

CHƯƠNG 3

CƠ SỞ QUÁ TRÌNH HÓA HỌC

3.1 QUÁ TRÌNH TRUNG HÒA

Cơ sở: Phản ứng trung hòa: Acid + Bazơ → Muối + Nước

Ứng dụng

- Nước thải acid + nước thải kiềm → được trung hòa đến trung tính
- Nước thải acid + hóa chất kiềm → được trung hòa đến trung tính
- Nước thải kiềm + hóa chất acid → được trung hòa đến trung tính

3.1.1 Trung Hòa Nước Thải

Nước thải chứa các axit vô cơ hoặc kiềm cần được trung hòa đưa pH về khoảng 6,5-8,5 trước khi thải vào nguồn nhận. Quá trình trung hòa nước thải có thể thực hiện bằng nhiều cách khác nhau:

- Trộn lẫn nước thải axit với nước thải kiềm;
- Bổ sung tác nhân hóa học;
- Lọc nước thải có tính axit qua vật liệu có tác dụng trung hòa;
- Trung hòa nước thải kiềm bằng các khí axit.

Việc lựa chọn phương pháp trung hòa tùy thuộc vào thể tích và nồng độ nước thải, chế độ thải nước thải, khả năng sẵn có và giá thành của các tác nhân hóa học. Lượng bùn cặn sinh ra từ quá trình trung hòa phụ thuộc vào nồng độ và thành phần nước thải cũng như liều lượng và loại tác nhân sử dụng.

Trung hòa bằng cách bổ sung tác nhân hóa học

Để trung hòa nước thải axit có thể sử dụng các tác nhân hóa học như NaOH, KOH, Na₂CO₃, NaHCO₃, NH₄OH, CaCO₃, MgCO₃, đolômít (CaCO₃.MgCO₃). Song tác nhân rẻ tiền nhất là sữa vôi 5%-10% Ca(OH)₂, tiếp đến là soda và NaOH công nghiệp.

Trong nước thải axit và kiềm thường chứa các ion kim loại, vì vậy liều lượng tác nhân tham gia phản ứng trung hòa cần tính đến cả yếu tố tạo thành cặn muối các kim loại nặng.

Trung hòa nước thải axit bằng cách lọc qua vật liệu có tác dụng trung hòa

Trong trường hợp này người ta thường dùng các vật liệu như manhêtit ($MgCO_3$), đolômít, đá vôi, đá phấn, đá hoa và các chất thải rắn như xỉ và xỉ tro làm lớp vật liệu lọc. Các vật liệu trên được sử dụng ở dạng cục với kích thước 30 đến 80 mm. Quá trình có thể được tiến hành trong thiết bị lọc đặt nằm ngang hay thẳng đứng.

Khi lọc nước thải chứa HCl và HNO_3 qua lớp đá vôi, thường chọn vận tốc lọc từ 0,5-1 m/h. Trong trường hợp lọc nước thải chứa 0,5% H_2SO_4 qua lớp đolômít, tốc độ lọc lấy từ 0,6-0,9 m/h, nếu nồng độ 2% H_2SO_4 thì tốc độ lọc lấy bằng 0,35 m/h.

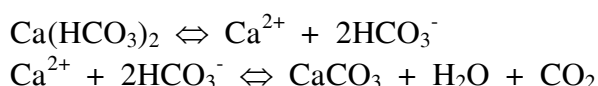
Trung hòa nước thải kiềm bằng các khí axit

Để trung hòa nước thải kiềm, trong những năm gần đây người ta đã sử dụng các khí thải chứa CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2O ,... Việc sử dụng khí axit không những cho phép trung hòa nước thải mà đồng thời tăng hiệu suất làm sạch chính khí thải khỏi các cấu tử độc hại.

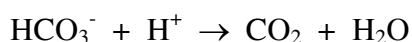
3.1.2 Ổn Định Hóa Nước

Xử lý ổn định nước bằng axit

Xử lý ổn định nước bằng axit được áp dụng để ngăn ngừa quá trình lắng đọng canxi cacbonat. Hợp chất $Ca(HCO_3)_2$ là hợp chất không bền vững và do vậy thường tồn tại dưới dạng phân ly:



Nếu chỉ số bão hòa I có giá trị dương, chứng tỏ lượng CO_2 tự do trong nước nhỏ hơn hàm lượng cân bằng. Để bù lại sự thiếu hụt CO_2 phản ứng sẽ chuyển dịch sang phía phải, khi đó hàm lượng HCO_3^- trong nước giảm đi, hàm lượng $CaCO_3$ và CO_2 tăng lên. Muốn tăng hàm lượng CO_2 mà không tạo ra $CaCO_3$, người ta phải thêm axit vào nước để có phản ứng sau:



Lượng axit cần thiết cho quá trình ổn định nước nói trên được xác định theo độ pH_0 ban đầu của nước và giá trị pH_s cân bằng sau khi bão hòa nước bằng $CaCO_3$.

