

CHƯƠNG 2

CƠ SỞ LÝ THUYẾT LIÊN QUAN TRONG QUẢN LÝ CHẤT THẢI NGUY HẠI

Trong lĩnh vực quản lý chất thải nguy hại (bao gồm cả hành chính và kỹ thuật), theo thống kê đã có rất nhiều sự cố môi trường nghiêm trọng bắt nguồn từ những nhầm lẫn. Sự nhầm lẫn này có thể bắt nguồn từ việc gọi tên sai, không nắm vững các tính chất hóa học hoá lý cần thiết từ đó dẫn đến những vi phạm pháp luật và gây ra các hậu quả nghiêm trọng. Vì vậy nhằm tránh các sai lầm đáng tiếc trong quản lý chất thải nguy hại, chương này tập trung tóm tắt lại một số kiến thức hóa học, hóa lý thường được sử dụng trong quá trình quản lý chất thải nguy hại.

2.1 Sơ Lược Về Cấu Trúc Và Đặc Tính Hóa Học

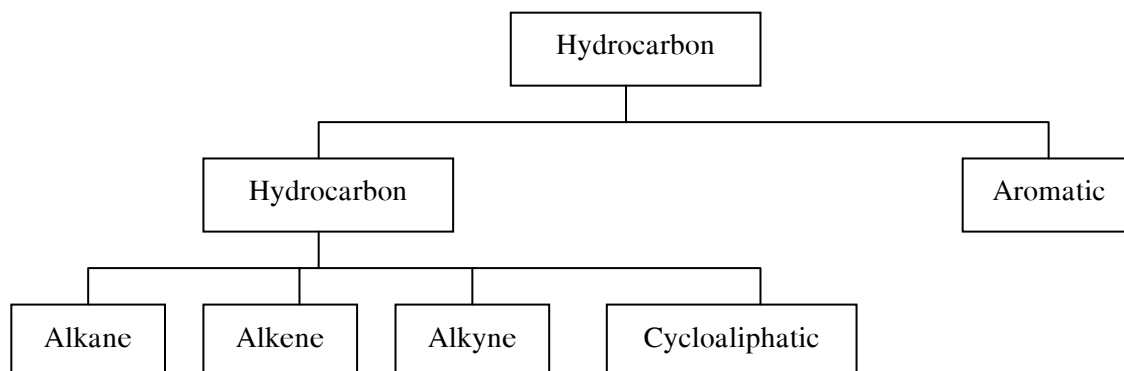
Về cơ bản, chất thải nguy hại gồm có cả chất vô cơ và chất hữu cơ. Trong đó các hợp chất hữu cơ là chất chiếm tỷ trọng cao trong các loại chất thải có tính nguy hại và có tên gọi phức tạp nhất. Nếu như không nắm được tên gọi và cấu trúc hóa học của chúng sẽ dẫn đến rất nhiều khó khăn trong công tác quản lý và xử lý, vì vậy phần cấu trúc hóa học và đặc tính sẽ tập trung chủ yếu trình bày cấu trúc hoá học và đặc tính của các hợp chất hữu cơ. Chất hữu cơ là tổ hợp của carbon với các chất khác như hydrogen, oxygen, nitrogen, sulfur...hợp thành. Nhìn chung dựa vào tổ hợp của carbon và các chất còn lại mà chất hữu cơ được phân thành nhiều nhóm chất hữu cơ khác nhau như hydrocarbon, amin,....

Danh Pháp Và Cấu Trúc

Trong phần này chỉ tóm tắt sơ bộ một số điểm cơ bản về chất hữu cơ, chi tiết hơn về lý thuyết chất hữu cơ có thể tham khảo các tài liệu liên quan ví dụ như: hóa học hữu cơ, tổng hợp hữu cơ và hóa dầu....

Hợp chất hydrocarbon

Các hợp chất hữu cơ chỉ bao gồm carbon và hydro có thể được chia làm hai nhóm chính carbon mạch thẳng (Aliphatic) và carbon mạch vòng (aromatic). Dựa trên liên kết giữa hydro và carbon, nhóm aliphatic được chia thành nhiều phân nhóm nhỏ như : alkane, alkenes, alkyne và những vòng no tương ứng của chúng (cycloaliphatic).



Aliphatic

Alkane

Là các hợp chất hữu cơ trong đó liên kết giữa các nguyên tử carbon là liên kết đơn.

Công thức chung của alkane là C_nH_{2n+2} trong đó n là số nguyên bất kỳ.

Ví dụ: pentane C_5H_{12} có n = 5 hay hexane C_6H_{14} có n = 6

Khi một hydro của alkane được thay thế bằng một chất khác thì chất này được gọi là dẫn xuất của alkane. Alkane mất một hydro gọi là alkyl và được kí hiệu là R.

Ví dụ: ethane C_2H_6 có gốc là ethyl C_2H_5 hay nói cách khác $R = C_2H_5$

Cấu trúc và cách gọi tên

Tùy thuộc vào số carbon có trong phân tử mà alkane có cấu trúc khác nhau. Có thể phân làm hai loại là alkane mạch thẳng và alkane mạch nhánh (là ankan có các gốc alkyl liên kết với carbon không ở vị trí đầu hay cuối mạch).

+ Đối với alkane mạch thẳng thì khi viết tên sẽ dùng kí hiệu “n-“ đặt trước tên gọi

Ví dụ: butane (C_4H_{10}) có hai đồng phân, trong đó cấu trúc mạch thẳng sẽ được gọi là n-butane.

+ Đối với alkane mạch nhánh, khi gọi tên một cấu trúc phải theo một trình tự sau

1. Chọn mạch có số carbon nhiều nhất làm mạch chính và tên alkane sẽ được gọi theo mạch này
2. Đánh số thứ tự các carbon trong mạch chính sao cho carbon có liên kết với các nhóm khác có số thứ tự nhỏ nhất.

3. Khi đọc tên hay viết thì liệt kê các mạch nhánh theo thứ tự ABC mà không liệt kê theo số thứ tự carbon liên kết. Trước mỗi nhóm nối phải ghi vị trí carbon mà nhóm liên kết ngay cả khi hai nhóm cùng liên kết với một carbon. Khi viết tên và số luôn phải tách biệt nhau bằng một dấu gạch ngang “-“.

Ví dụ: Hexane : C – C – C – C – C – C



Chú ý: Do lịch sử phát triển của khoa học kỹ thuật về tổng hợp chất hữu cơ có một số chất hữu cơ tồn tại cả tên thông thường lẫn tên theo quy định của the International Union of Pure and Applied Chemistry.

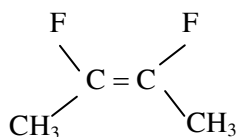
Alkene

Alkene là các hydrocarbon trong đó ngoài các carbon liên kết đơn còn chứa carbon liên kết đôi. Công thức chung của alkene là C_nH_{2n} .

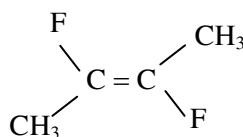
Cấu trúc và tên gọi

Để gọi tên chính xác một alkene cần tiến hành theo các bước sau

1. Chọn mạch carbon dài nhất (nhiều phân tử carbon nhất) có nối đôi làm mạch chính. Tên của alkene sẽ được gọi dựa theo tên của mạch chính.
2. Đánh số thứ tự carbon trong mạch chính sao cho carbon có nối đôi có số thứ tự nhỏ nhất.
3. Thực hiện tương tự bước 2 và 3 đối với alkane.
4. Nếu nối đôi có hai nhóm giống hệt nhau, tiếp đầu ngữ “cis-“ và “trans-“ được dùng. (Cis- chỉ hai nhóm giống hệt nhau nằm trên cùng một bên của phân tử. Trans- được dùng nếu chúng nằm trên hai mặt phẳng đối nhau.)



Cis –2,3-difluoro-2-butene



Trans-2,3-difluoro-2-butene

5. Trong trường hợp hydrocarbon có nhiều hơn hai nối đôi, khi đọc hay viết đầu tiên sẽ chỉ ra vị trí của nối đôi và sử dụng tiếp vị ngữ diene (khi có hai nối đôi), triene (ba nối đôi), vv...

Ví dụ: 1,3-butadiene: $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

Alkyne

Là các hydro carbon có chứa carbon nối ba ($-\text{C}\equiv\text{C}-$). Công thức chung $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Cấu trúc và tên gọi: cách viết và gọi tên Alkyne tương tự như alkane được gọi tên theo cách tương tự như là alkene với mạch dài nhất phải chứa nối ba. Tuy nhiên lúc này tiếp vị ngữ -ane được thay thành -yne. Đối với alkyne thường không cần đánh giá đồng phân cis-, trans-.

Ví dụ: Ethyne (tên thông thường -acetylene) $\text{HC}\equiv\text{HC}$

Aromatic

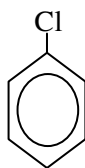
Là hợp chất vòng thơm (Aromatic) trong đó chất vòng thơm đơn giản nhất là benzene.



