $v_i = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, giá trị này khoảng $-0,06$. Do hàm số $(1 - \exp x) \rightarrow x$ khi $x \rightarrow 0$, phương trình (8) có thể viết dưới dạng gần đúng :

$$J_i = \frac{D_i K_i^L c_{i0} v_i (\Delta p - \Delta \pi)}{lTR} \quad (9)$$

hay một cách gần lược :

$$J_i = A (\Delta p - \Delta \pi) \quad (10)$$

Trong đó $A = D_i K_i^L c_{i0} v_i / (lRT)$ được gọi là hằng số thẩm thấu của nước, giá trị của nó phụ thuộc vào bản chất của màng và các điều kiện vận hành.

Tương tự, cường độ dòng thẩm của muối J_j qua màng ta có :

$$J_j = \frac{D_j K_j^L c_{j0}}{l} \left[c_{j0} - c_{jl} \exp \frac{-v_j (p_0 - p_l)}{RT} \right] \quad (11)$$

và dạng gần đúng :

$$J_j = \frac{D_j K_j^L}{l} [c_{j0} - c_{jl}] \quad (12)$$

$$\text{hay } J_j = B(c_{j0} - c_{jl}) \quad (13)$$

Trong đó $B = D_j K_j^L / l$ được gọi là hằng số thẩm thấu của muối.

2.1.3. Tách khí

Pha khí có thể nén được, do vậy thế năng hoá học tuân theo phương trình (6). Hỗn hợp khí ở với áp suất p_0 thẩm thấu qua màng với độ dày l và khí qua màng có áp suất p_l được lấy đi. Cường độ dòng cho quá trình tách chất khí i được biểu diễn bằng phương trình [6] :

$$J_i = \frac{D_i K_i^G (p_{i0} - p_{il})}{l} \quad (14)$$

Trong đó $K_i^G = m_i \rho_m \frac{\gamma_{i0}^G}{\gamma_{i0(m)} p_i}$, được gọi là hệ số hấp thụ của pha khí,

m_i là trọng lượng mol và ρ_m là tỷ trọng của thành phần i .

Gọi $P_i^G = D_i K_i^G$ là hệ số thẩm thấu, phương trình được viết dưới dạng :

$$J_i = \frac{P_i^G (p_{i0} - p_{il})}{l} \quad (15)$$

2.1.4. Bay hơi qua màng (pervaporation)

Trong quá trình này, màng cho phép đi qua chỉ một hoặc vài thành phần trong chất lỏng đa thành phần một cách chọn lọc, ở phía bên kia của màng, chúng được lấy ra ở dạng hỗn hợp hơi của các chất thẩm qua. Động lực của

quá trình là chênh lệch về áp suất hơi riêng phần của chất lỏng đó. Cường độ dòng được biểu diễn dưới dạng [6]:

$$J_i = \frac{D_i \left(K_i^L c_{i0} - K_i^G p_{il} \right)}{l} \tag{16}$$

Trong và bằng cách chuyển đổi hệ số hấp thu ở pha khí và pha lỏng ta có :

$$J_i = \frac{D_i K_i^G (p_{i0} - p_{il})}{l} \tag{17}$$

Trong đó p_{i0} và p_{il} là áp suất hơi riêng của thành phần i ở hai phía của màng. Thay hệ số thẩm thấu ta được :

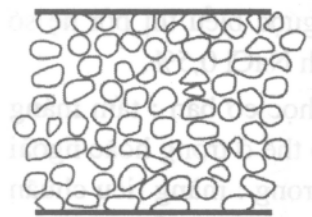
$$J_i = \frac{P_i^G}{l} (p_{i0} - p_{il}) \tag{18}$$

3. CHẾ TẠO MÀNG

Màng sử dụng trong các quá trình màng thường được định nghĩa là lớp ngăn cách mỏng, qua đó sự tách các chất được thực hiện trên cơ sở khác biệt về sự thẩm thấu của các chất dưới ảnh hưởng của các động lực khác nhau. Cấu trúc của màng phải đảm bảo tính chọn lọc tương ứng với các chất cần tách loại, có độ bền nước tối thiểu và đồng thời đáp ứng các yêu cầu về độ bền cơ – lý.

Trên cơ sở cấu trúc, màng có thể là vật liệu xốp (bán thấm) hoặc đặc. Ở màng xốp, vật chất vận chuyển qua các lỗ xốp của màng, ở màng đặc (không xốp) vật chất vận chuyển qua màng nhờ khuếch tán. Màng cho phép các ion vận chuyển qua được gọi là màng điện hoá hay trao đổi ion. Trên cơ sở cấu trúc lỗ xốp, màng được chia thành màng đẳng hướng và bất đẳng hướng như sau [5]:

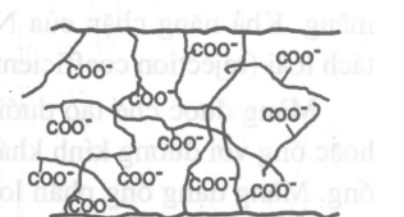
Các loại màng đẳng hướng (đồng thể hay đối xứng) :



Màng vi xốp đẳng hướng

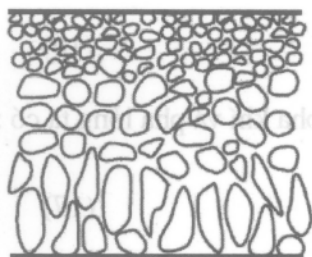


Màng đặc, không xốp

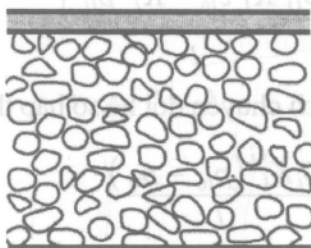


Màng chứa điện tích

Các loại màng bất đẳng hướng (không đồng thể hay bất đối xứng) :



Màng Loeb – Sourirajan



Màng composit



Màng lỏng có nền đỡ

Hình 13.5. Phân loại màng

3.1. Màng cho quá trình áp suất động lực

Xét theo cấu trúc, màng dùng cho quá trình áp suất động lực được phân loại là đồng thể (đối xứng), không đồng thể (bất đối xứng), màng composit và màng từ các vật liệu kim loại, vô cơ. Màng từ vật liệu composit được sản xuất qua nhiều bước, lớp hoạt động và lớp đỡ được chế tạo từ các loại vật liệu khác nhau. Một lớp trung gian cũng thường được đặt vào giữa lớp hoạt động và lớp đỡ.

Vật liệu dùng để chế tạo màng có ảnh hưởng lớn đến khả năng ứng dụng của màng hoặc hiệu suất tách. Vật liệu polyme (các dẫn xuất của xenlulô, acrylat, polyamid, polysulphon, polyvinyl chlorid, polypropylen, polycarbonat, flo hoá...) và kim loại thiêu kết, thuỷ tinh, gốm cacbon, các loại gốm đặc biệt đều có thể dùng để chế tạo màng. Việc lựa chọn vật liệu phụ thuộc vào bản chất của chất cần tách và nhiệt độ vận hành công nghệ.

Khả năng tách của màng được đặc trưng bởi *khả năng chặn* (cut – off), biểu thị kích thước của phần tử được chặn và giữ lại trên màng. Với màng MF, cut – off được thể hiện bởi kích thước trung bình của lỗ xốp (μm), với màng UF, nó được biểu thị bởi phân tử lượng tương ứng của phần tử không thấm qua màng. Khả năng chặn của NF và màng thẩm thấu ngược biểu thị bởi hệ số tách loại (rejection coefficient), thường là với dung dịch NaCl 0,5%.

Màng được chế tạo dưới hai dạng cấu trúc hình học cơ bản : tấm màng hoặc ống với đường kính khác nhau, lớp hoạt động có thể ở trong hoặc ngoài ống. Màng dạng ống phân loại dựa theo đường kính trong : màng tiêu chuẩn (4 mm – 20 mm), mao quản (“spaghetti”, 1,5 – 4 mm), và sợi rỗng (hollow fibres, đường kính tối đa 1,5 mm).

Một số nhà sản xuất màng cho quá trình áp suất động lực tiêu biểu như Koch Membrane, Hydronautics, PTI Technologies Inc., Osmonics, Nitto Denko Corp. PCI Membrane Systems Ltd., và hàng loạt các hãng khác.

Công suất đặc trưng của màng (lượng nước thu được/ $\text{m}^2 \cdot \text{h}$) tương đối thấp (vài chục đến vài trăm lít), trong công nghiệp màng cần phải sử dụng diện tích lớn. Do vậy màng thường được chế tạo liên khối trong lớp bọc bảo vệ (gọi là các môđun) sẵn sàng cho sử dụng, dưới các dạng tấm phẳng, cuộn xoắn ốc, ống hay bó sợi [2, 3, 6, 7, 10, 19].

3.1.1. Màng đồng thể

Được làm từ một vật liệu với cấu trúc giống nhau trong toàn bộ độ dày của nó. Để đảm bảo độ bền cơ học, độ dày của màng được chế tạo trong khoảng vài chục đến vài trăm micron [6].

1. Màng đồng thể đặc. Loại màng này ít được dùng do độ dày lớn, khả năng chuyển khối chậm. Trong phòng thí nghiệm, chúng thường được chế tạo bằng cách tráng màng từ dung dịch hoặc ép polyme nóng chảy. Ở quy mô lớn, có thể sử dụng các kỹ thuật tương tự trong sản xuất vật liệu đóng gói.

2. Màng đồng thể vi xốp. Ví dụ tiêu biểu của loại màng này là màng vi lọc. Có nhiều công nghệ chế tạo khác nhau được áp dụng :

– *Phương pháp ăn mòn* : màng polyme mỏng được chiếu xạ bởi các hạt phân rã từ lò phản ứng hạt nhân hoặc từ các nguồn khác. Các hạt có kích thước lớn đi qua màng phim, phá vỡ mạch polyme và tạo nên đường đi với các vị trí nhạy cảm, dễ bị tấn công hoá học hơn bản thân polyme. Màng sau đó được đưa vào dung dịch có thể ăn mòn polyme, màng phim bị khắc ưu tiên dọc theo đường đi của các hạt ở những vị trí nhạy cảm trên và như vậy các lỗ xốp được hình thành.

– *Phương pháp kéo dẫn* : áp dụng cho các loại polyme kết tinh như polypropylen, polytetrafluoroethylen... kết hợp các bước kéo dẫn (định hướng) và ủ nhiệt. Công nghệ được công ty Hoechst Celanese Production Division phát triển và đến nay nhiều nhà sản xuất sử dụng. Trước tiên, màng phim có định hướng cao được chế tạo bằng phương pháp đùn kết hợp với kéo nhanh ở nhiệt độ gần với nhiệt độ nóng chảy của polyme. Sau khi nguội và ủ nhiệt, màng được kéo dẫn lần thứ hai đến 300%. Trong lần này, các vùng vô định hình giữa những vùng tinh thể polyme bị biến dạng, tạo nên những vết rạn có độ rộng 200 – 2500 Å. Kích thước lỗ xốp được kiểm soát bởi tốc độ và mức kéo dẫn lần 2.

3.1.2. *Màng dị thể*

Có cấu trúc không đồng nhất theo độ dày của màng, chúng cấu thành bởi một lớp hoạt động rất mỏng (từ vài phần chục đến 10 μm), gắn liền với lớp đỡ xốp dày hơn (vài phần chục đến vài mm) từ cùng loại vật liệu. Tính chọn lọc của quá trình được kiểm soát bởi tính chất của lớp hoạt động và lớp xốp chỉ có chức năng tăng cường tính chất cơ học của màng.

Loeb và Sourirajan [8] đã tạo ra bước đột phá quan trọng trong chế tạo màng khi chế tạo được màng thẩm thấu bất đẳng hướng có tốc độ dòng cao, và trong nhiều năm đó là kỹ thuật duy nhất. Ngày nay kỹ thuật này được biết đến với tên *kỹ thuật Loeb – Sourirajan*, tuy nhiên đã có nhiều phương pháp khác được phát triển.

Màng chế tạo bằng các phương pháp tách pha : Các phương pháp này còn được gọi là đảo pha hoặc kết tủa polyme. Trong các phương pháp này, dung dịch polyme lỏng được kết tủa thành hai pha : pha rắn giàu polyme tạo thành nền và pha lỏng ít polyme hình thành lỗ xốp của màng. Kết tủa polyme có thể đạt được theo nhiều cách, có thể khái quát như sau :

Kết tủa bằng nước (Loeb – Sourirajan). Đây là phương pháp quan trọng nhất, hầu như các màng RO, UF, tách khí được chế tạo theo phương pháp này. Màng dung dịch polyme được nhúng vào dung môi không hoà tan polyme đó (thường là nước). Sự hấp thụ nước và mất dung môi làm cho màng kết tủa nhanh từ mặt trên tới phía dưới. Các yếu tố quan trọng để thành công của phương pháp và cũng là để kiểm soát kích thước lỗ xốp màng là : a) Chọn lựa polyme có độ bền, vô định hình, không giòn và có nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh cao hơn nhiệt độ làm việc ít nhất 50°C, phân tử lượng cao, có khả năng tan trong dung môi, có khả năng trộn hợp với nước... Các ví dụ là axetat xenlulô, polysulfon, poly(vinyliden florid), polyeteimid và các polyamid ; b) Lựa chọn dung môi hoà tan được trong nước có hệ số tan cao, nồng độ dung dịch. Hỗn hợp dung môi nhiều khi cũng cho màng có đặc tính riêng ; c) Môi trường kết tủa và d) Các biến tính dung dịch tráng.

Hấp thụ hơi nước. Màng dung dịch polyme được đặt vào môi trường ẩm. Hơi nước hấp phụ vào làm cho màng kết tủa.

Gel hoá bằng nhiệt. Dung dịch polyme được tráng nóng và kết tủa bằng cách làm lạnh.

Bốc hơi dung môi. Hỗn hợp dung môi được dùng để tạo màng dung dịch polyme. Cho bốc hơi một thành phần dung môi sau khi tráng màng làm thay đổi kết cấu của dung dịch, gây nên sự kết tủa.

3.1.3. *Màng composit*

– *Màng composit tại liên mặt* : chế tạo bằng cách polyme hoá một lớp polyme rất mỏng lên bề mặt của polyme nền dạng vi xốp.

– *Màng composit tráng từ dung dịch polymer* : dung dịch polyme được tráng một hoặc vài lớp trên bề mặt của polyme nền dạng vi xốp tạo nên lớp polyme đặc.

– *Các loại khác* : chỉ chế tạo ở phòng thí nghiệm, không được chế tạo quy mô lớn, ví dụ, màng chế tạo bằng lắng đọng plasma...[6]

3.1.4. *Màng kim loại và màng gốm*

Màng kim loại : đặc biệt là màng từ paladi, có độ dày 25 μm được chế tạo để tách hydro, tuy nhiên phải vận hành ở 370°C. Trở ngại của màng là giá thành đắt, mỗi m^2 màng cần 250g paladi có giá thành 5000 \$US, đắt gấp 50 lần màng polyme dùng cho tách khí. Để hạ giá thành, paladi được phủ thành màng mỏng khoảng 500 – 1000 Å trên nền polyme bằng phương pháp phóng xạ hoặc tráng một lớp mỏng lên tanta hay vanadi. Hai kim loại này rẻ hơn paladi, cũng có tính thấm đối với hydro nhưng không thể dùng độc lập do dễ tạo thành lớp ôxit mỏng, không thấm khí.

Màng gốm : được dùng để chế tạo màng UF và MF. Các ôxit kim loại như Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 hoặc TiO_2 . Ưu điểm của loại màng này là trơ hoá chất, bền ở nhiệt độ cao và các điều kiện mà polyme bị phá huỷ. Chúng đặc biệt thích hợp trong công nghiệp thực phẩm, sinh học và dược phẩm. Các màng này được chế tạo theo các bước phủ trôi – thiêu kết, cho kích thước lỗ xốp khoảng 100 đến 200 Å hoặc sol – gel cho kích thước lỗ xốp 10 – 100 Å.

Màng cacbon vi xốp : ở dạng ống, chế tạo bằng cách ép bột cacbon có diện tích bề mặt lớn ở áp lực cao, cho màng có lỗ xốp 5 – 30 Å. Phương pháp mới, để chế tạo loại màng này là nhiệt phân màng polyimid hoặc polyacronitril trong môi trường trơ ở 500 – 800 °C. Ở điều kiện này, polyme chuyển hoá thành cacbon, màng có lỗ xốp 10 – 20 Å. Những màng này giòn và khó chế tạo quy mô lớn nhưng có khả năng tách đặc biệt với một số hỗn hợp khí.

Màng thủy tinh : có dạng ống hoặc sợi. Thủy tinh để chế tạo chứa 30 đến 70% silic, ngoài ra còn có các ôxyt zircon, hafni hoặc titan và các chất có thể chiết được, bao gồm các hợp chất chứa boron, ôxit kim loại kiềm. Sợi thủy tinh được đun và xử lý bằng dung dịch HF ở 90 °C từ 2 – 4 giờ để chiết các thành phần chiết được.

Màng sợi rỗng : chế tạo bằng phương pháp quay dung dịch hoặc dịch nóng chảy polyme, trong đó dung dịch được áp dụng nhiều hơn, sau đó được rửa trong dung môi không hoà tan tương tự phương pháp tách pha, do vậy nó có cấu trúc bất đối xứng như màng Loeb – Sourirajan.

3.2. Màng cho quá trình động lực điện năng, màng trao đổi ion

Nhóm này bao gồm các màng cho phép vận chuyển chọn lọc các ion hoặc phân tử mang điện tích, đạt được bởi các vị trí tích điện trong màng. Màng được sử dụng trong điện thẩm tách và trong các quá trình khác, không tuân thủ sự trao đổi ion kinh điển.

Màng trao đổi ion được chế tạo dạng bản mỏng từ các vật liệu trao đổi ion, thường là nhựa tổng hợp hoặc hợp chất cao phân tử gắn các nhóm chức mang điện tích, chúng phân ly khi tiếp xúc với nước hoặc ion. Các vật liệu trao đổi ion có bản chất là chất điện ly với các nhóm ion hoá gắn cấu trúc polyme của màng.

Điện tích của các nhóm chức tích điện gắn trong màng phải được trung hoà bởi số lượng ion trái dấu tương đương, các ion này không gắn với nhau bởi liên kết hoá trị mà có thể chuyển động tự do trong toàn mạng polyme cho đến khi đạt trạng thái cân bằng điện tích. Các ion linh động này được gọi là *ion trái dấu* (counter – ions) và màng cho phép thẩm thấu chọn lọc chúng.

Trên cơ sở bản chất của các nhóm chức được gắn, màng trao đổi ion được chia thành hai loại cơ bản:

1. *Màng trao đổi cation (MC)* được gắn các gốc axit như SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , AsO_3^{2-} ... chỉ cho phép các phân tử mang điện tích dương đi qua, và các phân tử mang điện tích âm hầu như bị chặn lại.

2. *Màng trao đổi anion (MA)* có gắn các nhóm trên cơ sở các ammoni bậc bốn NR^{3+} (R là hydrogen hoặc gốc alkyl). Trái với màng cation, chúng chỉ cho các phân tử mang điện tích âm đi qua và các phân tử mang điện tích dương hầu như bị chặn lại.

Kết hợp hai loại màng trên với nhau với những biến tính nhất định, màng lưỡng cực (bipolar-membrane, BM) chứa cả hai loại nhóm chức mang điện tích. Chúng được cấu tạo bởi hai lớp vật liệu màng, mỗi lớp chứa một loại nhóm chức mang điện tích. Các lớp này được liên kết với nhau nhờ công nghệ thích hợp (ép, dán bằng polyme dẫn, đun đồng thời...) và “vùng trung gian” giữa hai lớp rất mỏng (2 – 5 nm). Màng lưỡng cực không có đặc tính tách, nhưng nó tạo ra nguồn các ion H^+ và OH^- , được sinh ra trong “vùng trung gian” bởi quá trình

phân ly nước. Màng BP được sử dụng trong thiết bị điện thẩm tách để sản xuất axit và bazơ từ các muối tương ứng của chúng.

Từ khía cạnh cấu trúc và nét đặc trưng của phương pháp chế tạo, màng chia thành đồng thể và dị thể (các khái niệm đồng thể – dị thể ở đây khác với các khái niệm trong màng áp suất động lực).

Màng đồng thể được chế tạo bằng cách gắn nhóm chức lên màng phim. Chúng thường được chế tạo từ vật liệu trao đổi ion đồng nhất và không có chất mang là polyme “trơ”, không chứa nhóm chức mang điện tích. Vận chuyển trong màng được coi là sự khuếch tán trong chất lỏng hoặc trong pha màng đã trương nước, động lực của quá trình là gradien thế năng hoá học. Màng đồng thể phần lớn được chế tạo trên cơ sở styren hoặc vinylpyrrolidon tạo liên kết ngang divinylbenzen.

Màng dị thể. Điểm đặc trưng trong cấu trúc của màng là vật liệu trao đổi ion được phân tán trong nền chất mang polyme trơ. Điều đó tạo thuận lợi cho việc phát triển công nghệ chế tạo màng đa dạng và sự lựa chọn các thành phần, từ điều chế vật liệu trao đổi ion dạng huyền phù trong polyme hoặc dung dịch monomer đến công nghệ đưa hạt trao đổi ion vào nền chất mang polyme trơ. Yếu tố quyết định để màng có hiệu năng tốt là sự phân tán đồng đều của các hạt trao đổi ion trong nền polyme. Khi hàm lượng vật liệu trao đổi ion trong màng tăng, các tính chất cơ học giảm và mặt khác, tính chất điện hoá giảm khi hàm lượng vật liệu trao đổi ion giảm.

Màng được chế tạo bằng các gia công hỗn hợp theo các phương pháp cơ học thông dụng như cán, dùn và ép.

Giữa màng đồng thể và màng dị thể còn có sự khác biệt ở phương pháp chế tạo. Màng đồng thể có thể chế tạo bằng cả phương pháp đa trùng ngưng hoặc trùng hợp và gắn nhóm chức lên mạch polyme, màng dị thể được chế tạo từ ít nhất hai thành phần, phần lớn từ hạt trao đổi ion nghiền mịn và chất mang.

Màng có mật độ điện tích đủ cao để đáp ứng cho các quá trình công nghệ, đặc biệt là trong khử muối hoặc sản xuất nước sạch được chế tạo bởi các công ty của Nhật như Asahi Glass Co. và Tokuyama Soda, các công ty của Mỹ như Ionics Inc., và Sybron Chemicals Inc., cũng như công ty Schekinoazot của Nga.

4. MÀNG BÁN THẨM

Nguyên lý của vi lọc và siêu vi lọc là sự tách vật lý. Khả năng loại bỏ của các chất tan, độ đục và vi sinh vật được xác định bởi kích thước lỗ xốp của màng. Các phần tử lớn hơn kích thước lỗ xốp hoàn toàn bị loại bỏ,

trong khi các phần tử nhỏ hơn chỉ bị loại bỏ một phần, phụ thuộc vào cấu trúc của lớp cản trên màng.

Vi lọc và siêu lọc là quá trình lệ thuộc vào áp lực, khả năng tách loại chất tan và các thành phần khác khỏi nước thấp hơn lọc nano và thẩm thấu ngược.

4.1. Thẩm thấu ngược

Thẩm thấu ngược là một quá trình loại muối khỏi nước nhờ màng bán thấm, màng này cho nước thấm qua nhưng không cho muối thấm qua. Nước chịu áp lực chứa các muối hoá tan được nạp vào một phía của màng và phía bên kia của màng, nước đã tách muối được lấy ra. Khả năng tách các chất tan có kích thước nhỏ đã được biết đến từ những năm 1850 (Pfeffer, Traube và một số nhà nghiên cứu khác) với màng gốm. Tuy nhiên, cho đến 1931, quá trình khử mặn nước biển mới có sáng chế đầu tiên được cấp và thuật ngữ "*thẩm thấu ngược*" – *reverse osmosis* mới được đặt ra. Năm 1959, Reid và Breton gây sự quan tâm của giới nghiên cứu qua sử dụng thành công màng axetat xenlulôzơ để thực hiện quá trình tách này, nhưng sáng chế mang tính khai phá phải nói đến sự thành công trong chế tạo màng axetat xenlulôzơ bất đối xứng (bất đẳng hướng) của Loeb – Sourirajan và chỉ sau vài năm, quá trình đã được triển khai thành nhà máy nhỏ. Cho đến nay, một số hãng điển hình cung cấp công nghệ này ở các nước là USA : Ampac, Applied Membranes USA, Ionics, Du Pont, Dow Chemical (FILMTEC)...; Đài Loan : Pure Pro ; Ấn Độ : H₂O Solutions, Corodex & Concorde Group ; Vương quốc Ả Rập : EEC (Middle East) LLC ; Canada : GE Water Technologies, Seprotech Systems Inc. ; Cộng hoà Séc : MEGA a.s. ...

Cơ sở lý thuyết

Ở mục 1.1.2 đã nêu, cường độ dòng nước chảy qua màng là :

$$J_i = A(\Delta p - \Delta \pi) \quad (19)$$

Trong đó A : hằng số thẩm thấu của nước ; Δp : chênh lệch áp suất ở hai phía của màng ; $\Delta \pi$: chênh lệch áp suất thẩm thấu ở hai phía của màng. Phương trình cho thấy, ở điều kiện áp suất thấp, khi $\Delta p < \Delta \pi$, nước sẽ thẩm thấu từ phía dịch loãng sang dịch đặc (thẩm thấu thông thường). Khi $\Delta p = \Delta \pi$, không có sự chuyển khối và ở điều kiện áp suất cao hơn, $\Delta p > \Delta \pi$, nước sẽ thẩm thấu theo chiều ngược lại từ phía dịch đặc sang dịch loãng.

Cường độ dòng muối chuyển qua màng là :

$$J_j = B(c_{j_0} - c_{j_i}) \quad (20)$$

Trong đó B : hằng số thẩm thấu của muối, c_{j0} và c_{jl} tương ứng là nồng độ muối trước và sau màng. Do c_{jl} thường thấp hơn c_{j0} rất nhiều, phương trình có thể giản lược thành.

$$J_j = Bc_{j0} \quad (21)$$

Theo phương trình (19), cường độ dòng nước thẩm phụ thuộc sự chênh lệch áp suất, trong khi đó theo phương trình (21) thì cường độ dòng muối thẩm không bị phụ thuộc và tính chọn lọc của màng tăng lên cùng với sự tăng của áp suất. Vì lẽ đó trong quá trình thẩm thấu RO luôn có một lượng muối nhất định thẩm qua, nhiều hay ít phụ thuộc bản chất của màng. Thông thường, tính chọn lọc được đánh giá qua khả năng tách loại của màng, được gọi là *hệ số tách loại* (Rejection coefficient) $\mathcal{R}$, được định nghĩa như sau :

$$\mathcal{R} = 1 - \frac{c_{jl}}{c_{j0}} \cdot 100\%$$

$\mathcal{R}$ chính là % lượng chất tan được giữ lại bởi màng. Hệ số này phụ thuộc vào bản chất của màng và theo phương trình, vào nồng độ của chất tan. Hệ số này tăng khi áp suất động lực tăng. Biểu diễn c_{jl} qua tương quan với dòng thẩm và kết hợp các phương trình trên, hệ số tách loại có thể biểu diễn như sau [6]:

$$\mathcal{R} = \left[1 - \frac{\rho_i \cdot B}{A(\Delta p - \Delta \pi) c_{j0}} \right] \cdot 100\%$$

Các loại màng lọc thẩm thấu ngược (xem thêm mục 3. Chế tạo màng).

Màng xenlulôzơ. Màng thẩm thấu hiệu năng cao từ axetat xenlulôzơ được tìm ra đầu tiên, tuy hiện nay nhiều loại màng khác đã có ưu thế hơn, nó vẫn chiếm khoảng 10% thị phần do dễ chế tạo, độ bền cơ học cao, không bị phân huỷ bởi clo và các chất ôxi hoá khác. Sự thẩm thấu của nước và muối rất phụ thuộc vào độ axetyl hoá của xenlulôzơ dùng chế tạo màng. Xenlulôzơ triacetat thể hoàn toàn (hàm lượng axetat chiếm 44,2 %) có tỷ lệ thẩm thấu nước/muối rất cao, phản ánh độ chọn lọc cao nhưng có nhược điểm là tốc độ thẩm thấu của nước chậm. Phần lớn màng axetat xenlulôzơ thương phẩm sử dụng xenlulôzơ với hàm lượng axetat khoảng 40% trọng lượng hay hỗn hợp của chúng với một lượng rất nhỏ triacetat xenlulôzơ hoặc các este xenlulôzơ khác như axetate butyrat. Quá trình ủ nhiệt khi chế tạo màng ảnh hưởng lớn đến tính năng của màng. Tính chất của màng xenlulôzơ chịu ảnh hưởng lớn của nhiệt, do vậy nhiệt độ vận hành không được vượt quá 35 °C. Ngoài ra, màng

cũng bị thủy phân chậm theo thời gian nên dịch nạp thường phải điều chỉnh ở pH trong khoảng 4 – 6.

Các màng polyme khác : chỉ có một số ít vật liệu polyme khác có khả năng sử dụng, phần lớn thuộc họ polyamit (béo và thơm) dưới dạng màng sợi rỗng (hollow fiber). Các loại màng này sẽ bị phân huỷ bởi clo do chứa các liên kết amit. Một số loại màng khác trên cơ sở polysulfon sulfonat hoá và poly(vinyl alcohol) thế, được chế tạo bởi Hydranautics (Nitto). Tuy độ tách loại của chúng thấp nhưng được sử dụng cho các ứng dụng làm mềm nước do khả năng tách loại các ion hoá trị 2 cao, có khả năng chịu clo cao, có độ thấm cao.

Màng composit : là loại màng được sử dụng phổ biến nhất hiện nay. Loại màng này có hệ số tách loại muối, độ thấm thấu cao hơn nhiều so với màng axetat xenlulôzơ, có thể vận hành ở nhiệt độ trên 35 °C. Nhược điểm của chúng là tính chọn lọc của màng nhanh chóng bị suy giảm vĩnh viễn với nồng độ clo chỉ vài ppb. Màng được chế tạo trên cơ sở các polyme như polyethylenimin tạo liên kết ngang bởi toluen 2,4-diisocyanat, epamin (sản phẩm cộng hợp epichlorohydrin-ethylenediamin) tạo liên kết ngang bởi isophthalyl hoặc toluen 2,4-diisocyanat, Piperazin tạo liên kết ngang bởi trimesoyl chlorid, m-Phenylenediamin tạo liên kết ngang với trimesoyl chlorid.

Tính chọn lọc của màng

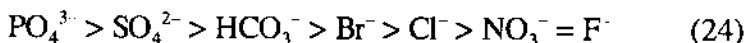
Nguyên lý chung về tính chọn lọc của màng có thể được khái quát như sau :

1. Khả năng các ion đa hoá trị được giữ lại tốt hơn các ion hoá trị 1. Dù cho giá trị hệ số tách loại tuyệt đối biến động trong khoảng rộng, thứ tự khả năng tách loại của các muối khác nhau đối với tất cả các loại màng không đổi như sau :

Đối với các cation :



Đối với các anion :



Ứng dụng

Khoảng 50% các hệ thẩm thấu ngược được sử dụng trong các ứng dụng ngọt hoá nước lợ (hàm lượng muối 2 – 10 g/l) và nước biển, 40% để sản xuất nước siêu sạch trong các công nghiệp sản xuất điện tử, dược liệu và năng lượng. Phần còn lại được áp dụng cho các lĩnh vực khác như kiểm soát ô nhiễm và công nghiệp thực phẩm.

Ngọt hoá nước lợ : Nước lợ có hàm lượng muối từ 2 – 10 g/l. Tiêu chuẩn của WHO về hàm lượng muối là 0,5 g/l, như vậy cao nhất là 95% lượng muối phải được loại bỏ. Màng axetat xenlulôzơ hoàn toàn có thể đáp ứng nhu cầu này. Áp suất thẩm thấu của nước lợ khoảng 0,76 bar, ứng với 0,1% muối, trong thực tế áp suất vận hành thường ở khoảng 15– 20 bar. Giá thành của quá trình khoảng 0,26 \$US/l (4000 đ/l).

Ngọt hoá nước biển : Ở các vùng biển khác nhau, nước biển chứa 3,2 đến 4,0 %. Như vậy, phải loại bỏ đến 99,3 % muối và nếu chỉ lọc một lần thì màng axetat xenlulôzơ có nhiều hạn chế. Màng thường dùng là sợi rỗng polyamit, tuy nhiên xét về hiệu quả kinh tế, quá trình RO thường không cạnh tranh được so với nhà máy chưng cất quy mô lớn, những nhà máy như vậy thường sử dụng nhiệt năng dư từ các nhà máy nhiệt điện gần đó. Áp suất thẩm thấu của nước biển vào khoảng 25 bar, áp suất thẩm thấu của dòng nước thải khoảng 40 bar, vì thế áp suất thẩm thấu ảnh hưởng khá lớn đến áp suất vận hành. Thông thường, áp suất vận hành của quá trình RO khoảng 55 đến 70 bar.

Nước siêu sạch : Đặc điểm ở quá trình này là nguồn nước nạp có nồng độ chất tan thấp, hệ thống vận hành với tỷ lệ thu hồi cao – trên 90%. RO được sử dụng như bộ tiền xử lý cho các hệ trao đổi ion và hấp phụ than hoạt tính lắp đặt đồng bộ sau nó.

Xử lý nước thải : Vấn đề tắc màng là cản trở lớn cho ứng dụng rộng rãi quá trình RO vào thực tế. Do vậy nó chỉ được áp dụng trong những trường hợp đặc biệt, như để tách các hoá chất có giá trị cao (ví dụ, thu hồi Ni từ bể mạ, đồng thời không chế khả năng ô nhiễm Ni [5 -11, 29, 35].

4.2. Lọc nano

Lọc nano (nanofiltration), xét về khía cạnh nguyên lý cũng như vận hành, giống với thẩm thấu ngược, có thể coi là thẩm thấu ngược thô, màng lọc nano có lỗ xốp lớn hơn màng lọc thẩm thấu ngược. Điểm khác nhau của hai công nghệ là khả năng tách loại các ion hoá trị 1 như ion clo : trong khi thẩm thấu ngược có thể tách loại được 98 – 99% ion hoá trị 1 ở áp suất 200 psi thì màng nano chỉ tách được khoảng 50% tới 90%, phụ thuộc vào vật liệu và phương pháp chế tạo màng lọc nano. Do vậy, chủng loại màng lọc nano khá đa dạng, mỗi loại thích hợp cho các ứng dụng khác nhau.

Màng lọc nano được sử dụng cho các ứng dụng mềm hoá nước, công nghiệp thực phẩm và dược phẩm, để tách loại các ion hoá trị 1 có kích thước lớn như kim loại nặng, làm giảm hàm lượng muối trong nước biển. Hàm lượng NaCl có thể giảm được 50% và hàm lượng CaSO_4 có thể giảm trên 90%.

Lọc nano có hai tính chất khác biệt :

- Kích thước lỗ xốp của màng tương ứng với trọng lượng phân tử chặn (molecular weight cut – off) khoảng 300 – 500 g/mol.

- Màng nano có bề mặt chứa điện tích. Do kích thước lỗ xốp của màng lớn hơn kích thước ion, tương tác điện tích đóng vai trò chủ yếu trong việc tách loại ion. Hiệu ứng này được sử dụng để tách các ion có hoá trị khác nhau.

Các loại màng lọc nano : Có hai loại màng chính là :

- Màng dạng xoắn ốc : là loại rẻ nhất, nhưng dễ bị hỏng do ảnh hưởng của nhiễm tạp.

- Màng dạng ống : được sử dụng rộng rãi nhất, không dễ bị hỏng do ảnh hưởng của nhiễm bẩn, tuy giá thành cao nhưng xét về hiệu quả của nó rất đáng để cân nhắc.

Quá trình tiền xử lý nước nạp có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất của quá trình lọc, sự cần thiết của tiền xử lý phụ thuộc chất lượng của nước nạp. Trong quá trình này, một số hoá chất có thể được sử dụng để ngăn ngừa sự đóng cặn trên bề mặt màng. Tiền xử lý, với lắp đặt đơn giản, cho phép hệ thống có thời gian hữu dụng dài hơn, hiệu suất làm việc cao hơn.

Các ứng dụng của lọc nano :

Những ứng dụng quan trọng nhất của lọc nano có thể phân loại theo :

- Loại các ion đơn trị khỏi nước thải, từ các hỗn hợp phản ứng mà NaCl được sinh ra, từ pha lỏng của sữa sau khi kết tủa.

- Tách các ion hoá trị khác nhau.

- Tách các thành phần có khối lượng phân tử thấp và trọng lượng phân tử cao.

Cụ thể, công nghệ được ứng dụng cho các quá trình công nghiệp thực phẩm, dệt, thuộc da, giấy, hoá chất, mạ kim loại, điện tử và quang học, sản xuất nước, xử lý nước thải, nông nghiệp... như :

- Loại muối ra khỏi pha nước từ sữa kết tủa.

- Loại muối khỏi dung dịch đường.

- Tách dầu hương dương khỏi dung môi.

- Thu hồi các dung dịch rửa.

- Làm sạch các axit hữu cơ.

- Tách các amin.

- Loại phẩm màu của nước thải nhuộm.

- Thu hồi nước và muối từ nước thải.
- Thu hồi và tái sử dụng Cr(III) và Cr(II).
- Thu hồi dung dịch tẩy trắng.
- Tách sunphat trước khi sản xuất clo và NaOH.
- Điều chế bromit.
- Thu hồi xút trong sản xuất sợi vít - cô.
- Kết tủa CaSO_4 .
- Tách kim loại nặng khỏi dung dịch axit.
- Tách sunphat kim loại khỏi nước thải.
- Thu hồi ion đồng từ dung dịch chiết quặng.
- Thu hồi LiOH trong xử lý chất thải sản xuất pin.
- Loại tác nhân tẩy nhờn khỏi nước.
- Khử cứng.
- Loại thuốc trừ sâu.
- Loại kim loại nặng.
- Xử lý nước lợ.
- Loại photphat, sunphat, nitrat và florit.
- Làm sạch nước rỉ rác.