Xử lý ổn định nước bằng kiềm

Xử lý ổn định nước bằng kiềm được áp dụng để ngăn ngừa quá trình xâm thực. Khi nước có dư lượng CO₂ xâm thực, cần sử dụng kiềm để khử CO₂ tự do theo phản ứng sau:



Lượng kiềm cần thiết được xác định theo giá trị pH₀ và pH_s của nước.

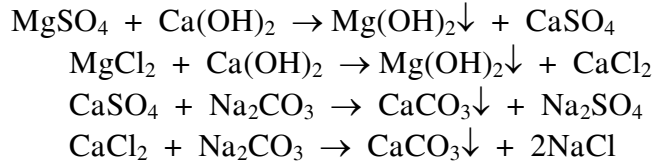
3.2 QUÁ TRÌNH TRAO ĐỔI

Cơ sở: Phản ứng trao đổi: $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AD} + \text{CB}$

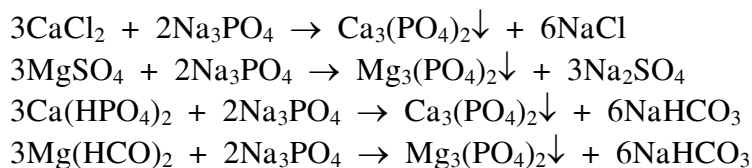
Ứng dụng: Quá trình làm mềm nước bằng phương pháp hóa học

Cơ sở của phương pháp hóa học là mềm nước là đưa các hóa chất có khả năng kết hợp với các ion Ca²⁺, Mg²⁺ có trong nước tạo thành các kết tủa CaCO₃, MgCO₃, Mg(OH)₂,... và loại trừ chúng bằng biện pháp lắng lọc. Các hóa chất sử dụng có thể là Ca(OH)₂, Na₂CO₃, NaOH,...

Làm mềm nước bằng vôi kết hợp với soda:



Làm mềm nước bằng trinitriphosphat (Na₃PO₄)



3.3 QUÁ TRÌNH OXY HÓA KHỬ

Cơ sở: Phản ứng oxy hóa khử

Ứng dụng

- Khử sắt trong nước ngầm;
- Xử lý nước thải chứa các hợp chất hóa học khó phân hủy;
- Khử trùng.

3.3.1 Quá Trình Khử Trùng (Disinfection)

Quá trình khử trùng là quá trình tiêu hủy các vi sinh vật gây bệnh. Khác với quá trình tiệt trùng (sterilization) là quá trình tiêu diệt toàn bộ vi sinh vật có trong nước hoặc nước thải, quá trình khử trùng chỉ tiêu diệt một cách có chọn lọc những vi sinh vật gây bệnh. Trong lĩnh vực xử lý nước thải, ba nhóm vi sinh vật gây bệnh quan trọng nhất là vi khuẩn (bacteria), vi trùng (virus) và amoebic cyst (nang bào). Những loại bệnh do vi khuẩn lan truyền qua môi trường nước bao gồm bệnh thương hàn (typhoid), bệnh dịch tả (cholera), bệnh phó thương hàn (paratyphoid), bệnh kiết lỵ (bacillary dysentery). Những bệnh do vi trùng lan truyền qua môi trường nước bao gồm bệnh bại liệt (poliomyelitis) và bệnh viêm gan siêu vi (infectious hepatitis).

Quá trình khử trùng hầu hết được thực hiện bằng cách sử dụng (1) hóa chất, (2) tác nhân vật lý, (3) phương pháp cơ học và (4) phương pháp bức xạ.

Đối với phương pháp hóa học, các tác nhân hóa học dùng làm chất khử trùng bao gồm (1) Clo và các hợp chất của clo, (2) Brom, (3) iot, (4) Ozone, (5) phenol và các hợp chất của phenol, (6) rượu, (7) các kim loại nặng và những hợp chất tương ứng, (8) màu, (8) xà phòng và chất tẩy rửa, (10) các hợp chất amonium, (11) H₂O₂, và (12) các hợp chất acid và kiềm.