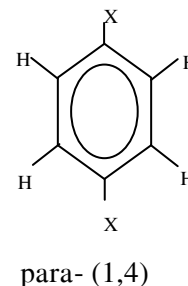
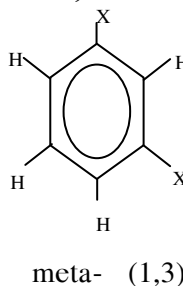
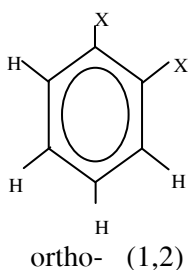
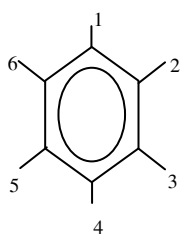
Khi có liên kết của các nhóm vào vòng thơm thì tùy thuộc vào số nhóm liên kết với vòng thơm (vòng benzene) mà hợp chất vòng thơm có tên gọi khác nhau. Nhìn chung chúng được chia thành hai nhóm chính.

Nhóm thứ nhất chỉ có một nhóm thế thì benzene là tên cơ bản và tên của nhóm liên kết được đặt trước.

Ví dụ: Chlorobenzene



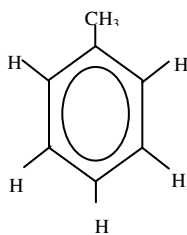
Nhóm thứ hai bao gồm các chất có từ hai nhóm thế liên kết với vòng benzene trở lên. Đối với các hợp chất này tiếp đầu ngữ "ortho-", "meta-" và "para-" hay số thứ tự sẽ được sử dụng để chỉ ra vị trí liên kết trên vòng. Ví dụ 1-chloro-3,4-dinitrobenzene:



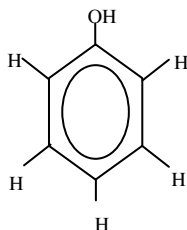
Chú ý:

+ Khi có nhiều hơn hai nhóm liên kết, cách đánh số vị trí các liên kết được sử dụng và theo nguyên tắc các nhóm liên kết có số nhỏ nhất.

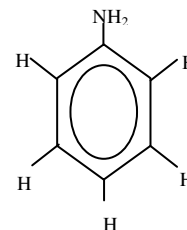
+ Như đã trình bày trong phần trên có rất nhiều chất bán trên thị trường sử dụng tên thông thường, đặc biệt là các chất trong nhóm này. Một số chất thuộc nhóm aromatic thông dụng thường được sử dụng trong công nghiệp sẽ được liệt kê dưới đây.



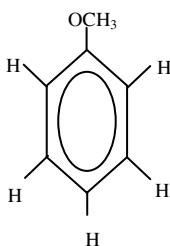
Toluene



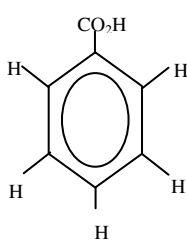
Phenol



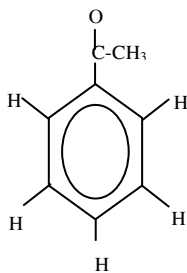
Aniline



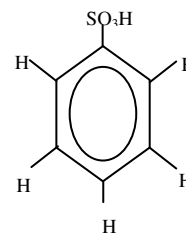
Anisole



Benzoic acid



Acetophenone

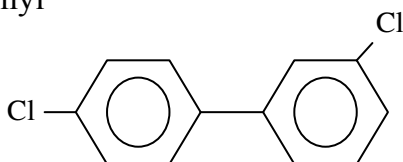


Benzenesulfonic acid

+ Tên thông thường của 1,2-dimethylbenzenes; 1,3-dimethylbenzenes; 1,4-dimethylbenzenes trên thị trường là *xylenes*

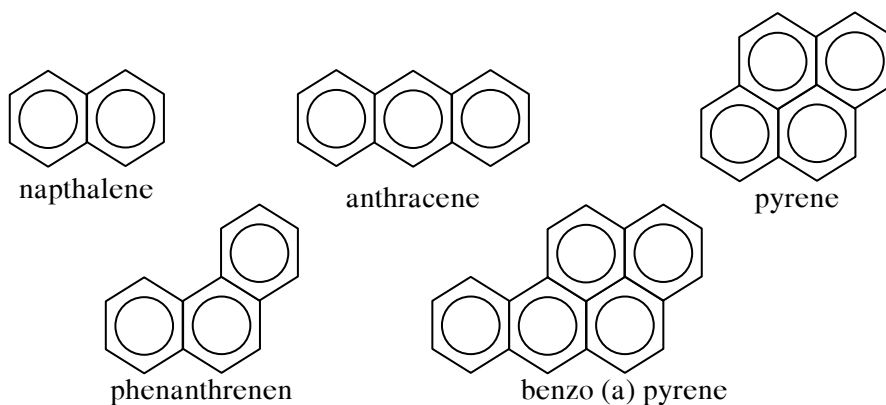
+ Khi benzene là một nhóm liên kết thì vòng benzene được gọi là phenyl

Ví dụ: 3,4'-dichlorobiphenyl

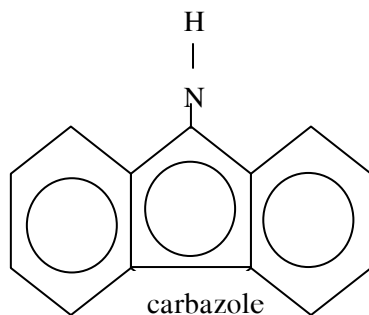


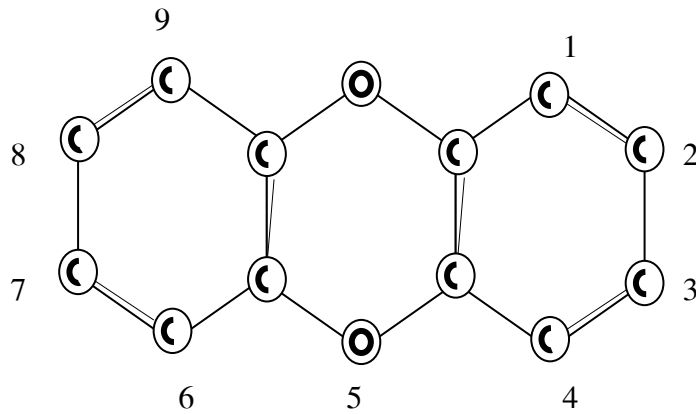
Polyaromatic Hydrocarbons (hợp chất hữu cơ đa vòng-PAHs) là nhóm của các chất hữu cơ đa vòng chỉ chứa carbon và hydro trong phân tử và gồm nhiều vòng thơm được nối với nhau bởi liên kết giữa hai carbon.

Ví dụ

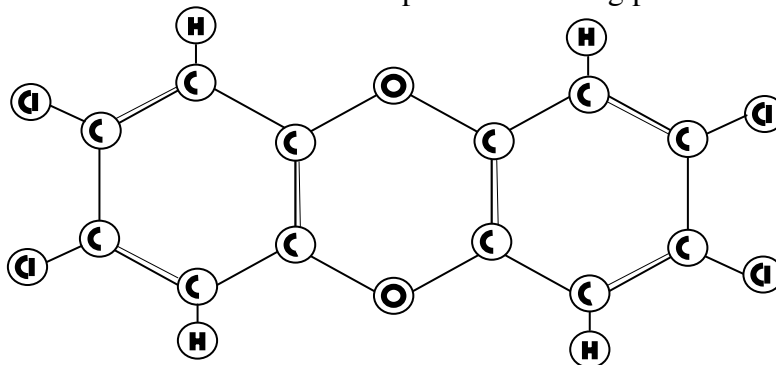


Bên cạnh đó sự thay thế hoặc liên kết của những nguyên tử (nitrogen, oxygen, sulfur) với carbon hoặc hydro tạo nên các hợp chất PAH có chứa N, O, S chẳng hạn như như carbazole, hay các sản phẩm phụ không mong muốn của quá trình cháy (như dioxin và furan).

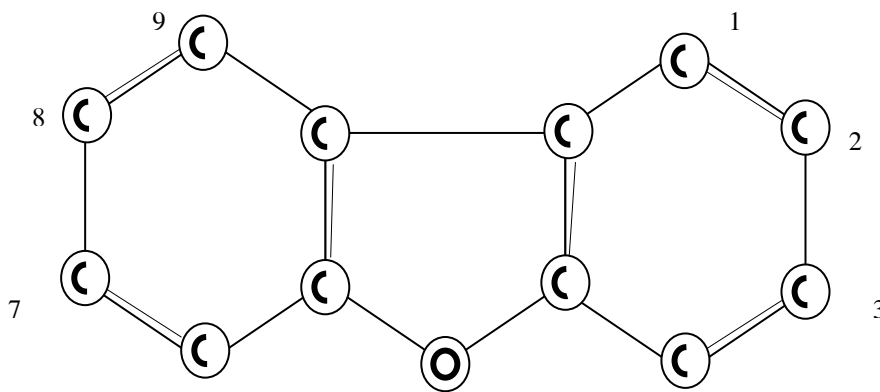




Cấu trúc của dibenzo – p dioxin 75 đồng phân

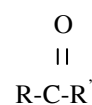
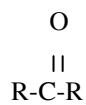


2,3,7,8 –tetrachlorodibenzo-p-dioxin (2,3,7,8 – TCDD)



Cấu trúc của dibenzofuran. 135 đồng phân

Ketone có công thức chung



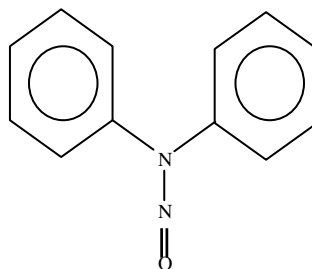
Ở đó R và R' là những nhóm alkyl khác nhau. Khi gọi tên ketone thì tùy theo tên của nhóm alkyl và thêm ketone vào cuối, và các nhóm alkyl sẽ được sắp xếp theo thứ tự chữ cái.