Ngoài quá trình tách dung môi khỏi dầu hương dương, các quá trình khác đều vận hành trên cơ sở xử lý hệ dung dịch nước. Trong các ứng dụng được nêu ở trên, một số vẫn còn là ứng dụng tiềm năng, tuy nhiên chúng đều đã được triển khai, đã có thể vận hành ở những điều kiện chưa tối ưu hoá, cần được cải thiện, tìm những điều kiện tối ưu hoặc sử dụng màng thích hợp để đạt được hiệu quả kinh tế hơn [1-10, 14, 19, 25, 28].

4.3. Siêu vi lọc

Siêu vi lọc sử dụng màng có lỗ xốp mịn (đường kính lỗ xốp trung bình trong khoảng 10 – 1000 Å để lọc các chất tan nhỏ và hợp chất cao phân tử, chất keo. Như vậy, siêu vi lọc có thể tách loại các phân tử có kích thước 0,001 – 0,1 µm khỏi dung dịch, trong đó có virus.

Cũng như màng thẩm thấu, màng siêu vi lọc phát triển mạnh mẽ từ khi phương pháp chế tạo màng Loeb – Sourirajan được áp dụng. Đặc biệt, Michaels và cộng sự đã chế tạo màng siêu vi lọc từ axetat xenlulôza và nhiều vật liệu khác như các polyamid thơm, polysulfon, polyvinylidendifluorid.

Các thiết bị siêu vi lọc được sản xuất dạng tấm phẳng cho đến 1973, các môđun sợi rỗng được thương mại hoá bởi Romicon và các môđun dạng ống cuộn vào những năm đầu 1980. Từ đó đến nay, nền công nghiệp siêu vi lọc phát triển khá ổn định [4, 6, 10, 24].

4.3.1. Màng và đặc trưng màng

Màng siêu vi lọc thường có cấu trúc bất đẳng hướng chế tạo bởi phương pháp Loeb – Sourirajan. Chúng có lớp bề mặt với lỗ xốp mịn là lớp quyết định khả năng tách loại, nằm trên nền đỡ với lỗ xốp lớn hơn có tác dụng tăng cường tính chất cơ lý. Siêu vi lọc được vận hành với áp suất dưới 100 lb/in^2 ($\approx 7 \text{ bar}$), màng thường được đặc trưng bởi *trọng lượng phân tử chặn (molecular weight cut – off)*. Giá trị này thường được xác định bởi trọng lượng phân tử của chất tan, được định nghĩa là trọng lượng phân tử của phân tử protein hình cầu chất tan được màng tách loại 90%. Tuy nhiên có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến việc xác định chỉ số chặn. Hình dạng của phân tử có ảnh hưởng rất lớn : với các polyme mạch thẳng, ngưỡng tách của màng thấp hơn nhiều so với các protein. Chẳng hạn màng có thể tách loại cytochrom C (trọng lượng phân tử khoảng 13000) nhưng lại cho polydextran (trọng lượng phân tử trên 100000) qua hoàn toàn. pH của dịch nạp cũng là yếu tố ảnh hưởng quan trọng, đặc biệt là với các chất điện ly. Ví dụ, ở $\text{pH} \geq 5$ thường được màng tách loại nhưng chúng lọt qua màng hoàn toàn khi $\text{pH} \leq 3$.

Đối với quá trình siêu vi lọc, yếu tố quyết định đến hiệu suất của màng là phân cực nồng độ. Phân cực nồng độ gây nên tắc màng do sự lắng đọng của các thể keo và các chất cao phân tử bị giữ lại trên bề mặt màng. Đối với nước sạch, tốc độ chảy qua màng siêu vi lọc rất cao [trên $1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$, tức khoảng $150 \text{ lít}/(\text{m}^2 \cdot \text{ngày})$]. Tuy nhiên, khi màng được dùng để tách dung dịch keo hoặc cao phân tử, tốc độ chảy giảm nhanh xuống $0,1 \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ chỉ trong 1 giây. Sự giảm này gây nên bởi sự hình thành một lớp gel bao gồm các cấu tử tan bị giữ lại trên bề mặt màng do hiện tượng phân cực nồng độ, lớp gel này trở thành vật cản thứ cấp đối với dòng chảy qua màng. Đó là sự giảm tốc độ dòng sơ cấp, gây nên bởi thành phần của nước nạp và thủy động lực của nó. Trong một số trường hợp, tốc độ dòng ổn định trong thời gian dài và khi được chạy lại với nước sạch, tốc độ dòng lại trở về giá trị ban đầu. Tuy nhiên, thường thì tốc độ dòng tiếp tục suy giảm chậm hơn, từ hàng giờ đến hàng tuần phụ thuộc vào dịch nạp.

Đây là sự suy giảm tốc độ dòng thứ cấp, gây nên bởi sự hợp nhất của lớp gel thứ hai, lớp này được hình thành bởi phân cực nồng độ trên bề mặt màng. Sự hình thành của lớp gel thứ hai này khó kiểm soát, được gọi là sự tắc màng. Vấn đề tắc màng và các biện pháp xử lý sẽ được đề cập ở mục 8.

4.3.2. Vật liệu màng

Phần lớn màng siêu vi lọc được chế tạo bằng phương pháp Loeb – Sourirajan, vật liệu cho mục đích này hạn chế về chủng loại, chủ yếu là polyacrylonitril (PAN), các copolyme PVC – PAN, polysulfon, polyete sulfon, poly(vinyliden fluorid), một số polyamid thơm và axetat xenlulôza. Màng từ các vật liệu ưa nước thường ít bị tắc hơn màng từ vật liệu hoàn toàn kỵ nước. Do vậy, một số polyme tan trong nước như polyvinyl pyrrolidon hay polyvinylmethylete thường được đưa thêm vào dung dịch tráng màng từ polyme kỵ nước như polysulfon hay poly(vinyliden fluorid). Trong bước kết tủa, phần lớn polyme tan trong nước thoát khỏi màng nhưng một phần nhỏ được giữ lại quá trình đủ để bề mặt màng có tính ưa nước.

Điện tích trên bề mặt màng cũng đóng vai trò quan trọng. Nhiều vật liệu keo tích điện âm do các nhóm carboxyl, sulfonic hay các gốc axit khác. Nếu bề mặt màng cũng mang điện tích âm, sự bám và tích tụ của lớp gel dạng keo giảm, duy trì tốc độ chảy cao và ức chế tắc màng. Và hiển nhiên, tác dụng của bề mặt tích điện âm ngược lại. Điện tích và tính ưa nước của màng có thể điều chỉnh được cho phù hợp với ứng dụng cụ thể bằng các phương pháp biến tính hoá học [6].

4.3.3. Các môđun màng siêu vi lọc

Thiết kế các môđun màng ảnh hưởng lớn đến khả năng kiểm soát phân cực nồng độ và tắc màng. Tuy các môđun dạng ống và tấm có nhiều cải tiến đáng kể, vẫn được sử dụng trong các ứng dụng với dung dịch gây tắc cao, nhưng các môđun dạng cuộn xoắn và mao quản với giá thành thấp hơn đã thay thế chúng ở nhiều ứng dụng ít gây tắc màng hơn. Ví dụ, tiền xử lý cho sản xuất nước siêu sạch, công nghệ thực phẩm...

Môđun màng ống có đường kính lớn, dễ rửa màng nên có thể dùng trong xử lý các dung dịch dễ gây tắc các môđun khác, như xử lý sơn điện di, cô đặc latex, tách nhũ tương dầu – nước. Do vậy, tuy giá vận hành, chủ yếu là năng lượng tiêu thụ của môđun này cao nhưng cũng đáng sử dụng. Mức tiêu thụ của môđun này trong khoảng 30 đến 100 kWh cho khoảng 4 m³ sản phẩm.

Các môđun bản phẳng đóng khung (plate – and – frame) tuy dễ bị tắc nhưng trong một số ứng dụng chiếm ưu thế hơn môđun màng ống không chỉ do giá thành thấp hơn. Loại này có kết cấu gọn, chiếm ít diện tích. Chúng cấu tạo bởi màng phẳng với các miếng đệm cao su xung quanh, mỗi môđun cấu thành từ 20 đến 30 bản, tạo thành các kênh cách nhau từ 0,5 đến 1 mm. Môđun này có thể vận hành ở áp suất cao hơn môđun màng ống cũng như môđun mao quản (đến 15 bar). Ngoài ra, môđun có thể tích lưu thông nhỏ, có khoang lưu tạo điều kiện thuận lợi cho khử trùng, nên đó là những ưu điểm cho ứng dụng trong công nghiệp thực phẩm. Gần đây, môđun này được cải tiến với màng rung hoặc quay, kiểm soát được tắc màng hiệu quả.

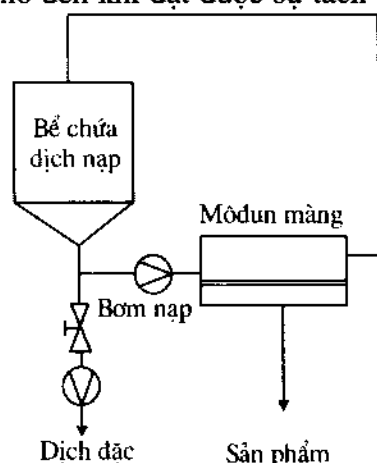
Các môđun mao quản – sợi rỗng chứa 500 đến 2000 sợi với đường kính 0,5 đến 1,0 mm chứa trong cuộn dài khoảng 75 cm, đường kính 7,5 cm. Diện tích màng khoảng từ 2 đến 10 m². Ưu điểm chính của môđun là màng dễ làm sạch rửa bằng phương pháp rửa ngược, giống như môđun màng khung phẳng, nó có thể tích lưu thông nhỏ. Nhược điểm của môđun này là áp suất vận hành thấp để tránh phá vỡ sợi, chỉ đến 2 bar. Ngoài ra cần tránh hiện tượng các sợi dính vào nhau, nên quá trình tiền xử lý là cần thiết.

Gần đây, môđun dạng cuộn xoắn ốc được sử dụng ngày càng nhiều, do thiết kế ngày càng được cải tiến hoàn thiện và hiệu quả hơn, ứng dụng được cho các dung dịch dễ gây tắc hơn. Tuy nhiên ở môđun này vẫn cần phải sử dụng bộ sơ lọc (5 – 10 μm).

Các hệ siêu vi lọc : Hệ siêu vi lọc được thiết kế vận hành theo mẻ hoặc liên tục, trong đó thiết kế vận hành theo mẻ là đơn giản nhất, một thể tích nạp nhất định được tuần hoàn qua môđun cho đến khi đạt được sự tách loại mong muốn. Thiết kế mẻ thích hợp cho các ứng dụng quy mô nhỏ trong công nghệ sinh học hoặc dược phẩm. Hiệu suất của hệ được tính theo cách đơn giản nhất là coi như màng giữ lại toàn bộ chất tan cần quan tâm, tức là :

$$\mathfrak{R} = 1 - \frac{c_p}{c_b} = 1 \quad (25)$$

Trong đó c_p là nồng độ chất tan trong dịch thấm và c_b là nồng độ chất tan trong dịch nạp. Sự tăng nồng độ ban đầu của chất tan $c_{b(0)}$ tới nồng độ



Hình 13.6. Sơ đồ hệ siêu vi lọc theo mẻ

tại thời điểm t , $c_{b(t)}$, tỷ lệ thuận với thể tích dịch nạp còn lại, tức là :

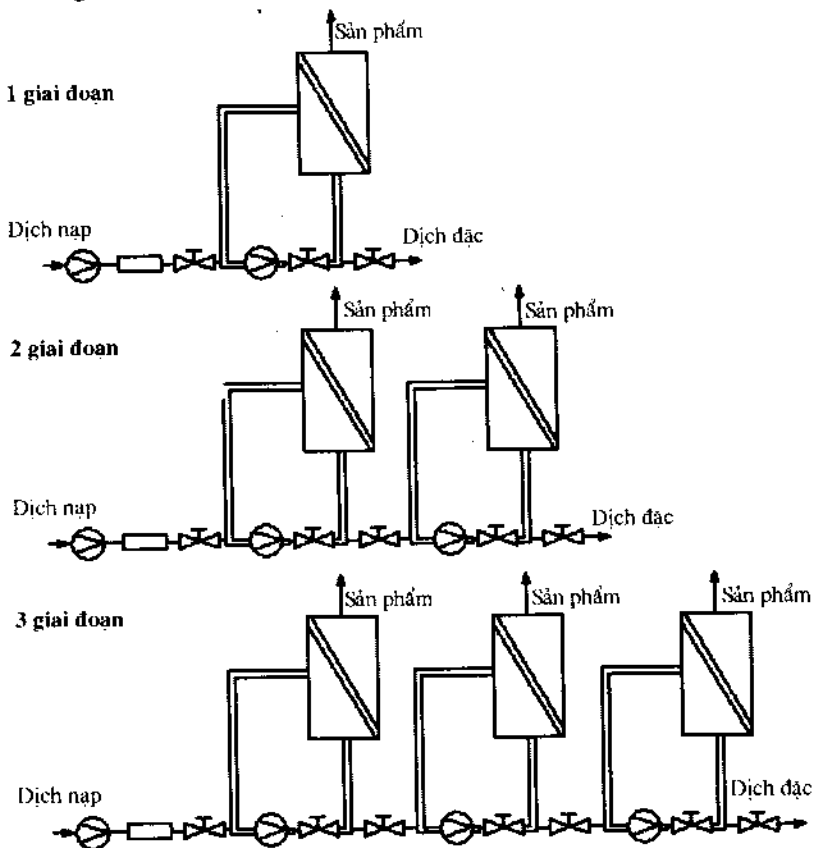
$$\frac{c_{b(t)}}{c_{b(0)}} = \frac{V(0)}{V(t)} \quad (26)$$

Trong đó thể tích dịch thấm sẽ là $V(0) - V(t)$.

Trong hầu hết các trường hợp, phần nhỏ chất tan thấm qua màng ($\Re < 1$), tỷ lệ nồng độ đạt được có thể biểu diễn thành :

$$\ln \frac{c_{b(t)}}{c_{b(0)}} = \Re \ln \frac{V(0)}{V(t)} \quad (27)$$

Ở hệ siêu vi lọc liên tục, nhiều môđun thường được sắp xếp nối tiếp với nhau theo như sơ đồ ở hình 13.7. Thông thường, hệ đạt được hiệu suất cao nhất khi các môđun có cùng diện tích màng. Khi số môđun tăng lên, nồng độ trung bình tuần hoàn trong hệ giảm xuống và diện tích toàn bộ màng của hệ ít hơn đáng kể so với thiết kế 1 giai đoạn.



Hình 13.7. Sơ đồ hệ siêu vi lọc liên tục

Kết luận : Nhìn chung, giá thành của quá trình siêu vi lọc cao làm hạn chế ứng dụng của nó trong xử lý nước thải và nước cấp công nghiệp. Giá thành cao chủ yếu do năng lượng để tuần hoàn dịch nạp với mục đích hạn chế tắc màng, màng phải thường xuyên được làm sạch và màng chỉ sử dụng được trong thời gian ngắn, phải thay thế với chi phí không nhỏ. Và tất cả các điều này cùng nảy sinh từ đặc tính cố hữu của quá trình – vấn đề tắc màng. Do vậy, sự phát triển cần thiết của quá trình là chế tạo các loại màng và thiết kế các môđun có khả năng kháng tắc màng, chẳng hạn môđun rung gợn đây có khả năng đẩy hứa hẹn vận hành với hiệu suất tuy giá thành còn cao. Giảm được giá thành môđun này sẽ có triển vọng ứng dụng rộng rãi trong tương lai [1-10, 14, 19, 25, 28].

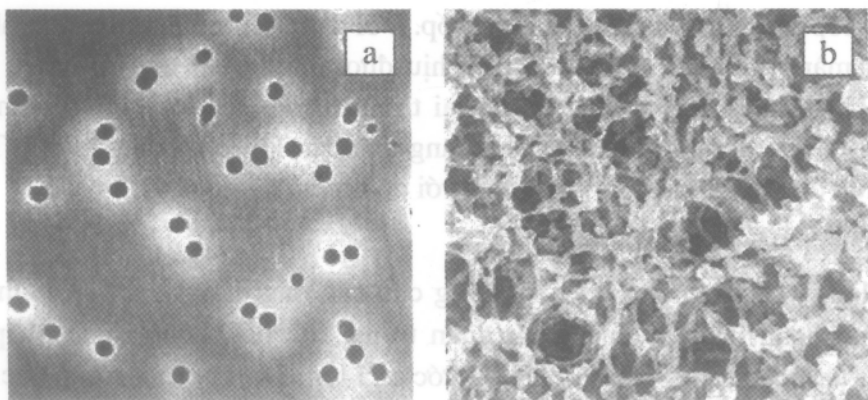
4.4. Vi lọc

Vi lọc có thể được định nghĩa là tách các phần tử có kích thước trong khoảng 0,1 μm đến 10 μm , như vậy màng vi lọc có thể tách bỏ tất cả các vi khuẩn. Tuy kích thước của virus nhỏ hơn lỗ xốp màng vi lọc, nhưng nhờ tính tự bám của virus vào thể sinh học của vi khuẩn, một phần virus cũng bị tách bỏ bởi kỹ thuật này. Với kích thước lỗ xốp như vậy, màng vi lọc nằm trong khoảng giữa siêu vi lọc và lọc thường. Quá trình vi lọc có thể áp dụng cho lọc chất lỏng hoặc khí.

Màng vi lọc được phát triển từ những năm 1920 nhưng cho đến những năm của 1960 mới ở quy mô phòng thí nghiệm hoặc quy mô công nghiệp rất nhỏ, bắt đầu trở nên quan trọng vào những năm 1980. Các môđun vi lọc, được sản xuất dưới dạng sử dụng một lần, đã chiếm vị trí quan trọng trong sản xuất chế phẩm sinh học và được phẩm vào những năm 1960 - 1970 và trong sản xuất vi điện tử vào những năm 1980.

4.4.1. Phân loại màng vi lọc.

Màng vi lọc có thể chia thành hai nhóm chính dựa trên cấu trúc lỗ xốp của chúng. Màng với lỗ xốp dạng mao quản được gọi là *màng lưới (screen)* và màng lỗ xốp dạng ngoằn ngoèo liên tục, thông với nhau được gọi là *màng sâu (deep)* [6], như minh hoạ ở hình 13.8.



Hình 13.8. Các loại màng lọc : a) màng lưới và b) màng sâu

Màng lưới có các lỗ xốp gần như tròn tuyệt đối, vuông góc với bề mặt của màng, phân tán ngẫu nhiên và đều đặn trên khắp bề mặt. Màng dạng lưới có mặt ở thị trường in dạng phim mỏng từ poly-carbonat và polyester. Chúng được chế tạo theo phương pháp khắc, ưu tiên sử dụng trong kính hiển vi quang học và điện tử, phân tích hạt, phân tích trọng lượng, lưu biến máu.

Màng sâu có bề mặt tương đối thô, có nhiều lỗ xốp lớn hơn kích thước lỗ xốp được đánh giá. Màng sâu có mặt ở thị trường làm từ bạc, PVC, PVDF, PTFE, các hợp chất xenlulôzơ khác nhau, nylon, polyethersulfon, polypropylen và các vật liệu khác, chế tạo sử dụng máy tráng màng, trong đó các màng este xenlulôzơ được sử dụng rộng rãi nhất. Màng xenlulôzơ được chế tạo bằng cách hoà tan este xenlulôzơ trong hỗn hợp các dung môi ; đưa thêm các hoá chất khác nhau để cải thiện tính chất ; và tráng dung dịch thành phim dày khoảng 150 μm trên băng tải. Khi dung môi bay hơi ở các điều kiện có kiểm soát, cấu trúc lỗ xốp ngoằn ngoèo, đẳng hướng, liên kết với nhau được hình thành, diện tích lỗ xốp chiếm từ 75% đến 89%.

Màng sâu PTFE và một vài loại màng polypropylen được chế tạo bằng phương pháp kéo dẫn có kiểm soát các lá fluorocarbon.

Màng bạc được chế tạo từ các hạt bạc kim loại tinh khiết, các hạt liên kết với nhau tạo một khối xốp đồng nhất. Ứng dụng chủ yếu của màng lọc bạc là phân tích các vật liệu vô cơ.

Màng lưới giữ lại các hạt có kích thước lớn hơn đường kính lỗ trên bề mặt màng. Màng nhanh chóng bị bít lại do sự tích tụ của các hạt được giữ lại trên bề mặt. Màng sâu có kích thước lỗ xốp trên bề mặt tương đối lớn nên các hạt có thể đi vào trong màng. Sau đó, chúng được giữ lại tại các eo giữa

các lỗ xấp trong màng trên thành lỗ xấp. Với diện tích bề mặt lớn hơn nhiều so với màng lưới, màng sâu có thể chịu được lượng hạt tích tụ nhiều hơn trước khi bị tắc. Khi các hạt bị giữ lại trong màng, độ thấm thấu giảm, để duy trì tốc độ dòng thì áp suất phải tăng cho đến khi phải thay màng. Thời gian hữu dụng của màng tỷ lệ nghịch với độ nhiễm bẩn của dịch nạp.

4.4.2. Đặc trưng màng

Màng vi lọc thường được sử dụng cho các ứng dụng loại vi khuẩn, do vậy tính hoàn hảo của màng rất quan trọng, tức nó không được phép có khuyết tật hoặc các lỗ xấp có kích thước quá lớn. Do vậy một trong các đặc trưng quan trọng của màng là kích thước trung bình lỗ xấp và sự phân bố kích thước lỗ xấp. Các phương pháp sau đây được áp dụng :

– *Thử với dung dịch vi khuẩn* : đặc trưng của màng được biểu thị bằng kích thước của chủng vi khuẩn trong dung dịch thử mà hoàn toàn bị loại bỏ bởi màng. Màng có kích thước lỗ xấp tương đối lớn có thể lọc bỏ hoàn toàn vi khuẩn khỏi dung dịch thử nếu nồng độ vi khuẩn trong đó thấp. Nếu nồng độ vi khuẩn cao, chúng có thể lọt qua màng. Tuy nhiên, nếu kích thước lỗ của màng đủ nhỏ đến mức sao cho hiện tượng đó không xảy ra với bất kỳ nồng độ vi khuẩn nào, mức đó được coi là kích thước lỗ của màng. Trong công nghiệp, hai chủng vi khuẩn dùng để thử nghiệm là *Serratia marcescens*, có đường kính $0,45\text{ }\mu\text{m}$, và *Pseudomonas diminuta*, có đường kính $0,22\text{ }\mu\text{m}$. Theo cách này, màng được coi là có kích thước lỗ xấp $0,45\text{ }\mu\text{m}$ nếu nó có thể ngăn lại toàn bộ vi khuẩn khi thử với dung dịch 10^7 *S. marcescens* trên 1 cm^2 và có kích thước lỗ xấp $0,22\text{ }\mu\text{m}$ nếu nó có thể ngăn lại toàn bộ vi khuẩn khi thử với dung dịch 10^7 *P. diminuta* trên 1 cm^2 .

– *Thử với dung dịch nhũ tương* : thử nghiệm lọc với dung dịch nhũ có kích thước hạt xác định, từ $0,1$ đến $10\text{ }\mu\text{m}$. Phương pháp này tránh được nhược điểm của phương pháp dung dịch vi khuẩn là phải nuôi cấy nhiều ngày và phải làm việc thận trọng với vi khuẩn. Dung dịch thử được lọc qua màng và xác định số hạt nhũ lọt qua màng. Phương pháp này ít được sử dụng trong công nghiệp.

– *Thử điểm sôi bọt* : là phương pháp nhanh, đáng tin cậy và được sử dụng nhiều nhất. Màng trước hết được thấm ướt bằng chất lỏng nhất định, thường là nước đối với màng ưa nước và metanol đối với màng kỵ nước. Sau đó màng được đặt vào khung giữ với một lớp nước trên bề mặt màng.

Không khí được dẫn vào phía dưới của màng và tăng dần áp suất từ từ cho đến khi xuất hiện chuỗi bong bóng khí liên tục đầu tiên. Áp suất tại thời điểm đó được gọi là *áp suất sủi bọt* và là thước đo đặc trưng cho độ lớn của kích thước lỗ xốp màng, có liên hệ như sau :

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r}$$

trong đó Δp là áp suất sủi bọt, γ sức căng bề mặt của chất lỏng, θ là góc tiếp xúc chất lỏng – rắn và r là đường kính lỗ xốp. Với dung dịch thấm ướt hoàn toàn, $\theta = 0^\circ$ nên $\cos \theta = 1$.

Khi áp suất tiếp tục tăng, lượng chuỗi bọt khí tăng lên và lan toả dần trên bề mặt màng, áp suất này gọi là *áp suất sủi bọt hoàn toàn*.

4.4.3. Vật liệu màng vi lọc và các môđun

Ban đầu màng vi lọc được làm từ acetat/nitrat xenlulôzơ. Từ những năm 1960, nhiều vật liệu khác có độ bền cơ học và ổn định hoá học cao đã được sử dụng như copolyme PAN – PVC, PVDF, polysulfon, triaxetat xenlulôzơ, các loại nylon và gần đây, màng polytetrafluoroethylen được đưa vào sử dụng.

Môđun tấm phẳng đóng khung gồm có từ 1 đến 20 màng riêng rẽ phân cách bởi những tấm ngăn, là dạng môđun duy nhất được sử dụng trong những năm 1960 – 1970. Ngày nay, nhiều dạng môđun khác với nhiều cải tiến đáng kể được áp dụng, như cuộn lọc với màng gấp thành nếp quần nhiều lớp xung quanh lõi thấm (pleated cartridge). Loại môđun này có thể sản xuất tự động với giá thành thấp, độ tin cậy cao, khó biến dạng nếu dung dịch phải lọc có lượng hạt tương đối thấp.

4.4.4. Kết luận

Các môđun vi lọc trên thị trường hầu hết là loại chỉ dùng một lần, phần lớn được ứng dụng trong hai ngành công nghiệp phát triển mạnh là vi điện tử và dược phẩm, do vậy triển vọng phát triển của màng vi lọc rất lớn. Ngoài ra, với các hệ vi lọc theo nguyên lý lọc trượt (cross – flow), tiềm năng của nó trong kiểm soát vi khuẩn cho nước uống, xử lý tam cấp nước thải sinh hoạt, thay thế lọc diatomit trong công nghiệp hoá chất và thực phẩm... Tuy nhiên giá thành các hệ lọc trượt hiện nay còn quá cao cho các ứng dụng này, nếu được phát triển có độ tin cậy cao, thời gian hữu dụng dài, và nếu có thể có khả năng rửa màng (backflush) thì khả năng này hoàn toàn khả thi [1–10, 14, 19, 25, 28, 32].

5. CÁC QUÁ TRÌNH MÀNG KHÁC

5.1. Tách khí

Công nghệ tách khí bằng màng mới trở thành ứng dụng công nghiệp chính trong khoảng 20 năm trở lại đây, tuy nhiên nghiên cứu về nó đã có từ cuối thế kỷ XIX – đầu thế kỷ XX, bắt đầu bởi Thomas Graham trong khoảng thời gian trên 20 năm, và ông đã đưa ra Định luật khuếch tán Graham. Cho đến 1943 – 1945, định luật của ông mới được ứng dụng thực tiễn và kết quả là một nhà máy lọc khí được xây dựng, là nhà máy lớn nhất cho đến 40 năm sau. Trong những năm 1940 và 1950, các tác giả Barrer, van Amerongen, Stern, Meares... đã đưa ra lý thuyết hiện đại về sự thẩm thấu khí qua màng. Tuy nhiên, cho đến những năm 1960 – 1970, khi các mô đun màng có diện tích bề mặt lớn cho thẩm thấu ngược được phát triển, công nghệ tách khí bằng màng mới có cơ sở để phát triển. Và từ giữa những năm 1980, công nghệ mới thực sự phát triển mạnh mẽ, người ta tính rằng sẽ có khoảng một nửa lượng nitơ trên thị trường được sản xuất bằng công nghệ này [5-6].

Để lọc khí, cả hai loại màng đặc và màng xốp đều có thể sử dụng. Các màng xốp được chia theo kích thước lỗ xốp thành 3 loại : a) Màng với kích thước lỗ xốp tương đối lớn, từ 0,1 đến 10 μm , khí thẩm thấu qua màng thành dòng đối lưu mà không có sự tách ; b) Nếu kích thước lỗ xốp nhỏ hơn 0,1 μm , đường kính lỗ xốp xấp xỉ với hoặc nhỏ hơn độ dài tự do trung bình của các phân tử khí, sự khuếch tán qua các lỗ xốp như vậy được chi phối bởi *khuếch tán Knudsen* và tốc độ chuyển tải của mỗi loại khí tuân theo Định luật khuếch tán Graham, tức tỷ lệ nghịch với căn bậc hai trọng lượng phân tử của nó ; c) Nếu kích thước lỗ xốp của màng rất nhỏ (5 đến 20 $\text{\AA}$), khí được tách theo nguyên lý rây phân tử theo kích thước. Cơ chế chuyển khối qua màng dạng này phức tạp, bao gồm cả khuếch tán trong pha khí và khuếch tán của các phân tử hấp phụ trên bề mặt lỗ xốp (khuếch tán bề mặt). Trong khuôn khổ bài viết này, chúng tôi không đề cập đến cơ sở lý thuyết của quá trình tách khí.

Thước đo khả năng tách của màng đối với hỗn hợp khí là tỷ lệ hệ số thẩm thấu của chúng, được gọi là *tính chọn lọc của màng (membrane selectivity)*.

Tỷ lệ tốc độ thẩm thấu tương đối của các loại khí :

<-----

Nhanh H_2O He H_2 NH_3 CO_2 H_2S O_2 Ar N_2 CH_4 C_2H_2 C_3H_6 *Chậm*

5.1.1. Các loại vật liệu màng và cấu trúc

a) Màng kim loại.

Tuy hầu như tất cả các quá trình màng trong công nghiệp sử dụng màng polyme, màng kim loại vẫn tiếp tục được quan tâm, chủ yếu cho các ứng dụng phản ứng màng nhiệt độ cao. Palladium tinh khiết hấp thụ lượng hydro gấp 600 thể tích của nó ở nhiệt độ phòng và có thể đo được sự thẩm thấu khí qua nó. Các kim loại khác như tantan, niobi, vanadi, nickel, sắt, đồng, coban và platin cũng có khả năng như vậy. Thông thường, màng kim loại vận hành ở nhiệt độ cao ($> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) để đạt được tốc độ thẩm thấu hữu dụng và ngăn ngừa màng trở nên giòn và rạn nứt do hấp phụ hydro. Màng bị ngộ độc khi bề mặt màng bị oxy hoá hoặc sunphua bám với một lượng vết sunphit hydro.

Các loại màng kim loại thẩm thấu oxy cũng được biết đến, tuy nhiên độ thẩm thấu thấp. Màng kim loại thẩm thấu hydro rất chọn lọc, chúng chỉ thẩm thấu hydro mà không thẩm thấu tất cả các khí khác. Phân tử hydro sau khi hấp phụ trên bề mặt màng, chúng phân ly thành nguyên tử. Nồng độ của nguyên tử hydro trên bề mặt màng tuân theo định luật Sievert. Mỗi nguyên tử hydro mất điện tử cho kim loại và khuếch tán qua màng kim loại. Tại mặt kia, các nguyên tử hợp nhất lại, tái tạo phân tử hydro, sau đó giải hấp phụ và kết thúc quá trình thẩm thấu.

Màng hợp kim paladi với tính chọn lọc cao có thể cho sản phẩm khí hydro sạch trên 99,9%. Với giá thành kim loại cao, ngày nay, các nhà khoa học đang cố gắng tìm cách chế tạo vật liệu composit với gốm, polyme hoặc các kim loại không quý hiếm để giảm giá thành, lớp màng paladi được phủ trên bề mặt bằng các phương pháp như phún xạ chân không, điện di, lắng đọng hoá học...

b) Màng polyme.

Yêu cầu của màng tách khí là rất mỏng để đạt tốc độ tách kinh tế. Thông thường, độ dày màng nhỏ hơn $0,5\text{ }\mu\text{m}$, thậm chí nhỏ hơn $0,1\text{ }\mu\text{m}$. Màng được chế tạo bằng cách kết tủa trong nước theo phương pháp tách pha Loeb – Sourirajan. Trong quá trình sấy khô, lực mao quản sinh ra khi nước bay hơi gây xẹp màng vì xộp trương nước làm mất khả năng thẩm thấu khí. Vấn đề này có thể giải quyết bằng cách chiết màng trong etanol, sau đó chiết trong hexan.

Màng lọc khí nhạy cảm với những khiếm khuyết nhỏ gấp nhiều lần so với màng RO, và những khiếm khuyết nhỏ này rất khó tránh trong

sản xuất. Để khắc phục, một lớp mỏng cao su silicon được tráng trên bề mặt màng, ví dụ làm từ polysulfon. Cao su silicon có độ thấm thấu cao nhưng độ chọn lọc nhỏ so với polysulfon, do vậy lớp màng silicon ảnh hưởng không đáng kể đến độ thấm thấu của màng, trong khi đó các khiếm khuyết bị bít lại.

Một dạng màng polyme khác là màng composit cấu trúc đa lớp, trong đó màng nền có cấu trúc vi xốp mịn được tráng một lớp polyme có tính thấm thấu chọn lọc, khác với polyme nền. Một lớp silicon cũng có thể được tráng trên lớp polyme chọn lọc.

5.1.2. Môđun màng

Trong tách khí, các vật chất dạng hạt, dầu hoặc các chất có tiềm năng gây tắc màng có thể loại bỏ hoàn toàn khỏi dòng khí cần tách một cách kinh tế, vì thế có thể kiểm soát vấn đề tắc màng dễ dàng hơn nhiều so với màng lọc chất lỏng. Do vậy, lựa chọn môđun màng lọc khí thường được quyết định bởi giá thành và tính nhạy cảm đối với những hiệu ứng phân cực nồng độ trong ứng dụng cụ thể. Do các môđun cuộn xoắn hoặc mao quản cho phép dễ dàng kiểm soát dòng khí thấm qua màng, chúng thường được áp dụng để chế tạo màng tách khí cho các ứng dụng đòi hỏi màng có tính chọn lọc cao, tốc độ thấm cao. Nếu nhu cầu về tốc độ lọc không cao và độ chọn lọc vừa phải, như tách nitơ từ không khí – ở đây các hiệu ứng phân cực nồng độ thấp hơn nhiều – môđun sợi rỗng được ưu tiên chọn lựa.



Hình 13.9. Môđun màng sợi rỗng

5.1.3. Lợi ích của công nghệ màng trong tách khí

- Nhẹ và là các bộ hoàn chỉnh.
- Dễ lắp đặt và vận hành.
- Không sử dụng hoá chất độc hại gây ô nhiễm môi trường.
- Không có bộ phận chuyển động cơ khí nên chi phí bảo trì tối thiểu.
- Dễ kiểm tra thành phần khí sản phẩm.
- Mô hình lý tưởng cho các ứng dụng nhất định ở các vùng sâu, xa.

5.1.4. Một số ứng dụng chính và tỷ phần thị trường của công nghệ tách khí bằng màng

Tổng giá trị thị phần năm 2000 của công nghệ tách khí bằng màng là 127 triệu đôla và được ứng dụng trong các lĩnh vực chính sau đây :

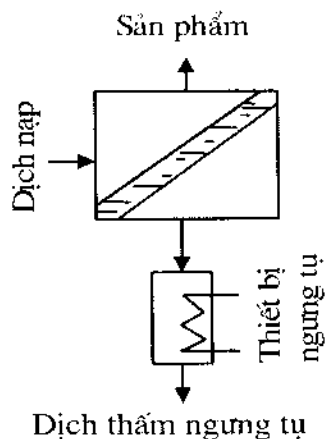
- Tách không khí (nitơ và oxy – sản xuất không khí giàu oxy), 45%.
- Thu hồi hydro từ khí (Tail Gases), 25%.
- Làm khô không khí và khí tự nhiên, 12%.
- Xử lý khí tự nhiên, 8%.
- Tách cacbonhydro, 6%.
- Loại bỏ chất hữu cơ dễ bay hơi (VOC), 4%.
- Điều chỉnh tỷ lệ H_2/CO
- Thu hồi heli từ khí tự nhiên } 10%.

5.2. Tách chất lỏng bằng bay hơi qua màng (pervaporation)

Quá trình pervaporation để tách hỗn hợp chất lỏng, như sơ đồ hình 13.10. Hỗn hợp chất lỏng được nạp vào một phía của màng, một thành phần của hỗn hợp chất lỏng được tách qua phía bên kia dưới dạng hơi nhờ tính chọn lọc. Sự chuyển khối qua màng xảy ra nhờ chênh lệch áp suất hơi giữa hai phía của màng. Sự chênh lệch áp suất này có thể duy trì bằng nhiều biện pháp. Trong phòng thí nghiệm, có thể dùng bơm hút chân không, trong công nghiệp có thể dùng biện pháp kinh tế hơn là làm lạnh phía kia của màng (phía hơi), gây ngưng tụ hơi, đồng thời tạo ra chênh lệch áp suất làm động lực cho quá trình.

Quá trình được nghiên cứu một cách hệ thống từ những năm 1950 (Binning và cộng sự ở American Oil). Tuy nhiên, cho đến những năm 1980, mặc dù hàng chục bằng sáng chế được cấp nhưng chưa có ứng dụng thực tế nào được triển khai do hạn chế về công nghệ sản xuất màng hiệu năng cao.