Trong những hợp chất này, những chất khử trùng thông dụng nhất là các hợp chất hóa học có tính oxy hóa và clo là một trong những tác nhân được sử dụng thông dụng nhất. Brom và iot cũng được sử dụng trong khử trùng nước thải. Ozone là tác nhân khử trùng có hiệu quả cao và ngày càng được sử dụng nhiều. Nước có độ acid và độ kiềm cao cũng được sử dụng để tiêu hủy vi sinh vật gây bệnh vì nước có pH lớn hơn 11 hoặc nhỏ hơn 3 khá độc đối với vi khuẩn.

☞ Khử trùng bằng clo

Các hợp chất clo thường dùng ở các trạm xử lý nước thải bao gồm (Cl₂), Calcium Hypochlorite [Ca(OCl)₂], Sodium Hypochlorite [NaOCl] và Chlorine Dioxide [ClO₂].

Khi khí Cl₂ được hòa tan vào nước sẽ có hai phản ứng xảy ra: phản ứng thủy phân và phản ứng ion hóa. Quá trình thủy phân xảy ra như sau:



Hằng số bền của phản ứng này là:

$$K = \frac{[\text{HOCl}] [\text{H}^+] [\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]} \approx 4,5 \times 10^{-4}, \text{ ở } 25^\circ\text{C}$$

Quá trình phân ly HOCl xảy ra như sau:



Hằng số phân ly HOCl:

$$K_i = \frac{[H^+][OCl^-]}{[HOCl]} = 2,9 \times 10^{-8}, \text{ ở } 25^\circ\text{C}$$

Lượng HOCl và OCl⁻ tồn tại trong nước được gọi là *clo tự do (free available chlorine)*. Sự phân bố của hai nhóm này có ý nghĩa rất quan trọng vì hiệu quả khử trùng của HOCl lớn hơn so với OCl⁻ khoảng 40-80 lần. Sự phân bố HOCl được tính toán theo phương trình sau:

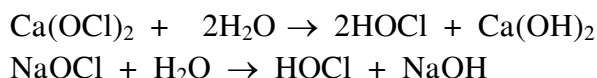
$$\frac{[HOCl]}{[HOCl] + [OCl^-]} = \frac{1}{1 + [OCl^-]/[HOCl]} = \frac{1}{1 + K_i/[H^+]}$$

Giá trị hằng số phân ly Hypochloric acid theo nhiệt độ được trình bày trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1 Giá trị hằng số phân ly K_i theo nhiệt độ

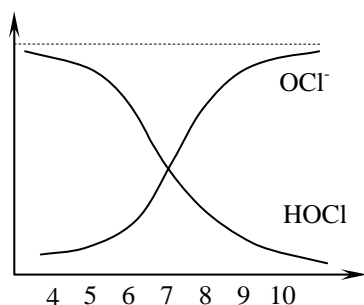
Nhiệt độ (°C)	K _i x 10 ⁸ (mol/L)
0	1,49
5	1,75
10	2,03
15	2,32
20	2,62
25	2,90

Clor tự do trong nước cũng có thể được tạo thành bằng các muối hypochlorite theo các phương trình phản ứng sau:



Khả năng diệt trùng của clo phụ thuộc vào sự tồn tại của ion HOCl trong nước, mà quá trình tạo thành và phân ly HOCl lại phụ thuộc vào nồng độ ion H⁺, tức là giá trị pH của dung dịch:

- pH tăng, nồng độ HOCl giảm, nồng độ OCl⁻ tăng;
- pH = 7, nồng độ HOCl cân bằng với nồng độ OCl⁻.



Hình 3.1 Quan hệ giữa thành phần HOCl và OCl⁻ theo giá trị pH.

TS: Nguyễn Trung Việt
TS: Trần Thị Mỹ Diệu

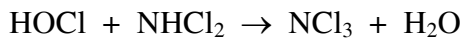
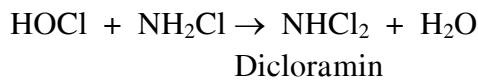
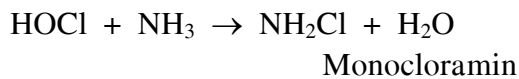
Kết quả thực nghiệm cho thấy quá trình thủy phân Cl_2 chỉ xảy ra hoàn toàn khi $\text{pH} > 4$. Mức độ phân ly HOCl phụ thuộc vào pH ở 20°C được trình bày trong Bảng 3.2.