Amine là các hợp chất hữu cơ được xem như là dẫn xuất của ammonia, trong đó các nguyên tử hydro được thay thế bằng gốc hydrocarbon. Tùy theo số nhóm hydrocarbon liên kết mà amine được gọi là amine bậc một, hai, hay bậc ba.

R-NH ₂	R-NH-R'	R'' R-N-R'
Amine bậc 1	amine bậc 2	amine bậc ba

Nitrosamine là những chất có nhóm nitroso (-N=O) với một nhóm alkyl

Ví dụ Diphenylnitrosamine

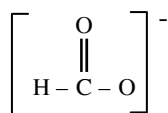


Ether có công thức tổng quát là R-O-R hay R-O-R' trong đó R và R' là các nhóm alkyl khác nhau. Tên của ether được gọi như sau: đầu tiên gọi tên hai nhóm alkyl liên kết với oxy và sau đó thêm chữ ether vào.

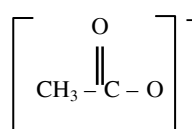
Ví dụ: Bis-(2-chloroethyl) ether: Cl-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-Cl

Ester có công thức chung RCO₂R' là sản phẩm của phản ứng của acid carbonxylic với rượu (alcohol). Để gọi tên một ester, đầu tiên là tên gốc alkyl (R') của rượu sau đó là tên của ion carboxylate hoặc muối. Ion carboxylate có công thức chung R-CO₂-

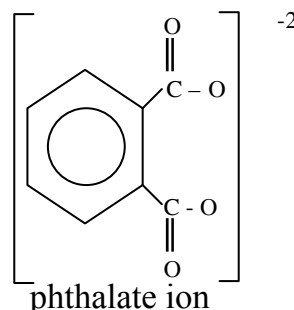
Ví dụ



Formate ion



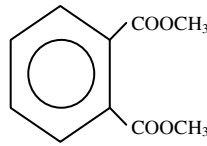
acetate ion



phthalate ion

Phthalate ester bao gồm ion phthalate và bất kỳ một nhóm alkyl nào khác.

Ví dụ Dimethyl phthalate



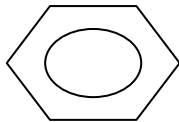
Đặc Tính Hóa Học

Theo quan điểm của hóa môi trường, dựa trên đặc tính bay hơi, hợp chất hữu cơ có thể phân thành ba loại cơ bản như sau: chất hữu cơ bay hơi (volatile organics), chất hữu cơ dễ bay hơi (semivolatile organic), và chất hữu cơ không bay hơi (nonvolatile organics). Từ ba nhóm chính trên dựa vào tính chất riêng các nhóm này còn được phân thành các nhóm nhỏ khác. Tuy nhiên rất khó có thể đưa ra một ranh giới cụ thể để phân biệt giữa chất hữu cơ bay hơi và chất hữu cơ dễ bay hơi, hay giữa chất hữu cơ dễ bay hơi và chất hữu cơ không bay hơi. Theo hóa môi trường, để có kết luận chính xác chất hữu cơ thuộc loại nào trong ba loại trên thì phương pháp tốt nhất là sử dụng các phương pháp phân tích hóa học để chứng minh.

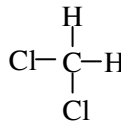
Chất hữu cơ bay hơi (volatile organics)

Những hợp chất hữu cơ bay hơi (VOCs) có áp suất bay hơi cao và bay hơi rất nhanh. Nhìn chung, đây là những hợp chất có phân tử lượng nhỏ, và có một số tính chất hóa lý như: hòa tan trong nước cao, áp suất hóa hơi cao, hằng số Henry cao, hệ số riêng phần carbon hữu cơ thấp (organic carbon partition coefficient-KOC, hệ số riêng phần octanol-nước (KOW) cao và hệ số tích lũy sinh học (bioconcentration factor-BCF) thấp.

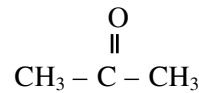
Ví dụ



Benzene



Dichloromethane



Acetone

Trong phân tích, dựa vào đặc tính dễ bay hơi của các chất này, để xác định kỹ thuật purge and trap được sử dụng. Trong kỹ thuật này, một dòng khí trơ (ví dụ helium) được dẫn qua mẫu (nước thải, hay đất), các chất hữu cơ dễ bay hơi sẽ theo dòng khí ra khỏi mẫu sau đó được tách loại để phân tích.

Chất hữu cơ dễ bay hơi (semivolatile organic)

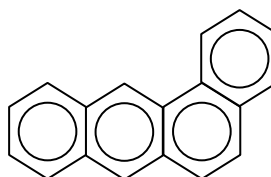
Chất hữu cơ dễ bay hơi bao gồm rất nhiều chất hữu cơ có tính chất lý hóa khác nhau. Do tính chất khác nhau và dựa vào những tính chất này, chất hữu cơ dễ bay hơi được chia thành hai nhóm như sau: có thể trích ly trong môi trường trung tính /base và có thể trích ly trong môi trường acid (base/neutral extractables and acid extractables). Cũng dựa vào đặc tính này, trong phân tích để tách các chất này ra khỏi mẫu, kỹ thuật trích ly bằng dung môi được sử dụng. Ví dụ khi mẫu có tính acid, chất trích ly có tính acid được sử dụng còn khi mẫu có tính bazơ, chất trích ly có tính base/trung tính được dùng.

Có thể trích ly Base /trung tính

Base/trung tính bao gồm nhóm polyaromatic hydrocarbon (PAHs), nitrosamines, ethers, phthalate esters, và các chất vòng thơm khác nhưng không chứa nhóm hydroxyl (OH) hay carboxyl (COOH) nhóm. Base/trung thường có những tính chất hóa lý sau: độ hòa tan, hệ số Henry và áp suất bay hơi thấp, Koc cao, Kow thấp và BCF cao.

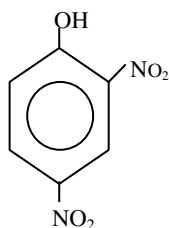
Ví dụ: benzo (a) anthracene

Có thể trích ly acid (acid extractable)

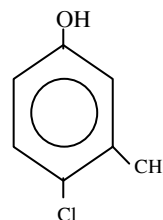


Nhìn chung, những chất có thể trích ly acid là aromatic alcohol hoặc phenol. Tùy thuộc vào nhóm liên kết và vị trí liên kết mà các chất này thể hiện các tính chất hóa lý khác nhau như: độ hòa tan trong nước từ thấp đến cao, áp suất bay hơi trung bình, hệ số Henry thấp và Koc và BCF có thể thay đổi.

Ví dụ:



2,4-dinitrophenol



4-chloro-3-methyl phenol (4-chloro-3-cresol)

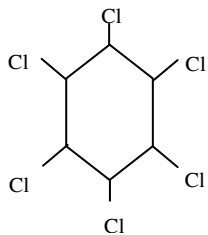
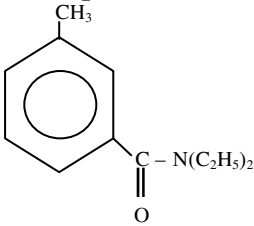
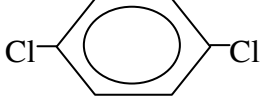
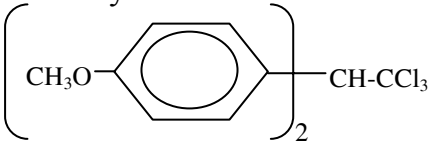
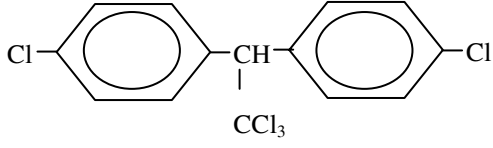
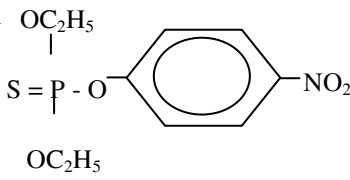
Chất hữu cơ không bay hơi

Những chất hữu cơ không bay hơi là những chất ít bay hơi hoặc không bay hơi ngay cả tại nhiệt độ cao. Trong phân tích để tách các hợp chất hữu cơ này ra khỏi mẫu kỹ thuật trích ly cũng được sử dụng.