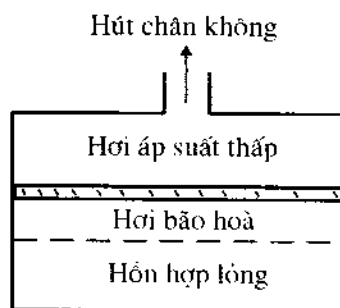
Hiện nay công nghệ pervaporation ứng dụng với hai mục đích chính : a) Loại nước khỏi dung dịch rượu cô đặc là ứng dụng quan trọng nhất, với nhà máy đầu tiên được xây dựng năm 1982 và b) Loại các chất hữu cơ dễ bay hơi (volatile organic compounds, VOCs) khỏi nước nhiễm bẩn với nhà máy đầu tiên được xây dựng năm 1996.



Hình 13.10. Sơ đồ quá trình pervaporation

Như vậy cho đến nay, công nghệ pervaporation trên thị trường đều dựa trên cơ sở tách các chất hữu cơ khỏi nước. Quá trình này xảy ra khá thuận lợi do dung môi hữu cơ và nước có tính phân cực khác biệt, quyết định bởi tính chọn lọc của màng và chênh lệch áp suất hơi ở hai phía của màng.

Quá trình pervaporation cũng có thể mô tả đơn giản bằng quá trình nhiệt động lực học tương đương như hình 13.11, đó là sự kết hợp trước hết là quá trình bay hơi và tiếp theo đó là quá trình thẩm thấu qua màng [6].



Hình 13.11. Mô hình quá trình pervaporation

Pervaporation thích hợp cho việc tách thành phần có tỷ lệ ít hơn trong hỗn hợp chất lỏng, do vậy tính chọn lọc cao của chất đó qua màng là cần thiết. Pervaporation có thể sử dụng để phá thế cân bằng đẳng phí pha lỏng-hơi (azeotrop), loại nước khỏi dung môi và tách các hỗn hợp hữu cơ bay hơi như loại etanol, methanol. Đặc điểm của quá trình pervaporation :

1. Tiêu hao năng lượng thấp.
2. Không phải làm bẩn, không nhiễm bẩn.
3. Chất thẩm dễ bay hơi trong điều kiện vận hành.
4. Vận hành không phụ thuộc cân bằng hơi/lỏng.

Phân loại quá trình pervaporation

Pervaporation được thực hiện theo mẻ và liên tục. Hệ vận hành theo mẻ là hệ đơn giản, cơ động nhưng cần thiết phải có thùng chứa trung gian. Hệ vận hành liên tục, tốn rất ít năng lượng, hoạt động tốt nhất khi phải xử lý dung dịch ít nhiễm tạp và với số lượng lớn. Hệ pervaporation thường được bố trí trực tiếp ở cột chưng cất hoặc dòng dung dịch các chất rắn hoà tan.

Màng

Màng sử dụng trong công nghệ pervaporation được phân loại theo bản chất của quá trình. *Màng ưa nước* được sử dụng để loại nước khỏi dung dịch hữu cơ. Các loại màng này được chế tạo từ các polyme có nhiệt độ chuyển hoá thuỷ tinh (T_g) cao hơn nhiệt độ phòng, ví dụ như polyvinyl alcohol. *Màng ưa hữu cơ* được dùng để thu hồi chất hữu cơ từ dung dịch. Chúng được chế tạo từ các polyme họ cao su (T_g thấp hơn nhiệt độ phòng). Bản chất mềm dẻo của cao su cho phép các chất hữu cơ thẩm qua. Ví dụ về các vật liệu như cao su nitril, butadien và styren – butadien.

Các ứng dụng công nghiệp

Công nghệ pervaporation trong công nghiệp được sử dụng cho các mục đích sau :

- Xử lý nước thải bị ô nhiễm chất hữu cơ.
- Các ứng dụng kiểm soát ô nhiễm.
- Thu hồi các chất hữu cơ giá trị cao từ phế phẩm, sản phẩm phụ.
- Tách các dung dịch etanol – nước có độ sạch 99,5%.
- Thu hồi các hợp chất hữu cơ từ dịch chiết lên men (fermented broth).
- Các ứng dụng tách hoặc làm sạch khác bằng pervaporation bao gồm tách các hỗn hợp :

+ *Rượu/Keton* : Metanol/Aceton, Etanol/Butanon, Propanol (cả hai đồng phân)/Methyl isobutyl keton (MIBK).

+ *Rượu/Amin* : Butanol (các đồng phân)/các amin, Pentanol (các đồng phân)/Triethylamin, Cyclohexanol/Pyridin, Benzyl alcohol/Anilin.

+ *Hợp chất vòng thơm/béo* : Benzen/các loại hydrocarbon clo hoá, Toluene/Dichlormethan, Phenol/Perchloroethylen.

+ *Ester/eter* : Methyl axetat/Methyl tert-butyl ethe (MTBE), Ethyl axetat/Ethyl tert-butyl eter (ETBE), Butyl axetat/Di-isopropyl eter (DIPE).

+ *Axit hữu cơ/Ete* : Axit hữu cơ/Tetrahydro furan (THF), axit axetic/Dioxan.

5.3. Chung cất qua màng

5.3.1. Giới thiệu

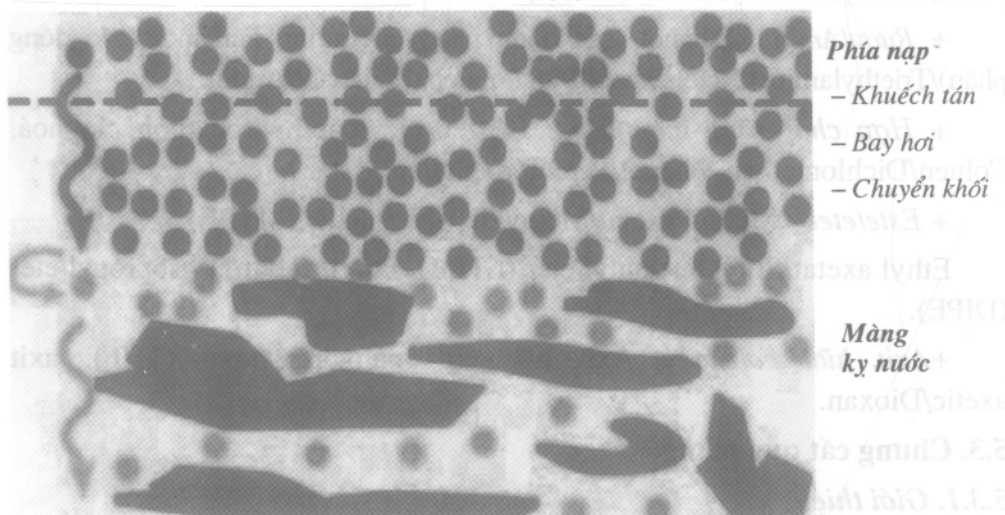
Chung cất qua màng (chung cất màng, *membrane distillation, MD*) là quá trình mới trong đó chất lỏng (ví dụ nước) được tách khỏi các nhiễm tạp bằng cách gia nhiệt và bay hơi, hơi được cho đi qua màng vi xốp kỵ nước. Sau khi qua màng, hơi được ngưng tụ thành dạng lỏng bằng cách làm lạnh. Lỗ xốp của màng phải có kích thước đủ nhỏ để lực mao quản có thể ngăn cản sự hoà trộn trực tiếp các pha ở phía kia của màng. Động lực của quá trình tạo nên sự khuếch tán hơi qua lỗ xốp của màng là chênh lệch áp suất hơi ở hai phía của màng, gây nên bởi chênh lệch nhiệt độ giữa hai phía đó [6, 12, 14, 15, 22].

Quá trình MD được sử dụng để thu hồi các chất dễ bay hơi trong hỗn hợp dung dịch.

Quá trình chưng cất màng có thể sử dụng để làm sạch nước uống, nó có thể loại bỏ tất cả các chất không bay hơi nói chung và asen nói riêng. Tuy nhiên, hiện nay chưa có sản phẩm thương mại nào trên thị trường, nếu không kể đến Công ty HVR Water Purification AB (Stockholm, Thụy Sĩ) đã thương mại hoá bộ làm sạch nước uống cho hộ gia đình trên cơ sở quá trình chưng cất màng. Bộ lọc nước này có nhiều ưu điểm vượt trội các quá trình lọc thạch tín và nhiễm tạp khác^[6, 11].

5.3.2. Cơ sở lý thuyết

Để thực hiện quá trình chưng cất qua màng, màng kỵ nước được sử dụng để tránh sự ngưng tụ trong màng. Các thành phần được lọc đi qua màng nhờ sự chênh lệch áp suất và các nguyên nhân của sự chênh lệch áp suất này khác nhau với các dạng mô đun chưng cất màng khác nhau. Sự chuyển khối xảy ra theo các bước như sau^[12]:



Hình 13.12. Mô hình quá trình chưng cất qua màng

5.3.3. Các dạng chưng cất màng

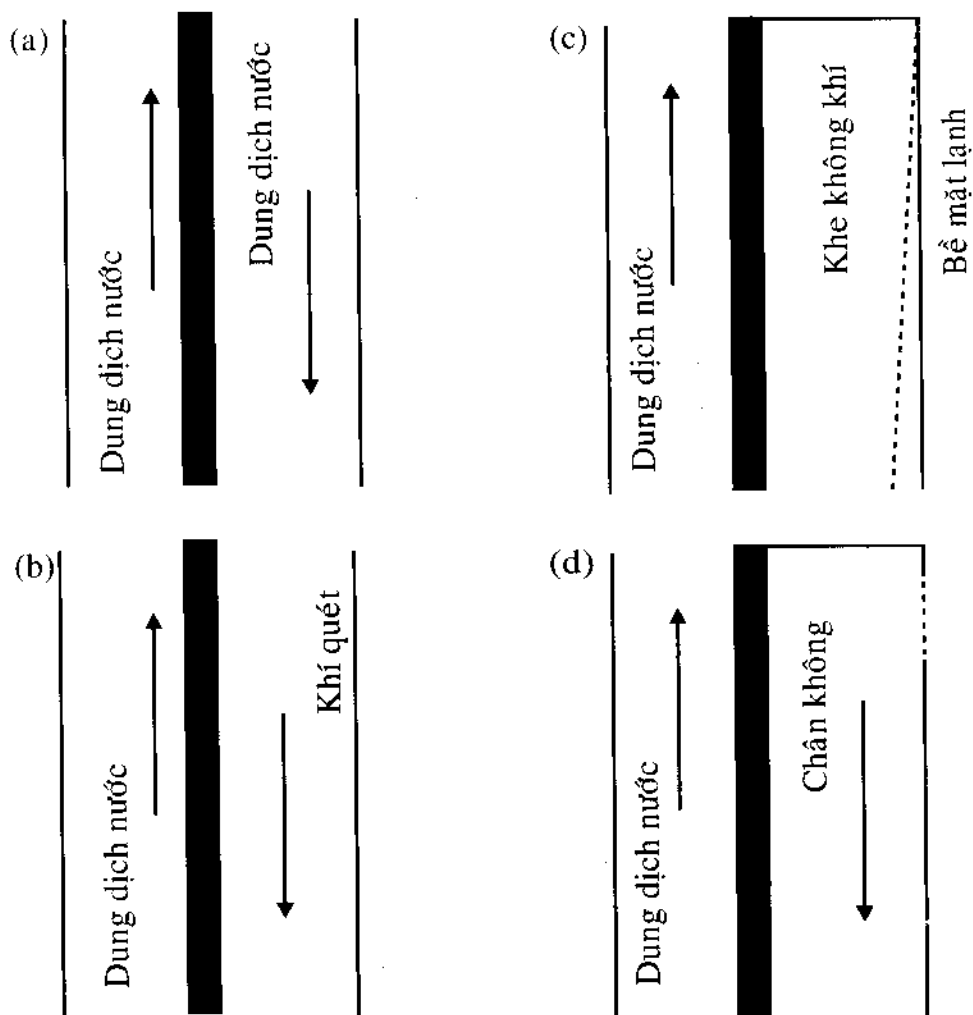
Các biến thể khác nhau của phương pháp được sử dụng để tạo nên chênh lệch áp suất – động lực của quá trình. Có 4 cấu hình chính cho quá trình MD, chủ yếu khác biệt bởi cách tách lớp chất lỏng ngưng tụ khỏi bề mặt của màng. Đó là:

(a) Chưng cất màng tiếp xúc trực tiếp (Direct Contact Membrane Distillation – DCMD): Phía thấm của màng có thể chứa chất lỏng ngưng tụ tiếp xúc trực tiếp với bề mặt màng (hình 13.13a). Chênh lệch áp suất ở hai phía của màng đạt được do sự chênh lệch nhiệt độ giữa hai phía đó.

(b) *Chưng cất màng quét khí (Sweeping Gas Membrane Distillation – SGMD)* : Lớp chất lỏng ngưng tụ được tách khỏi bề mặt màng bởi khí quét (hình 13.13b). Chênh lệch áp suất được tạo ra bởi sự khác biệt áp suất hơi và áp suất hơi riêng phần ở phía thấm.

(c) *Chưng cất màng khe không khí (Air Gap Membrane Distillation – AGMD)* : Lớp chất lỏng ngưng tụ được tách khỏi bề mặt màng bởi khe không khí (hình 13.13c).

(d) *Chưng cất màng chân không (Vacuum Membrane Distillation - VMD)* : Lớp chất lỏng ngưng tụ được tách khỏi bề mặt màng bởi chân không (hình 13.13d). Chênh lệch áp suất được tạo ra bởi chân không tạo ra ở phía thấm.



Hình 13.13. Các dạng chưng cất màng: (a) DCMD; (b) AGMD; (c) SGMD; (d) VMD

Bảng 13.3. Các loại màng thương phẩm sử dụng trong MD :

Sản xuất bởi	Tên thương mại	Vật liệu	Độ dày (μm)	Kích thước lỗ xốp TB (μm)
3M Enka (Akzo)		PP (ống)	<100	a
			150	0,43
			140	0,10
			100	0,20
Gore	Gore – Tex	PTFE ^b	<50	a
Gelman Inst. Co.	TF 200	PTFE ^b	60	0,20
	TF 450		60	0,45
	TF 1000		60	1,00
Hoechst-Celanese	Celgard 2400	PP	25	0,02
	Celgard X – 20	PP	25	0,03
Millipore	Durapore Durapore	PVDF	110	0,45
			140	0,22

a : các loại màng có dải thông số rộng.

b : màng trên nền vải polyme. Giá trị độ dày và lỗ xốp không tính lớp nền.

Những điều kiện đặc trưng của quá trình chưng cất màng :

+ Màng xốp.

+ Màng không bị thấm ướt bởi các chất lỏng cần tách.

+ Không có hiện tượng ngưng tụ mao quản trong lỗ xốp của màng.

+ Màng không biến đổi cân bằng pha hơi – lỏng của các thành phần khác nhau trong chất lỏng cần xử lý.

+ Ít nhất một phía của chất lỏng có thể được tiếp xúc trực tiếp với dung dịch cần chưng cất.

+ Đối với mỗi thành phần, động lực của quá trình là gradien áp suất riêng phần trong pha hơi.

Ưu điểm vượt trội của quá trình chưng cất màng so với các quá trình khác là :

+ Loại bỏ 100% (lý thuyết) các loại ion, hợp chất cao phân tử, chất keo, tế bào và các chất không bay hơi khác.

+ Nhiệt độ vận hành thấp hơn nhiều so với chưng cất truyền thống.

+ Áp suất vận hành thấp hơn nhiều so với các quá trình màng dùng áp suất động lực.

+ Giảm tương tác hoá học giữa màng và chất lỏng cần xử lý.

+ Từ góc độ áp suất và khả năng duy trì nhiệt, quá trình ít đòi hỏi các thiết bị cơ học.

+ So với các phương pháp chưng cất thông thường, quá trình cần ít không gian cho pha hơi.

6. MÀNG THẨM TÁCH

6.1. Thẩm tách đơn giản

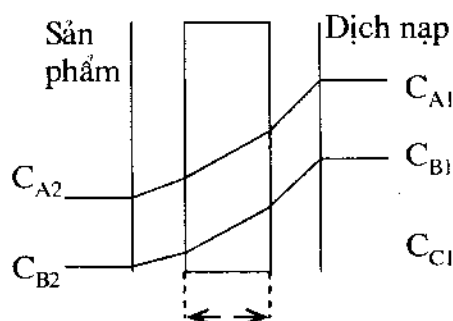
Trong một dung dịch hỗn hợp tồn tại các phân tử (tan, không tan) có kích thước khác nhau. Do vậy, các loại phân tử này khuếch tán không đồng đều qua màng bán thấm, thể hiện ở tốc độ khuếch tán khác nhau của chúng. Tốc độ này càng thấp khi phân tử có khối lượng phân tử càng lớn.

Phương pháp tách loại các thành phần trong hỗn hợp dung dịch dựa trên nguyên lý này được gọi là thẩm tách, đó chính là sự loại bỏ những phế phẩm hoặc nước dư qua màng bán thấm mỏng, chủ yếu là tách các phân tử có kích thước lớn (colloid) khỏi các chất tan.

Như vậy, thẩm tách là quá trình màng, trong đó chất tan (phân tử lượng dưới 100) khuếch tán từ một phía của màng (phía nạp) sang phía kia (phía chất thẩm tách hay phía chất thấm) dựa theo gradien nồng độ của chúng. Ứng dụng đầu tiên được áp dụng vào những năm 1970.

Lược đồ nồng độ tiêu biểu của sự thẩm tách với các lớp biên, đối với dung dịch chứa chất tan khối lượng phân tử thấp A, khối lượng phân tử trung bình B và chất keo C được biểu thị trên sơ đồ sau (hình 13.14).

Để thu được dòng lớn, màng được chế tạo sao cho càng mỏng càng tốt. Các chất tan được tách khi thẩm qua màng, tương tự hiện tượng lọc qua rây, tức sự tách trên cơ sở kích thước lỗ xốp và kích thước của các phân tử (ví dụ, các phân tử nhỏ hơn khuếch tán nhanh hơn phân tử lớn). Sự vận chuyển các phân tử này được thực hiện bằng cách khuếch tán qua màng không có lỗ xốp, do vậy màng được chế tạo có khả năng trương nở lớn để giảm thiểu các cản trở cho sự khuếch tán. Chúng thường là màng đồng thể, có độ dày trong khoảng 10 – 100 μm , được chế tạo từ các polyme ưa nước như các sản phẩm từ xenlulôzơ (cellophan, axetat xenlulôzơ), các copolyme từ ethylen – vinyl alcohol và ethylen – vinyl axetat).



Hình 13.14. Gradient nồng độ trong thẩm tách

Vận chuyển qua màng:

– Sự tách các chất tan được quyết định bởi nồng độ của các phân tử phía bên kia của màng, chúng vận chuyển từ phía nồng độ cao sang phía nồng độ thấp.

– Thẩm tách là quá trình ở trạng thái ổn định (steady-state), có thể diễn đạt bởi phương trình :

$$J_i = \frac{D_i \cdot K_i}{l} \cdot \Delta c_i = \frac{P_i}{l} \cdot \Delta c_i \quad (28)$$

Ứng dụng của thẩm tách :

– Thẩm tách được dùng trong các trường hợp khác nhau như : khi không thể áp dụng chênh lệch áp suất lớn giữa các bên của màng, trong các vùng nhạy cảm, dễ bị hư hại bởi nhiệt hoặc khi không thể sử dụng dung môi hữu cơ. Ví dụ, với mạch máu, áp suất chênh lệch dễ dẫn đến phá vỡ tế bào máu.

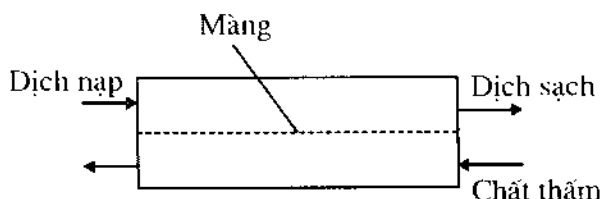
– Trong y học, nguyên lý này được áp dụng để lọc máu (hemodialysis, HD) và lọc màng bụng (peritoneal dialysis - PD). Đó là các quá trình để loại các sản phẩm thải trong quá trình trao đổi chất như urea ra khỏi máu khi thận bị rối loạn chức năng hoặc hoạt động kém hiệu quả. Kỹ thuật hemodialysis bắt chước hoạt động của các cơ quan lọc trong thận để tách các chất tan khối lượng phân tử thấp như urê, creatinin khỏi máu cho các bệnh nhân có chứng tăng urê huyết mãn tính.

– Thu hồi natri hydroxyt trong sản xuất từ dung dịch keo hemixenlulôzơ trong sản xuất sợi vitcô.

– Tách loại rượu khỏi bia.

– Tách loại muối khỏi các sản phẩm sinh học (enzymes).

– Tách phân đoạn các dược liệu.



Hình 13.15. Sơ đồ quá trình thẩm tách

6.2. Thẩm tách khuếch tán (DiFFusion dialysis)

Là quá trình tách proton và ion hydroxyl qua màng chứa ion nhờ gradien nồng độ. Quá trình tương tự thẩm tách, nhưng với sự sử dụng màng chứa ion và với sự có mặt của các ion, xuất hiện thế cân bằng Donnan.

Màng sử dụng là màng trao đổi ion, tương tự như trong điện thẩm tách, có độ dày vài trăm μm (100 - 500 μm).

Các ứng dụng chính là thu hồi axit trong các quá trình khắc ăn mòn, tẩy rửa bằng axit, luyện kim ; thu hồi kiềm trong các quá trình sản xuất sợi và luyện kim. Ví dụ, thu hồi HF và HNO_3 trong khắc ăn thép không gỉ, thẩm tách khuếch tán có thể áp dụng vì proton có thể đi qua màng nhưng ion Fe^{3+} thì không.

6.3. Điện thẩm tách

Điện thẩm tách (electrodialysis, ED) là quy trình màng trong đó các ion được chuyển tải từ phía này qua phía kia của màng trao đổi ion dưới tác động của điện thế. Chính sự mang điện tích của các ion đã làm cho chúng được đẩy qua lớp màng polime trao đổi ion. Dòng điện một chiều được sử dụng cho mục đích này. Màng sử dụng trong điện thẩm tách là màng có khả năng chuyển tải ion qua nó một cách chọn lọc – cation hoặc anion và đẩy ion trái dấu. Do vậy điện thẩm tách rất hữu dụng để cô đặc, loại bỏ hoặc tạo các chất điện ly.

Ngoài các chất điện ly, một số phân tử có trọng lượng phân tử thấp, chất hữu cơ hoà tan cũng có thể được loại bỏ. Điện thẩm tách có thể áp dụng với loại nước có tổng hàm lượng chất tan tới 10000 ppm (1% hay 10g/l). Tuy nhiên, với hàm lượng chất tan dưới 3000 ppm thì tính kinh tế của ED vượt trội RO, nhưng kém kinh tế hơn với nồng độ chất tan trên 5000 ppm.

Điện thẩm tách được đưa ra thị trường vào những năm đầu của thập kỷ 1960, khoảng 10 năm trước RO. Sự phát triển của công nghệ này mang lại ưu thế về kinh tế trong xử lý nước lợ và thúc đẩy sự quan tâm đến lĩnh vực này. Nguyên lý cơ bản của phương pháp điện thẩm tách dựa trên cơ sở sau :

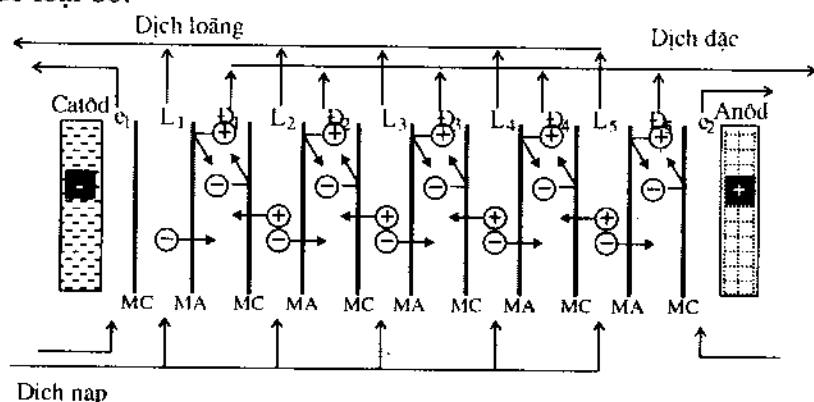
– Phần lớn muối hoà tan trong nước có dạng ion, mang điện tích dương hoặc âm.

– Các ion này bị hút tới các điện cực trái dấu với nó.

– Màng có cấu trúc sao cho nó cho phép đi qua một cách chọn lọc các ion dương (cation) hoặc âm (anion).

Các thành phần hoà tan có tính ion trong dung dịch muối như natri (+), canxi (+2), và cacbonat (-2)... phân tán trong nước ở trạng thái trung hoà điện tích. Khi các điện cực đặt trong dung dịch muối được nối với nguồn điện một chiều bên ngoài như ắc quy, xuất hiện dòng điện chạy qua dung dịch, các ion dương chạy về điện cực âm và cùng lúc các ion mang điện tích âm chạy về phía điện cực dương. Do màng trao đổi cation chỉ cho các cation đi qua và màng trao đổi anion chỉ cho các anion đi qua, các màng này được bố trí luân phiên với nhau tạo ra các khoang giữa các màng, chứa dung dịch đã được khử muối (dịch loãng) và dung dịch có nồng độ muối tăng lên (dịch đặc). Nguyên lý của điện thẩm tách được mô tả trên hình 13.16.

Quá trình điện thẩm tách được thực hiện trong thiết bị điện thẩm tách, cấu thành từ nhiều khoang ngăn cách bởi các tấm ngăn giữa các màng trao đổi ion dương và âm luân phiên nhau. Ngoài chức năng không cho các màng chạm vào nhau, các tấm ngăn còn có nhiệm vụ làm cho dòng chảy dần đều khắp diện tích bề mặt của các màng trao đổi ion, xáo trộn chúng tối đa, ngăn cản sự phân cực nồng độ (concentration polarization). Tại khoang sát các điện cực, các sản phẩm phản ứng điện cực được tạo thành, thường được tuần hoàn để loại bỏ.



MC ... Màng trao đổi cation ; L... Khoang dịch loãng

MA ... Màng trao đổi anion ; D ... Khoang dịch đặc ; e_1, e_2 ... Các buồng điện cực

Hình 13.16. Sơ đồ nguyên lý phương pháp điện thẩm tách

Dịch nạp (nước cần xử lý) được đưa vào một đầu của khoang và đầu kia cho ra sản phẩm sạch, trong khi đó khoang bên chứa nước mặn. Do các điện cực mang điện tích, khi dịch nạp chảy dọc theo khoang, các anion trong nước bị hút về phía điện cực dương và đi qua màng trao đổi anion làm giảm nồng độ muối của khoang đó. Anion này bị giữ lại ở khoang kế tiếp vì nó không thể tiếp tục đi qua màng trao đổi cation. Cơ chế chuyển động của các cation tương tự như vậy nhưng theo hướng ngược lại. Với cách bố trí như vậy, các dịch đặc và loãng được tạo ra ở các khoang luân phiên nhau.

Một thiết bị điện thẩm tách thường được chế tạo với hàng trăm cặp hai khoang ghép thành một khối. Nước cấp đồng thời đi qua các khoang song song nhau tạo nên dòng chảy liên tục của nước khử muối và dịch cô đặc. Trong vận hành, một số hoá chất có thể được đưa thêm vào để giảm khả năng đóng cặn lên màng^[3, 6, 10, 13, 20, 21].

6. 4. Điện thẩm tách đảo chiều

Các muối canxi, sulphat... có mặt trong nước mặn, lơ, phèn có thể gây đóng cặn trên màng, làm tắc màng và do đó giảm hiệu suất khử muối của thiết bị. Những năm đầu của thập kỷ 1970, điện thẩm tách đảo chiều được đưa ra. Nguyên lý hoạt động của EDR hoàn toàn giống với ED, ngoại trừ một điểm khác biệt là cấu trúc của các khoang dịch loãng (sản phẩm) và dịch đặc. Trong khoảng thời gian nhất định (mỗi giờ vài lần), điện cực lại đổi chiều cho nhau, tức catốt chuyển thành anốt và ngược lại, đồng thời các dòng chảy cũng được đổi cho nhau, tức dòng đặc chuyển thành dòng dịch loãng và ngược lại.

Với phương pháp này, các ion trong toàn bộ thiết bị bị hút theo hướng ngược lại. Ngay sau khi đảo chiều điện cực và đảo dòng chảy, một lượng vừa phải dòng sản phẩm cần loại bỏ cho đến khi nước tồn trong thiết bị ra hết và chất lượng nước mong muốn được khôi phục. Thời gian này chiếm khoảng 1 – 2 phút và hệ thống lại tiếp tục hoạt động bình thường trở lại. Quá trình này tỏ ra rất hữu hiệu trong việc phá vỡ và loại bỏ những cặn đóng, bùn và các chất đọng lắng khác trên màng trao đổi ion trước khi chúng trở nên bền vững và gây tắc hệ thống và do vậy cũng cho phép hệ thống làm việc với ít hoá chất cần thiết cho việc tiền xử lý ngăn chặn tắc màng hơn.

Ứng dụng

Điện thẩm tách có nhiều ứng dụng khác nhau do có những đặc tính sau đây :

– Khả năng thu hồi cao (nhiều sản phẩm và ít nước muối).

- Năng lượng sử dụng tương ứng với lượng muối được loại bỏ.
- Khả năng xử lý nước chứa nhiều chất rắn lơ lửng (huyền phù) cao hơn RO.
- Không bị ảnh hưởng của các chất không ion như silica.
- Ít sử dụng hoá chất trong tiền xử lý.

Các hệ điện thẩm tách thường được sử dụng để ngọt hoá nước lợ. Yêu cầu về năng lượng duy nhất là dòng điện một chiều để tách các phân tử ion khỏi nước.

So sánh thẩm thấu ngược và điện thẩm tách

Từ năm 1990, RO đã được cải tiến liên tục về hiệu suất, bao gồm chi phí đầu tư, hiệu suất trên đơn vị diện tích màng và năng lượng tiêu thụ.

Ngược lại chưa có cải tiến đáng kể nào đối với các vấn đề đã biết liên quan đến điện thẩm tách. Tuy nhiên, điện thẩm tách vẫn có những ưu điểm của nó [6, 13, 35].

- Là một phương pháp duy nhất tạo sản phẩm “nước sống”, tức nước sau khử muối có thành phần giống với nước tự nhiên. Ngoài muối được loại bỏ, các thành phần khác vẫn còn lại trong nước.

- Với ED, một trong hai dòng sản phẩm là muối được cô lại, có thể sử dụng để sản xuất muối, trong khi RO không thể tạo ra dung dịch có độ đậm đặc cao.

- Trong trường hợp nước chứa nitrat, ED có thể làm giảm nồng độ nitrat.

Tóm lại, có thể nói rằng RO đã đạt tới mức tối ưu, trong khi ED vẫn còn tồn tại nhiều vấn đề để nghiên cứu, phát triển tiếp theo.

Các lĩnh vực quan trọng nhất để tối ưu hoá ED còn tồn tại bao gồm :

a) Phân cực nồng độ ; b) Trở kháng của màng và c) Các tấm ngăn dẫn ion.

6. 5. Điện khử ion

Điện khử ion (electrodeionization EDI) là quá trình khử ion không dùng hoá chất dựa trên cùng nguyên lý của trao đổi ion hỗn hợp (mixed-bed ion exchange). Thiết bị EDI bao gồm buồng dịch loãng, buồng dịch đặc và các buồng điện cực (electrode). Ngăn cách giữa chúng là các màng trao đổi ion. Buồng loãng được nạp bởi cả hai loại hạt trao đổi ion, tăng cường khả năng vận chuyển của các phân tử mang điện tích tới màng trao đổi ion dưới tác động của dòng điện một chiều. EDI cũng được thiết kế để cả hai buồng loãng và đặc được nạp bởi hỗn hợp hạt trao đổi ion.

Vì nồng độ của các ion giảm trong buồng loãng và tăng trong buồng đặc, quá trình có thể được sử dụng hoặc để làm sạch hoặc để cô đặc dung dịch.

Khái niệm quá trình điện khử ion (EDI) được biết đến từ giữa những năm 1950 bởi Walters và các cộng sự (1955). Họ đã nghiên cứu quá trình EDI để cô đặc chất thải phóng xạ lỏng, trên cơ sở điện phân tái sinh hạt trao đổi ion và đã đề xuất cơ chế dẫn ion qua buồng hạt trao đổi ion hỗn hợp tiếp giáp với buồng dịch loãng. Cuối những năm 1950 và đầu 1960, Glueckauf nghiên cứu cơ sở lý thuyết, thiết kế, xây dựng các thông số vận hành của quá trình EDI và đề xuất mô hình lý thuyết. Sammons and Watts (1960) đã đánh giá quá trình trên mô hình nhiều ngăn và định lượng được mối tương quan giữa nồng độ dung dịch, tốc độ chảy và cường độ dòng điện sử dụng.

Sau đó nhiều nhà khoa học khác cũng nghiên cứu quá trình này (Korngold, 1976 ; Kedem and Maoz, 1976 ; Govindan and Narayanan, 1981 ; Ganzi *et al.*, 1992 ; Neumeister *et al.*, 1996 ; and Wang *et al.*, 2000). Hàng loạt bằng sáng chế được cấp cho các dạng thiết bị EDI và các ứng dụng khác nhau (White, 1992 ; Oren *et al.*, 1992 ; Giuffrida and Ganzi, 1993 ; Ganzi, 1993 ; Sugo *et al.*, 1994 ; Ganzi, 1994).

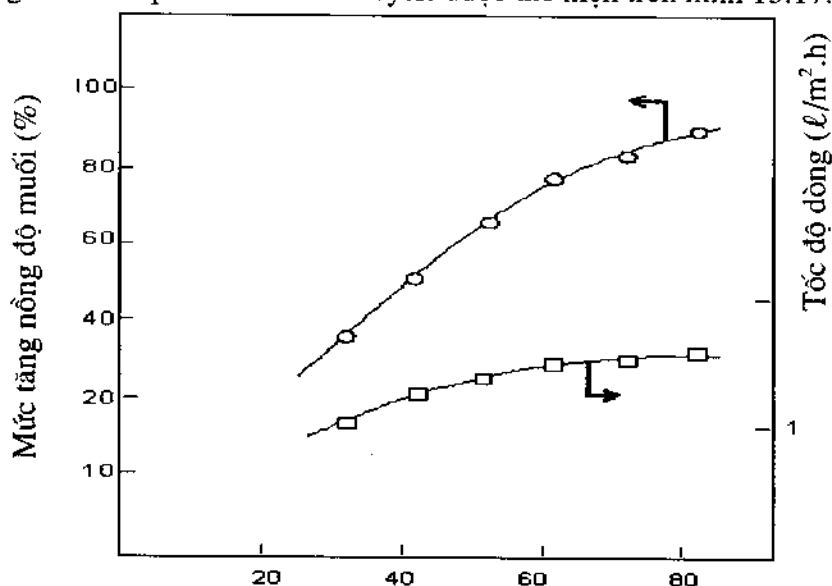
Năm 1987, mô đun đầu tiên được Millipore giới thiệu với tên thương phẩm Ionpure CDI. Hiện nay, trên thị trường có hai dòng sản phẩm của U.S. Filter. Dòng mô đun "công nghiệp" có 30 – 240 khoang loãng cho phép tốc độ chảy 0,45 – 14,5 m³/h. Dòng mô đun nhỏ hơn có 0 – 40 khoang loãng cho phép tốc độ chảy 0,1 – 0,9 m³/h. Công ty U.S. Filter là nhà sản xuất EDI quy mô công nghiệp lớn nhất, trong khi Millipore Corporation chỉ chế tạo các thiết bị EDI với tốc độ dòng thấp dưới tên thương phẩm là Elix cho sử dụng trong phòng thí nghiệm. Gần đây, các công ty khác (Christ Ltd., Electropure Inc., Elga Ltd., Glegg Water Conditioning, Ionics Inc., and Osmonic Inc.) cũng bắt đầu chào bán các bộ thiết bị EDI.

Một số đặc trưng của EDI là : 1. Các hạt trao đổi ion trong các buồng đồng thời là bộ lọc tốt ; 2. Hạt trao đổi anion có khuynh hướng hấp phụ chất dạng keo chứa điện tích ; 3. Các thành phần vô cơ kết tủa khi pH cao ; 4. Các amin bậc bốn chuyển hoá thành bậc ba hoặc nhóm không mang điện tích ; 5. Hệ thống dẫn dòng chưa thích hợp. Ngoài ra, công nghệ đòi hỏi nhiều nhân lực để lắp ráp và bao gồm nhiều ngăn mỏng, chưa chế tạo được màng trao đổi ion tốt nên gây tổn hao điện. Do những hạn chế trên của quá trình, khả năng cạnh tranh của EDI yếu hơn so với các kỹ thuật thông thường khác^[5-7, 10-13, 20, 25-27, 31, 34,35].

6.6. Piezodialysis

Một tiềm năng ứng dụng khác của màng chứa điện tích là khử muối nhờ áp suất động lực. Khi có sự chênh lệch áp suất ở hai phía của màng, các nhóm ion đậm đặc ở phạm vi trao đổi bị quét qua màng, sinh ra dịch thấm giàu muối ở phía áp suất thấp. Quá trình này được gọi là *piezodialysis*, có hàng loạt ưu điểm so với phương pháp khác – thẩm thấu ngược thông thường, vì thành phần thấm qua màng chỉ chiếm thiểu số (muối), không phải là thành phần chính [6].