Bảng 3.2 Mức độ phân ly của HOCl phụ thuộc vào pH ở 20°C

pH	5	6	7	8	9	10	11
OCl^- (%)	0,05	0,50	2,50	21,00	97,00	99,50	99,99
HOCl (%)	99,95	99,50	97,50	79,00	3,00	0,50	0,10

Thành phần HOCl là thành phần khử trùng chính trong nước chỉ tồn tại ở pH thấp, do đó quá trình khử trùng chỉ đạt hiệu quả cao ở pH thấp.

Nước tự nhiên thường không tinh khiết và các phản ứng với các tạp chất chứa trong nước sẽ ảnh hưởng đến sự hình thành clo tự do dư. Ví dụ nếu nước có chứa các chất hữu cơ, ammonia, nitrites, sắt, mangan, ... thì clo sẽ phản ứng với các thành phần này theo phương trình phản ứng như sau:



Sản phẩm monochloramin và dichloramin sinh ra tùy thuộc vào giá trị pH của môi trường. pH càng cao, lượng clo kết hợp để tạo thành dichloramin càng thấp và monochloramin càng cao. Khả năng diệt trùng của monochloramin thường thấp hơn so với dichloramin khoảng 3 đến 5 lần. Khả năng diệt trùng của chloramin thấp hơn Clo từ 20 đến 25 lần. Đó là lý do khiến cho quá trình khử trùng với clo xảy ra hiệu quả ở giá trị pH thấp.

Trong hệ thống khử trùng chứa ammonia và các hợp chất amonium. Lượng clo tham gia phản ứng để tạo thành chloramin được gọi là *clo kết hợp*, tổng lượng *clo tự do* dưới dạng Cl_2 , HOCl , và OCl^- và lượng clo kết hợp được gọi là *clo hoạt tính khử trùng*. Do khả năng diệt trùng của clo tự do và clo kết hợp khác nhau mà lượng clo dư cần thiết để đảm bảo khử trùng triệt để cũng được đánh giá ở các mức khác nhau. Tổng lượng clo cần thiết cho vào nước để đảm bảo sau quá trình khử trùng có được lượng clo dư mong muốn thường được xác định trực tiếp bằng thực nghiệm.

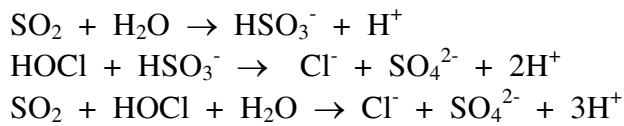
☞ Khử Clo (Dechlorination)

Tính độc hại của clo dư. Do trong nước thường chứa nhiều loại hợp chất hữu cơ có thể phản ứng với clo tạo thành những hợp chất có tính độc và gây tác hại lâu dài. Do đó, để giảm đến

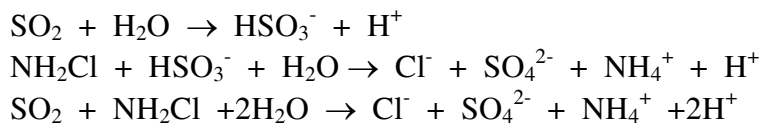
thấp nhất tác hại của các hợp chất này đến môi trường, cần phải khử lượng clo dư vượt quá yêu cầu có trong nước thải được xử lý bằng clo theo một trong những phương pháp trình bày dưới đây.

Phản ứng với SO₂. Khí SO₂ có thể khử clo tự do, monochloramin (NH₂Cl), dichloramin (NHCl₂), trichloride nitrogen (NCl₃) và các hợp chất clo cao phân tử theo các phương trình phản ứng sau:

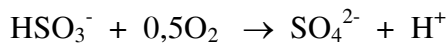
Các phản ứng với clo:



Các phản ứng với cloramin:



Lượng SO₂ sử dụng phải được khống chế để tránh tổn hóa chất và làm giảm hàm lượng oxy hòa tan trong nước sau xử lý do phản ứng giữa HSO₃⁻ với O₂:



Hàm lượng oxy hòa tan giảm sẽ kéo theo giảm pH và tăng BOD và COD của nước sau xử lý.