Thuốc bảo vệ thực vật và thuốc ức chế tăng trưởng (pesticide and herbicide)

Thuốc bảo vệ thực vật và thuốc ức chế tăng trưởng là những hợp chất hóa học được dùng để diệt nấm, côn trùng, loài gặm nhấm (rodent), cây cỏ, v.v. bao gồm cả chất hữu cơ và vô cơ trong đó các hợp chất hữu cơ được chia thành hai loại chính chlorinated pesticides và organophosphorus pesticides. Bảng 2.1 giới thiệu một số thuốc bảo vệ thực vật hay diệt côn trùng thường gặp.

Bảng 2.1 Một số ví dụ về thuốc diệt côn trùng và bảo vệ thực vật thường dùng

Tên thông thường	Ghi chú
Lindane 	Dùng diệt bọ cánh cứng (boll weevil), rệp cotton và châu chấu
m-delphene 	Dùng trừ muỗi
p- dichlorobenzene 	Thường dùng diệt bướm
Methoxychlor 	Có công dụng tương tự DDT, có thể được dùng trong bơ sữa mà không gây độc hoặc làm sữa có mùi khó chịu
DDT 	Tác động độc hại lên con người khá chậm
Parathion 	Độc tính cao với người

Chlorinates pesticides (thuốc bảo vệ thực vật chứa Clo) được sử dụng rộng rãi như thuốc diệt côn trùng, nấm và cỏ dại. Những chất bảo vệ thực vật này đã được phát hiện có tính độc và gây ảnh hưởng đến sức khỏe khi chúng không phân hủy hoàn toàn trong tự

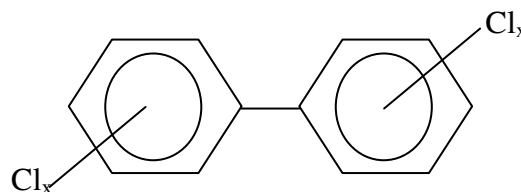
nhiên và có khuynh hướng tích lũy trong mô mỡ của hầu hết động vật có vú. Trong các chất này DDT là chất được biết đến nhiều nhất. Những chất bảo vệ thực vật khác như lindane, dieldrin, aldrin, chlordane, toxaphene, heptachlor, DDD và DDE. Do đặc tính độc của thuốc bảo vệ thực vật chứa clo nên hầu hết các chất này đều đã được nghiên cứu kỹ lưỡng.

Organophosphorus pesticides (thuốc bảo vệ thực vật chứa phot pho) nhìn chung độc tính cả đối với người và động vật. Một chất organophosphorus pesticide quan trọng là parathion. Một số chất bảo vệ thực vật organophosphorus khác là malathion, systox, chlorthion, disyston, dicapthon và metasystox.

Thuốc ức chế tăng trưởng (herbicide) là các hợp chất có tính năng ức chế quá trình quang tổng hợp của tế bào, chu trình quang hóa hay tác động lên các quy luật tăng trưởng. Các chất ức chế quá trình quang tổng hợp như: triazines (ví dụ như: atrazine và simazine), hydroxybenzonnitriles (ví dụ như: bromoxynil), carbamates (ví dụ như: propham, chlorpham). Các chất tác động lên các quy luật tăng trưởng như 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA và glyphosphate. Trong các chất nêu trên, 2,4,5 –T là chất được chú ý nhiều nhất vì trong chất này thường có chứa dioxin (ở đây dioxin như là thành phần tạp chất của 2,4,5 –T và được biết như là 2,4,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin-TCDD) là chất gây biến đổi gen (những người bị nhiễm chất này có thể sinh con quái thai) hay bệnh về da.

Chất bảo vệ thực vật và ức chế tăng trưởng vô cơ: đây là các chất có độc tính cao với nhiều loại vi sinh vật, trong môi trường chúng thường tồn tại rất lâu trong đất. Hầu hết các chất này đều có thể thay thế bằng một chất hữu cơ có tính năng tương tự, tuy nhiên khi vi sinh vật trở nên kháng thể với những chất hữu cơ này thì có thể cần dùng tới các chất vô cơ. Các chất này có thể là Zinc (Zn) copper (Cu), arsenic (As), mercury (Hg), sulfuric acid, sodium arsenate và sodium thiocyanate.

Polychlorinated biphenyls (PCBs) Là hỗn hợp của biphenyls và nguyên tử Cl, trong đó nguyên tử Cl liên kết tại một carbon bất kỳ, được dùng rộng rãi trong máy biến thế và tụ điện. Tuy nhiên từ năm 1979, EPA (Mỹ) đã cấm sản xuất, chế biến và phân phối PCB trên thị trường. Hiện nay theo thống kê có 210 chất PCB hay đồng phân khác nhau. Trên thị trường, hỗn hợp của các đồng phân được gọi là arochlors và được đặt tên theo hàm lượng Cl có trong hỗn hợp (Ví dụ Arochlor 1248 và Arochlor 1260) nhìn chung trên thị trường thường có các hỗn hợp chứa 40 – 60% Cl theo khối lượng. Công thức tổng quát của PCB thường được biểu diễn như sau



2.2 MỘT SỐ TÍNH CHẤT HÓA LÝ CƠ BẢN

Tính chất hóa lý của các chất là một thông số rất quan trọng. Dựa trên các tính chất này sẽ dự đoán hay xác định được sự tương tác, con đường lan truyền của chúng với môi trường như thế nào, lựa chọn phương pháp xử lý hợp lý cũng như dự đoán hiệu quả đạt được của quá trình.

Một chất có thể có rất nhiều tính chất hóa lý liên quan, tuy nhiên trong giáo trình này chủ yếu tập trung vào một số tính chất quan trọng có liên quan trong vấn đề quản lý và kiểm soát chất thải nguy hại.

Tính hòa tan

Tính hòa tan của một chất hay của một dung dịch là mức độ hòa tan của chất (hay dung dịch) đó vào chất (hay dung dịch) khác hay dung môi. Độ tan của một chất hóa học trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ và tính chất hóa học của các thành phần khác có trong nước. Độ hòa tan trong nước thường được biểu diễn bằng đơn vị mg/L, hoặc phần triệu (ppm). Trong lĩnh vực môi trường đơn vị thường dùng là mg/L (= ppm), và (g/L (=một phần tỷ - ppb)). Bảng 2.2 trình bày một số tích số tan của một số kim loại nặng thường được quan tâm trong quản lý chất thải nguy hại.

Ví dụ: khi xem xét tính tan của Ca(OH)_2 từ phản ứng



Tích số hòa tan (solubility product) của Ca(OH)_2 được tính như sau

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

Bảng 2.2 Tích số tan của một số kim loại nặng tại điểm cân bằng

<i>Phương trình phản ứng</i>	<i>LogK tại 25oC</i>
$\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14,0
$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CdOH}^+ + \text{H}^+$	-10,1
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cd(OH)}_{2(\text{aq})} + 2 \text{H}^+$	-20,4
$\text{Cd}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cd(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$	-33,3
$\text{Cd}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Cd(OH)}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$	-47,4
$\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$	-3,4
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Hg(OH)}_{2(\text{aq})} + 2\text{H}^+$	-6,2
$\text{Hg}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Hg(OH)}_3^- + 3\text{H}^+$	-21,1
$\text{PbCO}_{3(\text{s})} = \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	-13,1

Áp suất bay hơi

Là áp suất của hơi trên bề mặt chất lỏng tại cân bằng (ở đó tốc độ phân tử rời chất lỏng bằng tốc độ phân tử tái hòa tan). Áp suất bay hơi là một hàm phụ thuộc vào nhiệt độ

chất lỏng và được đo dựa trên áp suất khí trời (atmosphere (atm) $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 1.0133 \times 10^5 \text{ Pa}$).

Áp suất hơi của một dung dịch lý tưởng chứa hai cấu tử theo định luật Raoult được tính bằng công thức sau

$$p_a = p_{vp} x_a \quad \text{và} \quad p_b = p_{vp} x_b$$

Trong đó

P_a = áp suất riêng phần của chất ô nhiễm A (atm)

P_{vp} = áp suất bay hơi của chất A tinh khiết (atm)

x_a = phần mol của chất ô nhiễm A = $\text{molA}/(\text{molA} + \text{molB})$

$$P_{\text{tổng}} = p_a + p_b$$

Trong kỹ thuật môi trường, do hàm lượng chất ô nhiễm là rất nhỏ trong nước thải vì vậy xa có thể tính gần đúng theo phương trình sau

$$x \approx \frac{\text{mol } a}{\text{mol nước}}$$

Chú ý: định luật Raoult chỉ đúng đối với dung dịch lý tưởng. Trong kỹ thuật môi trường, chất thải thường là các dung dịch chứa chất ô nhiễm với hàm lượng thấp, và rất nhiều chất khi đó định luật Raoult không còn chính xác và lúc này định luật Henry thường được dùng.