Piezodialysis không được nghiên cứu liên tục một cách hệ thống nhưng đã đạt được một chút thành công. Các nhà nghiên cứu đã mong rằng dòng chảy của nước và muối qua màng chứa điện tích sẽ đi đôi với nhau. Trong trường hợp đó, nếu nồng độ ion ở vùng màng chứa điện tích tăng lên 100 lần sẽ tạo nên nồng độ muối cao trong dịch thấm, tuy nhiên thực tế cho thấy sự tăng nồng độ dịch thấm tương đối nhỏ ngay cả khi áp suất tăng cao. Nồng độ muối cũng giảm đáng kể khi nồng độ dịch nạp tăng, hạn chế tiềm năng áp dụng của quá trình trong khử dung dịch muối nồng độ thấp. Một số kết quả nghiên cứu quá trình Piezodialysis được thể hiện trên hình 13.17.



Hình 13.17. Piezodialysis dung dịch 0,02 M KCl bằng màng chứa điện tích từ block copolymer. Mức tăng nồng độ được tính theo công thức :

$$\text{Mức tăng nồng độ} = 100 \times \frac{\text{Nồng độ dịch thấm}}{\text{Nồng độ dịch nạp}} - 1 \quad (29)$$

7. HỆ PHẢN ỨNG SINH HỌC PHỐI HỢP VỚI MÀNG LỌC

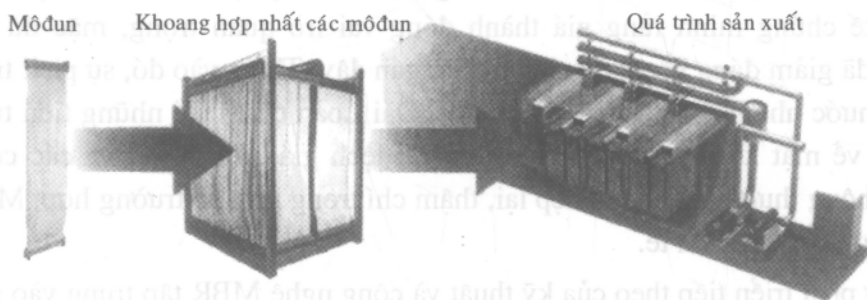
MBR hay còn gọi là *phương pháp màng tách bùn hoạt tính* (membrane separated activated sludge method) là công nghệ kết hợp các quá trình xử lý bùn hoạt tính (là quá trình xử lý nước thải nhờ sự phát triển của sinh khối lơ lửng) và vi lọc trong một bước xử lý, trong đó việc tách bùn hoạt tính và nước sản phẩm được thực hiện với sự phụ trợ của màng. Hệ màng vi lọc được đưa vào bể sục khí (quá trình hiếu khí), không những thay thế các bộ phận lắng nhờ trọng lực thông thường trong quá trình tách bùn hoạt tính mà còn làm tăng khả năng xử lý của hệ thống. Ngoài việc loại bỏ các chất hữu cơ phân huỷ sinh học, độ đục, chất rắn lơ lửng và các dưỡng chất vô cơ (như nitơ và photpho), màng lọc làm cho nồng độ của chúng trong dịch lọc thấp hơn rất nhiều so với xử lý thông thường. Toàn bộ sinh khối (trong đó có các sinh vật phát triển chậm, do vậy vẫn được xử lý tiếp tục), được tách lại trong khối phản ứng. Như vậy, tỷ lệ lớn các nguồn bệnh bị loại bỏ và giảm nhu cầu về hoá chất khử trùng. Không khí được đưa vào để xối sạch màng, đồng thời thúc đẩy quá trình xử lý sinh học. Lớp bánh lọc trên bề mặt của màng đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ các thể thực khuẩn.

Mặt khác, quá trình lọc có thể đẩy nhanh nhờ chân không dùng để lấy đi dịch lọc với chất lượng cao và ổn định. Chính vì vậy, giới chuyên môn nhận định MBR có thể là chìa khoá để duy trì nguồn nước của toàn cầu thông qua việc sử dụng nước tái sinh qua lọc màng.

Công nghệ ứng dụng trong việc tách sinh khối, có thể lựa chọn thay thế phương pháp lắng đọng thông thường trong xử lý và tái sử dụng nước thải sinh hoạt, xử lý nước thải trong một số ngành công nghiệp như dệt, thực phẩm.

MBR cũng có thể sử dụng làm tiền xử lý cho RO.

Một hệ MBR được thiết kế sao cho đơn giản nhất với nhiều môđun ghép với nhau, tạo điều kiện dễ vận hành và bảo trì, giảm giá thành, công suất cao.

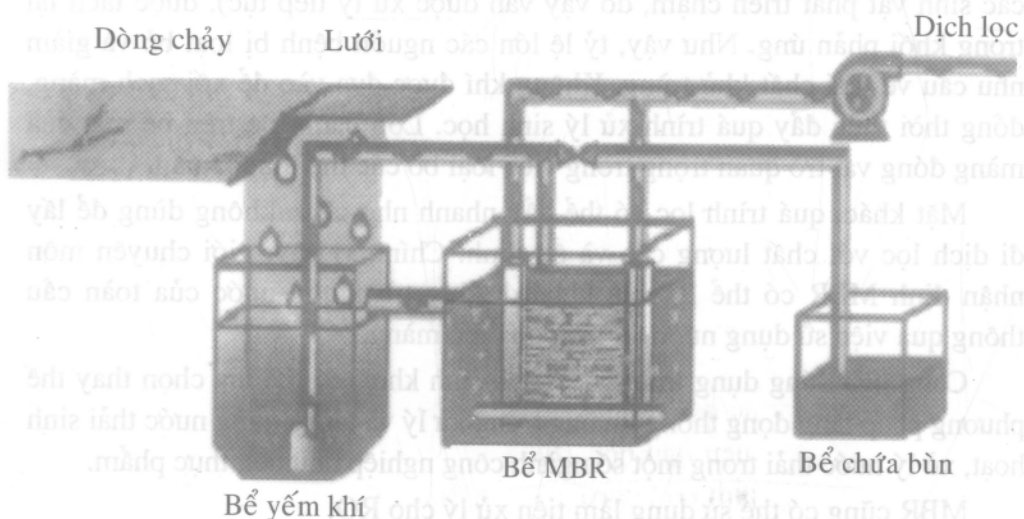


Hình 13.18. Sơ đồ một hệ MBR

Công nghệ MBR không những duy trì hiệu suất tốt và tính linh hoạt của quá trình bùn hoạt tính thông thường mà còn có hai ưu điểm chính sau đây :

- Không có yêu cầu về không gian lớn do việc lọc thứ cấp không còn cần thiết và nồng độ bùn trong bể hiếu khí cao gấp 2 đến 3, thậm chí 4 lần so với hệ thống thường.
- Chất lượng nước sản phẩm cao hơn đáng kể vì tất cả các vật lơ lửng và dạng keo được loại bỏ. Hơn nữa, hệ thống còn loại bỏ được kim loại nặng, các ô nhiễm vi thể, vi khuẩn, virus và độ màu.

Như vậy công nghệ MBR đặc biệt thích hợp cho các đô thị lớn, nơi mà không gian cho xây dựng các hệ thống xử lý nước thải và nguồn nước bị hạn chế và thay thế các hệ thống xử lý theo dạng bùn hoạt tính.



Hình 13.19. Sơ đồ hệ thống MBR

Triển vọng của MBR : Tiềm năng của MBR phụ thuộc nhiều yếu tố. Thực tế chứng minh rằng giá thành đóng vai trò quan trọng, mặc dù giá màng đã giảm đáng kể trong những năm gần đây. Thêm vào đó, sự phát triển ở các nước như Trung Quốc, Hàn Quốc, Đài Loan cùng với những tiến triển nhanh về mặt kỹ thuật, công nghệ, chênh lệch giá giữa MBR và các công nghệ thông thường khác thu hẹp lại, thậm chí trong một số trường hợp, MBR là cách lựa chọn kinh tế.

Sự phát triển tiếp theo của kỹ thuật và công nghệ MBR tập trung vào giải quyết các vấn đề thường nhật và phát triển những ưu điểm của MBR^[5, 6, 16-18].

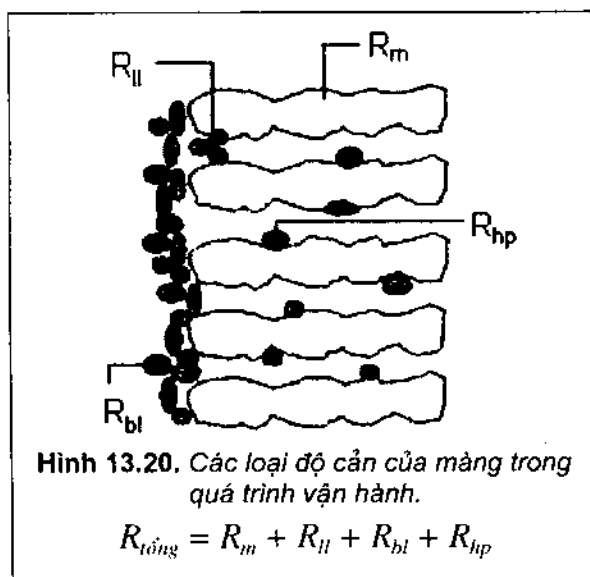
8. TẮC MÀNG VÀ CÁC GIẢI PHÁP KHẮC PHỤC

8.1. Hiện tượng tắc màng

Nhiễm bẩn màng thường được gọi là tắc màng (fouling), gây nên sự tiêu hao năng lượng lớn, tần số rửa màng cao hơn, giảm thời gian hữu dụng (thời gian sống) của màng.

Theo IUPAC, tắc màng được định nghĩa là “*quá trình làm giảm hiệu suất của màng, gây nên bởi sự lắng đọng của các chất rắn hoà tan hoặc lơ lửng trên bề mặt ngoài, trên lỗ xốp, hoặc trong lỗ xốp của màng*” (Koros 1996).

Màng luôn có độ cản (resistance) nhất định. Khi lọc nước sạch, màng chỉ có *độ cản màng* R_m . Khi nước có mức hạt chất rắn lơ lửng nhất định, các hạt này lắng đọng trên bề mặt màng tạo thành lớp bánh lọc và chúng tạo nên *độ cản bánh lọc* (hạt) R_{ll} . Khi các hạt làm tắc nghẽn lỗ xốp của màng, chúng tạo nên *độ cản lấp lỗ* R_{hl} , ở đây tác động chủ yếu là sự kết tủa của các chất rắn hoà tan nên còn gọi là *đóng cặn* (scaling). Thêm vào đó, vật chất bị hấp phụ trên hoặc trong màng cũng gây nên độ cản, được gọi là *độ cản hấp phụ* R_{hp} - phần lớn gây nên bởi các vi khuẩn, do vậy còn gọi là *tắc sinh học* (biofouling). Các độ cản này được minh hoạ trên hình 13.20. Nếu không tính đến độ cản của màng thì trên đây là ba nhóm gây tắc màng chính trong công nghệ màng [4].



Để quá trình duy trì được hiệu suất lọc ổn định, áp suất vận hành cần phải tăng dần trong quá trình và đến áp suất nhất định thì quá trình không còn tính kinh tế, mặt khác sức chịu đựng của màng cũng có hạn.

Để kiểm soát tắc màng, nhiều biện pháp được đưa ra. Một cách để tiên lượng sự tắc màng là xác định chỉ số mật độ bùn (Silt Density Index – SDI) của dòng nạp, được định

nghĩa là thời gian cần thiết để lọc qua màng vi lọc có lỗ xốp tiêu chuẩn 0,45 mm. Khi SDI cao, nước nạp chứa hàm lượng vật chất gây tắc màng cao.

Sự tắc màng trong công nghệ màng là không thể tránh khỏi, mọi cố gắng chỉ là để tối thiểu hoá nó bằng cách lựa chọn công nghệ thích hợp với nguồn nước cần xử lý, tối ưu hoá hệ thống và chế độ rửa màng. Những yếu tố chỉ thị sự giảm công suất màng là :

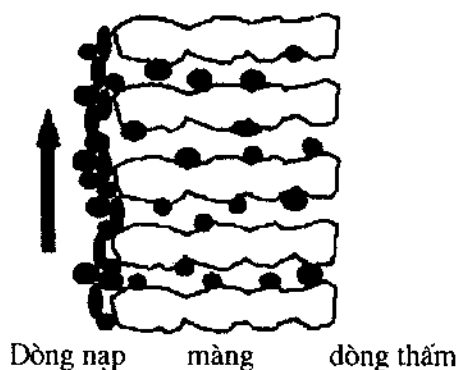
- Tốc độ dòng sản phẩm thấp.
- Chất lượng sản phẩm kém (lượng muối đi qua tăng).
- Sụt giảm áp suất.
- Cần phải rửa màng thường xuyên hơn.

8.2. Các biện pháp khắc phục

1. *Tăng cường khả năng kháng tắc của màng* : Màng được biến tính, xử lý với chất hoạt động bề mặt hay được phủ một lớp kháng protein... có thể cải thiện được khả năng kháng tắc (Lee et al. 1989, 1990). Nhờ đó, tính chất bề mặt của màng biến đổi làm giảm sự hấp phụ của vi khuẩn hoặc các chất mang điện tích. Tiền xử lý nước nạp : Tắc sinh học là nguyên nhân thường xuyên của các hệ RO. Chúng có thể được loại bỏ vi khuẩn bằng cách thay đổi bề mặt của chúng, cho chúng bám vào các chất mang điện tích khác (như than hoạt tính...).

2. *Các phương pháp rửa màng*. Có nhiều phương pháp rửa màng như xối nước xuôi (forward flush), xối nước ngược (backward flush, backflush) và thổi khí (air flush).

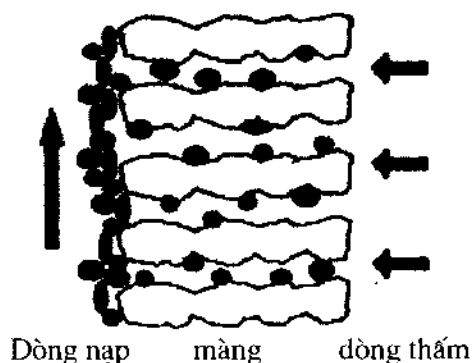
– Ở phương pháp xối nước xuôi, màng được xối bằng nước nạp hoặc nước thấm xuôi theo bề mặt màng với tốc độ lớn hơn tốc độ trong quá trình lọc. Nhờ tốc độ và chuyển động hỗn loạn của dòng nước, các phần tử hấp phụ trên màng bị cuốn đi, tuy nhiên phương pháp này không loại bỏ được những phần tử hấp phụ trong lỗ xốp. Khi xối xuôi được áp dụng, cản trở liên quan đến cơ cấu lọc chặn được loại bỏ.



Hình 13.21. Xối nước xuôi

Đồng thời hoạt động theo cơ chế lọc trượt, không tạo ra dịch lọc. Mục đích của xối xuôi là loại bỏ lớp nhiễm tạp trên bề mặt màng nhờ chuyển động hỗn loạn, trong đó cần đến gradien áp suất thủy lực lớn.

– *Phương pháp xối nước ngược* là tạo dòng chảy ngược với quá trình lọc. Dịch thấm được cho chảy ngược lại dưới áp suất gấp 2 - 2,5 lần áp suất vận hành, làm cho lỗ xốp được sạch. Phương pháp này làm giảm lượng sản phẩm lọc, do vậy thời gian rửa cần khống chế sao cho ngắn nhất có thể.



Hình 13.22. Xối nước ngược

– *Phương pháp thổi khí* hay còn gọi là thổi khí/nước là biến thể của phương pháp xối nước xuôi, trong đó không khí được đưa thêm vào đường nước xối trong khi duy trì tốc độ nước, tạo nên những bọt khí, nhờ vậy sự hỗn loạn của dòng chảy tăng lên, tăng khả năng bị cuốn đi của các phần tử hấp thụ. Nhiệm vụ trên bề mặt màng cần phải loại bỏ sao cho hiệu quả nhất trong quá trình xối nước ngược. Khái niệm thổi khí do Nuon hợp tác với DHV và X – flow phát triển, đã tỏ ra rất hiệu quả cho quá trình này. Ưu thế của thổi khí hơn thổi xuôi là chỉ cần dùng công suất bơm thấp hơn trong quá trình rửa màng.

– *Rửa màng bằng hoá chất.* Khi các phương pháp trên không đủ để làm sạch màng, tức không đủ để phục hồi tốc độ lọc ở mức có thể chấp nhận, cần phải tiến hành rửa màng bằng hoá chất. Màng trước hết được ngâm với dung dịch, axit clohydric, axit nitric hoặc các chất khử trùng như clo, peroxit hydro, tiếp đó áp dụng phương pháp xối nước xuôi hoặc ngược để loại bỏ chất bẩn.

Các phương pháp rửa màng thường được kết hợp với nhau, ví dụ tiến hành tuần tự các bước xối xuôi, xối ngược hoặc thổi khí.

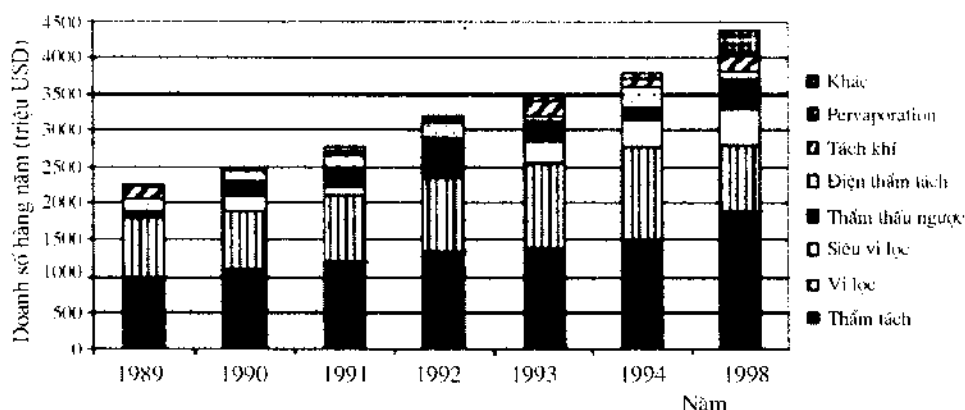
Sau nhiều lần rửa màng định kỳ, khả năng thấm của màng không trở lại được giá trị ban đầu do các chất lắng đọng trên bề mặt màng không thể loại bỏ được, dẫn đến giảm vĩnh viễn tốc độ thấm, đó là thời điểm phải thay màng^[1-6, 10, 32].

9. ỨNG DỤNG

Một số ứng dụng cụ thể của các công nghệ màng đã được nói đến trong các chương, mục trên. Vì vậy phần này chỉ đề cập một cách bao quát về ứng dụng công nghiệp, tiềm năng thị trường và triển vọng của công nghệ màng trong tương lai.

9.1. Công nghiệp màng và tiềm năng thị trường

Công nghiệp màng bao gồm sản xuất màng, chế tạo các môđun và các thiết bị phụ trợ, hệ thống. Sự thành công trên thương trường là chỉ số nói lên vai trò quan trọng của công nghệ màng trong hàng loạt các ứng dụng khác nhau. Lợi ích của các ứng dụng quá trình màng bao gồm giảm chi phí vận hành so với công nghệ khác, tăng lượng sản phẩm, thu hồi sản phẩm phụ, tiết kiệm nước, năng lượng, hoá chất. Với các ứng dụng, giảm lượng chất thải, tiết kiệm chi phí vận chuyển và xử lý chiếm vai trò quan trọng. Màng và các quá trình màng được sử dụng trong bốn lĩnh vực chính là : a) Tách các phần tử và các hợp chất không tan ; b) Giải phóng có kiểm soát các tác nhân mang hoạt tính ; c) Trong các phản ứng màng và bộ phận nhân tạo và d) Trong việc lưu giữ và chuyển hoá năng lượng. Màng đã trở thành một ngành thương mại với nhiều tỷ đôla và luôn luôn phát triển nhanh. Hình 13.23 cho thấy doanh số bán hàng năm của màng và các môđun đối với các quá trình màng khác nhau. Có thể thấy là doanh số này tăng lên hàng năm và đạt giá trị xấp xỉ 4,500 tỷ USD trong năm 1998. Trong khi đó, doanh số bán của hệ thống màng vượt quá 15 tỷ USD.



Hình 13.23. Doanh số hàng năm của màng và các môđun cho các công nghệ màng khác nhau trên thế giới (không bao gồm các hệ phụ trợ)^[2]

Từ khía cạnh các ứng dụng, mục đích sử dụng cho các ứng dụng xử lý nước và nước thải chiếm xấp xỉ 40% doanh số màng, các ứng dụng trong gia công thực phẩm, nước giải khát, dược phẩm và y tế chiếm khoảng 40% nữa. Việc sử dụng màng trong hoá học và sản xuất khí công nghiệp đang được phát triển. Trên khía cạnh địa lý, thị trường màng phân bố không đều, thị trường Mỹ, Nhật và Tây Âu chiếm 75% thị phần. Sự phát triển của thị trường màng được xác định bởi chi phí năng lượng, quy định về chất lượng

sản phẩm, nhu cầu bảo vệ môi trường, các phương pháp điều trị y tế mới, và khả năng của màng và các quá trình màng mới và tốt hơn.

Một số các quá trình ứng dụng màng, như ngọt hoá nước biển hoặc chất xử lý thải nước, đã được phát triển cao ở quy mô công nghiệp. Tuy nhiên, trong các ứng dụng này các quá trình màng cạnh tranh với các kỹ thuật ngọt hoá nước biển hoặc xử lý nước thông thường, như làm bay hơi nhiều giai đoạn hoặc xử lý nước thải sinh hoạt bằng sinh học. Trong các ứng dụng có tính thương mại cao khác, như trong lọc máu hoặc pin nhiên liệu, màng là thành phần mấu chốt và không kỹ thuật thay thế nào khác có lợi ích kinh tế có thể cạnh tranh. Với các ứng dụng khác, như sản xuất nước siêu sạch, các quá trình màng cạnh tranh với kỹ thuật thông thường, nhưng có ưu điểm rõ rệt. Cũng có một số lớn các ứng dụng màng với quy mô công nghiệp nhỏ hơn, như quá trình loại nước (làm khan) cho dung môi hữu cơ bằng pervaporation hoặc thu hồi chất hữu cơ ở pha hơi từ dòng khí thải màng thẩm thấu hơi và khí. Trong một số các cảm biến sinh học và thiết bị chẩn đoán, tuy màng là thành phần mấu chốt, nhưng giá của màng trong so với giá thành của toàn bộ thiết bị này thấp, không đáng kể. Khi thị trường màng phát triển, mức độ đáp ứng của màng trở nên đa dạng hơn, trước tiên là UF di động để xử lý nước, được giới thiệu năm 1988 tại Aubergenville, Pháp, có quy mô 160 m³/ngày. Năm 1999, quy mô 100000 m³/ngày đã được xây dựng.

Mặc dù doanh số bán và tốc độ phát triển công nghiệp rất ấn tượng, việc áp dụng các quy trình tách bằng màng ở quy mô công nghiệp không phải là không có các vấn đề về kỹ thuật và kinh tế. Các vấn đề liên quan đến kỹ thuật là tính chọn lọc của màng chưa cao, dòng chảy qua màng tương đối thấp, các vấn đề chung về vận hành quá trình và thiếu kỹ năng ứng dụng. Các vấn đề về kinh tế xuất phát từ vô số các sản phẩm màng các quy trình khác nhau với cấu trúc giá khác nhau trong hàng loạt các ứng dụng, do nhiều công ty kinh doanh chi phối.

Trong tương lai, thị trường lớn nhất đối với màng vẫn sẽ là cho xử lý nước, kinh doanh và sản xuất thiết bị tinh chế nước trở nên quan trọng hơn. Nhóm đối tượng tiêu thụ quan trọng nhất (điện, nước cấp công nghiệp và nước cấp đô thị) sẽ tiếp tục chi phối nhu cầu trong lĩnh vực này, nhưng màng này sẽ nhanh chóng được hoàn thiện và kinh doanh sẽ ngày càng phụ thuộc vào việc thay thế các hệ sẵn có. Ngoài ra, khi các biện pháp hoá, lý làm sạch màng liên tục cải tiến, tuổi thọ trung bình của màng sẽ được kéo dài, do vậy doanh số bán sẽ giảm_[2].

9.2. Các ứng dụng công nghiệp của quá trình màng

Các quá trình màng bao gồm phạm vi rộng các ứng dụng, từ xử lý nước thải đến các ứng dụng y tế. Với một số ứng dụng, màng đóng vai trò quan trọng mà công nghệ khác không thể như trong lĩnh vực y tế (lọc máu) và năng lượng (pin nhiên liệu)_[1-7, 22-35]. Bảng 13.4 là danh sách chọn lọc một số ứng dụng công nghiệp của quá trình màng. Từ bảng 13.4, có thể thấy các quá trình màng áp suất động lực chiếm đa số trong các ứng dụng chứ không phải là các quá trình màng động lực khác.

Bảng 13.4. Một số ứng dụng công nghiệp của quá trình màng_[10]

Màng công nghiệp	Các quá trình màng
Nước uống	NF, UF, RO
Nước khử khoáng	RO, ED, EDI
Xử lý nước thải :	
Trực tiếp (vật lý)	MF, NF, RO, ED
Màng lọc + vi sinh	MF, UF
Công nghiệp thực phẩm :	
Bơ sữa	UF, RO, ED
Thịt	UF, RO
Rau quả	RO
Nghiền hạt	UF
Đường	UF, RO, ED, MF, NF
Đồ uống:	
Nước ép trái cây	MF, UF, RO
Rượu bia	MF, UF, RO, PV
Các nhà máy chè	MF, UF, NF
Công nghệ sinh học :	
Tinh chế Enzym	UF
Lên men	MF
Thu hoạch SCP	MF, UF
Màng thiết bị phản ứng	UF
Công nghệ vi sinh biến	MF, UF

Mảng công nghiệp	Các quá trình màng
Y tế :	
Nhả chậm	UF
Lọc máu	RO, UF
Công nghiệp hoá chất :	
Tách khí	
Thu hồi hydro	GS
Tách CO ₂	GS
Tách pha hơi-lỏng	
loại nước khỏi etanol	PV
Thu hồi chất hữu cơ	PV
Sản xuất xút - clo	Màng điện phân
Năng lượng :	
Pin nhiên liệu	Màng trao đổi proton

Tuy nhiên, điều đó không có nghĩa là các quá trình màng động lực khác không có phần trong công nghiệp. Tách khí (GS) và pervaporation (PV) là các quá trình màng động lực gradien nồng độ, được sử dụng trong lĩnh vực công nghiệp hoá chất để tách khí và tách pha hơi lỏng. Ở Mỹ và EU, lĩnh vực sử dụng công nghệ màng quan trọng nhất là công nghiệp thực phẩm, nhất là lĩnh vực bơ sữa. Màng được sử dụng cho quá trình khử muối cô đặc dịch tách từ sữa lên men và cũng để chuyển hoá sữa thành pho mát và điều chế lòng trắng và đồ trứng. Quá trình chế biến rau quả cũng sử dụng công nghệ màng, mang lại sự tiết kiệm năng lượng cao. Công nghiệp đồ uống cũng là lĩnh vực quan trọng, trong đó đặc biệt là quá trình màng áp dụng để tách rượu khỏi bia. Trong công nghiệp đường, màng được sử dụng khoảng 20% ứng dụng tiềm năng ở Hà Lan. Trong công nghiệp hoá chất, ngoài các liệt kê ở bảng trên, lĩnh vực công nghiệp thu hồi sơn dùng trong kỹ thuật sơn tĩnh điện là lĩnh vực sử dụng các quy trình trên cơ sở màng lớn nhất, đặc biệt là UF. Cả lĩnh vực ứng dụng UF nhiều khác là sản xuất nước tinh khiết cho công nghiệp bán dẫn. Nhu cầu lớn về các hoá chất có độ siêu tinh khiết trong công nghiệp hoá chất cũng hoàn toàn đáp ứng được nhờ khả năng của loại màng bền hoá chất. Trong công nghệ sinh học, tinh chế enzym cũng sử dụng nhiều quá trình UF. Trong lĩnh vực y tế, màng có vai trò máu chốt, đặc biệt là trong lọc máu và thuốc nhả chậm. Tách nước đầu hiện nay

cũng trở thành ứng dụng tiềm năng cho UF nhất là trong làm sạch kim loại và các quy trình tẩy sạch len.

Công nghệ màng cũng mang lại tiến bộ vượt bậc trong xử lý nước. Quy trình xử lý nước mới được thực hiện hợp nhất màng vào quy trình xử lý (như MBR), dẫn đến dòng sản phẩm chất lượng cao. Xử lý nước đã trở nên vấn đề quan trọng do sự khan hiếm các nguồn nước sạch. Nguồn cung cấp nước lớn là các đại dương bao phủ trái đất có thể không đáp ứng nhu cầu về nước một cách dễ dàng nếu chỉ tính đến quy trình khử muối thông thường phải thực hiện trước khi nó có thể được dùng làm nước uống. Ngọt hoá bằng quy trình chưng cất thông dụng trong những năm 1970 không còn hấp dẫn vì chi phí cao và đòi hỏi diện tích lớn. Với nước có hàm lượng các khoáng chất cao, quy trình chưng cất còn chịu sự ăn mòn.

Các phương pháp xử lý nước thông dụng hiện nay không có khả năng cung cấp nước có chất lượng ngày càng cao và nguồn nước ngày càng bị ô nhiễm. Phương pháp xử lý nước tiên tiến như ôzôn hoá và than hoạt tính có thể cải thiện nước chất lượng nhưng mặt khác tăng thêm khó khăn trong vận hành và chi phí. Công nghệ màng cho phép khắc phục điều đó chỉ với một hoặc hai bước đơn giản. Màng có thể tách các vi sinh vật và mầm bệnh hoàn toàn. Màng cũng có khả năng giảm độ cứng, việc kiểm soát độ màu và loại bỏ các hợp chất vô cơ và hữu cơ. Bốn quá trình màng có thể ứng dụng trực tiếp cho xử lý nước uống là RO, NF, UF, và MF. Với các quá trình này, các phần tử nhiễm tạp khác nhau được loại bỏ, nước với chất lượng có thể chấp nhận được xử lý bằng quá trình màng. Các quá trình màng có nhu cầu không gian nhỏ hơn so với các công nghệ thông thường khác. Một số ví dụ về ứng dụng các quá trình màng trong công nghiệp nước uống là ngọt hoá nước biển, mềm hoá với NF sản xuất nước uống từ nước bề mặt và loại nitrat với ED.

MF và UF bắt đầu được sử dụng để xử lý nước từ những năm 1980. Các ứng dụng MF và UF là quá trình màng áp suất thấp bắt đầu tăng nhanh vào năm 1994, cho phép giảm chi phí cho quá trình và đồng thời giảm tiêu thụ năng lượng. Ngày nay, RO và ED là phương pháp được chọn lựa cho quá trình khử muối nước biển để sản xuất nước uống. Đặc biệt, RO tỏ ra là giải pháp hiệu quả để chuyển hoá nước biển, nước lợ và nước ô nhiễm thành sản phẩm dùng được và uống được. Trong năm 1988, 49,4% nhà máy khử mặn trên thế giới sử dụng RO. Các quá trình ngọt hoá nước biển cho mục đích nước được áp dụng rộng rãi ở Trung Đông, chiếm đến 2/3 các quá trình khử muối trên thế giới. Tuy giá thành sản xuất cao hơn các phương pháp thông thường khác, nhưng bù lại không phải chi phí cho vận chuyển nước qua khoảng cách xa.

Công nghệ xử lý nước thải kết hợp với lọc màng có những ưu điểm so với quy trình sinh học thông thường là màng phản ứng sinh học. Hiện nay, phần lớn các hệ MBR đã lắp đặt được sử dụng để xử lý nước thải từ chế tạo ô tô, mỹ phẩm, sản xuất kim loại, chế biến thực phẩm, nước rỉ rác và các ngành công nghiệp khác. MBR được dùng trong tách sinh khối, lấy khí và để chiết nhiễm chất. Một trong những điểm hấp dẫn của công nghệ là lượng bùn sinh ra rất thấp.

Việc sử dụng MBR trong tái sử dụng nước được áp dụng ở vài nước phát triển như Nhật Bản, Mỹ và Âu châu. Quá trình này có lẽ là công nghệ tốt nhất để tái tuần hoàn nước trong các toà nhà theo hệ khép kín đòi hỏi chất lượng nước cao.

Điện khử ion (EDI) dùng trong sản xuất nước độ tinh khiết cao từ nước lợ hoặc nước sinh hoạt, có thể sử dụng để cô đặc chất tan. Nhiều sáng chế cũng được cấp cho các ứng dụng khác nhau. Thiết bị lọc EDI thường được chế tạo ở quy mô công nghiệp, được áp dụng trong các lĩnh vực đòi hỏi nước có độ tinh khiết cao như công nghiệp dược phẩm, bán dẫn, năng lượng và quang học chất lượng cao. Ngoài ra cũng được sử dụng ngày càng nhiều trong các ứng dụng khác nhau, như xử lý nước thải, chế biến tinh bột. Khả năng hạn chế của công nghệ hiện tới nhu cầu giảm về chi phí sản xuất nước cao và hiệu quả cũng như thân thiện môi trường tạo ra tiềm năng thị trường lớn để thương mại hoá mảng ứng dụng này.

9.3. Triển vọng tương lai của quá trình màng trong công nghiệp

Các nghiên cứu và phát triển sâu trong lĩnh vực màng tạo nên sự phát triển nhanh công nghệ màng. Một số thực tiễn sau có thể mô tả sơ bộ khuynh hướng của công nghệ này trong tương lai.

Trước hết, hiện nay các vật liệu màng mới thay thế phát triển nhanh, các quy trình sản xuất màng và hiệu năng màng tăng lên và tiếp đó là chất lượng màng được cải thiện. Do đó, giá thành màng giảm và quá trình kinh tế hơn. Điều đó cho phép công nghệ màng được đưa vào áp dụng, nhất là trong các ứng dụng đòi hỏi hiệu năng cao, giá thành thấp trong xử lý nước và nước thải.

Thứ hai, để áp dụng các quá trình màng áp suất cao và quy mô lớn như thẩm thấu ngược, các thiết bị thu hồi năng lượng đã và đang được phát triển. Nó cho phép tiết kiệm 70% năng lượng, vì thế quá trình trở nên kinh tế hơn.

Thứ ba, quá trình màng áp suất siêu thấp với hiệu năng cao cũng đang được phát triển ; do đó quá trình thẩm thấu ngược vận hành với áp suất cao (60 – 80 bar) có thể vận hành với áp suất thấp hơn (khoảng 20 bar).

Điều kiện vận hành này hiển nhiên tiêu thụ năng lượng thấp hơn. Hơn nữa, quy trình hệ và thiết kế thiết bị đơn giản hơn.

Tiếp theo, yếu tố thứ tư đề cập đến phí bảo vệ môi trường. Theo Luật Bảo vệ môi trường, nền công nghiệp nào sản sinh ra chất thải phải trả phí môi trường, tính theo quy mô sản xuất hoặc lượng chất thải sinh ra. Vì công nghệ màng là công nghệ sạch, nó sinh ra lượng chất thải tối thiểu hoặc thậm chí không có chất thải. Mặt khác, công nghệ màng là một trong những công nghệ xử lý chất thải, cải thiện chất lượng chất thải hoặc thậm chí cho sản phẩm đạt chất lượng tốt hơn điều kiện trong Tiêu chuẩn nước thải công nghiệp. Đó là công nghệ cho phép tái sử dụng nước. Ứng dụng trong công nghiệp tinh bột ở PT. Raya Sugarindo, Indonesia, không những thu hồi được tapioca mà còn sản xuất (tái sử dụng) nước chất lượng cao cho nước cấp.

Tuy vậy, công nghệ màng vẫn còn được áp dụng cá biệt và đắt. Ngoài ra, một số các yếu tố hạn chế như màng không được tiêu chuẩn hoá và những đánh giá cần thiết trong phòng thí nghiệm làm cản trở ứng dụng rộng rãi của công nghệ màng. Các quá trình trên cơ sở màng cũng có một số nhược điểm, như tối ưu hoá dòng chảy và tính chọn lọc, sự nhạy cảm của vật liệu, tắc màng và độ tin cậy. Đã có nhiều nghiên cứu được tiến hành để khắc phục những nhược điểm và hạn chế trong các quá trình màng. Ví dụ, các nghiên cứu về kỹ thuật thuỷ động lực học là một biện pháp thay thế nhằm khắc phục hiện tượng tắc màng^[2].

Việc ứng dụng công nghệ màng ở Việt Nam còn khá mới mẻ. Những năm gần đây một số cơ sở khoa học – công nghệ đã bước đầu nghiên cứu ứng dụng, chế tạo và chào bán các thiết bị lọc thẩm thấu ngược và điện thẩm tách cho mục đích xử lý nước sinh hoạt, nước thải, ngọt hoá nước biển, nước lợ. Tuy nhiên, bộ phận quyết định của thiết bị là màng lọc – màng RO cũng như màng trao đổi ion (ED) vẫn phải nhập ngoại. Một số nghiên cứu chế tạo màng còn đang ở bước sơ khai, manh mún^[37-44]. Với tiềm năng nghiên cứu triển khai hiện nay, các nhà khoa học Việt Nam trong tương lai gần sẽ có những đóng góp đáng kể trong việc khai thác những ưu điểm của công nghệ màng phục vụ các nhu cầu kinh tế – dân sinh.

CHƯƠNG XIV

TRUNG HOÀ VÀ HIỆU CHỈNH pH

1. CƠ CHẾ TRUNG HOÀ

Nước tinh khiết có công thức hoá học H_2O và là một *chất phân ly rất kém*, phương trình phân ly viết như sau :



Phản ứng (1) được gọi là “*phản ứng*” *phân ly*. Thuật ngữ “*phản ứng*” được đặt trong dấu ngoặc kép có ý nghĩa là đây không phải là phản ứng hoá học theo nghĩa thông thường tức là chất A phản ứng với chất B mà là phương tiện để mô tả quá trình phân tử nước trung hoà phân ly để tạo hai ion nghịch dấu nhau là ion H^+ - proton và ion hydroxyl OH^- .