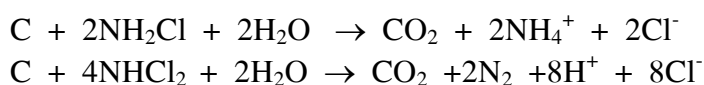
Phương pháp dùng than hoạt tính

Quá trình hấp phụ bằng than hoạt tính có thể khử hoàn toàn cả clo tự do và clo kết hợp theo các phương trình phản ứng sau:

Phản ứng với clo:

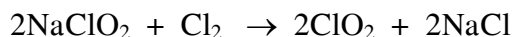


Phản ứng với cloramin:



➤ Khử trùng bằng ClO₂

Khí ClO₂ và khí không bền và có khả năng cháy nổ nên khí này phải được tạo ra tại trạm xử lý theo phương trình phản ứng sau:

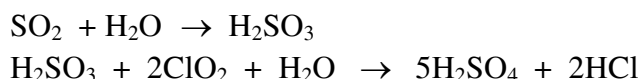


Hiệu quả của ClO₂. Tác nhân khử trùng hoạt tính trong hệ thống ClO₂ là ClO₂ tự do. Tính chất hóa học của ClO₂ trong môi trường nước chưa được xác định rõ ràng. Tuy nhiên, do ClO₂ là tác nhân oxy hóa rất mạnh do đó có chế diệt khuẩn có thể xảy ra do khả năng làm mất hoạt tính của hệ thống enzyme của tế bào vi sinh vật hoặc làm mất khả năng tổng hợp protein của tế bào.

Sự hình thành sản phẩm phụ. Một số sản phẩm phụ là các muối chlorite và chlorate có thể tạo thành trong quá trình khử trùng với ClO₂. Tuy nhiên, các hợp chất này có khả năng phân hủy nhanh hơn các hợp chất clo dư do đó mức độ tác hại của chúng thấp hơn.

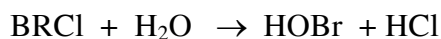
Một trong những ưu điểm của quá trình khử trùng bằng ClO₂ là ClO₂ không phản ứng với ammonia và các hợp chất ammonium nên không tạo thành các hợp chất cloramne có tính độc. Thêm vào đó, các phản ứng tạo thành các hợp chất hữu cơ clo hóa cũng không xảy ra trong bất cứ điều kiện nào.

Quá trình khử ClO₂. Lượng ClO₂ dư vượt quá yêu cầu có thể loại bỏ bằng khí SO₂ theo phương trình phản ứng sau:



➤ Khử trùng bằng BrCl

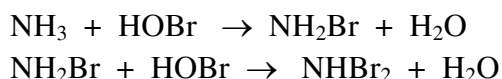
BrCl thủy phân tạo thành HOBr và HCl theo phương trình phản ứng sau:

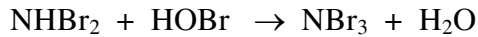


HOBr là acid yếu có thể phân ly theo phương trình phản ứng sau:



Nếu trong nước có mặt NH₃, HOBr cũng phản ứng với NH₃ tạo ra các bromamine theo các phương trình phản ứng sau:



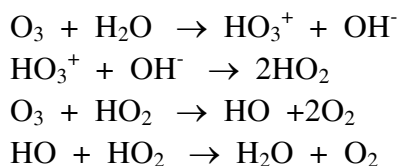


Mặc dù cần tiến hành những nghiên cứu bổ sung để xác định chính xác cơ chế khử trùng bằng của BrCl, nhưng giả thiết thích hợp nhất là BrCl hấp phụ lên tế bào vi sinh vật và phá hủy hoạt tính enzyme của tế bào. Các hợp chất bromamin thể hiện khả năng diệt khuẩn tốt hơn so với các hợp chất cloramine và đồng thời có khả năng phân hủy nhanh hơn.

Sự hình thành các sản phẩm phụ. Các hợp chất hữu cơ bromate hóa sẽ hình thành trong quá trình khử trùng bằng BrCl và những hợp chất này dễ dàng bị phân hủy quang hóa và thủy phân. Một số nghiên cứu cho thấy các hợp chất hữu cơ bromate có khả năng tích lũy sinh học trong cá tiếp xúc với nước thải xử lý bằng BrCl. Tuy nhiên, hàm lượng các chất hữu cơ bromate trong cá thấp hơn những hóa chất khác (như PCBs và chlordan). Hiện tại chưa có nhiều số liệu về các tác động đến môi trường do khử trùng bằng BrCl, do đó vẫn cần nghiên cứu chi tiết hơn.