Hằng số Henry

Định luật Henry phát biểu: trong những điều kiện cân bằng, áp suất riêng phần của chất bay hơi trên bề mặt chất lỏng sẽ tỷ lệ với nồng độ của chất bay hơi trong chất lỏng.

$$P_g = H C_L$$

Trong đó

P_g = áp suất riêng phần của chất bay hơi (atm)

H = hằng số Henry (atm.m³/mol)

C_L = nồng độ của chất bay hơi trong chất lỏng (mol/m³)

Từ định nghĩa của áp suất hơi riêng phần, hằng số Henry cũng được biểu diễn theo tỉ lệ giữa nồng độ trong chất bay hơi trong không khí trên bề mặt chất lỏng với nồng độ trong chất lỏng

$$H = C_g / C_L$$

Trong đó

C_g = nồng độ của chất hóa học trong pha khí (không khí)

C_L = nồng độ của chất hóa học trong pha lỏng (nước)

Sự khuếch tán của khí vào nước chịu ảnh hưởng đáng kể bởi nhiệt độ (ví dụ độ bay hơi hydrocarbon gia tăng khoảng ba lần khi gia tăng 10°C) và thành phần hóa học của nước, vì vậy hằng số Henry cũng là một hàm phụ thuộc vào nhiệt độ và được tính theo công thức thực nghiệm sau

$$H = e^{(A-B/T)}$$

Trong đó H = hằng số Henry (atm.m³/mol)
 A, B = hệ số hồi quy
 T = nhiệt độ (K)

Chú ý: hằng số Henry có thể được biểu diễn theo một số đơn vị vì định luật Henry đã được phát triển trên cơ sở xem xét quá trình khuếch tán của khí vào trong nước. Những đơn vị đó là mg/L.atm, hay mol/L.atm. Vì vậy khi tham khảo hay tra cứu hằng số Henry của các chất để tính toán nên kiểm tra đơn vị thật kỹ trước khi áp dụng.

Ngoài ra hằng số Henry còn được biểu diễn dưới dạng không thứ nguyên và hằng số này được tính như sau

$$H' = H/RT$$

Ở đó H' = hằng số Henry (không thứ nguyên)
 H = hằng số Henry (atm.m³/mol)
 R = hằng số khí = (8.25 x 10⁻⁵ atm.m³/mol K)
 T = nhiệt độ (K)

Trong một số trường hợp không tra cứu được hằng số Henry, có thể ước tính hằng số Henry theo độ tan của chất như công thức sau

$$H = p_{vp}/S$$

Trong đó
 p_{vp} = áp suất bay hơi của chất
 S = độ tan của chất

Chú ý: p_{vp} và S phải cùng một nhiệt độ. Và nên chú ý rằng giá trị H trong các bảng tra thu được dựa trên việc khảo sát dung môi (nước) là tinh khiết, vì vậy trong thực tế khi ước tính dựa trên số liệu này kết quả nhận được khác với giá trị thực của nước bị ô nhiễm.

Ví dụ Ước tính hằng số Henry cho toluene trong nước ở 20°C từ áp suất bay hơi và độ tan. Từ đó chuyển hằng số này thành hằng số không thứ nguyên. So sánh giá trị hằng số Henry vừa tính toán với giá trị tra được từ tài liệu. Cho biết ở 20°C áp suất bay hơi của toluen là 220 mmHg [$p_{vp} = 22.0$ (mmHg)], độ tan là 5,15x10² mg/l ($S = 5.15 \times 10^2$)

mg/l), khối lượng phân tử $M = 92,13 \text{ g/mol}$. Các hệ số A,B trong phương trình thực nghiệm lần lượt là $A = 5.13$, $B = 3.02 \times 10^3$ (pl A)

Giải

a. Ta có A: ở 20oC

$$P_{vp} = 22.0 \text{ (mmHg)} = 22.0 \text{ (mmHg)/760 (mmHg/atm)} = 0.029 \text{ atm}$$

$$S = 5.15 \times 10^2 \text{ mg/L}$$

$$\Rightarrow S = \frac{5.15 \times 10^2 \text{ mg/L}}{92.13 \times 10^3 \text{ mg/mol}} = 5.59 \times 10^{-3} \text{ mol/L} = 5.59 \text{ mol/m}^3$$

Khi đó hằng số Henry ước tính theo độ tan sẽ là

$$H = 0.029/5.59 = 5.19 \times 10^{-3} \text{ atm.m}^3/\text{mol}$$

(hằng số Henry không thứ nguyên sẽ là

$$H' = \frac{5.19 \times 10^{-3} \text{ atm.m}^3 / \text{mol}}{(8.205 \times 10^{-5} \text{ atm.m}^3 / \text{mol.K})(20 + 273.2)K} = 0.216$$

b. Hằng số Henry của Toluene ở 20oC được tính theo phương trình thực nghiệm sau

$$H = e^{(A-B/T)}$$

Với $A = 5.13$ (pl A)

$$B = 3.02 \times 10^3 \text{ (pl A)}$$

$$T = 20 + 273.2 = 293.2 \text{ K}$$

$$\Rightarrow H = e^{[5.13 - (3.02 \times 10^3 / 293.2)]} = 5.68 \times 10^{-3} \text{ atm.m}^3 / \text{mol}$$

c. Với giả thiết giá trị ước tính trên là chính xác, sai số gặp phải trong trường hợp ước tính từ độ tan và áp suất bay hơi so với kết quả tính toán từ phương trình thực nghiệm sẽ là

$$\frac{5.19 - 5.68}{5.68} = -0.086 \text{ hay } 8.6\%$$

Hệ số khuếch tán

Khuếch tán là sự dịch chuyển của chất ô nhiễm do sự chênh lệch của nồng độ. Theo định luật Fick, lượng chất ô nhiễm đi qua một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian được tính như sau

$$J = -D (dC/dx)$$

Với $J =$ thông lượng (flux) ($\text{mol/cm}^2.\text{s}$)

$$D = \text{hệ số khuếch tán (cm}^2/\text{s)}$$

$$C = \text{nồng độ (mol/cm}^3)$$

$$x = \text{độ dài theo hướng chuyển động (cm)}$$

Tương tự như hằng số Henry, ngoài việc có thể tra từ các tài liệu tham khảo, hệ số khuếch tán có thể được ước tính bằng nhiều cách khác nhau. Phần trình bày dưới đây sẽ liệt kê một số cách ước tính hệ số khuếch tán thường dùng

Theo khối lượng phân tử:

$$D_1 = D_2 (M_2/M_1)^{1/2}$$

Ví dụ: Ước tính hệ số khuếch tán của ethyl alcohol (E) trong nước thông qua các hệ số khuếch tán của methyl alcohol (M) và n-butyl alcohol (B) từ các giá trị được cho dưới đây

Hợp chất	D (cm ² /s)10	Khối lượng phân tử	Nhiệt độ
Methyl alcohol	1.75 x 10 ⁻⁵	32.05	25°C
n-Butyl alcohol	0.56 x 10 ⁻⁵	72.12	25°C
Ethyl alcohol	1.24 x 10 ⁻⁵	46.07	25°C

Giải

Hệ số khuếch tán của ethyl alcohol trong nước

Theo methyl alcohol:

$$D = 1.75 \times 10^{-5} (32.05/46.07)^{1/2} = 1.46 \times 10^{-5}$$

Theo n-butyl alcohol:

$$D = 0.56 \times 10^{-5} (72.12/46.07)^{1/2} = 0.71 \times 10^{-5}$$

Giá trị trung bình = 1.09 x 10⁻⁵

So với giá trị cho sẵn cho thấy giá trị vừa ước tính nhỏ hơn khoảng 12% (1.24 x 10⁻⁵)

Sử dụng phương trình Boltzmann (hệ số khuếch tán lý thuyết của khí ô nhiễm trong không khí)

$$D = 1.858 \times 10^{-3} \left(\frac{T^{1.5} M'}{P \sigma^2 \Omega} \right)$$

Trong đó D = hệ số khuếch tán (cm²/s)

$$M' = \left(\frac{M_a + M_b}{M_a M_b} \right)^{1/2}$$

Ma = khối lượng phân tử của không khí (28.97 g/mol)

Mb = khối lượng phân tử của chất ô nhiễm (g/mol)

P = áp suất (atm)

T = nhiệt độ (K)

σ = đường kính va chạm (hoạt động) (ÅO)

Ω = tích phân (toàn bộ) va chạm (là hàm không thứ nguyên của nhiệt độ)

Chú ý: hệ số khuếch tán trong không khí là một hàm của nhiệt độ và áp suất, vì vậy từ giá trị hệ số khuếch tán trong không khí của một số hợp chất được tra cứu từ các sách kỹ thuật phải hiệu chỉnh với điều kiện thực tế của môi trường bằng công thức sau

$$D_1 = D_2 (P_2/P_1) (T_1/T_2)^m \quad (3-13)$$

Trong đó hệ số mũ m theo lý thuyết là 1.5. Trong thực tế đo đạc giá trị này giao động từ 1.75 đến 2.0

Dùng phương pháp Wilke-Chang (ước tính hệ số khuếch tán trong nước)

$$D = \frac{5.06 \times 10^{-7} T}{\mu V^{0.6}}$$

Ở đó D = hệ số khuếch tán
 T = nhiệt độ (K)
 μ = độ nhớt của nước (centipoise, cP)
 V = thể tích mol của chất ô nhiễm (cm^3/mol)

Thể tích mol của chất có thể được ước tính bằng phương pháp LeBas sử dụng các giá trị Bảng 2.3

Bảng 2.3 Thể tích riêng *

Nguyên tố/hợp chất	Thể tích riêng ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$)	Nguyên tố	Thể tích riêng ($\text{cm}^3/\text{g-mol}$)
Carbon (C)	14,8	Bromine (Br)	27
Hydrogen (H)	3,7	Chlorine (Cl)	24,6
Oxygen (O) trong các chất ngoại trừ ester, ether, acid, liên kết với, S,P,N	7,4	Fluorine (F)	8,7
Oxygen trong liên kết methyl ester và ether	9,1	Iodine (I)	37
Oxygen trong liên kết ethyl ester và ether	9,9	Sulfur (S)	25,6
Oxygen trong liên kết ester và ether cao phân tử	11	Vòng có 3 cấu tử	-6
Oxygen trong liên kết acid	12	Vòng có 4 cấu tử	-8,5
Oxygen trong liên kết với S,P,N	8,3	Vòng có 5 cấu tử	-11,5
Nitrogen liên kết đôi	15,6	Vòng có 6 cấu tử	-15
Nitrogen trong amin bậc thấp	10,5	Naphthalene	-30
Nitrogen trong amin bậc cao	12	Anthracene	-47,5

* Phương pháp thể tích gia tăng không nên dùng để ước tính hệ số khuếch tán cho các phân tử đơn giản. Đối với các chất đơn giản các giá trị sau có thể dùng: H_2 , 14.3; O_2 25.6; N_2 31.2; không khí 29.9; CO 30.7; CO_2 34.0; SO_2 44.8; NO 23.6; N_2O 36.4; NH_3 25.8; H_2O 18.9; H_2S 32.9; Cl_2 48.4; Br_2 53.2; I_2 71.5.

Ví dụ: Xác định hệ số khuếch tán của methanol trong nước ở 25°C. Cho biết ở nhiệt độ này độ nhớt của nước $\mu = 0,89$ cP.

Giải Theo phương pháp của Wilke-Chang, hệ số khuếch tán của methanol (CH_3OH) trong nước được tính theo công thức sau

$$D = \frac{5.06 \times 10^{-7} \times T}{\mu V^{0.6}}$$

Với $T = 25 + 273,2 = 298,2$ K
 $\mu = 0,89$ cP

Thể tích mol dựa theo phương pháp của LeBas được tính như sau

Từ công thức cho thấy methanol gồm 1 nguyên tử C, 4 nguyên tử H và 1 nguyên tử O, dựa vào bảng 3, thể tích mol của từng thành phần của methanol sẽ là

$$C = 1 \times 14,8 = 14,8$$

$$H = 4 \times 3,7 = 14,8$$

$$O = 1 \times 7,4 = 7,4$$

Như vậy thể tích mol của methanol sẽ là $V = 14,8 + 14,8 + 7,4 = 37,0$ cm³/mol

$$D = \frac{5.06 \times 10^{-7} (298.2K)}{(0.89)(37.0)^{0.6}}$$

$$D = 1.942 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Hệ số riêng phần (Partition coefficient)

Hệ số riêng phần là các hằng số thực nghiệm biểu diễn sự phân bố của một chất giữa hai môi trường khác nhau. Trong quản lý chất thải nguy hại ba hệ số riêng phần quan trọng và cần quan tâm khi xem xét một chất là: hệ số riêng phần octanol-nước (octanol-water), hệ số riêng phần đất-nước (the soil water partition coefficient), và hệ số riêng phần hơi-lỏng (vapor liquid partition).

Hệ số riêng phần octanol-nước (octanol-water partition coefficient) là hệ số chỉ ra sự phân bố của chất giữa hai môi trường hữu cơ và nước. Môi trường hữu cơ ở đây có thể là sinh vật cạn hoặc sinh vật nước v.v.. Đây là chỉ số quan trọng trong nghiên cứu sự phát tán, dịch chuyển của chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường. Hệ số riêng phần octanol-nước là một hằng số không thứ nguyên và được định nghĩa như sau

$$K_{ow} = C_0/C$$

Trong đó C_0 = nồng độ trong octanol (mg/L hoặc (g/L)
 C = nồng độ trong nước (mg/L hoặc (g/L)

Giá trị K_{ow} của các chất rất khác nhau trong khoảng từ 10^{-3} đến 10^7 . Một chất có giá trị Kow thấp (<10) sẽ có khuynh hướng ưa nước (hydrophilic), khả năng hấp phụ vào đất (hay cặn lắng) kém và có hệ số tích lũy sinh học (BCF) thấp vì vậy nó dễ dàng dịch chuyển và phát tán trong môi trường. Ngược lại chất có KOW cao sẽ có khuynh hướng kỵ nước, tích lũy trong mỡ (mô mỡ) và đất.

Hệ số riêng phần đất-nước (soil water partition coefficient) (KP hay KSW)

K_p (hay KSW) biểu thị diện khuynh hướng hấp phụ vào đất (hay cặn lắng) của chất ô nhiễm và được định nghĩa như sau

$$K_p = X/C$$

Ở đó X = nồng độ của chất ô nhiễm trong đất (ppb hoặc (g/kg)
 C = nồng độ của chất ô nhiễm trong nước (ppb hoặc (g/L)

KSW hay KP tương tự với hệ số hấp phụ Freundlich trong phương trình hấp phụ Freundlich.

Hệ số riêng phần carbon hữu cơ (organic carbon partition coefficient), K_{oc}

Quá trình hấp phụ của chất ô nhiễm hữu cơ vào đất thường xảy ra đối với đất sét hay đất bùn. Hầu hết các nghiên cứu đã chỉ ra rằng, hợp chất hữu cơ bị hấp phụ vào đất phụ thuộc rất nhiều vào hàm lượng carbon hữu cơ có trong đất, hệ số riêng phần carbon hữu cơ được định nghĩa như sau

$$K_{oc} = C_{đất} / C_{nước} \quad (3-17)$$

Trong đó

$C_{đất}$ = nồng độ chất ô nhiễm trong phần hữu cơ của đất ((g được hấp phụ/kg chất hữu cơ C , hoặc ppb)

$C_{nước}$ = nồng độ của chất ô nhiễm trong nước (ppb hay (g/kg)

Từ các tính chất hóa học liên quan của các chất, KOC có thể ước tính từ các hệ số riêng phần khác (bảng 2.4)

Bảng 2.4. Một số phương trình tỷ lệ để ước tính KOC

Loại hóa chất	Số hóa chất	Phương trình	Ghi chú
Thuốc bảo vệ thực vật (pesticide)	45	$\text{Log } K_{oc} = 0.544 \log K_{ow} + 1.377$	
Hợp chất vòng thơm (aromatics)	10	$\text{Log } K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21$	
Hydrocarbon chứa clo (chlorinate hydrocarbons)	15	$\text{Log } K_{oc} = -0.557 \log S + 4.277$	S theo $\mu\text{mol/L}$
Hợp chất vòng thơm (aromatic)	10	$\text{Log } K_{oc} = -0.54 \log S + 0.44$	S theo phần mol
Pesticides	106	$\text{Log } K_{oc} = -0.55 \log S + 3.64$	S theo mg/L
Chưa đề cập	-	$\text{Log } K_{oc} = 0.681 \log \text{BCF} + 1.963$	BCF = hệ số tích lũy sinh học

Ngoài ra khi biết được tỷ lệ phần carbon hữu cơ có trong đất hay cặn lắng, Koc có thể được ước tính từ K_p

$$K_{oc} = K_p / f_{oc}$$

Trong đó f_{oc} = phần carbon hữu cơ trong đất (không thứ nguyên)

Hệ số riêng phần lỏng-hơi (vapor-liquid partition coefficient - K_{vl})

Là tỉ lệ của nồng độ chất ô nhiễm trong pha hơi với nồng độ trong pha lỏng tại điểm cân bằng. Hệ số này là một hàm của nhiệt độ, áp suất hơi, áp suất khí quyển, thành phần của pha lỏng và pha hơi, và đặc tính hóa học của chất. Trong trường hợp này cả hai định luật Raoult và Henry đều có thể áp dụng tùy theo nồng độ của chất trong dung dịch. Hệ số riêng phần lỏng-hơi được định nghĩa như sau

$$K_{vl} = X_{eq,l} / C_{eq,v}$$

$X_{eq,l}$ = nồng độ của chất ô nhiễm trong pha lỏng tại điểm cân bằng

$C_{eq,v}$ = nồng độ của chất ô nhiễm trong pha hơi tại điểm cân bằng

Hệ số tích lũy sinh học (bioconcentration factor)

Hệ số tích lũy sinh học, BCF, thể hiện lượng hóa chất dường như được tích lũy trong sinh vật nước, được miêu tả bằng biểu thức toán học như sau

$$\text{BCF} = C_{org} / C$$

Trong đó C_{org} = nồng độ cân bằng trong sinh vật (mg/kg hay ppm)
 C = nồng độ trong nước (ppm)

Hệ số tích lũy sinh học là chỉ tiêu quan trọng cần thiết trong đánh giá nguy cơ. Hàm lượng mỡ trong mô động vật là yếu tố quan trọng trong xác định khuynh hướng tích lũy sinh học của các chất hóa học. Giá trị của BCF khác nhau đối với từng loại sinh vật nước ngay cả trong một loài, BCF có thể có giá trị khác nhau, ví dụ BCF trong mỡ đầu của cá chép có khuynh hướng cao hơn trong mỡ đầu của cá hồi. Bên cạnh đó sự tích lũy độc chất (hay hóa chất nói chung) của sinh vật phụ thuộc rất nhiều vào hệ thống cơ chế trao đổi chất và bài tiết của sinh vật.

Ví dụ: Cho biết nồng độ của Chlordane trong ao hồ tương đương với độ tan của nó 560 $\mu\text{g/L}$ và BCF của cá là 14000 l/kg. Hãy ước tính nồng độ chlordane trong mô của cá trong hồ?

Giải

Từ định nghĩa của $BCF = C_{org}/C$

Với $C = 560 \mu\text{g/l}$

Vậy nồng độ của Chlordane trong mô của cá trong hồ sẽ là

$$C = 560 (\mu\text{g/l}) \times 14000 (\text{l/kg}) = 7.84 \times 10^6 \mu\text{g/kg} = 7840 \text{ mg/kg}$$

Từ các tính chất hóa lý của chất, vì vậy BCF liên quan rất nhiều đến tính tan của chất, KOC, KOW trong đó Kow là chỉ số thông dụng nhất để ước tính BCF. Một chú ý quan trọng là BCF không phải là sự tích lũy sinh học tự nhiên (biomagnification) - sự tích lũy sinh học tự nhiên là sự gia tăng nồng độ chất ô nhiễm trong cơ thể sinh vật qua con đường thực phẩm- trong khi đó BCF cũng là sự gia tăng của chất ô nhiễm trong mô tế bào của một cơ quan trong cơ thể sinh vật bởi sự hấp thụ (hấp phụ) của vi sinh vật.

Quan hệ giữa BCF và Kow trong cá thường mô tả theo phương trình sau

$$\log BCF = c_1 + c_2 \log K_{ow}$$

Trong đó c_1, c_2 = hằng số thực nghiệm

Theo Paustenbach BCF có thể được ước tính từ các dữ liệu về tính chất lý học của chất ô nhiễm.

$$\log BCF = c_1 - c_2 \log S$$

Trong đó S = độ tan

BCF cũng có thể ước tính từ KOC theo phương trình sau

$$\log BCF = c_1 \log K_{oc} - c_2 \quad (3-22)$$

Chú ý: việc ước tính BCF từ các phương trình nêu trên chỉ mang tính tham khảo do các phương trình đều được đưa ra từ các thực nghiệm vì vậy các phương trình này chỉ có giá trị khi xem xét các điều kiện tương ứng với các điều kiện đã được thực hiện trong thí nghiệm và không thể sử dụng một cách tùy tiện. Đặc biệt, rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến giá trị BCF đã không được xem xét trong các mối quan hệ nêu trên như khả năng trao đổi chất và bài tiết.

Hấp phụ và hấp thụ

Là quá trình chuyển từ pha này sang pha khác của một chất.

Hấp phụ (sorption) là quá trình xảy ra tại bề mặt, kết quả tương tác của một trong số ba phân tử riêng biệt

- Chất hấp phụ (ví dụ: than hoạt tính) (sorbent)
- Chất bị hấp phụ (ví dụ: như là chất ô nhiễm được lấy đi) (sorbate)
- Dung môi (nước)

Động lực của hấp phụ là ái lực của chất bị hấp phụ với chất hấp phụ bao gồm

- Áp lực điện tử
- Lực Van der Waal
- Liên kết công hóa trị (covalent bond)
- Liên kết hydro

Hấp thụ (absorption) chất bị hấp thụ được chất hấp thụ lấy đi (pha hấp thụ). Weber, giả định là phân chất ô nhiễm trong pha dung môi (ví dụ nước) và pha hấp thụ có thể được miêu tả bằng hệ số ái lực

$$K = \frac{V_1 f_1}{V_2 f_2}$$

Trong đó K = hệ số pha riêng phần
 V_1, V_2 = thể tích molar đối với pha dung môi và pha hấp thụ tương ứng
 f_1, f_2 = hệ số ái lực đối với pha dung môi và pha hấp thụ tương ứng

2-3 Cân Bằng Khối Lượng

a. Phương trình cân bằng khối lượng tổng quát

Dựa trên định luật bảo toàn khối lượng, phương trình cân bằng khối lượng tổng quát được viết như sau:

$$\text{Vào} + \text{Sinh ra} - (\text{Ra} + \text{Tiêu thụ}) = \text{Tích lũy}$$

Khi thực hiện một nghiên cứu khảo sát một quá trình công nghệ sản xuất hay xử lý, để thiết lập cân bằng vật chất của hệ thống cần thực hiện các bước sau

1. Vẽ sơ đồ công nghệ của quá trình, xác định và đặt tên cho các thông số và biến số. Công việc này sẽ giúp cho xác định được vấn đề cần giải quyết, các giá trị đã biết và chưa biết.
2. Xác định các phương trình toán học liên quan và viết các phương trình liên quan có chứa các ẩn số. Công việc này bao gồm
 - Cân bằng khối lượng
 - Cân bằng năng lượng
 - Xác định các vấn đề và mối tương quan (ví dụ như sản phẩm ra tỷ lệ với nguyên liệu vào).
 - Liệt kê các định luật và tính chất vật lý liên quan. Chẳng hạn như quan hệ khối lượng/thể tích (khối lượng riêng), quan hệ nồng độ/áp suất (định luật khí) hoặc những điều kiện để quá trình là bão hòa hay cân bằng.
 - Xác định các tương quan lý học chẳng hạn như quan hệ giữa phần mol (ví dụ, tổng phần mole trong dòng vật chất là 1)
3. Kiểm tra bậc tự do (DF) của hệ thống (quá trình).

$$DF = NV - NE$$

NV = số biến số

NE = số phương trình độc lập liên quan đến biến số

DF = bậc tự do của hệ thống

Nếu $DF > 0$, tiếp tục giải quyết vấn đề. Nếu không, đánh giá sơ đồ công nghệ và xác định những vấn đề lần nữa để xác định xem các vấn đề và biến số đặt ra ở trên đã xác định đúng chưa, nếu chưa phải hiệu chỉnh lại.

4. Quy đổi các thông tin số liệu thu thập được về cùng một hệ đơn vị cơ bản
5. Giải các phương trình

b. Cân bằng khối lượng cho một hệ thống không có phản ứng

Khi không có phản ứng, lượng tạo thành và tiêu thụ là zero và phương trình cân bằng khối lượng tổng quát trở thành

$$\sum_{k_{ii}} Va_{oi} - \sum_{k_{oi}} Ra_{oi} = \text{Tích lũy}$$

Trong đó k_{ii} , k_{oi} = dòng của thành phần thứ i vào hoặc ra khỏi hệ thống

Đối với quá trình tĩnh và quá trình liên tục ổn định, tích lũy = 0 và phương trình cân bằng khối lượng của hệ thống không phản ứng có thể viết đơn giản như sau:

$$\sum_{k_{ii}} V_{ao} = \sum_{k_{oi}} R_a$$

Ví dụ: Xét một hệ thống xử lý nước ngầm ô nhiễm. Cho biết công suất xử lý là 50000 L nước ngầm ô nhiễm/ngày với nồng độ benzene và trichloroethylene (TCE) trong nước ngầm lần lượt là 5000 mg/L và 10000 mg/L. Hệ thống sử dụng nguyên lý giải hấp thụ dòng ngược chiều bằng cách cho một dòng không khí sạch đi vào hệ thống theo chiều từ dưới lên với lưu lượng khí vào là 100000 L/ngày. Nồng độ benzene trong nước ngầm đầu ra là 1000 mg/L và hiệu quả loại TCE bằng 60% của hiệu quả tách benzene khỏi nước ngầm. Giả thiết dòng khí vào không chứa chất hữu cơ ô nhiễm, trong hệ thống không xảy ra phản ứng (có nghĩa không có không khí hòa tan vào nước và không có nước bị lấy vào không khí), quá trình xảy ra ở 25°C, tương đương với nhiệt độ vào của nước ngầm và không khí. Lưu lượng dòng nước và khí là không đổi trong quá trình.

Giải

Sơ đồ dòng và cân bằng khối lượng được phát triển dựa trên quan hệ $M = QC$

M = khối lượng mg/ngày ($\times 10^{-6}$ = kg/ngày)

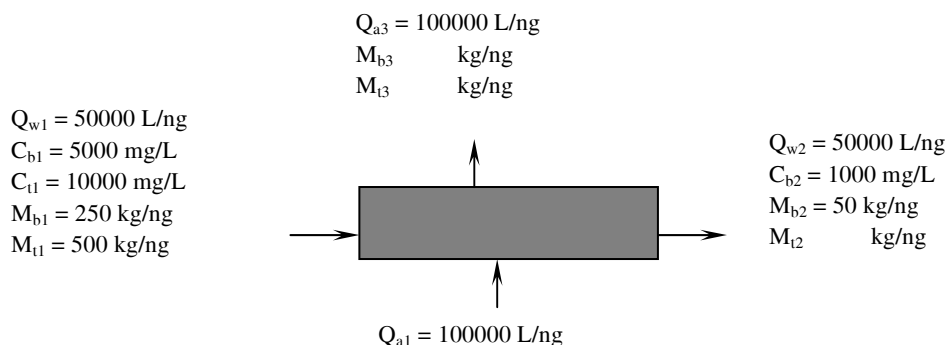
Q = lưu lượng (L/ngày)

C = nồng độ (mg/L)

Với các dòng vào và ra được kí hiệu như sau

w = nước 1 = vào
b = benzene 2 = nước ra
t = TCE 3 = khí ra
a = không khí

Qua đó dựa trên dữ kiện đề bài ta có sơ đồ sau



Phân tích dữ kiện cho thấy đề bài có 13 biến số:

1. Lưu lượng nước ngầm vào và ra (2)

2. Lưu lượng khí vào và ra, (2)
3. Nồng độ của benzene trong dòng nước ngầm vào và ra, (2)
4. Nồng độ TCE trong nước ngầm đầu vào (vấn đề này không yêu cầu xác định nồng độ TCE ra mà chỉ xác định khối lượng), (1)
5. Khối lượng của benzene và TCE trong nước ngầm đầu vào và ra, (4)
6. Khối lượng của benzene và TCE trong dòng khí ra (khí vào không có chất hữu cơ và vì vậy không cần xác định biên số benzene và TCE trong dòng khí vào) (2).

Có 8 quan hệ trong số các biến số:

1. Lưu lượng vào và ra của nước ngầm và không khí là như nhau;
2. Khối lượng của benzene trong nước ngầm vào và ra và khối lượng TCE vào là bằng với nồng độ nhân với lưu lượng nước ngầm;
3. Khối lượng của benzene và TCE trong không khí đầu ra là bằng lượng trong nước ngầm vào trừ lượng trong nước ngầm ra; và hiệu quả tách TCE từ nước ngầm là 60% của hiệu quả tách benzene từ nước ngầm.

Do đó, vấn đề này có 5 bậc tự do, và thực ra cho 5 biến số: lưu lượng nước ngầm và khí vào, nồng độ vào và ra của benzene, và nồng độ TCE vào.

Sơ đồ trên cũng được dùng cho một số tương qua giữa các biến số. Quan hệ đó là

$$\begin{aligned}(M_{t1} - M_{t2}) / M_{t1} &= 0.6 (M_{b1} - M_{b2}) / M_{b1} \\ M_{b3} &= M_{b1} - M_{b2} \\ M_{t3} &= M_{t1} - M_{t2}\end{aligned}$$

Bằng cách giải ba phương trình này, ta có

$$M_{t2} = 260 \text{ kg/ng}, \quad M_{b3} = 200 \text{ kg/ng} \text{ và } M_{t3} = 240 \text{ kg/ng}.$$

c. Cân bằng khối lượng cho hệ thống có phản ứng

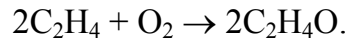
Phương trình cân bằng khối lượng cho hệ thống có phản ứng dựa trên phương trình cân bằng khối lượng tổng quát được viết như sau

$$\sum_{k_{ii}} V_{ao} + \sum_{k_{ig}} S_{inh\ ra} = \sum_{k_{io}} R_a + \sum_{k_{ic}} T_{ieu\ thu}$$

Trong đó k_{ig} ; k_{ic} = số những phản ứng ở đó thành phần thứ I được sinh ra hoặc tiêu thụ.

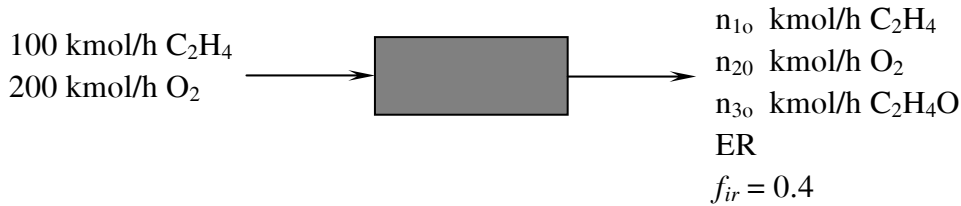
Chú ý: nếu một tỷ lệ chất tham gia vào phản ứng được đưa vào nhỏ hơn tỷ lệ của phương trình phản ứng thì chất đó gọi là chất giới hạn.

Ví dụ Hãy xác định lưu lượng molar của dòng sản phẩm khí ra từ quá trình oxy hóa Ethylene theo phản ứng sau



Cho biết ethylene và oxy đưa vào thiết bị phản ứng 100 kmol/h ethylene và 200 kmol/h. Tỷ số biến đổi của chất giới hạn là 40%, phản ứng diễn ra trong điều kiện ổn định.

Giải dựa vào dữ kiện đề bài ta có sơ đồ sau



Phân tích dữ kiện cho thấy đề bài có 7 biến số và 4 quan hệ. Bậc tự do là 3, và ba biến số được cho sẵn. Do đó, vấn đề được xác định

Những phương trình là

$$n_{1o} = 100 - 2ER$$

$$n_{2o} = 200 - ER$$

$$n_{3o} = 0 + 2ER$$

$$ER = f_{ir} \times n_{lri}$$

Đối với vấn đề này, ethylene là chất phản ứng giới hạn, bởi vì tỉ lệ tương ứng với phân tử oxy đầu vào là 0.5 và trong phản ứng là 2.0. Do đó, $n_{lri} = 100$ kmol/h. giải những phương trình thu được

$ER = 40$ kmol/h, $n_{1o} = 20$ kmol/h, $n_{2o} = 160$ kmol/h và $n_{3o} = 80$ kmol/h.

Câu hỏi và bài tập

1. Vẽ cấu trúc của những hợp chất sau

- Benzene
- 1,1-dichloroethane
- Methylene chloride (dichloromethane)
- Bis (2-chloroethyl) ether
- 1,2-dichloro 2-butene

2. Xác định độ tan của cadmium hydroxide, $\text{Cd}(\text{OH})_2$, như là hàm của pH. $K_{SP} = 5.33 \times 10^{-15}$

3. Hằng số Henry thường được cho trong bảng theo đơn vị của áp suất (atm). đưa ra một biểu thức biến đổi giá trị cho trichloroethylene, 550 atm tại 20°C để hằng số Henry không còn thứ nguyên.

4. Biến đổi hằng số Henry của benzene 5.5×10^{-3} atm.m³ /mol ở 20°C thành hằng số không thứ nguyên.

5. Ước tính hằng số Henry cho benzene ở 25°C từ dữ kiện về độ tan và áp suất bay hơi cho biết 9,52x10 mmHg, S = 1,78 x 10² mg/l.
6. Ước tính hệ số khuếch tán của ethylbenzene từ những giá trị trong bảng đối với phenol và toluene.
7. Ước tính hệ số khuếch tán của methyl phenyl sulfide trong nước ở 25°C.
8. Giải thích sự khác nhau giữa tích lũy sinh học và sự tích lũy sinh học tự nhiên (bioconcentration, biomagnification).
9. Ước tính nồng độ của ethylbenzene trong mô của cá trong hồ với nồng độ trong nước là 120 mg/L cho biết BCF = 37,5 l/kg
10. Ước tính hệ số phân carbon hữu cơ K_{OC} của benzene từ số liệu (1) độ tan, và (2) logK_{OW} trong phụ lục A. so sánh kết quả đạt được với các kết quả đo được trong phụ lục A.
11. Dòng nước vào bể có dung tích 5L có lưu lượng 4 kg/s và đi ra khỏi bể với lưu lượng 6 kg/s. ban đầu bể chứa đầy 4/5
 - (a) Viết cân bằng khối lượng cho bể này.
 - (b) Sau bao nhiêu lâu thì bể sẽ cạn hết nước.
12. Một thiết bị chưng cất được dùng để chưng cất tách loại chất A khỏi hỗn hợp chứa A và B. Dòng nhập liệu có lưu lượng khối lượng là 5000 kg/h và theo tỷ lệ 1:1. Dòng ra ở đỉnh tháp chưng cất được đưa qua thiết bị ngưng với lưu lượng 3500 kg/h. Tại thiết bị ngưng, A được lấy ra và được phân thành hai dòng dòng bao gồm dòng sản phẩm và dòng hòa lưu. Dòng sản phẩm từ thiết bị ngưng chứa 95% A. Dòng lấy ra tại đáy tháp chứa 90% B. Tìm tỷ lệ của dòng tuần hoàn/dòng sản phẩm ở đỉnh.
13. Một phản ứng có phương trình lý thuyết như sau
$$A + 3B \rightarrow 2C$$
Cho biết phần trăm A chuyển thành sản phẩm là 30%. Lưu lượng vào 1000 kg/h với tỷ lệ của A và B trong dòng vào lần lượt là 25% và 75% B theo khối lượng. Khối lượng phân tử của A là 32 và của B là 2.
 - (a) Tính khối lượng phân tử của C
 - (b) Tính thành phần dòng ra theo khối lượng