Ở điều kiện tiêu chuẩn, phân tử khối của nước, H_2O là $1 \times 2 + 16 = 18$ đơn vị C, vậy 1 lít hay 1000 gam nước tinh khiết có nồng độ là $1000 : 18 = 55,6 \text{ mol/l}$ (hay M). Trong khi đó ở $25^\circ C$ nồng độ H^+ và OH^- trong nước tinh khiết bằng nhau và chỉ bằng 10^{-7} M . Giá trị $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$ là đại lượng quá nhỏ so với nồng độ của nước ($10^{-7} : 55,6 = 1,8 \cdot 10^{-9}$), nó có nghĩa là trong số một tỷ phân tử nước chỉ có 1,8 phân tử phân ly, điều này có nghĩa là nước là một *chất phân ly rất kém*.

Giả thiết ta có dung dịch axit, ví dụ HCl là một *chất phân ly mạnh*, nghĩa là phân ly hoàn toàn 100%, có nồng độ 0,1 M :



Do HCl là một chất phân ly mạnh nên ta tính được nồng độ các hạt như sau :

1 mol HCl phân ly hoàn toàn tạo 1 mol ion H^+ và 1 mol Cl^-

Vậy 0,1 mol/l HCl phân ly sẽ tạo 0,1 mol H^+ /l, hay $[H^+] = 10^{-1} \text{ M}$

So với nước tinh khiết có $[H^+] = 10^{-7} \text{ M}$ thì nồng độ H^+ ở đây lớn hơn một triệu lần.

Tương tự, nếu có dung dịch kiềm, ví dụ NaOH cũng là một chất phân ly hoàn toàn và có nồng độ 0,1 M, ta có phản ứng phân ly :



Do NaOH là một chất phân ly mạnh nên ta cũng tính được nồng độ các hạt như vậy :

1 mol NaOH phân ly hoàn toàn tạo 1 mol ion Na^+ và 1 mol OH^-

Vậy 0,1mol/l NaOH phân ly sẽ tạo 0,1mol OH^- /l, hay $[OH^-] = 10^{-1} \text{ M}$

So với nước tinh khiết có $[\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ thì nồng độ OH^- ở đây cũng lớn hơn một triệu lần (xem thêm phần *kiến thức bổ sung* dưới đây).

Trong ví dụ đầu với dung dịch HCl , nước chứa nhiều ion H^+ hơn nước tinh khiết, ta nói nước có *tính axit*; trong trường hợp sau nước có *tính kiềm*.

Nếu lấy mỗi dung dịch nói trên 1 lít và trộn đều chúng với nhau ta có phản ứng sau :



Nếu viết dưới dạng phân ly đầy đủ ta có :



Gạch bỏ $\text{Cl}^- + \text{Na}^+$ ở hai vế ta có phương trình dạng ion rút gọn (3) trong đó H_2O là phân tử phân ly kém.



Như vậy thực chất của phản ứng (3) là phản ứng giữa các ion H^+ và OH^- tạo thành sản phẩm là nước trung tính phân ly rất kém, nồng độ các ion H^+ và OH^- lại trở về 10^{-7} M hay là dung dịch lại có tính trung tính, tức là $\text{pH} = 7$ ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$).

Phản ứng giữa chất có tính axit và chất có tính bazơ, hay tổng quát hơn giữa ion H^+ và ion OH^- dẫn tới pH của dung dịch sau phản ứng bằng 7 được gọi là phản ứng trung hoà.

Trong thực tế, tùy nguồn gốc nước ban đầu trước xử lý có thể có tính axit hoặc tính bazơ, trong đó tính axit phổ biến hơn. Tuy nhiên nước sau xử lý tùy mục đích sử dụng có thể có yêu cầu dải pH khác nhau, ví dụ nước cấp cho sinh hoạt thường có yêu cầu $\text{pH} = 6,5 - 8,5$ [1], nước sản xuất sữa $\text{pH} = 6,5 - 7,5$ (yêu cầu của phòng Kỹ thuật, Vinamilk), nước thải sinh hoạt $\text{pH} = 5 - 9$ [2]. Vì vậy cần hiệu chỉnh pH tới các yêu cầu cụ thể, khi đó trung hoà chính xác tới $\text{pH} = 7$ là điều không cần thiết, tốn kém và nhiều khi không khả thi về mặt kỹ thuật. Trong trường hợp này ta cần *hiệu chỉnh pH* tới giá trị mong muốn.

Quá trình này có thể được thực hiện bằng cách trung hoà một phần H^+ hoặc OH^- có dư trong nước ban đầu tới giá trị pH mong muốn, khi đó ta có quá trình được gọi là *hiệu chỉnh pH*.

Như vậy, về bản chất quá trình hiệu chỉnh pH cũng có nghĩa là phản ứng trung hoà nhưng có nghĩa rộng hơn trung hoà : trung hoà nhằm đạt $\text{pH} = 7$, còn hiệu chỉnh pH nhằm đạt một giá trị pH cụ thể.

Kiến thức bổ sung – Khái niệm pH

Quá trình phân ly nước như pt. (1) thực chất là phản ứng thuận nghịch :



Trong đó phản ứng thuận chính là phản ứng (1), phản ứng nghịch là phản ứng giữa ion H^+ và ion OH^- để tạo phân tử H_2O trung tính (pt. 5).

Đây chính là một trong những cân bằng quan trọng nhất trong hoá học về nước, trong đó hằng số cân bằng K bằng :

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (\text{b})$$

Trong đó dấu [] chỉ nồng độ các hạt, đơn vị M (mol/l).

Do $[\text{H}_2\text{O}]$ lớn hơn nhiều so với $[\text{H}^+]$ hay $[\text{OH}^-]$ và H_2O phân ly rất kém nên có thể coi $[\text{H}_2\text{O}]$ là hằng số, khi đó ở nhiệt độ chuẩn là 25°C ta có :

$$K \times [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ M}^2 \quad (\text{c})$$

Hằng số $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \text{ M}^2$ phụ thuộc nhiệt độ, từ đây ta có thể tính được $[\text{H}^+]$ và đưa ra khái niệm pH ; ngược lại khi biết pH của nước nồng độ $[\text{H}^+]$ có thể tính nhanh trực tiếp từ pH. Thủ tục như sau :

Log hoá hai vế pt. (c) ta có $\lg K_{\text{H}_2\text{O}} = -14 = \lg[\text{H}^+] + \lg[\text{OH}^-]$,

vì $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$ nên $-14 = 2\lg[\text{H}^+]$

vậy : $\lg[\text{H}^+] = -7$ hay $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 7$

Lưu ý pH = 7 là giá trị của nước tinh khiết hoặc nước có $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ (lưu ý : đo pH nước tinh khiết bằng máy đo pH rất khó do điện trở của nước rất cao).

Tính $[\text{H}^+]$ từ pH :

Tính nồng độ H^+ khi giá trị pH đo được là 3.

Giá trị pH = 3 nghĩa là $-\lg[\text{H}^+] = 3$ hay $\lg[\text{H}^+] = -3$.

Tính $[\text{H}^+]$ từ giá trị $\lg[\text{H}^+]$ ta được $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ M}$

Bài toán nghịch : tính pH của dung dịch HCl 0,1M và NaOH 0,1M ở trên.

Lời giải :

Với dung dịch HCl 0,1 M ta có $[\text{H}^+] = 10^{-1} \text{ M}$, vậy $\text{pH} = -\lg 10^{-1} = 1$.

Từ định nghĩa (c) ta có $K_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} = 10^{-14} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$; biết $[\text{H}^+] = 10^{-1}$ ta tính được $[\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} : [\text{H}^+] = 10^{-14} : 10^{-1} = 10^{-13} \text{ M}$.

Với dung dịch NaOH 0,1 M ta có : $[\text{OH}^-] = 10^{-1} \text{ M}$

Mặt khác $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$, vậy $[\text{H}^+] = 10^{-13} \text{ M}$, vậy $\text{pH} = -\lg 10^{-13} = 13$.

2. VẬT LIỆU VÀ HOÁ CHẤT TRUNG HOÀ – HIỆU CHỈNH pH

Nếu cần nâng pH của nước ta cần thêm các hoá chất có tính bazơ, nếu cần hạ pH ta dùng các hoá chất có tính axit, khi đó trong nước sẽ xảy ra phản ứng trung hoà, pH sẽ tăng hoặc giảm tùy vào loại và lượng hoá chất sử dụng.

Khi sử dụng các tác nhân bazơ hoặc axit để hiệu chỉnh pH, để tính lượng hoá chất cần thiết ta viết phương trình phản ứng trung hoà tương ứng như mô tả ở các phương trình (3) hoặc (5), hoặc sử dụng khái niệm “*khả năng trung hoà*” là *lượng tương đối của chất trung hoà so với lượng CaO cần để trung hoà độ axit tương đương 1 mg CaCO₃/l*. Các số liệu về khả năng trung hoà của các chất thông dụng được trình bày ở bảng 14.1.

Bảng 14.1. Khả năng trung hoà so sánh với CaO của các hoá chất, vật liệu phổ biến (các hoá chất vật liệu được coi là có hàm lượng theo công thức bằng 100%) [3]

TT	Tên hoá chất	Công thức hoá học	Lượng cần để trung hoà 1 mg CaCO ₃ /l độ axit hoặc độ kiềm (mg/l)	Khả năng trung hoà so sánh với CaO
1	Canxi ôxit	CaO	0,560	0,56/0,56 = 1
2	Canxi cacbonat	CaCO ₃	1	1/0,56 = 1,79
3	Canxi hydroxit	Ca(OH) ₂	0,740	0,74/0,56 = 1,32
4	Magiê ôxit	MgO	0,403	0,403/0,56 = 0,72
5	Magiê hydroxit	Mg(OH) ₂	0,583	0,583/0,56 = 1,04
6	Đolomit nung	(CaO) _{0,6} (MgO) _{0,4}	0,497	0,497/0,56 = 1,89
7	Đolomit hydrat	[Ca(OH) ₂] _{0,6} [Mg(OH) ₂] _{0,4}	0,677	0,677/0,56 = 1,21
8	Xút/natri hydroxit	NaOH	0,799	0,799/0,56 = 1,43
9	Sôđa/natri cacbonat	Na ₂ CO ₃	1,059	1,059/0,56 = 1,89
10	Axit sunphuric	H ₂ SO ₄	0,98	0,98/0,56 = 1,75
11	Axit clohydric	HCl	0,75	0,75/0,56 = 1,34
12	Axit nitric	HNO ₃	1,260	1,26/0,56 = 2,25

Ví dụ 1 :

Nước có pH đo được bằng 3, hãy tính lượng NaOH, Na_2CO_3 , đolômit nung cần để trung hoà 1 m³. Bỏ qua khả năng đệm của nước, coi hoá chất là 100%. Hãy cho so sánh lượng hoá chất tiêu thụ và rút ra kết luận cho mình.

Lời giải :

Từ pH = 3 → tính được nồng độ H^+ trong nước cần xử lý :

$$[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ mol/l}$$

Lượng H^+ trong 1 m³ nước = 10^{-3} (mol/l). 1000 (L) = 1 mol

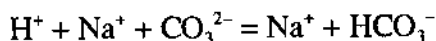
Tính lượng NaOH cần để trung hoà. Viết phương trình phản ứng dạng ion :



Theo phương trình tính lượng NaOH, m_{NaOH} tiêu tốn (n là số mol) :

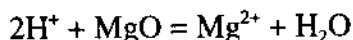
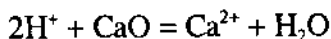
$$m_{\text{NaOH}} = n_{\text{NaOH}} \cdot 40 = n_{\text{H}^+} \cdot 40 = 1 \cdot 40 = 40 \text{ (g)}$$

Tương tự, tính lượng Na_2CO_3 cần để trung hoà :



$$m_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 106 = n_{\text{H}^+} \cdot 106 = 106 \text{ (g)}$$

Tương tự, tính lượng đolômit ((CaO)_{0,6}(MgO)_{0,4}) nung cần để trung hoà :



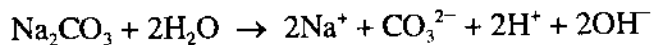
$$m_{\text{dolomit}} = n_{\text{dolomit}} \cdot (56 \cdot 0,6 + 40 \cdot 0,4) = 1/2 \cdot n_{\text{H}^+} \cdot 49,6 = 1/2 \cdot 1 \cdot 49,6 = 24,8 \text{ (g)}.$$

Như vậy lượng dolomit tiêu thụ là thấp nhất. Dolomit là đá tự nhiên nên giá thấp. Lượng thấp nhất x giá thấp nhất = chi phí thấp nhất.

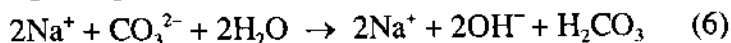
2.1. Xử lý nước có tính axit

Về nguyên tắc, hoá chất để xử lý nước có tính axit phải là các chất có tính bazơ (cho OH^- trực tiếp) như NaOH, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hoặc các muối có tính bazơ như soda (cho OH^- gián tiếp thông qua phản ứng thủy phân).

Muối có tính bazơ là muối của kim loại kiềm hoặc kiềm thổ với axit yếu, phổ biến nhất là cacbonat, được sử dụng nhờ khả năng thủy phân. Khi cho soda vào nước ta nó sẽ phân ly theo phương trình sau :



Do Na_2CO_3 phân ly hoàn toàn ; H_2O kém phân ly và $(2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-})$ tạo thành H_2CO_3 cũng kém phân ly nên phản ứng trên đúng hơn là viết dưới dạng :



Bỏ qua 2Na^+ ở hai vế, lưu ý K phân ly của H_2CO_3 ta có phương trình dạng ion :



Như vậy trong nước có dư ion OH^- nghĩa là dung dịch có tính kiềm.

Có thể trung hoà bằng nhiều cách.

+ Nếu là nước thải có tính axit có thể dùng dòng nước thải có tính kiềm (nếu nhà máy có) trung hoà bằng nước thải có tính axit.

+ Nếu là nước axit có thể cho chảy qua lớp đá vôi hay dolomit, trường hợp này nước không được chứa các ion có khả năng tạo hợp chất kết tủa bám trên bề mặt vật liệu trung hoà, cản trở phản ứng giữa CaCO_3 với H^+ . Các hợp chất kết tủa với Ca^{2+} có thể là CaF_2 , CaSO_4 ...

+ Có thể dùng các hợp chất Ca, dolomit dưới dạng huyền phù làm tác nhân trung hoà nước có tính axit.

+ Trường hợp cuối cùng mới dùng các hoá chất đắt tiền khác như NaOH , soda như trong bảng 14.1.

2.2. Xử lý nước có tính bazơ

Ngược lại trường hợp trên phải dùng axit để hạ pH tức giảm nồng độ OH^- .

Khi pH trên 8,5 thường phải hạ pH bằng cách thêm các tác nhân có tính axit, ví dụ hạ pH nước thải sau công đoạn vôi hoá để xử lý photpho.

Các phương pháp thường áp dụng là :

+ Cacbonic hoá nếu có nguồn CO_2 công nghiệp, Việt Nam hầu như chưa áp dụng kỹ thuật này.

+ Dùng các axit công nghiệp như H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Loại axit được lựa chọn trên cơ sở giá thành, trong đó axit nitric là đắt nhất. Riêng trường hợp sử dụng axit nitric cần lưu ý thêm tiêu chuẩn hàm lượng nitrat trong nước sản phẩm.

Tính lượng axit để trung hoà bằng lý thuyết rất khó chính xác vì tính đệm của nước chứa bicacbonat (độ kiềm), hơn nữa không có mối tương quan chặt chẽ giữa độ kiềm và giá trị pH. Con đường tốt nhất để định lượng chính xác lượng axit, bazơ cần trung hoà hoặc hiệu chỉnh pH là phương pháp chuẩn độ tới pH cần thiết [4].

Những con số sau mang tính định hướng nếu dùng axit quy về 100% :

Để trung hoà 1,0 mg/l độ kiềm cần 0,98 mg/l H_2SO_4 ; 0,72 mg/l HCl , 0,63 mg/l HNO_3 . Vì axit thương mại có nồng độ rất khác nhau nên cần

tính toán lại trên cơ sở nồng độ axit mua được. Thông thường axit H_2SO_4 , HCl , HNO_3 kĩ thuật có nồng độ 93 – 94 ; 30 – 31 ; 67% tương ứng. Tốt nhất cần xác định lại nồng độ axit khi mua về và mua ở các nguồn cung cấp ổn định và tin cậy. Không nên dùng các loại axit đóng chai loại P hoặc PA vì giá thành rất cao. Nồng độ axit có thể xác định bằng phương pháp chuẩn độ tiêu chuẩn hoặc thông qua các bảng tra cứu khối lượng riêng, tính chuyển đổi khi biết khối lượng riêng.

2.3. Các loại axit, bazơ phổ biến

Axit sunphuric

Axit sunphuric công nghiệp thường được bán dưới dạng dung dịch 93 – 94 hoặc 97 – 98% ($d = 1,83 - 1,84$). Nồng độ axit còn được thể hiện dưới dạng độ Bôme (°B), axit nói trên là axit 66°B. Để tra cứu các tính chất hoá – lý của các dung dịch axit có thể sử dụng các dạng sổ tay hoá học khác nhau hoặc tra trong internet, địa chỉ <http://www.google.com>.

Axit sunphuric đậm đặc là chất lỏng có độ nhớt cao ($0,0267 \text{ N.s/m}^2$, 10°C), rất háo nước, có thể gây bỏng da, đặc biệt nguy hiểm đối với niêm mạc mắt.

Khi sử dụng axit cần pha loãng bằng nước sạch. Khi pha loãng với nước dung dịch phát nhiệt rất mạnh, có thể sôi và bắn ra xung quanh gây ăn mòn nhà xưởng thiết bị, gây bỏng cho người. Vì vậy cần pha từ từ axit vào nước, do tỷ khối cao hơn nước axit chìm nhanh xuống đáy bồn pha ; cần khuấy đều mạnh khi pha để tránh tích nhiệt cục bộ gây nổ, bắn lung tung, gây hại khó kiểm soát.

Axit sunphuric loãng là một axit mạnh, phân ly 100%.

Axit đặc như trên không ăn mòn sắt, nhưng nếu pha loãng sẽ ăn mòn sắt rất nhanh. Vì vậy rất ít khi người ta chứa axit đặc lâu trong bồn sắt (trừ ở nhà máy và khi vận chuyển khối lượng lớn, thường dùng các bồn, can nhựa khi phân phối. Khi sang can từ bồn lớn cần dùng bơm axit hoặc áp dụng nguyên lý tự chảy, cần hết sức lưu ý tránh để da tiếp xúc trực tiếp, đeo kính phòng hộ bảo vệ mắt.

Nếu bị axit bắn vào người cần rửa nhanh bằng dòng nước sạch càng mạnh càng tốt, sau đó có thể dùng dung dịch soda loãng có tính kiềm nhẹ rửa chỗ bị dấy, rửa lại bằng nước sạch. Nếu bị bắn vào mắt phải xối nhanh bằng lượng lớn nước sạch rồi đi cấp cứu bệnh viện gần nhất.

Ở Việt Nam axit sunphuric được sản xuất ở Công ty super photphat Lâm Thao, Công ty hoá chất cơ bản miền Nam.

Axit clohydric

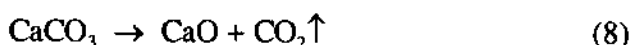
Axit clohydric thường có độ Bôme là 20 – 22° B. Ở Bắc Việt Nam có hai nguồn : Công ty hoá chất Việt Trì và Công ty giấy Bãi Bằng ; ở phía Nam có Công ty hoá chất cơ bản miền Nam sản xuất. Axit Việt Nam có nồng độ đăng kí là 30 – 31% khối lượng, $d = 1,05 - 1,10$. Axit có thể đựng lâu dài trong các bồn can PVC, composit.

Axit clohydric là một axit mạnh, phân ly 100%.

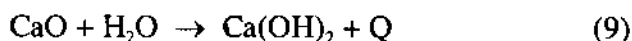
Axit clohydric không gây bỏng như axit sunphuric nhưng rất dễ bay hơi, gây độc đường hô hấp và ăn mòn thiết bị rất mạnh. Khi pha loãng tính bay hơi giảm mạnh, an toàn hơn. Pha axit clohydric không gây nổ như axit sunphuric.

Vôi

Vôi được sản xuất từ *đá vôi* bằng cách nung ở nhiệt độ gần 1000°C, phương trình của phản ứng như sau :



Sản phẩm rắn thu được có màu trắng gọi là *vôi sống*, hàm lượng CaO trong sản phẩm phụ thuộc vào chất lượng đá vôi nguyên liệu, thường ở mức 92 – 98%. Vôi sống hút ẩm mạnh, để sử dụng như tác nhân trung hoà cần cho phản ứng với nước, quá trình này trong thực tế gọi là *tôi vôi*, sản phẩm gọi là *vôi tôi* :



Đây là phản ứng toả nhiệt (Q) mạnh, Q lớn tới 1 MJ/mol CaO nên hỗn hợp phản ứng sôi rất mạnh, vì vậy, khi thao tác phải chú ý phòng ngừa. Ngoài ra, phản ứng phải được tiến hành trong điều kiện dư nước để tránh hiện tượng vón cục hay là “khê” hoặc “sống”, CaO phản ứng không hoàn toàn.

Sản phẩm thu được là hydroxit canxi ở dạng bột nhão. Do độ tan của vôi thấp (trong khoảng 20 – 30°C, độ tan của Ca(OH)_2 bằng 1,65 – 1,53 g/l) nên vôi thường được sử dụng dưới dạng *huyền phù* Ca(OH)_2 , định lượng bằng bơm tự động hoặc thông qua hệ kiểm soát pH tự động.

Ở Việt Nam vôi thường có trên thị trường dưới dạng vôi sống, do công nghệ sản xuất đơn giản, nhu cầu khá lớn nên có khá nhiều cơ sở sản xuất để phục vụ công nghiệp sản xuất bột nhẹ – CaCO_3 , ở quy mô nhỏ vôi sống được sản xuất chủ yếu để phục vụ xây dựng.

Sử dụng vôi để hiệu chỉnh pH có chi phí hoá chất thấp nhất, có khả năng kết hợp xử lý độ cứng bằng phương pháp hoá học (xem chương kết tủa

hoá học). Nhược điểm lớn khi sử dụng vôi là công tác chuẩn bị khá công kênh, cần có thiết bị tôi vôi, bồn bể chuẩn bị huyền phù (có khuấy), cơ cấu lọc, thiết bị định lượng ... Khi sử dụng huyền phù vôi hệ thống đường dẫn hay bị tắc do cặn vôi lắng đọng trên các thiết bị, kể cả trên đầu đo pH của hệ kiểm soát pH tự động gây sai số. Ngoài ra sử dụng vôi dẫn tới sự gia tăng đáng kể lượng bùn thải.

Sôđa – $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 0 - 10$)

Sôđa là tên thường gọi của natri cacbonat, hiện nay Việt Nam đang trong giai đoạn chuẩn bị dự án, chưa sản xuất công nghiệp.

Sôđa công nghiệp có công thức $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, lượng nước trong sản phẩm phụ thuộc nhà sản xuất, x thường gặp 4 giá trị : 0, 1, 7 và 10. So với vôi, soda tan trong nước tốt hơn nhiều : ở 30°C độ tan tính theo $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ là 505 g/l lít nước, độ tan giảm nhẹ theo nhiệt độ. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ thường chứa 85,48% Na_2CO_3 và 14,52% H_2O . Ngoài khả năng tăng pH soda còn là tác nhân xử lý độ cứng. Soda có ưu điểm là làm tăng pH không đột ngột nhờ tính đệm của hệ cacbonat.

Xút – NaOH

Xút thường được sản xuất và bán dưới dạng rắn gần 100% hoặc dung dịch trên 30%. Việt Nam chưa sản xuất xút rắn nên chỉ có các loại xút lỏng, xút rắn thường nhập của Trung Quốc.

Cũng như soda, xút tan rất tốt trong nước, không vấp phải những nhược điểm của vôi như khả năng gây cặn. Tuy nhiên sử dụng NaOH cần lưu ý tính ăn da mạnh của dịch kiềm, tính bazơ rất mạnh của NaOH làm cho việc sử dụng dung dịch NaOH để hiệu chỉnh pH sẽ khó hơn soda, nhất là khi cần hiệu chỉnh chính xác, dễ gây quá liều.

Xút là kiềm mạnh nên nó ăn da, ngoài ra nó phá huỷ nhanh các đồ đựng có gốc este bằng phản ứng xà phòng hoá, nên không dùng bồn composit (mặc dù đựng axit rất tốt) để chứa đựng lâu được.

Định lượng xút vào hệ phản ứng cũng như các hoá chất đã nêu, tốt nhất là dùng bơm định lượng.

Đối với một hệ xử lý dùng hoá chất bất kỳ, khi sử dụng hoá chất cần quan tâm đến lượng hoá chất tiêu thụ trong một đơn vị thời gian, tính chất của hoá chất sử dụng (nồng độ, độ tan, độ nhớt, áp suất hơi, hiệu ứng nhiệt khi hoà tan, nhiệt độ sôi, đông đặc) từ đó tính ra nồng độ dung dịch sẽ cấp vào hệ, chọn hệ cấp định lượng hoá chất phù hợp (các loại bơm, thiết bị định lượng).

Từ tính chất hoá học, nhất là tính ăn mòn chọn vật liệu van, ống, bồn, bơm cho phù hợp.

3. TÁC HẠI CỦA pH QUÁ CAO HOẶC QUÁ THẤP VÀ ĐỘ ỔN ĐỊNH CỦA NƯỚC

Nước nếu có tính axit ($\text{pH} < 6$) hoặc kiềm ($\text{pH} > 9$) thì có hại không những đối với hệ thu gom, hệ xử lý mà còn cả đối với môi trường nhận nước và người sử dụng. Đặc biệt nước sẽ có *tính không ổn định*.

Nếu nước hay khí có tính quá axit hoặc bazơ chúng đều gây ra những hậu quả không mong muốn như sau :

- + Gây ăn mòn đường ống, thiết bị từ nguồn nước tới nhà máy xử lý và toàn bộ hệ phân phối cho tới người sử dụng (nhất là tính axit) ; tính kiềm thì có hại đối với vật liệu gốc polyeste.

- + Sự ăn mòn thiết bị do axit thể hiện ở hiện tượng gỉ đường ống, van, bồn chứa... không những làm hao mòn thiết bị mà còn gây ra nhiễm bẩn thứ cấp bởi kim loại trong vật liệu bị ăn mòn. Điều này thể hiện rõ ở các thành phố với các hệ ống phân phối cũ : nước máy hay bị đục bởi cặn sắt, nhiễm Zn, Pb, Cu... hoà tan từ hệ thống ống, van cũ (trước năm 1970 nhiều nơi dùng ống lót chì để chống ăn mòn).

- + pH thấp hay quá cao là yếu tố không tốt đối với nhiều hệ xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học rất phổ biến vì phần lớn các hệ vi khuẩn hiếu khí bị mất hoạt tính ở $\text{pH} < 6$ và $\text{pH} > 9$.

- + Cây trồng và động vật, kể cả người cũng phản ứng tiêu cực với pH quá cao hoặc thấp, điều này dẫn đến đòi hỏi khắc khe về pH ở các tiêu chuẩn nước cấp và cả nước thải đổ vào môi trường [1, 2].

- + pH thấp quá hoặc cao quá có thể gây ra chuyển dịch một số cân bằng theo hướng không mong muốn, gây hại cho môi trường sống.

Ví dụ 2 : Nước thải thường có hàm lượng sulphua hydro nhất định gây mùi thối. Trong nước, ta có cân bằng $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{H}^+$. Nếu pH thấp ta thấy mùi nhiều hơn trường hợp pH cao. Tại sao ?

Trả lời :

pH thấp nghĩa là trong nước nhiều H^+ , theo *nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Satelye* cân bằng sẽ dịch về bên trái, tạo H_2S có khả năng bay hơi mạnh gây mùi nhiều hơn. Ngược lại, khi pH cao ($[\text{OH}^-]$ lớn), OH^- sẽ phản ứng với H^+ làm giảm $[\text{H}^+]$, cân bằng sẽ chuyển dịch về bên phải làm giảm nồng độ H_2S nghĩa là giảm mùi.

Ví dụ 3 : Tôm, cá non rất nhạy cảm đối với amôniac, HNO_2 . Trong nước amôniac tồn tại cân bằng với amôni : $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ (a) ; HNO_2 nằm trong cân bằng với ion nitrit : $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}^+$ (b). Nếu pH thấp cân bằng (a) sẽ chuyển dịch về bên trái (lý do như ví dụ trên). Khi đó amôniac sẽ biến thành ion amôni ít hại hơn. Ngược lại, cân bằng (b) cũng sẽ chuyển dịch về bên trái nhưng tạo thành HNO_2 độc hơn nitrit. Vì vậy, hiệu chỉnh pH là rất quan trọng trong nghề nuôi trồng thủy sản, thông thường phải duy trì pH ở $> 6,8$ và $< 8,4$, không chế nồng độ amôni ($< 1,5 \text{ mg NH}_3/\text{l}$), giảm thiểu HNO_2 độc hại [5].

Bổ sung kiến thức – Nguyên lý Lơ Satelye

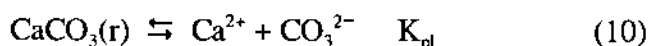
Nguyên lý Lơ Satelye (Hoá đại cương) : *Cân bằng sẽ chuyển dịch theo hướng chống lại tác động bên ngoài vào nó.*

Ví dụ, với nước có amoniac ta có cân bằng : $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NH}_4^+$ với hằng số K đặc trưng. Khi ta cho thêm axit, nghĩa là H^+ vào, nồng độ H^+ trong nước tăng lên, khi đó tích $[\text{NH}_3][\text{H}^+]$ sẽ tăng, để chống lại điều này cân bằng sẽ dịch về bên phải (làm tăng nồng độ NH_4^+) sao cho K vẫn không đổi.

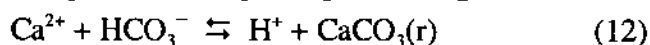
Đối với nước cấp pH càng quan trọng. Nếu pH quá thấp khi uống nước ta sẽ có cảm giác chua, nếu quá cao ta sẽ cảm thấy ngay vị nồng của nước cấp. Ngoài ra pH cao sẽ dẫn đến hiện tượng *không ổn định* của nước, nghĩa là kết tủa CaCO_3 .

Trong thực tế sản xuất nước cấp ta hay gặp hiện tượng sau : nước tự nhiên luôn chứa một lượng *độ kiềm nhất định* – ĐK, chủ yếu dưới dạng HCO_3^- . Trong trường hợp nước chứa Ca^{2+} , mà điều này là phổ biến, khi đó nước có xu thế tạo kết tủa CaCO_3 do *độ cứng tạm thời*. Sự có mặt của lớp màng mỏng kết tủa CaCO_3 này thậm chí có ích vì lớp màng sẽ hạn chế *hiện tượng ăn mòn* gây ô nhiễm thứ cấp. Nước được gọi là *ổn định* nếu nó không hoà tan cũng như không tạo kết tủa CaCO_3 .

Nếu pH thấp nước sẽ hoà tan trước hết CaCO_3 , Ca trong bê tông, sau đó là kim loại trong đường ống, thiết bị... khi đó ta nói nước “*quá hoạt động*”. Khi đó để tìm quan hệ $[\text{Ca}^{2+}]$, pH, ĐK ta có thể viết các cân bằng ứng với các hằng số sau :



Đảo pt. (10), cộng với pt. (11) ta có phương trình tổng :



Để xác định pH mà ở đó CaCO_3 kết tủa ta cần thêm đại lượng hệ số hoạt độ γ . Khi đó, với cân bằng thứ nhất (10) ta có :

$$K_{pl} = \gamma \text{Ca}^{2+} [\text{Ca}^{2+}] \gamma \text{CO}_3^{2-} [\text{CO}_3^{2-}] \quad (13)$$

Đối với cân bằng thứ hai (11) ta có :

$$K_2 = \frac{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{CO}_3^{2-}} [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]} \quad (14)$$

Khi đó cho phương trình tổng (12), lấy (13) chia cho (14) ta có :

$$K = \frac{K_{pl}}{K_2} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] \gamma_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-]}{\gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]} \quad (15)$$

Mặt khác, từ định nghĩa pH, lưu ý $[\text{H}^+]$ thực cần nhân với γ_{H^+} , ta có :

$$\text{pH}_s = -\lg \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$$

trong đó pH_s là pH của nước nằm trong cân bằng (12).

Log hoá phương trình (15) ta được :

$$\lg K = \lg \gamma \text{Ca}^{2+} [\text{Ca}^{2+}] + \lg \gamma \text{HCO}_3^- [\text{HCO}_3^-] - \lg \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$$

Các đại lượng đều tính cho nước nằm trong các cân bằng đã nêu, vậy :

$$\begin{aligned} \text{pH}_s &= \lg K - \lg \gamma \text{Ca}^{2+} [\text{Ca}^{2+}] - \lg \gamma \text{HCO}_3^- [\text{HCO}_3^-] \\ &= \lg K_{pl} - \lg K_2 - \lg \gamma \text{Ca}^{2+} [\text{Ca}^{2+}] - \lg \gamma \text{HCO}_3^- [\text{HCO}_3^-] \end{aligned}$$

thay $-\lg = p$ ta có :

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_{pl} - \lg [\text{Ca}^{2+}] + S - \lg [\text{ĐK}] \quad (16)$$

trong đó : đại lượng pH_s là đại lượng tính theo pt. (16) khi nước có các giá trị S và $[\text{ĐK}]$ nhất định nằm trong cân bằng với CaCO_3 ; S là “yếu tố muối” tính tới yếu tố $(-\lg \gamma \text{Ca}^{2+} \gamma \text{HCO}_3^-)$.

Các đại lượng $\text{p}K_2$, $\text{p}K_{pl}$, S tra được trong các sổ tay tương ứng; $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{ĐK}]$ xác định bằng phân tích hoá học và tính bằng mol/l.

Tại nhiệt độ nhất định, nếu ta đo pH và đối chiếu với pH_s ta có $\text{pH} < \text{pH}_s$ thì sẽ không có CaCO_3 kết tủa. Ngược lại, nếu $\text{pH} > \text{pH}_s$ sẽ có kết tủa CaCO_3 . Điều này được thể hiện dưới dạng *chỉ số Langlyer* (1936) hay *chỉ số bão hoà SI* (Saturation Index) [6] :

$$\text{SI} = \text{pH} - \text{pH}_s \quad (17)$$

Nếu $\text{SI} < 0$ ta có nước axit, gây ăn mòn ống, thiết bị. Nếu $\text{SI} > 0$ nước có nguy cơ kết tủa CaCO_3 . Trong công nghiệp nước cấp sinh hoạt thường người ta chấp nhận $\text{SI} = + 0,2$ để ngăn ngừa ăn mòn và hạn chế lắng đọng CaCO_3 ở mức chấp nhận được.

Kiến thức bổ sung – Khái niệm hoạt độ

Khi ta pha dung dịch của một chất ta có đại lượng nồng độ được biểu diễn bằng C thể hiện lượng tương đối của chất tan trong dung dịch, ví dụ C mol/l. Như vậy trong 1 lít dung dịch có C mol chất tan ứng với $C.N_A$ phân tử (N_A là số Avogadro), nếu chất tan là chất phân ly thì số hạt tức là số ion bằng $C.N_A$ nhân với số ion mà một phân tử phân ly tạo ra. Trong thực tế do trong dung dịch luôn có tương tác ở mức độ phân tử giữa hạt – hạt, hạt – dung môi nên các phân tử (hoặc ion) trong nước không “tự do”. Vì vậy trong các tính chất của dung dịch, ví dụ các cân bằng mà ta xét, phương trình hằng số K chỉ thể hiện một phần trong tổng số các phân tử hoặc ion có trong nước. Để tính đến hiện tượng này người ta đưa ra khái niệm *hoạt độ* kí hiệu a , hiểu trực diện là phần nồng độ C thực sự hoạt động được thể hiện trong các phương trình mô tả các tính chất của dung dịch. Mối liên hệ giữa C và a là biểu thức: $a_i = \gamma_i C_i$, trong đó $\gamma_i \leq 1$ được gọi là hệ số hoạt độ của chất (ion) i .

Kiến thức bổ sung – Khái niệm độ kiềm

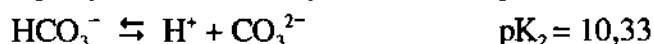
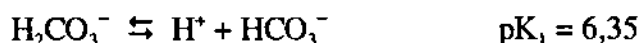
Độ kiềm là thông số chất lượng nước rất quan trọng, không nên lẫn với $[\text{OH}^-]$. Độ kiềm được xác định bằng cách chuẩn độ nước bằng axit tới pH 4,5. Trong phần lớn các trường hợp độ kiềm gây ra do HCO_3^- . Khi chuẩn độ bằng axit tới pH = 4,5 ta có:

$$\text{Độ kiềm (ĐK)} = \text{số mol } \text{H}^+ \text{ tiêu tốn} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$$

Nước tự nhiên thường có pH nằm trong khoảng 6 – 8 nên

$$\text{Độ kiềm (ĐK)} = \text{số mol } \text{H}^+ \text{ tiêu tốn} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{HCO}_3^-]$$

Lưu ý các hạt cacbonat nằm trong các cân bằng:



Vì vậy ta có:

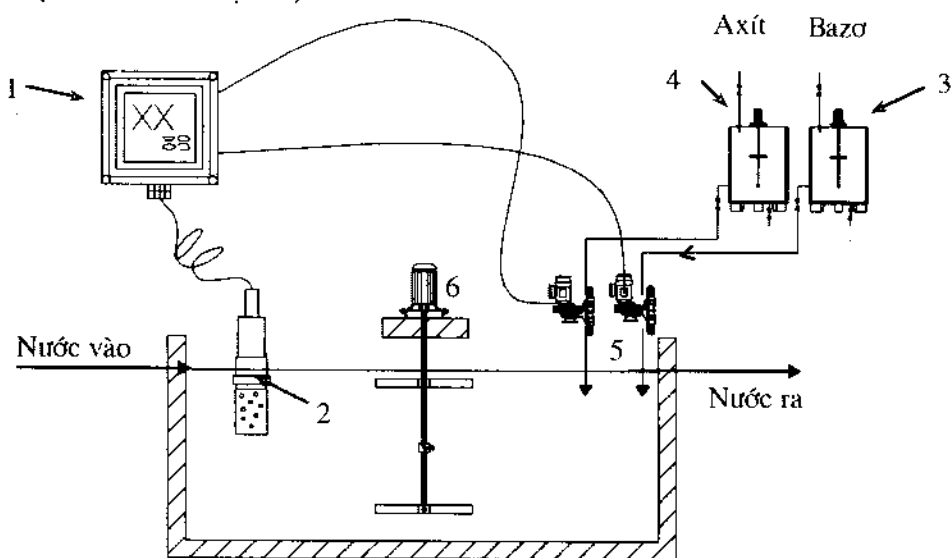
1. Nếu pH < 4,5 độ kiềm của nước là âm
 2. Nếu pH = 7,5 – 8,3 độ kiềm của nước = $[\text{HCO}_3^-]$
 3. Nếu pH > 11,5 ta chỉ có cacbonat dạng $[\text{CO}_3^{2-}]$ và độ kiềm = $2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$
- #### **4. ỨNG DỤNG**

Khác với các thí nghiệm theo mẻ, trong thực tế xử lý nước ta thường gặp các quá trình liên tục, vì vậy quá trình hiệu chỉnh pH thường phải được

thực hiện trên đường đi của dòng nước. Trong trường hợp này người ta thường áp dụng hệ pH – controller hay hệ kiểm soát pH tự động, khi đó giá trị pH được đo liên tục, hoá chất (dung dịch axit hoặc bazơ) được bơm tự động cấp vào để hiệu chỉnh pH tự động theo tín hiệu nhận từ điện cực đo pH. Sơ đồ hệ kiểm soát pH được mô tả trong hình 14.1.

Chú ý khi thiết kế hệ điều chỉnh pH tự động

Đối với quá trình hiệu chỉnh pH tự động ba yếu tố sau rất quan trọng : một là cường độ khuấy trộn, hai là thời gian lưu nước trong bồn, và ba là thời gian đáp ứng của điện cực đo pH và hệ cấp hoá chất tự động (bơm hoá chất và hệ điều khiển điện tử).



Hình 14.1. Sơ đồ hệ kiểm soát pH tự động

- | | |
|--|----------------------------|
| 1. Màn hình điều khiển – hiển thị giá trị pH | 2. Đầu đo pH |
| 3. Bồn chứa dung dịch bazơ | 4. Bồn chứa dung dịch axit |
| 5. Bơm định lượng dung dịch axit, bazơ | 6. Máy khuấy |

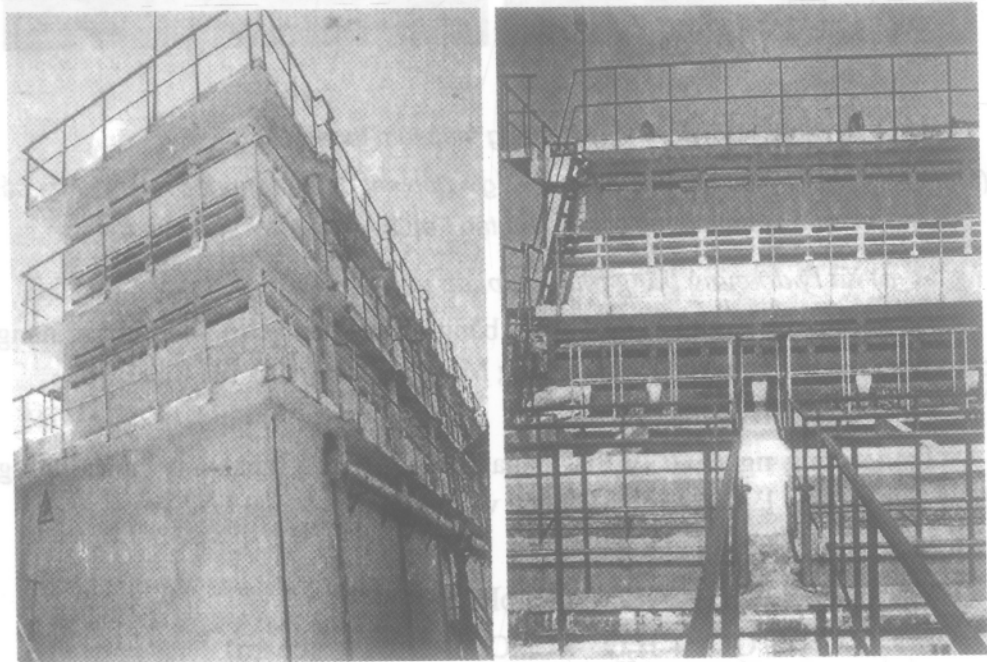
Cần có thiết bị pha axit thương phẩm tới nồng độ dung dịch sử dụng ; hệ định lượng axit (có thể bằng bơm định lượng hoặc tự chảy), hệ đo và kiểm soát pH (pH – controller), hệ khuấy trộn, hệ van ống cần thiết. Vật liệu bơm, van, ống bồn chứa phải chịu axit, tốt nhất là thép không gỉ, PVC. Nếu dùng bơm tự động cần lắp trước bơm hệ lọc bằng bông hoặc sợi thủy tinh, tránh cặn gây tắc van một chiều.

Ngoài các tiêu chuẩn về nước, yêu cầu nước sản phẩm hoặc thải ra môi trường phải đạt vùng giá trị pH quanh giá trị trung hoà, khá nhiều quá trình

xử lý nước yêu cầu thực hiện ở các pH nhất định, khi đó phải áp dụng hệ hiệu chỉnh pH theo yêu cầu. Có thể liệt kê một số quá trình sau :

a) Xử lý sắt (II) trong nước cấp bằng oxy không khí

Phản ứng oxy hoá Fe^{2+} tạo Fe^{3+} lắng lọc tốt xảy ra nhanh ở $\text{pH} \geq 6,8$, trong phần lớn các trường hợp xử lý nước ngầm nước thô có pH xấp xỉ 6, chủ yếu do nước ngầm giàu CO_2 . Để nâng pH nước ngầm trong trường hợp này người ta thực hiện bằng cách làm thoáng thông thường : cho nước ngầm bão hoà không khí thông qua các thiết bị trao đổi khí/nước như dàn mưa, tháp tiếp xúc... (hình 14.2, 14.3). Khi đó không khí sẽ bão hoà vào nước ngầm, đuổi CO_2 ra và làm tăng pH.



Hình 14.2. Làm thoáng bằng dàn mưa : (a) mặt sau ; (b) mặt trước (quy ước)

b) Xử lý mangan (II) trong nước cấp bằng oxy không khí

Ôxy hoá Mn^{2+} thành MnO_2 lọc được yêu cầu $\text{pH} \geq 9,5$, điều này về nguyên tắc chỉ có thể đạt được bằng cách bổ sung kiềm, sau phản ứng lại phải hạ pH bằng hoá chất, dẫn tới phức tạp trong vận hành, tăng chi phí xử lý. Trong thực tế người ta hay áp dụng các chất oxy hoá mạnh ở pH gần trung tính hoặc xúc tác oxy hoá dưới dạng cát phủ MnO_2 để giảm chi phí hiệu chỉnh pH kép.



(a)



(b)

Hình 14.3. Làm thoáng bằng tháp làm thoáng cưỡng bức

(a) dàn làm thoáng cưỡng bức bằng quạt gió (lắp sát đáy) ; (b) nước ngầm chứa sắt vào dàn làm thoáng bị ôxy hoá tạo $\text{Fe}(\text{OH})_3$ kết tủa màu nâu đỏ

c) Xử lý độ cứng bằng phương pháp vôi – soda

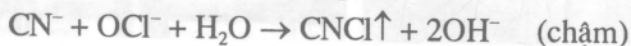
Để kết tủa Ca^{2+} dưới dạng CaCO_3 bằng phương pháp vôi – soda cần nâng pH tới 10,3 ; để kết tủa Mg^{2+} dưới dạng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cần nâng pH tới 13 [6].

d) Ôxy hoá xyanua

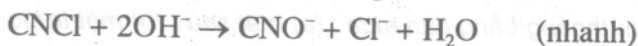
Trong công nghệ xử lý thải chứa xyanua (CN^-), chất ôxy hoá thường dùng là clo. Đây là quá trình hai bước và rất phụ thuộc pH [7].

Bước 1:

Tạo xyanoclorua – CNCl (ở mọi pH) :

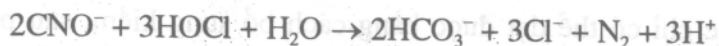


Thuỷ phân CNCl tạo cyanat – CNO^- (pH tối ưu 11, 5, ít nhất 9 – 10) :



Bước 2 :

Ôxy hoá xyanat (pH = 8 – 8,5) :



Cần lưu ý là xyanoclorua là khí độc, không bền, dễ thuỷ phân tạo xyanat. Xyanat CNO^- ít độc hơn xyanua CN^- 1000 lần nên có thể dừng phản ứng ở bước một. Nếu tiến hành tiếp bước hai cần hạ pH tới gần 8. Không nên hạ pH thấp hơn 7, 6 do nguy cơ tạo khí độc HCN .

e) Keo tụ

Keo tụ bằng phèn nhôm cần thực hiện trong khoảng pH = 6 – 7

Đối với muối Fe(III) có thể áp dụng khoảng pH lớn hơn từ 5 – 8

f) Xử lý photpho bằng phương pháp kết tủa

Để kết tủa photphat bằng vôi dưới dạng hydroxyapatit $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$, cần thực hiện phản ứng ở pH 9,5 [8].

g) *Khống chế mùi sunphua* : bằng cách khống chế trạng thái các hợp chất sunphua trong nước thải.

h) Chuẩn bị nước thải cho xử lý sinh học

Các hệ vi sinh yếm khí, nhất là hệ vi khuẩn tạo metan trong các bồn metan hoá rất nhạy cảm với pH, thường pH phải khống chế tốt ở mức $\text{pH} = 7 \pm 0,5$. Hệ vi sinh hiếu khí chấp nhận giải pH rộng hơn tới $\text{pH} = 7 \pm 1$ thậm chí chút rộng hơn.

i) Xử lý khí thải chứa axit

Những hệ đốt nhiên liệu thường chứa các hợp chất S, N, khi đốt tạo các ôxit axit SO_2 , NO_x nếu không xử lý sẽ gây ra mưa axit. Trong trường hợp này khí thải được “rửa” bằng cách cho đi qua một buồng phun mưa là nước pha các hợp chất kiềm (ví dụ NaOH hoặc Na_2CO_3 , hoặc vôi huyền phù) hoặc lợi qua dung dịch kiềm, khi đó sẽ xảy ra phản ứng trung hoà các ôxit axit, khí thải sẽ sạch các hợp chất có tính axit.

k) Ổn định pH nước bể bơi

Theo quy định của Singapor (The Environmental Public Health Regulation 1992) cũng như Liên Xô cũ (ГОСТ 2874 –73) pH cần nằm trong khoảng 7,2 – 7,8. Thường ổn định bằng hệ kiểm soát pH tự động.

CHƯƠNG XV

XÚC TÁC DI THỂ

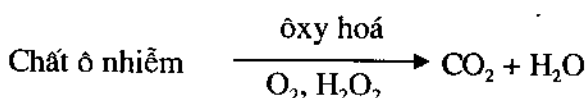
1. KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Ngày nay môi trường sống của chúng ta thường bị ô nhiễm bởi các chất độc hại (chủ yếu là các hợp chất hoá học). Hoá học đã tạo ra một số chất ô nhiễm, tuy nhiên hoá học cũng là con đường hiệu quả và kỳ diệu nhất để xử lý nhiều chất hoá học ô nhiễm độc hại.

Về nguyên lý, người ta có thể sử dụng các phản ứng hoá học khác nhau để xử lý ô nhiễm, ví dụ :

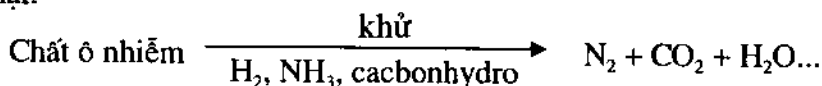
– Phản ứng ôxy hoá :

Ôxy hoá các chất ô nhiễm bằng các tác nhân ôxy hoá (O_2 , O_3 , H_2O_2 ...) thành các sản phẩm không độc hại.

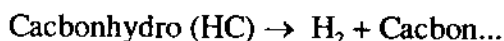


– Phản ứng khử :

Một số chất độc hại (NO , NO_2 ...) bị khử và tạo ra các sản phẩm không độc hại.



– Phản ứng phân huỷ : $NO_2 \rightarrow 1/2 N_2 + O_2$



Tuy nhiên không phải bất cứ phản ứng hoá học nào cũng có thể áp dụng để xử lý các chất ô nhiễm, mà phụ thuộc vào động học phản ứng, điều kiện tiến hành phản ứng (T, P...) người ta sẽ lựa chọn một số phản ứng xử lý thích hợp và khả thi.

Dựa vào lý thuyết và thực nghiệm, có thể nhận thấy rằng các phản ứng hoá học với sự trợ giúp của chất xúc tác thì tốc độ phản ứng tăng nhanh gấp nhiều lần và điều kiện tiến hành phản ứng có thể cải thiện rõ rệt (ở nhiệt độ, áp suất thấp hơn...).

Chất xúc tác là chất làm gia tăng tốc độ phản ứng. Về nguyên tắc, chất xúc tác không bị tiêu hao trong phản ứng vì nó không tham gia vào

thành phần sản phẩm phản ứng (nó như một chiếc xe, đi đi lại lại giữa hai bên giúp người “bộ hành” di chuyển nhanh hơn).

Chúng ta thường gặp khái niệm xúc tác đồng thể và xúc tác dị thể. Xúc tác đồng thể là trường hợp chất tham gia phản ứng, sản phẩm phản ứng & chất xúc tác cùng tồn tại trong một trạng thái (hoặc khí, hoặc lỏng...). Xúc tác dị thể là trường hợp chất xúc tác tồn tại khác pha (trạng thái) với chất phản ứng). Trong đa số trường hợp, chất xúc tác là chất rắn, tác nhân phản ứng ở trạng thái khí hoặc lỏng.

Xét về mặt hoá học, thì xúc tác đồng thể có nhiều ưu điểm : tốc độ phản ứng, độ chọn lọc cao, điều kiện tiến hành “mềm mại” (T, P thấp). Song về mặt công nghệ thì khâu tách sản phẩm phản ứng và chất xúc tác là vấn đề nan giải nhất : rất khó “liên tục hoá”, tự động hoá... Xúc tác dị thể khắc phục được nhược điểm này, do đó hầu hết các quá trình hoá học công nghiệp đều sử dụng chất xúc tác dị thể (xúc tác rắn).

Sau đây chúng ta sẽ xét 2 lĩnh vực quan trọng ứng dụng xúc tác dị thể để xử lý môi trường khí & môi trường nước.

2. XÚC TÁC DỊ THỂ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG KHÍ

Trong môi trường khí, các hoá chất ô nhiễm được quan tâm nhiều nhất là cacbonhydro (HC), CO và NO_x bởi vì do mức độ nguy hiểm và quy mô ảnh hưởng của chúng.

Các chất ô nhiễm nói trên thường được phát sinh từ 2 nguồn chính :

- Nguồn ô nhiễm tĩnh : đó là các khí phát thải từ các nhà máy hoá chất, các lò thiêu đốt rác thải...

- Nguồn ô nhiễm động : các khí (hơi) thải của các động cơ xe cộ (xe máy, ô tô, máy kéo, máy bay...).

2.1. Xử lý ô nhiễm từ nguồn phát thải tĩnh

2.1.1. Ôxy hoá xúc tác các hợp chất hữu cơ bay hơi (VOC, volatile organic compound).

Nguồn phát thải VOC :

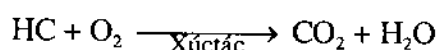
Trong quá trình sản xuất các sản phẩm hoá học, ít nhất có một (thường là nhiều) công đoạn liên quan đến sử dụng các chất hữu cơ. Các chất hữu cơ bay hơi (VOC) thường là dung môi cho sản xuất sơn, pigment... hoặc do sự phân huỷ sản phẩm mà tạo ra các ô nhiễm VOC. Ví dụ, các ô nhiễm sau đây thường gặp ở cơ sở :

- Sản xuất sơn : xeton, toluene, xylem
- Sản xuất dây điện bọc : phenol, xylenol, methyl benzene
- Nhà máy hoá chất : formaldehyt, anhydric phtalic, arylonitryl
- Nhà in : toluene, n – hexan, etyl axetat, propanol
- Nhà máy dệt : alcohol (rượu, phenol, toluen...)

Hoá học xúc tác

Để xử lý các ô nhiễm VOC, người ta thường tiến hành các phản ứng oxy hoá xúc tác.

Phản ứng xảy ra như sau :



Phản ứng oxy hoá các chất hữu cơ toả nhiệt, nhiệt phản ứng có thể sử dụng để gia nhiệt cho khí cần xử lý.

Với sự có mặt của chất xúc tác, nhiệt độ bắt đầu phản ứng oxy hoá của nhiều HC thấp hơn so với khi không có chất xúc tác (Bảng 15.1).

Bảng 15.1. Nhiệt độ bắt đầu oxy hoá các VOC

Chất	Chất xúc tác Pt/Al ₂ O ₃ (°C)	Không có chất xúc tác, (°C)
Benzen	200	560
Toluen	200	480
Formaldehyt	250	430
Xeton	250	525
Propan	420	500

Trên các xúc tác kim loại quý, hoạt tính oxy hoá xúc tác của các VOC giảm theo trật tự sau :

Alcohol > ete > aldehyt > alken > aromatic > xeton > ete > alkan

Chất xúc tác :

Các xúc tác điển hình để oxy hoá VOC chủ yếu là Pt và Pd được mang lên oxit nhôm (Pt/Al₂O₃, Pd/Al₂O₃). Sau đó, Pt/Al₂O₃ và/hoặc Pd/Al₂O₃ được phủ lên kim loại hoặc sứ monolit. Đôi khi chất xúc tác được sử dụng ở dạng hạt hoặc dạng lưới.

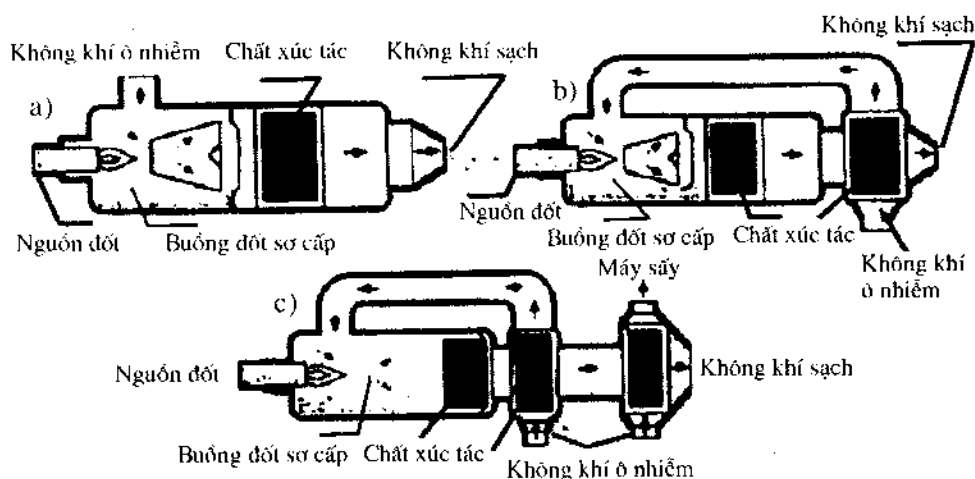
Thành phần của chất xúc tác thường không được công bố chính xác (thuộc độc quyền của hãng sản xuất). Tuy nhiên, có thể biết tổng quát là :

khoảng 0,3% Pt trên vật liệu $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Trong một vài trường hợp, người ta thêm một lượng nhỏ Pd và Rh để trợ xúc tác cho Pt.

Đối với các VOC chứa một lượng lưu huỳnh đáng kể (>5 ppm S) người ta không dùng chất mang $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ vì nó là chất mang có hoạt tính tương đối lớn đối với SO_x . Do đó các ôxit TiO_2 , SiO_2 hoặc $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ được sử dụng để làm chất mang kim loại quý thay thế $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. Đối với trường hợp khí không chứa sulfua thì có thể sử dụng CuO hoặc Co_3O_4 mang lên $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ để làm chất xúc tác oxy hoá. Khí chứa clo, ví dụ tricloetylen được oxy hoá bởi chất xúc tác Cr_2O_3 hoặc $\text{Pt/V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ vì Pt và Pd dễ mang lên monolit. Chất xúc tác đa cấu tử $\text{Pt/V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ oxy hoá hiệu quả CCl_4 , đạt độ chuyển hoá 99% ở nhiệt độ 280 – 290°C. Benzen có thể bị oxy hoá đến 99% ở 305°C trên chất xúc tác $\text{Pt/V}_2\text{O}_5/\text{WO}_3/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$.

Reactor :

Các reactor dùng để thiêu đốt VOC, chủ yếu gồm một nguồn đốt để gia nhiệt sơ bộ VOC đến 300°C, tiếp đến một ngăn chứa chất xúc tác dạng monolit cố định (Hình 15.1a). Lượng nhiệt gia nhiệt được quyết định bởi nhiệt độ của khí cần xử lý sau khi đã qua buồng trao đổi nhiệt, (Hình 15.1b), nếu cần có thể chế tạo thêm một buồng trao đổi nhiệt phụ như ở (Hình 15.1c).



Hình 15.1. Các dạng reactor xử lý VOC

Sau một thời gian làm việc, chất xúc tác bị mất hoạt tính do nhiễm bẩn bởi một số tạp chất vô cơ không bị cháy động lại trên bề mặt chất xúc tác, ví dụ như Fe, Sn, Pb, P, Na... Để hoàn nguyên, phục hồi hoạt tính, người ta phải rửa chất xúc tác bằng các dung dịch kiềm, axit và hữu cơ chelat.

Nhờ đó, mà chất xúc tác có thể làm việc từ 5 đến 10 năm.

2.1.2. Xử lý khí CO

– Xử lý khí CO từ tuabin khí :

Phát thải NO_x (NO , NO_2) từ tuabin có thể giảm xuống bằng cách giảm nhiệt độ ngọn lửa trong buồng đốt nhờ phun nước. Ví dụ, nồng độ của NO_x trong khí tuabin là ~150 ppm, nếu thêm H_2O vào quá trình cháy làm giảm nhiệt độ thì bấy giờ, nồng độ của NO_x chỉ là 40 ppm. Tuy nhiên, do nhiệt độ giảm thì tốc độ oxy hoá CO lại giảm do đó phát thải của CO tăng từ 10 ppm lên tới 400ppm.

Vì biện pháp xử lý CO hiệu quả và kinh tế hơn nên người ta thường chấp nhận biện pháp nói trên (phun nước) và xử lý CO từ tuabin khí.

Chất xúc tác điển hình để oxy hoá CO là 0,3% Pt phân tán trên $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$), sau đó $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ lại được tẩm lên monolit dạng sứ hoặc dạng kim loại (~ 31 lỗ/ cm^2). Chất xúc tác đó có thể chuyển hoá 80 – 95% CO trong khoảng nhiệt độ 325 – 600°C, với tốc độ không gian 200000 h^{-1} .*

Sự chuyển hoá CO phụ thuộc nhiều vào tốc độ không gian của khí (VHSV) và diện tích hình học của monolit, vì phản ứng này thường bị hạn chế bởi giai đoạn chuyển khối (khuếch tán). Trong reactor, do tốc độ của khí cao (~ 4 m/s) nên chất xúc tác phải được cố định chắc chắn để tránh mọi sự rung động.

Chất xúc tác dần dần bị mất hoạt tính. Trước hết, do bụi bẩn gây ra từ vật liệu đường ống (do va đập cơ học, do ăn mòn hoá học gây ra). Tiếp đến, do ngộ độc SO_2 trong khí thải : SO_2 ngộ độc các tâm xúc tác Pt và SO_2 có thể bị oxy hoá thành SO_3 trên Pt tác dụng với Al_2O_3 để tạo ra $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ làm bít tắc mao quản của xúc tác.

Trong trường hợp này, người ta phải sử dụng chất xúc tác có khả năng chống lại sự ngộ độc của S, ví dụ không dùng kim loại quý và dùng các chất mang trơ với SO_x , SO_3 .

Pt là một chất xúc tác rất tốt cho oxy hoá CO, do đó reactor xúc tác Pt có thể làm việc ở chế độ 200000. h^{-1} và nhiệt độ xúc tác 200°C.

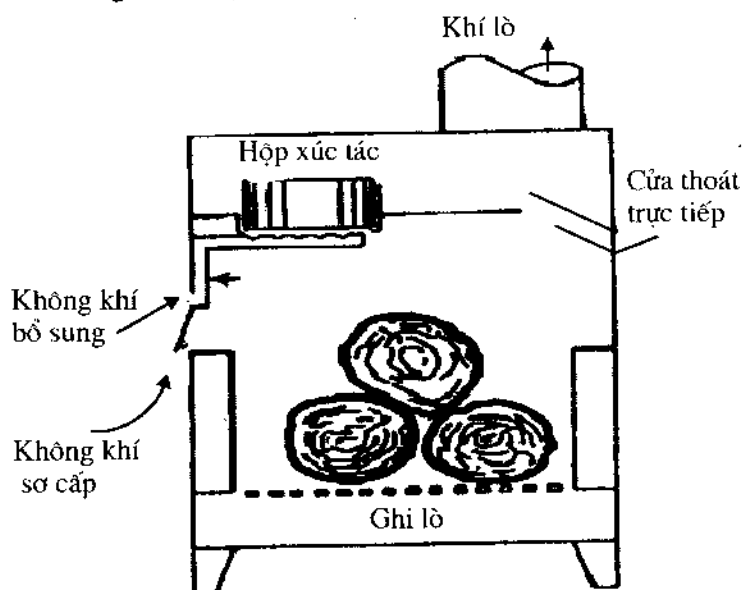
* Tốc độ không gian của khí thường được tính :

$$\text{VHSV} = \frac{\text{Lưu lượng của khí qua lớp xúc tác (m}^3/\text{h)}}{\text{Thể tích của lớp xúc tác (m}^3\text{)}}$$

2.1.3. Xử lý khí thải từ lò đốt củi

Lò đốt củi cũng gây ra nguồn ô nhiễm đáng kể cho các khu dân cư. Thông thường lò hoạt động theo chế độ thiếu không khí để duy trì sự cháy chậm của củi (gỗ). Vì lý do đó, lò được thiết kế theo kiểu hạn chế không khí, chỉ cho một luồng không khí nhỏ vào buồng đốt. Do đó, sự cháy là không hoàn toàn và đã tạo ra nhiều CO và các cacbonhydro chưa bị ôxy hoá hết, muối và tro bụi ($\sim 1\mu\text{m}$). Một số chất hữu cơ như creosot, thoát ra khi củi nóng, ngưng tụ lại ở ống khói và có thể gây ra cháy ở đó.

Việc cháy hoàn toàn của CO, chất hữu cơ và các hạt than muối sẽ làm cho hiệu quả lò đốt tăng lên và làm giảm sự độc hại của khí thải. Chính vì lý do đó, người ta chế tạo một hộp xúc tác dạng ceramic tổ ong ($2.5\text{ lít}/\text{cm}^2$) cho các lò đốt củi gia đình (Hình 15.2).



Hình 15.2. Sơ đồ lò đốt củi gia đình có hộp xúc tác

Sản phẩm cháy sơ cấp của củi được trộn với không khí bổ sung và chuyển qua hộp xúc tác. Chất xúc tác là Pt và Pd phân tán trên $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, rồi được “phủ” lên gốm hoặc kim loại xốp (mật độ thấp). CO và các chất hữu cơ bị ôxy hoá xúc tác hoàn toàn, do đó cung cấp thêm $\sim 15\%$ nhiệt lượng cho hệ, khí thải phát ra sạch hơn (90% CO, 85 – 95% cresot bị loại, giảm đáng kể các hạt bụi $<10\mu\text{m}$).

Nhiệt độ của xúc tác được thiết kế $\sim 1000^\circ\text{C}$. Tuổi thọ của xúc tác có thể 2 năm.

2.1.4. Xử lý khí NO_x

Các ôxit nitơ NO_x bao gồm chủ yếu là NO và NO_2 là các sản phẩm phụ độc hại tạo ra khi đốt nhiên liệu ở các lò hơi, tuabin động cơ và do các cơ sở hoá chất sản xuất axit nitric, thuốc nổ...

NO_x hình thành do các phản ứng sau đây :

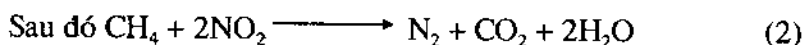
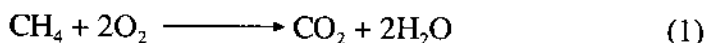
- Từ $\text{N}_2 + \text{O}_2$ cháy ở nhiệt độ $> 1500^\circ \text{C}$: NO_x nhiệt.
- Nhiên liệu chứa Nitơ cháy với O_2 : NO_x nhiên liệu.
- HCN cháy trong ngọn lửa ôxy : NO_x ngọn lửa.

Nếu tiêu chuẩn quy định nồng độ NO_x trong khí thải phải thấp hơn 10 –20 ppm đối với nguồn ô nhiễm tĩnh thì không có biện pháp nào có thể giải quyết được yêu cầu đó, ngoài xử lý bằng xúc tác.

- Phản ứng khử xúc tác NO_x không chọn lọc

NO_2 là khí có màu nâu đỏ nhạt. Phản ứng khử không chọn lọc NO_x được thực hiện như sau :

Vì khí thải mang NO_x là môi trường ôxy hoá (chủ yếu là không khí), nên người ta phải đưa chất khử (thường là khí tự nhiên : chủ yếu là CH_4) vào dòng khí để :



(1). gọi là phản ứng “tiêu hao” ôxy.

(2). phản ứng khử NO_x (NO_2).

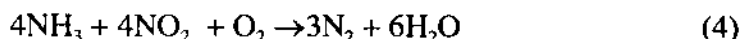
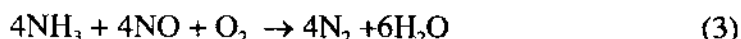
Chất xúc tác cho phản ứng khử không chọn lọc (NSCR, viết tắt theo thuật ngữ tiếng Anh, Nonselective Catalytic Reduction) là Pt hoặc Pd được mang lên ôxit nhôm, đôi khi được trợ xúc tác bởi Rh. Ví dụ : 0,3 % Pt + Rh mang trên $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ được điều chế ở dạng viên hoặc phủ lên chất mang monolit tổ ong. Hộp xúc tác được đặt trong ống xả, hoạt động với tốc độ không gian $50000 - 100000 \text{ h}^{-1}$.

Hoạt tính xúc tác giảm dần là do hiện tượng “co cụm” vì nhiệt của các tấm kim loại và do sự biến đổi cấu trúc của $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ sau nhiều lần tiếp xúc với khí ở $\sim 900^\circ \text{C}$. Các tạp chất (Fe do bụi xỉ ăn mòn, SO_2 , phosphor...) che phủ các tấm xúc tác, gây ngộ độc cơ học hoặc ngộ độc hoá học. Công nghệ NSCR bây giờ hầu như ít được ứng dụng, và đã được thay thế bởi công nghệ khử xúc tác chọn lọc bởi NH_3 .

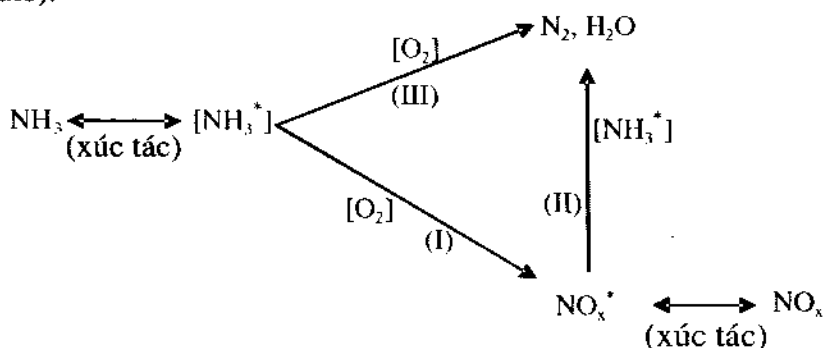
– Phản ứng khử xúc tác chọn lọc NO_x (SCR, *Selective Catalytic Reduction of NO_x*)

+ Phản ứng hoá học

Khử xúc tác chọn lọc NO_x là quá trình trong đó NH_3 chỉ khử chọn lọc với NO_x thành N_2 khi có mặt ôxy. Các phản ứng SCR xảy ra như sau :



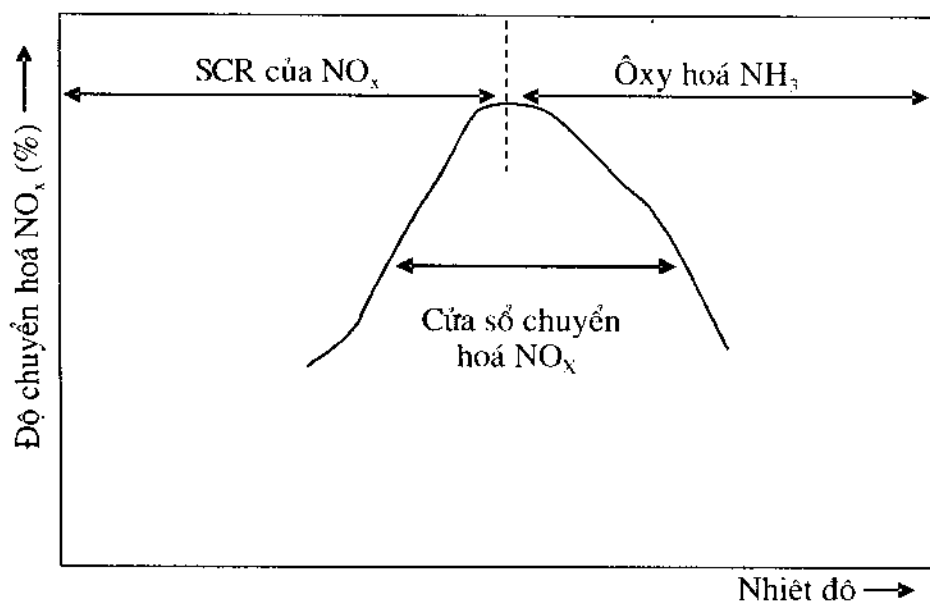
Sơ đồ cơ chế của các phản ứng trên được minh hoạ như sau (Heck và Farrauto).



Nghĩa là, NO_x được hấp phụ trên chất xúc tác để tạo ra NO_x^* (NO_x ở dạng hấp phụ bề mặt).

NH_3 cũng bị hấp phụ dưới dạng NH_3^* . Sau đó, NO_x^* và NH_3^* tác dụng với nhau để tạo ra $\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ (hướng II của sơ đồ). Mặt khác NH_3^* còn tác dụng trực tiếp với O_2 không khí để vừa tạo ra NO_x^* (theo hướng I của sơ đồ) và vừa tạo ra $\text{N}_2, \text{H}_2\text{O}$ (theo hướng III của sơ đồ). Như vậy, nếu SCR xảy ra theo phản ứng (3) và (4) thì hướng III của sơ đồ trên là hầu như bị ngăn chặn.

Người ta nhận thấy rằng, độ chọn lọc của các phản ứng xảy ra theo sơ đồ trên phụ thuộc rất nhiều vào điều kiện tiến hành và bản chất xúc tác. Trong vùng nhiệt độ thấp, phản ứng giữa NH_3 , NO_x và O_2 xảy ra theo phản ứng SCR, nghĩa là theo hướng I và II (sơ đồ trên) ; ở nhiệt độ cao xảy ra phản ứng ôxy hoá NH_3 , theo hướng III (sơ đồ trên). Thực vậy, thực nghiệm nhận được kết quả như sau (Hình 15.3).



Hình 15.3. Độ chuyển hoá của NO_x theo nhiệt độ

Do sự cạnh tranh giữa hai phản ứng SCR của NO_x và ôxy hoá NH_3 theo nhiệt độ mà tạo ra khái niệm “cửa sổ” chuyển hoá (Hình 15.3).

– **Chất xúc tác :**

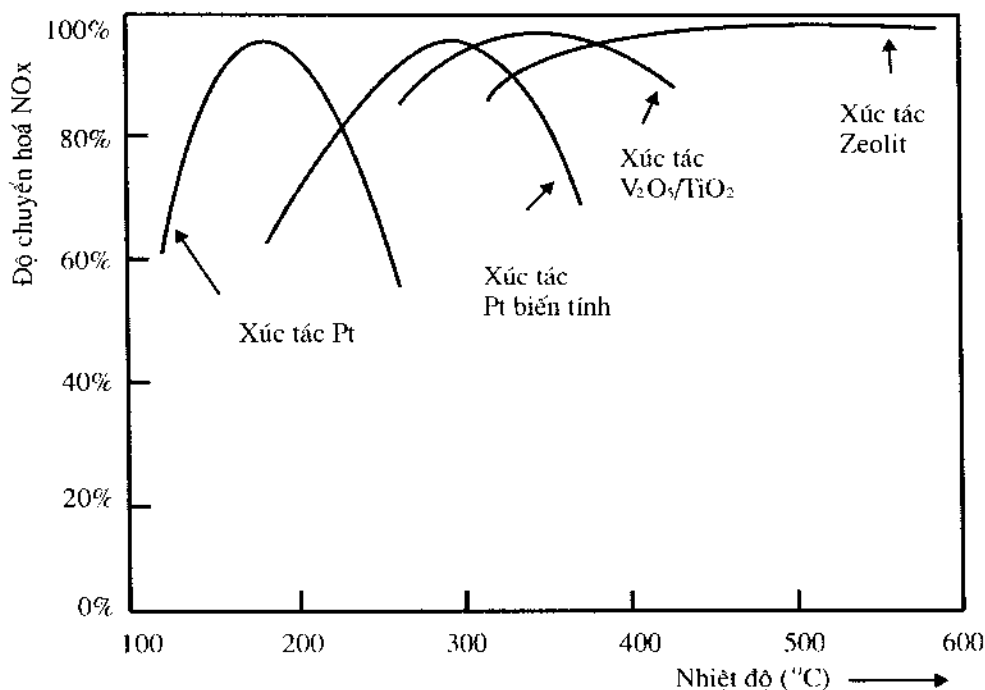
Hình 15.4 trình bày sự biến đổi độ chuyển hoá NO_x theo nhiệt độ trong phản ứng SCR trên các chất xúc tác khác nhau : Pt, Pt biến tính, $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ và zeolit.

Từ hình 15.4 nhận thấy rằng, xúc tác Pt có hoạt tính cao nhất với phản ứng NO_x ở nhiệt độ thấp, khoảng $125 - 175^\circ\text{C}$, trên 200°C phản ứng ôxy hoá xúc tác NH_3 chiếm ưu thế.

Xúc tác Pt biến tính và $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ có “cửa sổ” chuyển hoá NO_x rộng hơn và chuyển về miền nhiệt độ cao hơn ($300 - 400^\circ\text{C}$). Xúc tác zeolit kém hoạt tính nhất, nhưng lại có “cửa sổ” chuyển hoá rất rộng. Xúc tác này rất thích hợp cho xử lý khí NO_x từ khí tuabin, vì không cần phải làm nguội khí trước khi khí đi vào hệ thống xúc tác.

Hiện nay xúc tác SCR công nghiệp chủ yếu được sử dụng ở dạng $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ khoảng 3% V_2O_5 được phân tán lên TiO_2 (anatas có bề mặt riêng $60 - 80 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tuổi thọ chất xúc tác khoảng 3 – 7 năm.



Hình 15.4. “Cửa sổ” chuyển hoá NO_x của các chất xúc tác khác nhau

2.2. Xử lý ô nhiễm từ nguồn phát thải động cơ

2.2.1. Động cơ xăng

Khí thải từ động cơ xăng

Quá trình cháy trong động cơ xăng tạo ra một lượng lớn CO_2 và H_2O , đồng thời còn tạo ra một lượng đáng kể khí CO, cacbonhydro chưa cháy và NO_x .

Lượng chất ô nhiễm (CO, chất hữu cơ, NO_x) phụ thuộc vào chế độ cháy (hình 15.5).

Tỉ số $A/F = 14,6$ là hệ số tỉ lượng lý thuyết ứng với lượng không khí vừa đủ để cháy hết 100% nhiên liệu.

Do đó, $A/F < 14,6$: vùng cháy dư (giàu) nhiên liệu.

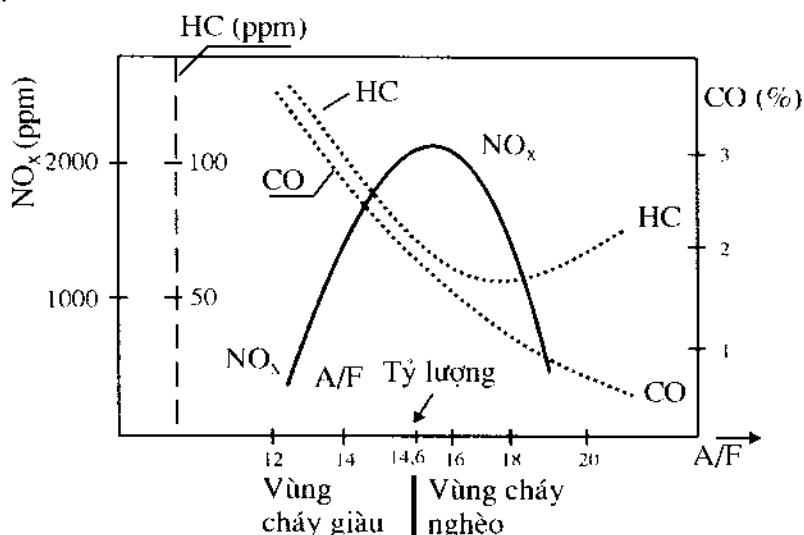
$A/F > 14,6$: vùng cháy thiếu (nghèo) nhiên liệu.

Trong vùng cháy “giàu” nhiên liệu (thiếu không khí, nhiệt độ còn thấp so với nhiệt độ cực đại), do đó nồng độ chất hữu cơ và CO khá lớn. Tăng tỉ số A/F nồng độ CO và chất hữu cơ giảm dần và nồng độ NO tăng lên, do nhiệt độ cao. NO được tạo ra chủ yếu là do $\text{N}_2 + \text{O}_2$ từ không khí (NO_x nhiệt).

Trong vùng “nghèo” nhiên liệu, nói chung nồng độ các chất ô nhiễm giảm xuống, chỉ có chất hữu cơ tăng lên do chế độ cháy không ổn định.

Theo các số liệu thống kê, người ta biết rằng lượng phát thải ô nhiễm từ động cơ xăng là rất đáng kể. Ví dụ, ở Mỹ năm 1970 lượng phát thải CO, chất hữu cơ và NO_x do xe cộ chiếm đến 50 – 70% nồng độ các chất khí ô nhiễm thành phố.

Do đó, việc nghiên cứu xử lý các chất ô nhiễm nói trên là hết sức cần thiết và cấp bách. Một trong các biện pháp có hiệu quả nhất là xử lý bằng xúc tác.



Hình 15.5. Sự phụ thuộc của nồng độ các khí cacbonhydro, CO và NO_x vào tỉ lệ không khí/nhiên liệu (A/F)

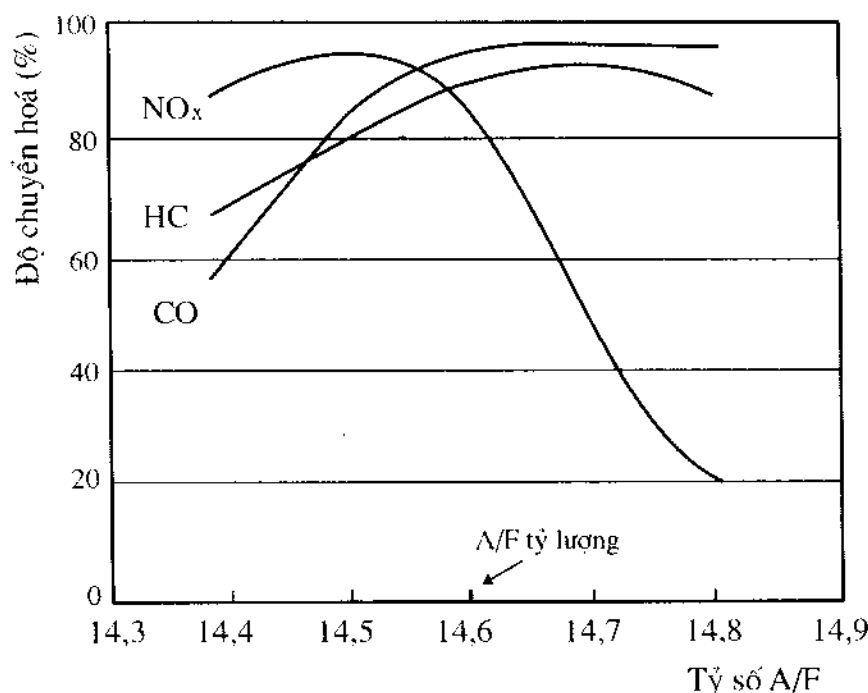
Trước đây, người ta đã chế tạo các hộp xúc tác cho động cơ xăng chạy ở chế độ “giàu” nhiên liệu (khí xả ít NO_x , nhiều chất hữu cơ và CO) bằng các chất xúc tác oxy hoá.

Hoặc sau đó, người ta đã chế tạo bộ xử lý bằng 2 cụm xúc tác : một có chức năng khử ($\text{NO}_x \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots$) và một có chức năng oxy hoá (chất hữu cơ, $\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \dots$).

Tuy nhiên, các hệ xử lý xúc tác đó không thật hiệu quả và thuận tiện ; mặt khác, do nhiều thành tựu đạt được trong lĩnh vực chế tạo xúc tác trong mấy thập kỉ qua, nhất là các kết quả về chế tạo xúc tác khử chọn lọc NO_x với tác nhân khử hữu cơ (không bắt buộc là NH_3) trong môi trường oxy hoá (có mặt O_2), mà người ta đã chế tạo thành công hệ xúc tác xử lý khí thải động cơ xăng với tên gọi là hệ xúc tác 3 hướng (three way catalysts). Hệ xúc tác này có hai chức năng (oxy hoá và khử) và xử lý đồng thời được ba chất ô nhiễm chính (3 hướng) : CO, HC và NO_x .

Hệ xúc tác – 3 hướng

Các nghiên cứu đã chứng minh rằng, khi động cơ xăng làm việc gần với hệ số tỷ lệ của không khí và nhiên liệu ($A/F = 14,6$) hay ở $\lambda = 1$, ở $\lambda = (A/F)_w/(A/F)_{ll}$, tt : thực tế, tl : tỷ lệ và sử dụng chất xúc tác chọn lọc thì cả 3 chất ô nhiễm CO, hữu cơ và NO_x có thể được chuyển hoá đồng thời (Hình 15.6).



Hình 15.6. Độ chuyển hoá của HC, CO và NO_x theo tỷ lệ A/F, qua hộp xúc tác 3 hướng

Từ hình 15.6 nhận thấy rằng, phản ứng khử NO_x xảy ra rất nhanh đối với khí xả trong vùng $\lambda < 1$ (giàu nhiên liệu), trong khi đó sự chuyển hoá của chất hữu cơ và CO là khá cao trong vùng $\lambda > 1$ (ít nhiên liệu, giàu O_2). Khi λ tiến tới giá trị 1 ($A/F = 14,6$), người ta thấy có một “cửa sổ” hẹp ($A/F = 14,55 \pm 0,1$), trong đó 90% NO_x đã bị khử đến N_2 , 90% CO và 85% chất hữu cơ đã bị oxy hoá thành CO_2 và H_2O . Trong vùng $\lambda > 1$ CO và chất hữu cơ vẫn có độ chuyển hoá cao, còn độ chuyển hoá của NO_x giảm đột ngột. Trong vùng $\lambda < 1$ độ chuyển hoá NO_x đạt cực đại ở $A/F = 14,5$.

Thành công đạt được của hệ xúc tác 3 hướng là tìm ra kỹ thuật khống chế tỉ số A/F. Người ta chế tạo các xenxơ (sensor, đầu dò) O_2 khá nhạy. Một xenxơ được đặt trước chất xúc tác trong ống xả của xe và một xenxơ khác được đặt

trong môi trường không khí để so sánh. Xenxơ thực chất là một điện cực nhạy với áp suất O_2 (P_{O_2}), được cấu tạo từ một chất điện ly rắn (ôxít ziriconi) và với điện cực Pt (làm bằng muối Pt).

Sức điện động của pin (điện cực đặt trước xúc tác và điện cực đặt trong không khí).

$$E = E^0 + RT/nF \ln(P_{O_2,ss} / P_{O_2,xt})$$

n : số electron.

F : số Faraday.

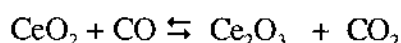
$P_{O_2,ss}$: áp suất O_2 ở điện cực so sánh.

$P_{O_2,xt}$: áp suất O_2 ở điện cực đặt trước hộp xúc tác, trong dòng khí thải .

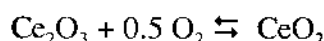
Tín hiệu (V) đo được từ sức điện động E phản ánh lượng ôxy nhiều hay ít trong dòng khí thải được quay về bộ điều khiển phun nhiên liệu, nhằm duy trì tỉ số A/F thích hợp.

Ngoài xenxơ điện hoá điều chỉnh tỉ số A/F cho động cơ xăng của hộp xúc tác 3 hướng, người ta còn bổ sung vào chất xúc tác một số chất “tích trữ ôxy”, ví dụ như CeO_2 .

Thực vậy, trong điều kiện cháy “giàu” (thiếu ôxy) CeO_2 cấp ôxy cho phản ứng ôxy hoá, chẳng hạn :



Trong điều kiện cháy “nghèo” (thừa ôxy), Ce_2O_3 lại nhận ôxy để trở thành CeO_2



Nhờ thế, hệ xúc tác 3 hướng làm việc ổn định và hiệu quả.

Chất xúc tác 3 hướng :

Chất xúc tác 3 hướng hiện nay là 0,1 – 0,15% kim loại quý, với tỷ số Pt : Rh = 5 : 1, nồng độ CeO_2 khoảng 10 – 20% của lớp phủ bằng $\delta - Al_2O_3$. Chất nền $\gamma - Al_2O_3$ được ổn định bởi 1 – 2% La_2O_3 và / hoặc BaO. Tất cả hỗn hợp đó được phủ (cố định) lên monolit tổ ong (62 lỗ/ cm^2). Thông thường, lượng lớp phủ khoảng 0,1 – 0,2 g/ cm^3 hoặc khoảng 15% trọng lượng của chất xúc tác dạng monolit tổ ong. Kích thước và hình dạng của chất xúc tác cuối cùng có thể thay đổi theo từng hãng sản xuất ô tô, nhưng hộp xúc tác thương mại có đường kính 10 – 12 cm, chiều dài 7 – 10 cm.

2.2.2. Động cơ diesel

Khí thải động cơ diesel

Động cơ diesel đang được ưa chuộng ở các nước châu Âu. Trước hết, vì giá diesel rẻ hơn giá xăng và sau đó, do động cơ diesel bền (có tuổi thọ cao hơn) và khoẻ hơn so với động cơ xăng.

Trong tương lai, người ta càng khuyến khích sử dụng động cơ diesel, vì để tận dụng hiệu quả nguồn dầu mỏ và việc chế tạo hộp xúc tác xử lý khí thải động cơ diesel có thể đơn giản hơn so với động cơ xăng.

Trong động cơ diesel, nhiên liệu được phun vào không khí được nén dưới áp suất đủ cao sao cho nhiệt độ đạt mức đốt cháy nhiên liệu. So với động cơ xăng, sự cháy trong động cơ diesel xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn, do đó nhiên liệu chưa cháy còn nhiều hơn. Các nhà công nghệ đã cố gắng cải tiến động cơ (bộ phun nhiên liệu...) để giảm thiểu lượng khí phát thải. Tuy nhiên, các cải tiến vẫn chưa thành công như ý muốn, người ta vẫn phải tìm cách xử lý khí sau động cơ.

Khí thải của động cơ diesel bao gồm 3 pha : rắn, lỏng và khí. Pha rắn là các muội than. Pha lỏng gồm dầu diesel chưa cháy, dầu nhờn (được gọi là phần chất hữu cơ hoà tan, SOF : soluble organic fraction) và H_2SO_4 (tạo ra từ SO_x và hơi nước). Các dạng lỏng này thường bị hấp phụ trên các muội than. Pha khí (hơi) gồm các chất hữu cơ, CO, NO_x và SO_x .

Hệ xúc tác oxy hoá

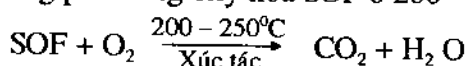
Trong những năm đầu thập kỷ 1990 – 1999, người ta cũng tìm cách chế tạo hệ xúc tác để xử lý khí thải diesel. Về cấu trúc (cơ học, vật lý) hộp xúc tác được chế tạo như hộp xúc tác cho động cơ xăng. Tuy nhiên, không phải xúc tác 3 hướng mà là xúc tác oxy hoá : oxy hoá các nhiên liệu chưa cháy, dầu nhờn (SOF), CO và chất hữu cơ.

Vấn đề còn lại là phải giảm thiểu lượng muội than phát thải, sao cho muội than không làm tắc các đường dẫn trong các monolit tổ ong. Một trong các biện pháp được tiến hành là cải tiến động cơ để giảm muội than, tăng SOF, vì SOF có thể xử lý bằng xúc tác.

Như chúng ta đã nói ở trên, động cơ diesel hoạt động ở khoảng nhiệt độ thấp hơn nhiều so với động cơ xăng, do đó hệ xúc tác phải xử lý chất ô nhiễm vừa ở trạng thái lỏng và trạng thái khí. Trong điều kiện như thế, lớp phủ xúc tác trên monolit phải có bề mặt riêng tương đối lớn để đóng vai trò một chất “xốp” tích tụ chất lỏng ở nhiệt độ thấp, đến khi nhiệt cao thì xảy ra phản ứng xúc tác.

Các chất hữu cơ phân tử lượng lớn của SOF (số C >16) dễ dàng bị oxy hoá trên Pt hoặc trên một số chất xúc tác khác ở nhiệt độ thấp hơn so với các phân tử hữu cơ trong động cơ xăng.

Thông thường phản ứng oxy hoá SOF ở 200 – 250°C.



Chất xúc tác cho xử lý khí thải diesel chủ yếu vẫn là Pt và Pd. Hai kim loại này có hoạt tính xúc tác rất tốt cho các chất hữu cơ ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, chúng cũng dễ dàng oxy hoá SO₂ thành SO₃ (mà dầu diesel có nhiều hơn xăng), do đó người ta tìm cách “đầu độc” hoạt tính xúc tác của Pt bằng cách mang Pt lên vật liệu V₂O₅ để làm giảm khả năng oxy hoá SO₂ ⇌ SO₃, mà không ảnh hưởng gì đến độ chuyển hoá của SOF.

Một chất xúc tác điển hình (thế hệ 2) cho các xe động cơ diesel nhỏ ở châu Âu là Pt (1,9 g/l)/chất mang Cordierit có độ axit cao (62 lổ/cm², thành tổ ong dày 20 µm).

3. XÚC TÁC DỊ THỂ ỨNG DỤNG TRONG XỬ LÝ MÔI TRƯỜNG NƯỚC

3.1. Mở đầu

Như mọi người đã biết, nước là nguồn tài nguyên vô cùng quý giá đối với con người và mọi sự sống trên Trái Đất. Tuy nhiên, do quá trình đô thị hoá và công nghiệp hoá mà nguồn nước tự nhiên ngày càng bị ô nhiễm gây nên bao hệ quả tai hại cho sức khoẻ con người và cho môi trường sinh thái.

Các chất ô nhiễm trong môi trường nước, nói chung, có thể chia thành 3 loại :

- Ô nhiễm vô cơ.
- Ô nhiễm hữu cơ.
- Ô nhiễm sinh học.

Để xử lý các chất ô nhiễm trên, người ta phải sử dụng nhiều phương pháp : keo tụ tủa bông, hấp phụ trên than hoạt tính, khử trùng (bằng Cl₂, ClO₂, O₃...), lọc màng, xử lý sinh học...

Đối với các chất ô nhiễm hữu cơ, người ta thường tiến hành các quá trình xử lý oxy hoá chúng thành các sản phẩm không độc hại (CO₂, H₂O). Các kết quả thu được trong lĩnh vực này là rất đáng kể. Song, với sự có mặt của các chất xúc tác rắn thích hợp thì hiệu quả về công nghệ và kinh tế của các quá trình oxy hoá nói trên có thể đạt ở mức độ cao hơn, hoàn thiện hơn.

3.2. Quá trình CWAO

CWAO là chữ viết tắt của thuật ngữ **Catalytic Wet Air Oxidation**, nghĩa là oxy hoá xúc tác trong môi trường nước bởi oxy không khí.

Quá trình oxy hoá các ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước thường phải tiến hành ở nhiệt độ cao, áp suất cao, do đó người ta phải quan tâm nghiên cứu đến việc ứng dụng chất xúc tác dị thể để nhằm cải thiện điều kiện phản ứng và tăng công suất các thiết bị xúc tác.

Bằng sáng chế đầu tiên về chất xúc tác cho quá trình CWAO là của hãng DuPont (Pháp) năm 1950. DuPont đề nghị chế tạo chất xúc tác gồm các oxit Mn – Zn – Cr cho CWAO ở 120° – 200°C, để xử lý nước thải công nghiệp. Nhờ chất xúc tác đó mà họ đã giải quyết thành công nhiều nước thải nhà máy với giá cả hợp lý và mức độ xử lý cao.

Một số chất xúc tác dị thể được nghiên cứu và chế tạo trong nhiều thập niên qua đều xuất phát từ các oxit kim loại chuyển tiếp và kim loại quý trên hay không trên chất mang (bảng 15.2).

Chất xúc tác kim loại quý trên chất mang ít bị mất hoạt tính hơn và có hoạt tính oxy hoá cao đối với nhiều loại ô nhiễm, đặc biệt đối với axit axetic và amoni.

Từ những năm giữa thập kỷ 1980 – 1989, ở Nhật Bản công nghệ CWAO đã được triển khai với các chất xúc tác là kim loại quý trên chất mang TiO_2 hoặc $\text{TiO}_2 - \text{ZrO}_2$. Các chất xúc tác này xử lý hiệu quả hai hợp chất rất khó xử lý : đó là axit axetic và amoni.

Bảng 15.2. Các chất xúc tác oxy hoá pha lỏng

Pha hoạt động	Chất mang	Xử lý
Cu	Al_2O_3	Phenol, p-cresol
Cu	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	Clorophenol
Cu-Zn	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$	Hợp chất phenol
Cu-Mg-La	Aluminat Zn	Axit axetic
Mn	Al_2O_3	phenol
Mn	SR 115	Chorophenol
Mn-Ce	-	Poly (etylenglycol)
Mn-Zn-Cr	-	Nước thải công nghiệp
Cu-Co-Ti-Al	Xi măng	phenol

Pha hoạt động	Chất mang	Xử lý
Co	-	Alcohol, amin...
Co-Bi	-	Axit axetic
Fe	SiO ₂	Clorophenol
Ru	CeO ₂	Alcohol, phenol...
Ru	CeO ₂	Axit axetic
Ru-Rh	Al ₂ O ₃	Bùn ứot
Pt	TiO ₂	Phenol
Pt-Pd	TiO ₂ -ZrO ₂	Nước thải công nghiệp
Pt-Pd-Ce	Al ₂ O ₃	dịch đen

3.3. Công nghệ xử lý nước ô nhiễm bằng xúc tác dị thể : một vận hội mới

Mặc dầu trong nhiều thập niên qua, việc sử dụng xúc tác để xử lý ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước đã được hiện thực ở nhiều dạng quy trình thương mại. Song, vẫn còn rất nhiều vấn đề cần tiếp tục giải quyết như : giá thành hoá chất/vận hành, hiệu quả xử lý chất ô nhiễm, điều kiện xử lý còn ngặt nghèo, tạo ra dòng sản phẩm phụ... Do đó, các nhà nghiên cứu vẫn phải tiếp tục tìm ra các giải pháp mới. Một trong các biện pháp có triển vọng là sử dụng chất xúc tác rắn để vượt qua hoặc giảm thiểu các hạn chế nói trên.

Có hai hướng công nghệ chính để xử lý nước ô nhiễm bằng chất xúc tác rắn :

1. Hấp phụ & hoàn nguyên bằng xúc tác.
2. Ôxy hoá xúc tác với các tác nhân ôzôn, hydro peroxit...

Hướng thứ nhất, đến nay, chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ, nhưng chúng tỏ có ưu điểm lớn khi chế tạo một thiết bị sử dụng chất hấp phụ rắn đồng thời có chức năng xúc tác ôxy hoá. Trong giai đoạn đầu, thiết bị hoạt động hiệu quả ở nhiệt độ phòng trong vai trò một reactor hấp phụ. Sau khi hấp phụ bão hoà, ở giai đoạn thứ hai, thiết bị được hoàn nguyên theo kiểu ôxy hoá xúc tác. Trong giai đoạn hai sự có mặt chất xúc tác (thường là các kim loại chuyển tiếp) tạo ra các khả năng : điều kiện hoàn nguyên dễ dàng (P,T thấp) ; bảo toàn cấu trúc của chất hấp phụ rắn ; gia tăng tốc độ hoàn nguyên và tăng hiệu quả ôxy hoá các chất ô nhiễm đã bị hấp phụ trên chất rắn thành CO₂.

Có hai cách lựa chọn :

- Sử dụng các chất hấp phụ rắn bền nhiệt, ví dụ như các ôxit, hỗn hợp ôxit, zeolit, khoáng sét..., biến tính các chất hấp phụ đó bởi một lượng nhỏ các kim loại chuyển tiếp (Cu, Mn, Fe,...). Các ôxit này là pha hoạt động xúc tác cho quá trình hoàn nguyên các chất đã hấp phụ.

- Sử dụng các loại than hoạt tính, bổ sung thêm ôxit kim loại chuyển tiếp để làm cho nhiệt độ cháy (ôxy hoá) của các chất bị hấp phụ thấp hơn so với nhiệt độ trên than ôxy hoá không có chất xúc tác (khoảng 300°C).

Cách lựa chọn thứ hai khá hấp dẫn, bởi vì than hoạt tính có dung lượng hấp phụ rất cao đối với nhiều hợp chất hoá học. Hỗn hợp ôxit, ví dụ Fe_2O_3 - CuO - Cr_2O_3 ; được thêm vào than hoạt tính cỡ 5 - 10% bằng phương pháp tẩm ướt, không ảnh hưởng đến tính chất hấp phụ của than, mà lại phân tán tốt trên than. Và sẽ là chất xúc tác ôxy hoá hiệu quả các chất ô nhiễm đã hấp phụ trên than, ở nhiệt độ khá thấp (250°C). Do đó, sau khi hấp phụ, người ta có thể hoàn nguyên than hoạt tính trong điều kiện “mềm”, cấu trúc và tính chất của than được bảo toàn và do đó, than có thể làm việc lâu dài trong nhiều chu kỳ bằng phương pháp hoàn nguyên.

Tuy nhiên, hướng nghiên cứu này chỉ mới được thực hiện ở quy mô phòng thí nghiệm và chỉ hạn chế đối với một số ít phân tử. Để hoàn thiện phương pháp và để khẳng định ý tưởng nói trên, cần phải tiếp tục nghiên cứu :

- Nhiệt độ cháy (ôxy hoá) xúc tác của các chất hấp phụ khác nhau trên than.

- Tối ưu hoá phương pháp chế tạo chất xúc tác để cải thiện hoạt tính và hạn chế sự hoà tan của pha hoạt động vào pha lỏng.

- Các nguy cơ trong vận hành (cháy, nổ...).

- Thời gian (tuổi thọ) của hệ chất xúc tác/ hấp phụ.

Trường hợp lựa chọn cho các chất rắn bền nhiệt (ôxit, zeolit, khoáng sét...) là khá khả thi.

Các ôxit kim loại chuyển tiếp (Cu, Co...) là pha hoạt động có chức năng xúc tác, có tác dụng cải thiện chế độ hoàn nguyên. Bản chất và khối lượng pha hoạt động xúc tác phụ thuộc vào điều kiện hoàn nguyên (ôxy hoá ướt ở nhiệt độ 200 - 250°C hoặc ôxy hoá khô ở 400 - 500°C).

Hạn chế của phương pháp này là : dung lượng hấp phụ của hầu hết các ôxit, zeolit... không cao, nhất là đối với các chất hữu cơ : các ôxit, aluminosilicat thường hấp phụ chọn lọc các hoá chất hơn so với than hoạt tính.

Hướng công nghệ thứ hai là sử dụng các chất xúc tác rắn cùng với các chất oxy hoá mạnh như H_2O_2 , O_3 và H_2O với O_3 ...

Mục đích của việc sử dụng xúc tác rắn trong các quá trình ôzôn hoá (O_3), hydro peroxit hoá (H_2O_2)... là nhằm để cải thiện quá trình phát sinh gốc OH^* .

Thực vậy, H_2O_2 là một tác nhân oxy hoá sạch và an toàn, hoạt động ở điều kiện trung bình. Ở nhiệt độ phòng H_2O_2 tương đối bền, nhưng nếu được hoạt hoá bởi phát xạ UV nó dễ dàng phân cắt đồng ly thành phức OH^* . Tuy nhiên, hiệu suất lượng tử không cao và do đó giá thành sẽ đắt. Ngoài biện pháp kết hợp $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (quá trình perozon), người ta còn có thể sử dụng hợp chất xúc tác rắn để xúc tác cho quá trình phát sinh gốc OH^* từ H_2O_2 thông qua cơ chế kiểu Fenton (sử dụng ion Fe^{2+}).

Chất xúc tác rắn được điều chế bằng cách gắn các ion kim loại chuyển tiếp Fe^{2+} , Cu^{2+} , ... lên trên bộ khung rắn của vật liệu, nhờ thế loại bỏ hoặc hạn chế sự “hoà tan” của các cation từ bề mặt rắn vào dung dịch.

Hiện nay, người ta đã điều chế các xúc tác rắn kiểu đó bằng zeolit, khoáng sét gắn với các kim loại chuyển tiếp như Fe, Cu... Bởi vì, các vật liệu này có ưu điểm : cấu trúc mao quản đồng đều ; có thể phân tán rất tốt các ion Cu^{2+} , Fe^{2+} trên bề mặt vật liệu nhờ tính chất trao đổi ion. Hơn nữa, bên trong zeolit có các “hốc rỗng”, ở đó có thể có biến đổi đặc biệt về nồng độ chất phản ứng, pH & lực ion.

Cho đến nay, bằng các kết quả thực nghiệm người ta có thể kết luận rằng :

- Các chất rắn chứa kim loại chuyển tiếp (Fe – ZSM – 5, Fe – Bentonit, Fe – SBA – 15...) xúc tác tốt cho quá trình oxy hoá các chất hữu cơ (phenol, phenol đỏ...) với H_2O_2 .

- Các xúc tác rắn hoạt hoá H_2O_2 ở nhiệt độ vừa phải ($60 - 70^\circ\text{C}$) để tạo ra các gốc OH^* (các gốc OH^* chủ yếu “định xứ” bên trong mao quản và các hốc rỗng của zeolit).

Hiện nay, còn nhiều vấn đề cơ bản liên quan đến hệ xúc tác này (xúc tác rắn + H_2O_2), ví dụ tính chất chọn lọc hình học, vai trò pH, độ chọn lọc sản phẩm..., còn chưa thực sự sáng tỏ. Song, điều chắc chắn có thể khẳng định rằng các hệ xúc tác rắn chứa kim loại chuyển tiếp đã cải thiện rõ rệt quá trình oxy hoá các ô nhiễm hữu cơ.

Công nghệ xúc tác oxy hoá các ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước đang mở ra một hướng xử lý khá hấp dẫn và triển vọng, tuy nhiên vấn đề còn rất mới mẻ và khá phức tạp. Có lẽ, chúng ta phải cố gắng và tích cực nghiên cứu nhiều hơn, sâu hơn mới đạt được những kết quả mong muốn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

CHƯƠNG I

1. Berthouex P.M. and L.C. Brown, *Statistics for Environmental Engineers*, Lewis Publishers, London, 1994, Chapters 10 and 11.
2. Perez Bendito D., S. Rubio, *Environmental Analytical Chemistry*, Elsevier, 1999.
3. *Standard Methods for the Examination of Waters and Wastewaters*, 15th Eds (APHA) Washington, DC, 1980.
4. Stanley E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Sixth edition, 1994
5. Lê Quốc Hùng, *Các phương pháp và thiết bị quan trắc môi trường nước*, 2006
6. Roger N. Reeve, *Introduction to Environmental Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., 2002

CHƯƠNG II

1. C. Baird, *Environmental Chemistry*, 3rd ed., Freeman, New York, 2005.
2. D.W. Connell, *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, 2nd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, FL, 2005.
3. M.B. Green, G.S. Hartley and T.F. West, *Chemicals for Crop Improvement and Pest Management*, 3rd ed. Pergamon Press, Oxford, 1989.
4. S. Harrad ed., *Persistent Organic Pollutants: environmental behaviour and pathways of human exposure*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2001.
5. H.P. Howard, R.S. Boethling, W.F. Jarvis, W.M. Heylan and E.M. Michaelenko, *Handbook of Environmental Degradation Rates*, Lewis Publisher, Chelsea, Michigan, 1991.
6. J. Stenersen, *Chemical Pesticides: mode of action and toxicology*, CRC Press, Boca Raton, 2004.

CHƯƠNG III

1. C. Baird, *Environmental Chemistry*, 3rd ed. Freeman, New York, 2005
2. D.W. Connell, *Basic Concepts of Environmental Chemistry*, 2nd ed. CRC Press, Taylor & Francis Group, FL, 2005
3. R.G. Harvey, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley – CH, cop., New York, 1997
4. A.J. Niimi, *PCBs, PCDDs and PCDFs in Handbook of Ecotoxicology*, Vol.2, ed. by P. Carlow, Blackwell Scientific, Oxford, 1994
5. A. Schecter, T.A. Gasiewicz ed. *Dioxins and health*, Wiley – Interscience, Hoboken, NJ, 2003

CHƯƠNG IV

1. J. L. Humphrey, G. E. Keller. *Separation process technology* Mc. Graww- Hill Companies, New York 1997.
2. Lê Văn Cát. *Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải*. NXB Thống kê, Hà Nội 2002.
3. Z. Spitzer, V. Biba, O. Kadlec. *The complete pore structure analysis of fine porous solids*. Carbon Vol. 14, 151- 156, 1976.
4. M. Jaroniec, J. A. Jaroniec. *On the characterization of microporous adsorbents*. Carbon Vol. 15, 107- 111, 1997.
5. Lê Văn Cát. *Cơ sở hoá học và kỹ thuật xử lý nước*. NXB. Thanh Niên, Hà Nội 1999.
6. S. Yiacoumi, Chi Tien. *Kinetics of metal ion adsorption from aqueous solutions. Models, Algorithms and Applications*. Kluwer Aca. Publ. Boston. 1995.
7. R. W. Grimsham. *The chemistry and physics of clays*. London, 1971.
8. B. Velde. *Introduction to Clay minerals. Chemistry, origins, uses and environmental significance*. Chapman & Hall. London, 1992.
9. B. K. G. Theng. *Formation and properties of Clay- polymer complexes*. Elsevier Scientific Pub. Comp. Amsterdam, 1979.
10. R. C. Bansal, J. B. Donnet. *Active carbon*. Marcel Dekker, Inc. New York, 1988.
11. H. Marsh, E. A. Heinz. *Introduction to carbon technologies*. École des Mine de Nante, 1990.
12. R. K. Iler. *The Chemistry of silica*. Willey, New York, 1979.
13. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-gel science*. Marcel Dckker Inc. New York, 1999.
14. W. Jost *Diffusion in solids, liquids, gases*. Academic Press, Inc. 5. ed, New York, 1968.
15. B. E. Logan. *Environmental transport process*. John Willey & Sons, Inc. New York, 1999.
16. W. J. Weber, F. A. Di Giano. *Process dynamics in environmental systems*. John Willey & Sons, Inc. New York, 1996.
17. J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford Clarendon Press, 1956.
18. J. C. Giddings. *Dynamics in chromatography*. John Willey & Sons, Inc. New York, 1965.
19. P. L. Brezonc. *Chemical kinetics and process dynamics in aquatic system*. Lewis Publ. Boca Raton - London - Tokyo, 1994.
20. Le Van Cat. *Zum Massentransport in verformten zeolithen*. Dissertation, MLU Halle, 1976.

21. H. Sonthheimer, J. C. Crittenden, D. S. Summers. *Activated carbon for water treatment*. Uni. Karlsruhe, 1988.
22. W. C. Van Lier. *Mass transfer to activated carbon in aqueous solution*. Utrecht, 1989.
23. D. A. Lyn. *Asymptotic analysis of intraparticle: diffusion in GAC batch reactor*. J. Environ. Eng. Vol. 122 (11), 1013- 1022, 1996.
24. W. W. Eckenfelder. *Industrial water pollution control*. 2nd. Ed. Mc Graw Hill Co. Inc. New York, 1989.
25. S. Keerthianarayana, B. Bandyopadhyay. *Sorption and desorption of lindan by wood charcoal in fixed bed reactor*. J. Environ. Sci. Health. B 25 (5), 701- 727, 1997.
26. A. B. Jusoh, M. J. M. M. Noor. *Model studies on granular activated carbon adsorption in fixed bed filtration*. Wat. Sci. Techno. Vol. 46 (9), 127- 135, 2002.
27. D. A. Clifford. *Ion exchange and inorganic adsorption*. In: *Water quality and treatment* (ed. F. W. Pontins). 4. ed. Mc. Graw Hill, Inc. New York, 1990.
28. V. L. Snoeyink. *Adsorption of organic compounds*. Xem [27].
29. R. J. de Jonge, A. M. Breure, J. G. Van Andel. *Bioregeneration of powdered activated carbon loaded with aromatic compounds*. Wat. Res. Vol 30 (4) 875 -- 882, 1996.
30. F. B. De Walle, E. S. K. Chian. *Biological regeneration of powdered activated carbon added to activated sludge units*. Wat. Res. Vol 11 (3), 439 - 446, 1977.
31. J. C. Mycock, J. D. Mc Kenna, L. Theodore. *Handbook of air pollution control engineering and technology*. Lewis Publ. Boca Raton - New York, 1995.
32. M. J. Scott, J. J. Morgan. *Reaction at oxide surface. 1. Oxidation of As(III) by synthetic birnesite*. Environ. Sci. Technol. 29 (10) 1898 - 1905, 1995.
33. S. Fedorf, M. J. Erick. *Arsenate and chromate retention mechanism on goethite*. Environ. Sci. Technol. 31 (3), 315 - 320, 1997.
34. H. J. Bates, D. Heil. *Removal of arsenic from ground water by manganese dioxide coated sand*. J. Environ. Eng. 126 (12), 1160 - 1168 2000.
35. H. Roques. *Chemical water treatment. Principles and practice*. VCH Publ, New York, 1996.
36. R. K. Iler. *The Chemistry of silica*. John Willey. New York, 1979.

37. E. Wickin, Q. Yang. *Comparison of heavy metals removal efficiency of biosorbents and granulated carbon*. J. Environ. Sci. Health A 31 (9), 2111- 2128, 1996.
38. M. Jamil. *Removal of Pb and phenol in granulated carbon column*. Proceeding 26th. Mid. Atlantic Ind. Waste Conference, Newark 1994 259- 264.
39. D. P. Tiwari, D. K. Singh. *Hg(II) adsorption from aqueous solution using rice- husk ash*. J. Environ. Eng. 121 (6) 479- 481, 1995.
40. T. Viraraghavan, A. Kapoor. *Adsorption of mercury from wastewater by peat*. J. Environ. Sci. Health. A 30 (3) 553- 556, 1995.
41. A. R. Khan, T. A. Al - Bahri. *Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi - component dilute aqueous solutions*. Wat. Res. 31 (8) 2102- 2112, 1997.
42. N. P. Thacker, m. V. Vaidya. *Removal technology for pesticide contaminants in potable water*. J. Environ. Sci. Health B32 (4) 483 - 496 1997.
43. T. W. Lambert, C. F. B. Holmes. *Adsorption of microcystin- LR by activated carbon and removal in full scale water treatment*. Wat. Res. 30(6) 1411- 1422, 1996.
44. S. Kecerthinarayana, M. Bandyopadhyay. *Sorption and desorption of lindane by wood charcoal in fixed bed reactor*. J. Environ. Sci. Health B32 (5) 701- 727, 1997.
45. W. W. Eckenfelder. *Industrial water pollution control*. Mc Graw Hill., 3 rd. ed. 2000.
46. MECALF & EDDY. *Wastewater engineering. Treatment, disposal and reuse*. Mc Graw Hill Inc. New york 1991.
47. J. A. Meidl. *Application of PACT to municipal wastewater*. In: "Application of adsorption to wastewater treatment". Ed. W. W. Eckenfelder. Enviro Press, USA, 1981, 357- 384.
48. D. F. Lincannon. *Application of PACT to industrial wastewaters* [47], 385- 400.
49. G. F. Dunn, C. L. Berndt. *Improved nitrification with PACT process* [47], 483- 507.
50. T. R. bridge, H. Melcer. *Nitrogen and contaminant control of coke plant effluent in upgraded biological system*. [47], 509 - 527.

CHƯƠNG V

1. D. A. Cornwell. *Air stripping and aeration in: Water quality and treatment*. AWWA. Ed. F. W. Pontius, 4.ed. Mc Graw Hill. Inc. New york 1990.
2. P. Hunter, S. T. Oyama. *Control of volatile organic compound emission*. John Willey & Sons, Inc. New York 2000.

3. L. Theodore, A. J. Buonicore: *"Absorption" in Air pollution control equipment*, Vol. II: gases- CRC press. Boca Raton 1988, 79- 113.
4. J. W. Macdonald *"Absorbers" in Air pollution control equipment: Selection, design and maintainec.* (ed. L. Theodore, A. J. Buonicore. ETS, Inc. Roanoke), VA. 1992, 45- 71.
5. N. Mukhopadhyay, E. C. moretti. *Current and potential future industrial practices for reducing and controlling volatile organic compounds.* Center for waste reduction technologies. American Institute of Chemical Engineers. New York, 1993.
6. *"Absorption applications" in Indoor air quality and control* (Ed. A. L. Hines, T. K. Ghosh, S. K. Loyalka, R. C Warder). PRT prentice Hall, Inc. Englerwood Cliffs, 1993, 205- 234.
7. W. L. Mc cabe, J. C. Smith, P. Harriote. *Unit operation of Chemical engineering*. 5th. Ed. Mc Graw- Hill, Inc. New York, 1993.
8. W. J. Weber, F. A. Digiano. *Process dynamics in environmental systems*. John Willey & Sons, Inc. New York, 1996.
9. B. E. Logan. *Environmental transport processes*. John Willey & Sons, New York, 1999.
10. J. C. Mycock, J. D. Mc Kenna, L. Theodore. *Handbook of air pollution control engineering and technology*. Lewis publ. Boca Raton 1995.

CHƯƠNG VI

1. Lurie Iu. Iu. *Spravotnrhik po Analychitreskoi Chimii*, Izdachenstvo "Chimia", Moskva, 1971 (Tiếng Nga).
2. David R. Lide (Ed.-in-Chief) *Handbook of Chemistry & Physics*. 84 Ed.. CRC presss. 2003-2004.
3. M.L. Davis; D.A. Cornwell. *Introduction to Env. Engineering*. Mc Graw-Hill. Inc. 1991, p. 168
4. Feitknecht W., Schindler P. *Solubility constants of metal hydroxides and metal hydrroxide salts in aqueous solutions*, Butterworth, London, GB, 1963
5. Gates D.D. et al., *Mechanism of chemical phosphorus removal in activated sludge with Al(III) and Fe(III)*. Proc. 1990 Am. Soc. Civ. Eng. Natl. Conf. Environ. Eng. Arlington, VA. 1990
6. Hogfeld E. *Stability constants of metal-ion complexes*. IUPAC Chemical Data Series No. 21. Pergamon Press, Oxford, GB., 1983
7. Smith R.M., Martell A.E. *Critical stability constants*. Vol. 4, Plenum Press, NY, 1976
8. Sturmm W., Morgan J. *Aquatic chemistry*. Wiley-Interscience, NY, 1970
9. *Biological and Chemical Systems for Nutrients Removal*, WEF Library, 1998.

10. Luedecke C., et al. *Precipitation of ferric phosphate in activated sludge*. Water Sci. Technol. 21, 325, 1988.
11. Recht H.L., Ghassemi M. *Kinetics and mechanisms of precipitation and nature of the precipitate obtained in phosphate removal from wastewater using Al(III) and iron(III) salts*. Fed. Water Quality Administration Report No. 17010 EKI 04/70. US. Dep. Interior Washington D.C. 1970
12. Hsu P.H. *Complementary role of iron(II) sulfate and calcium in precipitation of phosphate from solution*. Environ. Lett. 5, 115, 1973
13. Grohman A. et al. *Kinetics of phosphate precipitation by means of iron(III) salts and the influence of calcium ions*. Vom Wasser (Ger.), 62, 171, 1984
14. Arvin E., Petersen G., *A general equilibrium model of phosphate precipitation*. Prog. Water Technol. 12, 283, 1980
15. Gates et al. *Simultaneous precipitation of orthophosphate in activated sludge systems with Al(III)*. Ph.D. Thes. Dep. Civ. Eng. Univ. Calif. Berkeley, 1991
16. Rabinowitz B. et al. *Phosphorus removal in activated sludge systems*. Paper at IAWPRC Conf. Port Elizabeth, S. Afr., 1987
17. Jenkins D. and Hermanowicz S.W. *Principles of Chemical Phosphorus Removal*, in: *Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1994.
18. Macintyre J.E., Ed. *Dictionary of Inorganic Compound*, Vol.3, Chapman & Hall, London, UK, 1992

CHƯƠNG VII

1. Noel de Nevers. *Air pollution control engineering*. Mc Graw - Hill, Inc, New York, 1995.
2. P. Urone. *The primary air pollutants – gaseous: Their occurrence, sources and effects*. Academic Press, New York, 1976.
3. Stéphane Bicocchi. *Les polluants et les techniques d'épuration des fumées*. Technique and Documentation, Paris, 1988.
4. F. Cazalas, R. Gautrin. *Maîtriser les pollutions*. Editions de l'environnement, Paris, 1993.
5. Nguyễn Hữu Phú. *Hóa lý và Hóa keo*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.

CHƯƠNG VIII

1. McKenzie L. Davis, David A. Cornwell. *Introduction to Environmental Engineering*. Second Edition, Mc Graw-Hill, Inc. 1991.

2. Kulsky L.A. *Teoreticheskiye Osnovy i Tekhnologiya Konditsionirovaniya Vodu*, Naukova Dumka, Kiiev, 1980 (Tiếng Nga).
3. *Meltcaf & Eddy*, p. 225
4. Talmadge W.P., Fitch E.B. *Determining Thickener Unit Area*. Ind. Eng. Chem. Vol. 47, No 1, 1955
5. Hammer M.J. *Water and Wastewater Technology*. Sec. Ed. Prentice Hall Career & Technology, Englewood Cliffs, NJ 07632, 1986.

CHƯƠNG IX

1. *Water Treatment Handbook*, 6 th. Ed. Degre'mont, 1991.
2. Hammer M.J. *Water and Wastewater Technology*. Sec. Ed. Prentice Hall Career & Technology, Englewood Cliffs, NJ 07632, 1986.
3. Kulsky L.A., Goronovsky Y.T., Koganovsky A.M., Shevtrenko M.A. *Spravochnik po svoistvam vodu, metodam analiza i otristke vodu*. Kiiev, Naukova Dumka, 1980 (Tiếng Nga).
4. Mackenzie L. Davis, David A. Cornwell. *Introduction to Env. Eng.* McGraw-Hill Inter. Ed. 2nd. Ed. 1991, p.221.
5. Fair G.M., Geyer J.C., Okun D.A. *Water and Wastewater Engineering*. Vol. 2: *Water Purification and Wastewater Treatment and Disposal*. John Wiley & Sons, Inc. NY, London, Sydney, 1968.
6. Nikoladze G., Mints D., Kastalsky A. *Water Treatment for Public and Industrial Use*. Mir Pub. Moscow, 1989.

CHƯƠNG X

1. *Tài liệu của hãng ABB*. Thụy Sĩ
2. Eckefelder W.W., Jr., 2000 *Industrial Water Pollution Control*. Third Edition, McGraw-Hill, Inc.
3. *Env. Chem. of Dyes and Pigments*, 1996 Ed. Freeman A.R.H.S., John Wiley & Sons, Inc.
4. Sweden Pat. 34 941, 1911
5. US Pat. 1 149 420, 1915
6. *Chem. Eng.* 25 1958 117
7. Ploos van Amsteel J.J.A., Rietema K. 1973 *Chemie-Ing. Technol.* 45, 1205.
8. Beyrich J., Gautschi W., Regenass W., Wiedmann W., 1979 *Comp. Chem. Eng.* 3, 16.
9. Joglekar H.S., Samant S.D., Joshi J.B. 1991 *Wat. Res.* 25, 135.
10. US Filter /Zimpro. *How it all began ...* <http://zimpro.usfilter.com/wetox/history.htm>.

11. Li L., Chen P., and Gloyna E.F., *Generalized Kinetic Model for Wet Oxidation of Organic Compounds*, *AIChE J.*, **37** (11), pp. 1687-1697, 1991
12. Thomsen A.B. *Degradation of Quinoline by Wet Oxidation – Kinetic Aspects and Reaction Mechanism*, *Wat. Res.*, **32** (1), pp. 136-146, 1998.
13. Lin S.H., Ho S.J., and Wu C.L., *Kinetic and Performance Characteristics of Wet Air Oxidation of High-Concentrated Wastewater*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, pp. 307-314, 1996.
14. Goldstein A., Lokatz S. 1963 *Sewage Sludge Oxidation at Chicago WWTP*. Proc. of the WPCF Conf., Seattle, WA
15. McDonald J.R., Page V.W., Belliss R.M., 1974 *WAO of Sludge at Hockford Sewage Work*. Effluent and Water Treatment J. 13.
16. US Patent 2 690 425, 1954
17. V. Hatzantonitou, B. Andersson et al. *Ind. Eng. Chem. Prod. Des. Dev.* 25 (1986) 964
18. Carey J.H., Lawrence J., Tosine H.M., 1976 *Bull Environ. Contam. Toxicol.* 16:697
19. Hecht J., 1990 *New Science*. April 14, 28.
20. Fell U., 1994 *Frankfurter Allgemeine Zeitung* May 25, N2.
21. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. (1993) *Chem. Rev.* 93, 671.
22. Blake D.M., 1994 *Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air*. Report NREL/TP-430-6048, National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.
23. Venkatardi R., Peters R.W., 1993 *Hazard Waste & Hazard Mat.* 10, 107.
24. Kamat P.V., 1993 *Chem. Rev.* 93, 341.
25. Fox M.A., Dulay M.T., 1993 *Chem. Rev.* 93, 341.
26. Pichat P., 1994 *Catal. Today* 19, 313.
27. Lewis L.N., 1993 *Chem Rev* 93, 2693.
28. Bahnemann DW, Cunningham J, Fox MA, Pelizzetti E, Serpone N, 1994 In: Helz G, Zepp R, Crosby DG (eds) *Aquatic and surface chemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, p 261.
29. Serpone N., Pelizzetti E., 1989 *Photocatalysis: fundamentals and applications*. Wiley, New York
30. Pelizzetti E., Schiavello M., 1991 *Photochemical conversion and storage of solar energy*. Kluwer Acad Publ, Dordrecht.

31. Ollis D.F., Al-Ekabi H., 1993 *Photocatalytic purification and treatment of water and air*, vol 3.Elsevier, Amsterdam.
32. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahnemann D.W., 1995 *Chem. Rev.* 95, 69
33. Hallyday D., Resnick R., Walker J. *Cơ sở vật lý*, T6, Dịch từ tiếng Anh, Chủ biên: Hoàng Hữu Thư, NXB GD, Hà Nội, 1998.
34. Blake D.M., 1995, 1997 *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air*. National Technical Information Service, US Depart. of Commerce, Springfield, VA22161, USA, May 1994.Update Number 1 To June 1995, October 1995.Update Number 2 To October 1996, January 1997.
35. Rajeshwar K., 1996 *Photochemical Strategies for Abating Environmental Pollution*. Chemistry & Industry, 17, 454 - 458.
36. Hulstrom R.; Bird R.; Riordan C. 1985 *Spectral Solar Irradiance Data Sets for Selected Terrestrial Conditions*. Solar Cells, 15, 365-391.
37. Iqbal M. 1983 *An Introduction to Solar Radiation*. Academic Press, Canada.
38. Tomin C. 1994 *The Pesticide Manual, a World Compendium*. 10th ed. British Crop Protection Council and Royal Society of Chemistry. Croydon, UK.
39. Kormann C., Bahnemann D.W. and Hoffmann M.R., 1991 *Photolysis of Chloroform and other Organic Molecules in Aqueous TiO₂ Suspensions*. Environ. Sci. Technol., 25, 494-500.
40. Ollis D.F., 1991 *Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions*. Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy, 593-622, Kluwer Academic Publishers.
41. Herrmann, J.M., 1995 *Heterogeneous Photocatalysis: an Emerging Discipline Involving Multiphase System*. Catalysis Today, 24, 157-164.
42. Goswami D.Y., 1997 *Solar Energy Eng* 119, 101.
43. Parson S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*, IWA Pub., Alliance House, London, UK, 2004.
44. Van Well M, Dillert RHG, Bahnemann DW, Benz VW, Muller MA., 1997 *J. Solar Energy Eng*. 119, 114.
45. Mishra V. S., et al., 1995 *Wet Air Oxidation*. Ind. Eng. Chem. Res. 34, 2-48.
46. Fenton H.J.H., 1894 *Oxidation of Tartric Acid in the Presence of Iron*. J. Chem. Soc. 65, 899.

47. Haber F. and Neiss J., 1934 *The Catalytic Decomposition of H_2O_2 by Fe Salts*. Proc. R. Soc. Ser. A 147, 332.
48. Pignatello J.J., 1992 *Dark and Photoassisted Fe^{3+} Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by H_2O_2* . Env. Sci. Tech. 26, 944.
49. Kiwi J. et al., 1993 *Beneficial Effect of Homogeneous Photo-Fenton Pretreatment upon the Biodegradation of Anthraquinone Sulfonate in Wastewater Treatment*. Appl. Catal. B: Environ. 3, 85.
50. Pulgarin C., 1996 et al. *Overview on Photocatalysis and Electrocatalytic Pretreatment of Industrial Non-biodegradable Pollutants and Pesticides*. Chimia, 50, 50.
51. Safarzadeh-Amiri A., Bolton J. R., Cater S. R., 1996 *Ferrioxalate-mediated Solar Degradation of Organic Contaminants in Water*. Solar energy 56 (5) 439; Wat. Res. (1997) 31 (4) 787.
52. Hoigne' J., 1998 *Chem. of Aq. Ozone and Transformation of Pollutants by O_3 and AOPs*. In J. Hrubec (Ed). *The handbook of Env. Chem.* Vol.5, Part C. Quality and treat. of drinking water, Part II, Springer, Berlin Heidelberg.
53. Von Gunten U., 2000 *Bài giảng về AOPs tại Trường ĐHKHTN, Hà Nội*.
54. Munter R., 2001 *Advanced Oxidation Processes - Current Status and Prospects*. Proc. Estonian Acad. Sci. Chem. 50, 2, pp. 59-80.

CHƯƠNG XI

1. *Basic Consideration in the Combustion of hydrocarbon fuels with air*. NACA report 1300, p.451, 1957.
2. Hougen, O.A., K.M. Watson and R.A. Ragatz : *Chemical process Principles, Part I, Material and Energy Balances*, 2nd ed. John Wiley, New York, p.xxiii, 1959.
3. Noel de Nevers, *Air pollution engineering*. Mc Graw-Hill, Inc.
4. Jan Bergstom, *Lesson of International Hazardous waste management*, Nykoping, Swedden 2001.
5. Smith, W.S, *Atmospheric Emission from Coal Combustion-An Inventory Guide*. U.S Department of Health, Education and Welfare. Public Health Service Publication No. AP-24, p.24, 1966.
6. Trần Ngọc Chấn, *Ô nhiễm khí thải và xử lý khí thải - Tập 3*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật 2001.
7. *Lò công nghiệp*. Nhà xuất bản khoa học kỹ thuật 2001.
8. Nguyễn Xuân Nguyên, Ngô Kim Chi, *Nghiên cứu, thiết kế chế tạo lò đốt rác công nghiệp và kiểm soát khí thải*. Tạp chí KHI & CN, tập 43, số 6A, trang 229-237

CHƯƠNG XII

1. Kulsky L.A., Goronovsky Y.T., Koganovsky A.M., Shevtrenko M.A. *Spravochnik po Svoistvam, Metodu Analiza i Otristke Vodu*, Tom 1, Naukova Dumka, Kiiiev, 1980 (Tiếng Nga)
2. Kulsky L.A. *Teoreticheskiye Osnovy i Tekhnologia Konditsionirovaniia Vodu*, Naukova Dumka, Kiiiev, 1980 (Tiếng Nga).
3. Atkins P.W. *Concepts in Phys. Chem.* Oxford Univ. Press, 1995.
4. *Water Treatment Handbook*, p.132, 6 th. Ed. Degre'mont. 1991.
5. Jang J.Q. and Graham N.J.D. *Pre-polymerised inorganic coagulants for treating water and WW.* *Chem. and Industry*, 19 May 1997, pp. 388-391.
6. Lewis T.E. Ed., 1989 *The Env. Chem. and Toxicology of Al.* Lewis Pub. Inc., Chelsea, MI
7. Stumm & Morgan, 1962 *Chemical aspect of coagulation.* *J. AWWA* 54, p. 971
8. Hall & Packham, 1965 *The coagulation process: VI. Studies of the removal of organic colour with hydrolysing coagulants.* *WRA Tech. Pap.* 39
9. Stumm W., O'Melya, 1968 *Stoichiometry of coagulation.* *J. AWWA* 60, 514;
10. Hsu..., 1968 *Interaction between aluminum and phosphate in aqueous solution.* *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.* 73, 115
11. Rubin & Kovach, 1974 *Effect of aluminium (III) hydrolysis on alum coagulation.* In : *Chemistry of Water Treatment, Distribution and Water Supply.* Ed. by Rubin AJ, Chapman & Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI.;
12. Packham and Shieham, 1977 *Development in the theory of coagulation and flocculation.* *J. Inst. Wat. Eng. Sci.* 31, 96
13. Fiessinger F., 1978 *Coagulation and flocculation.* Part I. Coagulation. *Inst. Wat. Supply. Ass. Congr. Proc.* 12, E-1_E-10
14. Tang H.X., Stumm W., *The coagulation behavior of Fe(III) polymer species I, II.* *Wat. Res.* 21(1), pp. 115-121; 122-129, 1987
15. Tang HX. and Luan ZK., 1996 *The differences of behaviour and coagulating mechanism between inorganic polymer flocculants and traditional flocculants.* In : *Chem. Water and WW Treatment* (Eds. Hahn HH., Hoffmann E. and Odegaard H.), 7th Gothenburg Symposium, 1996, Edinburgh, Scotland
16. Jang J.Q. and Graham N.J.D. *Pre-polymerised inorganic coagulants for treating water and WW.* *Chem. and Industry*, 19 May 1997, pp. 388-391
17. Toagosei. *High Molecular Weight Flocculant Polymer ARONFLOC™*, bản giới thiệu sản phẩm.

18. McKenzie L. Davis, David A. Cornwell. *Introduction to Environmental Engineering*. Second Edition, McGraw-Hill, Inc. 1991.
19. Rushton J.H. Mixing of liquids in Chemical Processing. *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 44, No. 12, pp. 2931, 1952.
20. Eckenfelder W.W., Jr. *Industrial Water Pollution Control*, 3rd Edition, McGraw Hill, 2000.

CHƯƠNG XIII

1. Jones, A. J. *Membrane and Separation Technology: The Australian Perspective*. Australian Government Publishing Service. Canberra, 1987
2. Wenten, IG. *Recent development in membrane science and its industrial applications*. *Membrane Sci. & Tech.*, Vol. 24 (Suppl.), (1109 - 1024), 2002
3. Lonsdale, H. K. *The Growth of Membrane Technology*. J. Membrane Science. Elsevier, Amsterdam 1982
4. <http://www.lenntech.com>
5. RW Baker. *Overview of Membrane Science & Technology*, in *Membrane Technology and Applications*, 2nd ed., John Wiley, Chichester, England 2004 .
6. Baker Richard W. *Membrane Technology and Applications*. New York. McGraw-Hill, 2000.
7. Georger Belfort. *Synthetic membrane processes – Fundamentals and water applications*. Acad. Press, Inc., New York, 1984
8. S. Loeb and S. Sourirajan, "Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane/ *Advances in Chemistry Series Number 38* 1963
9. H. K. Lonsdale. "Properties of Cellulose Acetate Membranes" in *Desalination by Reverse Osmosis*, M. Merten, ed., MIT Press, Cambridge. MA, 1966.
10. Bart Van der Bruggen, Carlo Vandecasteele, Tim Van Gestel,, Wim Doyenb, Roger Leysenb. *A Review of Pressure-Driven Membrane Processes in Wastewater Treatment and Drinking Water Production*. *Environmental Progress*, Vol. 22, No.1, p 46-56, April 2003
11. R. Rautenbach and R. Albrecht. *Membrane processes*, Wiley, Chichester, England 1989
12. Ashiq Moinul Islam. *Membrane Distillation Process for Pure Water and Removal of Arsenic*. M. Sc. thesis for the International Master's Program in Applied Environmental Measurement Techniques, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden 2005 .

13. Michael Greiter, Senad Novalin, Martin Wendland, Klaus-Dieter Kulbe, Johann Fischer. *Electrodialysis versus ion exchange: comparison of the cumulative energy demand by means of two applications*. Journal of Membrane Science Vol. 233, p. 11–19, Elsevier, 2004
14. E. Drioli, V. Calabro, Y. Wu. *Microporous membranes in Membrane Distillation*. Pure & Appl. Chem., Vol. 58, No. 12, p. 1657 -- 1662, 1986
15. L. Scott, M. Sivakumar, H. Dharmappa. *Optimising Membrane Distillation Using Hollow Fibres*. Sustainable Earth Research Centre, Environmental Engineering, University of Wollongong, Wollongong, NSW 2522, Australia
16. MBR. *Special III*. H₂O, Magazine for water supply and management, April 2005. STOWA, Foundation for Applied Water Research, Rinus Visser, Netherlands
17. C. Lubello and R. Gori. *Membrane bio-reactor for advanced textile wastewater treatment and reuse*, Water Science and Technology, Vol. 50 No. 2, pp 113–119. © IWA Publishing 2004.
18. T.K. Chen and J.N. Chen. *Combined membrane bioreactor (MBR) and reverse osmosis (RO) system for thin-film transistor -- liquid crystal display TFT-LCD, industrial wastewater recycling*. Water Science and Technology, Vol 50, No. 2, pp 99–106. © IWA Publishing 2004.
19. A. S. Michaels, "High Flow Membrane," U.S. Patent 3,615,024. October 1971
20. Henry F. Hamil. *The Application of Donnan Dialysis To Electroplating Washwater Treatment*. EPA/AES Research Project 60/659-095/0561, US Government Printing Office, 1983
21. F. G. Donnan. *The Theory of Membrane Equilibria*, Chem. Rev., I, p.73, 1925
22. Kevin W. Lawson & Douglas R. Lloyd, *Review membrane distillation*. J. Membr. Sci., Vol. 124 p. 1-25 1997
23. AWWA. *Water Desalting Planning Guide for Water Utilities*. John Wiley & Sons Inc. 2004 .
24. Wang William K. *Membrane Separations in Biotechnology*. 2nd Ed. rev. and exp.. New York - Basel, Marcel Dekker, 2001.
25. Blahoslav Sedláček, Jahoslav Kahovec. *Synthetic Polymeric Membranes, Proceeding of the 29th Microsymposium on Macromolecules*, Prague, Czechoslovakia 1986. Walter de Gruyter - Berlin - NewYork, 1987.

26. Doran G., Leong, L.Y.C. *Developing a Cost-Effective Environmental Solution for Produced Water and Creating a 'New' Water Resource*, U.S. Department of Energy Report, DOE/MT/95008-4, 2000.
27. Takashi Asada, Kikuo Oikawa. *Use of an Ion-exchange membrane for Sample Pretreatment of Ion Chromatography : Determination of Phosphate Ion and Sulphate Ion in Deep Subsurface Water*, Anal. Sci., Vol. 17, 213 – 215, Jan. 2001.
28. Y. H. Kim, S.-H. Moon. *Lactic acid recovery from a fermentation broth with high glucose rejection*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 76(2),169-78, 2001.
29. Scott Caothien, Paul Morris, *Filtration Of Salt River Project Water Using A Pall Microza Mf System For The City Of Scottsdale*. And Black & Veatch. Sls Report No. 9498, March 20, 2001.
30. C.M. Sanchez et al : *Electrochemical removal of Zn(II) from effluents of zinc electroplating processes*. IUPAC Conference on Electrochemistry and Interfacial Chemistry in Environmental Clean-up and Green Chemical Process, Coimbra, Portugal 6 - 7, 2001.
31. V.E. Santarosa, F. Peretti, V. Caldart, J. Zoppas, M. Zeni. *Study of ion-selective membranes from electrodialysis removal of industrial effluent metals II : Zn and Ni*. Desalination 149, 389- 391, 2002.
32. Alan R. Greenberg et al. *Macrovoid growth during polymer membrane casting*. Desalination 145, 17- 23, 2002.
33. Svetlozar Velizarov, et al.. *Integrated transport and reaction in an ion exchange membrane bioreactor*. Desalination 149, 205- 210, 2002.
34. Toraj Mohammadi, Anita Kaviani. *Water shortage and seawater desalination by electrodialysis*. Desalination 158, 267-210, 2003.
35. V. V. Slasarenko. *Electrodialysis and Reverse Osmosis Membrane Plants at Power Station*. Desalination, 158, 303 – 311, 2003 Elsevier.
36. Richard Morris, *Technological Trends in Desalination and Their Impact on Costs and the Environment*. World Bank Water Week Conference, 24 - 26 Feb 2004, Washington.
37. Lê Viết Kim Ba, Trần Khiêm Thâm. *Nghiên cứu chế tạo màng siêu lọc máu. Những thành tựu KHKT đưa vào sản xuất (VKHVN)*, No. 2, tr. 9-14, 1990.
38. Lê Viết Kim Ba. *Nghiên cứu chế tạo màng siêu lọc máu*. ĐHTH Hà Nội, tr.24, 1990.

39. Trương Trà Hương, Nguyễn Minh Cáo, Lê Khắc Hoàng Lan. *Thiết bị siêu lọc và thẩm thấu ngược*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, số 2, tr.32-41., 1994.
40. Quang Hưng Đặng, Hùng Việt Phạm. *Nghiên cứu xử lý nước thải bằng thiết bị xử lý màng cố định*. TC Hoá học, T. 39, số 2, tr.101-105, 2001.
41. Nguyễn Trọng Uyển, Lê Việt Kim Ba, Trần Thị Dung. *Khảo sát khả năng làm sạch nước của màng thẩm thấu ngược Việt Nam*. Hoá học và công nghiệp hoá chất, số 5, tr. 30-32., 2001.
42. Nguyễn Thế Đồng, Phan Đỗ Hùng, Nguyễn Minh Tuấn. *Xử lý nước sinh hoạt từ nước mặt chất lượng thấp bằng màng vi lọc dạng sợi rỗng*. TC Hoá học T. 39, số 4, tr. 23-27, 2001.
43. Nguyễn Hoài Châu, Cao Văn Chung, Lê Xuân Thịnh. *Một số kết quả nghiên cứu xử lý nước nhiễm mặn bằng thiết bị thẩm tách tự chế tạo*. TC Khoa học và Công nghệ, số 2, tr. 114-120 (2005)
44. Lê Anh Tuấn. *Những kết quả ban đầu trong nghiên cứu chế tạo màng trao đổi ion và thiết bị diện thẩm tách cho xử lý nước*. Tuyển tập báo cáo khoa học, Hội nghị khoa học 2005, Viện Hoá học, VAST, Tháng 12, 2005, trang 136 – 142.

CHƯƠNG XIV

1. QĐ BYT 1329/2002
2. TCVN 5945-1995, 6772-2000
3. *Manual for Designing Wastewater Treatment Plants*. WEF, 1998
4. *APHA et al. . 1995*
5. Fair G.M., Geycr J.C., Okun D.A.. *Water and Wastewater Engineering*. Vol. 2. John Wiley and Sons, Inc. NY, London, Sydney. 1968
6. McKenzie L. Davis, David A. Cornwell. *Introduction to Environmental Engineering*. Second Edition, McGraw-Hill, Inc. 1991.
7. Eckefelder W.W., Jr. *Industrial Water Pollution Control*. Third Edition, McGraw-Hill, Inc. 2000.
8. *Chemical and Biological Systems for Nutrients Removal*. WEF, 1998.

CHƯƠNG XV

1. R. J. Farrauto and C. H. Bartholomew. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Blackie academic & professional, New York, 1997.
2. J. A. Moulijn et al. *Catalysis*, NIOK, Netherlands Institute for Catalysis Research, Netherlands, 1993.
3. J. R. H. Ross. *Catalysis Today*, Vol. 53, Elsevier, Amsterdam, 1999.
4. Nguyễn Hữu Phú. *Xúc tác và Hấp phụ trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1998.
5. Nguyễn Hữu Phú. *Hoá lý và Hoá Keo*. Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2006.

MỤC LỤC

	Trang
CHƯƠNG I. QUAN ĐIỂM CHUNG VỀ ĐÁNH GIÁ Ô NHIỄM MÔI TRƯỜNG	4
1. Giới thiệu chung về môi trường	4
2. Sự vận chuyển các chất gây ô nhiễm trong môi trường và quan điểm phân tích	7
CHƯƠNG II. THUỐC TRỪ SÂU	26
1. Giới thiệu	26
2. Thuốc diệt côn trùng họ cơ clo	27
3. Thuốc diệt côn trùng họ cơ photpho	36
4. Thuốc diệt côn trùng họ cacbamat	38
5. Pyrethrin và pyrethroid	39
6. Thuốc trừ cỏ họ phenoxy axetic axit	41
7. Thuốc trừ cỏ họ atrazin và các triazin	43
8. Một số loại thuốc trừ cỏ khác	44
9. Kết luận	45
CHƯƠNG III. CÁC ĐỘC CHẤT HỮU CƠ ĐÁNG QUAN TÂM TRONG MÔI TRƯỜNG KHÔNG THUỘC LOẠI THUỐC TRỪ SÂU	48
1. Giới thiệu	48
2. Các hợp chất polyclobiphenyl và dioxin	49
3. Các cacbonhydro đa vòng thơm(PAH)	72
4. Polybrom diphenyl ete (PBDE) – nhóm chất ô nhiễm hữu cơ bền vững mới	82
5. Perflorunfonat	84
6. Các chất trong môi trường gây rối loạn nội tiết	84
7. Kết luận	93
CHƯƠNG IV. HẤP PHỤ	95
1. Khái niệm cơ bản	95
2. Đánh giá khả năng hấp phụ	97

3. Cấu trúc của chất hấp phụ	99
4. Chế tạo chất hấp phụ	105
5. Động học hấp phụ	106
6. Động lực hấp phụ	118
7. Tái sinh chất hấp phụ	125
8. Ứng dụng trong công nghệ môi trường	126
CHƯƠNG V. HẤP THỤ	133
1. Khái niệm cơ bản	133
2. Quá trình chuyển khối	140
3. Thiết kế hệ hấp thụ	145
4. Ứng dụng của quá trình hấp thụ	153
5. Kết luận	155
CHƯƠNG VI. KẾT TỦA HOÁ HỌC	156
1. Tính tan của chất rắn, độ tan và tích số tan (TT)	157
2. Kết tủa dưới dạng hydroxit và cacbonat	163
3. Kết tủa dưới dạng sunphua	164
4. Kết tủa dưới dạng phức chất	165
5. Đồng kết tủa	166
6. Ứng dụng	167
CHƯƠNG VII. KHỬ BỤI	183
1. Khái niệm cơ bản	183
2. Kỹ thuật khử bụi	186
CHƯƠNG VIII. LẮNG	200
1. Khái niệm lắng, bề lắng và vận tốc lắng	200
2. Lý thuyết tính tốc độ lắng hạt – phương trình stoke	204
3. Phân loại các kiểu loại lắng	207
4. Đánh giá định lượng các loại quá trình lắng	208
5. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự lắng bùn	217
6. Các dạng bề lắng	217

7. Ứng dụng	225
CHƯƠNG IX . LỌC	226
1. Lý thuyết lọc nước	226
2. Các kỹ thuật lọc	231
3. Ứng dụng	255
CHƯƠNG X . ÔXY HOÁ KHỬ	265
1. Giới thiệu chung về phương pháp ôxy hoá khử	265
2. Ôxy hoá khử bằng hoá chất	268
3. Ôxy hoá xúc tác pha lỏng	281
4. Ôxy hoá quang hoá xúc tác	286
5. Ôxy hoá tiên tiến	320
CHƯƠNG XI. QUÁ TRÌNH ĐỐT VÀ ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG	328
1. Các phản ứng cháy xảy ra trong buồng đốt	328
2. Quá trình cháy	332
3. Thiết kế lò đốt nhiệt phân	348
4. Lượng khí thải và kiểm soát ô nhiễm khí	353
CHƯƠNG XII . QUÁ TRÌNH KEO TỤ	362
1. Tóm tắt về tạp chất trong nước	362
2. Phân loại tạp chất trong nước theo kích thước	363
3. Cấu tạo hạt keo và tính bền của hệ keo	365
4. Cơ chế keo tụ – tạo bông	370
5. Chất keo tụ và các yếu tố ảnh hưởng	374
6. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình keo tụ	383
7. Ứng dụng	384
CHƯƠNG XIII . QUÁ TRÌNH MÀNG	397
1. Khái niệm cơ bản	397
2. Cơ chế tách qua màng	402
3. Chế tạo màng	407
4. Màng bán thấm	413

5. Các quá trình màng khác	428
6. Màng thẩm tách	437
7. Hệ phản ứng sinh học phối hợp với màng lọc	445
8. Tác màng và các giải pháp khác phục	447
9. Ứng dụng	449
CHƯƠNG XIV. TRUNG HOÀ VÀ HIỆU CHỈNH pH	457
1. Cơ chế trung hoà	457
2. Vật liệu và hoá chất trung hoà - hiệu chỉnh pH	460
3. Tác hại của pH quá cao hoặc quá thấp và độ ổn định của nước	466
4. Ứng dụng	469
CHƯƠNG XV. XÚC TÁC DỊ THỂ	474
1. Khái niệm cơ bản	474
2. Xúc tác dị thể ứng dụng trong xử lý môi trường khí	475
3. Xúc tác dị thể ứng dụng trong xử lý môi trường nước	488
TÀI LIỆU THAM KHẢO	493

Chịu trách nhiệm xuất bản :

Chủ tịch HĐQT kiêm Tổng Giám đốc NGÔ TRẦN ÁI
Phó Tổng Giám đốc kiêm Tổng biên tập NGUYỄN QUÝ THAO

Biên tập nội dung :

TRẦN NGỌC OANH

Trình bày bìa :

NGUYỄN MẠNH HÙNG

Sửa bản in :

PHÒNG SỬA BẢN IN (NXB Giáo dục tại Hà Nội)

Chế bản :

NGUYỄN TRUNG THÀNH

Tổng phát hành :

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC TẠI TP. ĐÀ NẴNG

CƠ SỞ KHOA HỌC TRONG CÔNG NGHỆ BẢO VỆ MÔI TRƯỜNG

Tập ba : CÁC QUÁ TRÌNH HOÁ HỌC TRONG CÔNG NGHỆ MÔI TRƯỜNG

Mã số: 7K636H9 - NĐN

In 1.000 cuốn, khổ 16 x 24cm, tại Công ty Cổ phần In & Dịch vụ Thừa Thiên Huế,
57 Bà Triệu - Huế. Số xuất bản: 268-2009/CXB/5-472/GD. In xong và nộp lưu
chiếu tháng 5 năm 2009.



VƯƠNG MIỆN KIM CƯƠNG
CHẤT LƯỢNG QUỐC TẾ



Cơ sở khoa học trong bảo vệ MT



8-934980-9 103,000



Giá: 103.000đ