➤ Khử trùng bằng ozone

Khử trùng bằng ozone là phương pháp khá tiên tiến và ngày càng được ứng dụng rộng rãi. Cơ chế khử trùng sử dụng ozone là dựa trên khả năng phá hủy enzyme và nguyên sinh chất của tế bào. Trong môi trường nước, ozone phân ly tạo thành các gốc tự do có khả năng oxy hóa mạnh theo các phương trình phản ứng sau:



Các gốc tự do HO_2 và HO có tính oxy hóa và là tác nhân khử trùng. Các gốc tự do này cũng tham gia phản ứng với các tạp chất có trong dung dịch.

Hiệu quả khử trùng bằng ozone. Ozone có tính oxy hóa mạnh và khả năng khử trùng lớn hơn nhiều so với clo. Quá trình khử trùng bằng ozone không tạo thành các chất rắn hòa tan và không bị ảnh hưởng của các ion ammonium cũng như pH. Thêm vào đó, do khả năng phân hủy nhanh tạo thành oxy, nên nồng độ oxy hòa tan trong nước sau khi xử lý bằng ozone đạt trạng thái gần bão hòa nên không cần sục khí để đảm bảo nồng độ DO theo tiêu chuẩn xả thải. Ozone có khả năng phân hủy nhanh nên cũng không cần các quá trình phụ để khử ozone thừa như đối với các tác nhân khử trùng khác. Nhược điểm của phương pháp khử trùng bằng ozone là chi phí xử lý cao.

➤ Khử trùng bằng các hóa chất khác

Các hóa chất khác có thể sử dụng để khử trùng như iot, H₂O₂ và kim loại. Các kim loại nặng ở nồng độ rất thấp có thể tiêu diệt được một số loại vi sinh vật và rong tảo, tuy nhiên, đòi hỏi thời gian tiếp xúc lâu, chi phí cao và dễ gây ảnh hưởng đến sức khỏe của con người nên ít được sử dụng.

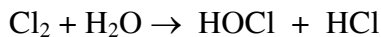
Bảng 3.3 Nồng độ diệt trùng của các ion kim loại nặng

Kim loại	Nồng độ diệt trùng (mg/L)	
	E Coli	Rêu, tảo
Bạc	0,04	0,05
Đồng	0,08	0,15
Cadimi	0,15	0,10
Crôm	0,70	0,70
Kẽm	1,04	1,40

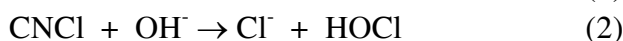
3.3.2 Khử Cyanide

KHỬ CYANIDE BẰNG Cl₂

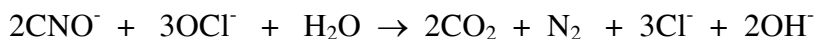
Quá trình oxy hóa khử Cyanide bằng Clo được thực hiện trong môi trường kiềm. Khi cho Clo vào nước, hypochloric acid được tạo thành theo phương trình phản ứng sau:



Hypochloric acid phản ứng với ion CN⁻ theo phương trình phản ứng sau:



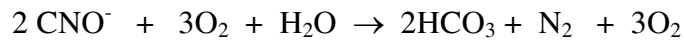
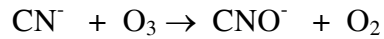
Phản ứng 1 xảy ra không phụ thuộc vào pH, trong khi đó phản ứng 2 phải được thực hiện ở pH lớn hơn 10. Acid cyanic tạo thành bị phân hủy thành CO₂ và N₂ theo phương trình phản ứng sau:



Phản ứng này xảy ra chậm hơn ở pH cao hơn, do đó phải duy trì pH trong khoảng từ 7,5 – 8,0. Vì lý do này việc khống chế pH hai giai đoạn phải được thực hiện chặt chẽ cùng với việc cung cấp đủ lượng chất oxy hóa. Hypoclorat natri cũng có thể được sử dụng thay thế clo.

KHỬ CYANIDE BẰNG OZONE

Cyanide cũng có thể bị o xy hóa bằng ozon và tạo thành các sản phẩm không độc hại theo phương trình phản ứng sau:



Phản ứng này phụ thuộc rất nhiều vào pH và được thực hiện trong môi trường kiềm ở pH từ 11 đến 12.

3.3.3 KHỬ CROM

Các phản ứng khử thường được áp dụng để loại bỏ Crom (VI) trong nước bằng các tác nhân sulfat sắt (II), bisulfit natri, sulfua dioxit. Thông thường, khi sử dụng sulfat sắt (II) phản ứng với Cr(VI) trong môi trường axit tạo sulfat sắt (III) và Crom (III). Cả hai thành phần này được kết tủa dưới dạng hydroxít khi có mặt nước vôi. Các quá trình này xảy ra theo chuỗi phản ứng sau:

