

CHƯƠNG 4

CƠ SỞ QUÁ TRÌNH HÓA LÝ

4.1 QUÁ TRÌNH KEO TỤ, TẠO BÔNG

Các hạt trong nước thiên nhiên thường đa dạng về chủng loại và kích thước, có thể bao gồm các hạt cát, sét, mùn, vi sinh vật, sản phẩm hữu cơ phân hủy,... Kích thước hạt có thể dao động từ vài μm đến vài mm. Bằng các phương pháp xử lý cơ học (lý học) chỉ có thể loại bỏ được những hạt có kích thước lớn hơn 10^{-4} mm. Với những hạt có kích thước lớn hơn 10^{-4} mm, nếu dùng quá trình lắng tĩnh thì phải tốn thời gian rất dài (Bảng 4.1) và khó đạt được hiệu quả xử lý cao, do đó cần phải áp dụng phương pháp xử lý hóa lý.

Bảng 4.1 Mối liên hệ giữa kích thước hạt và thời gian lắng

Kích thước hạt (ϕ , mm)	Loại hạt	Thời gian lắng với độ sâu lắng là 1 m
10	Sỏi	1 (s)
1,0	Cát	10 (s)
0,1	Cát mịn	2 (phút)
0,01	Sét	2 (giờ)
0,001	Vi khuẩn	8 (ngày)
0,0001	Hạt keo	2 (năm)
0,00001	Hạt keo	20 (năm)

4.1.1 Mục Đích Quá Trình Keo Tụ Tạo Bông

Quá trình keo tụ tạo bông được áp dụng để tách loại các hạt cặn có kích thước $0,001 \mu\text{m} < \phi < 1 \mu\text{m}$, không thể tách loại được bằng các quá trình lý học thông thường như lắng, lọc hoặc tuyển nổi.

4.1.2 Hạt Keo

Các hạt keo có kích thước $0,001 \mu\text{m} < \phi < 1 \mu\text{m}$ có khả năng lắng rất chậm do bị cản trở bởi chuyển động Brown. Tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và khối lượng của hạt keo lớn hơn rất nhiều so với các hạt khác, do đó tính chất bề mặt (thế điện động và điện tích bề mặt) đóng vai trò quan trọng trong quá trình tách loại hạt keo hơn là lắng dưới tác dụng của trọng lực.

Bảng 4.2 Mối liên hệ giữa kích thước hạt và diện tích bề mặt

Kích thước hạt (ϕ , mm)	Số lượng hạt	Diện tích bề mặt (cm^2)
250	1	0,00375
1	250^3	1,0
1×10^{-3}	$(250 \times 1000)^3$	1000

Các hạt keo thường mang điện tích tương ứng với môi trường xung quanh và có thể phân loại thành 2 dạng chính: keo kỵ nước và keo ưa nước.

Keo kỵ nước (ví dụ đất sét, oxyt kim loại,...) là những hạt keo:

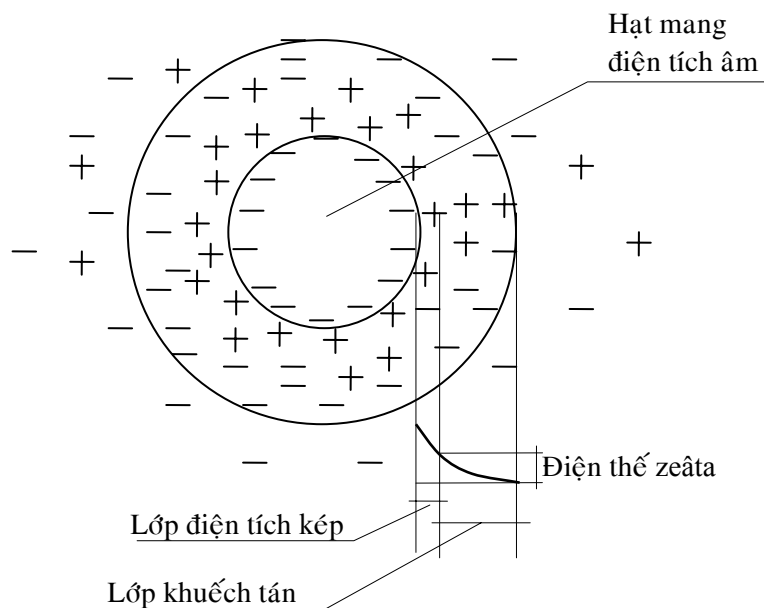
- Không có ái lực đối với môi trường nước;
- Dễ keo tụ;
- Đa số là những hạt keo vô cơ.

Keo ưa nước (ví dụ protein) là những hạt keo:

- Thể hiện ái lực đối với nước;
- Hấp thụ nước và làm chậm quá trình keo tụ, thường cần áp dụng những phương pháp xử lý đặc biệt để quá trình keo tụ đạt hiệu quả mong muốn;

- Đa số là những hạt hữu cơ.

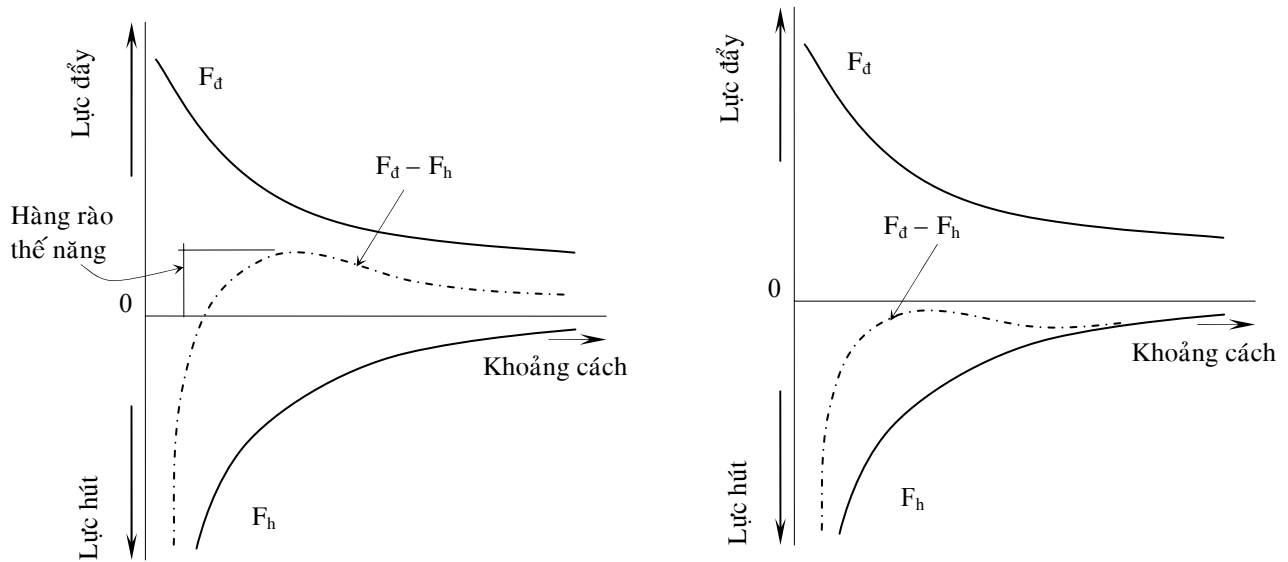
Khi cho tác nhân keo tụ vào nước, keo tụ nước hình thành sau quá trình thủy phân các chất này. Ví dụ khi thủy phân phèn sắt sẽ tạo thành hệ keo trong đó nhân hạt keo là nhóm Fe^{3+} . Nhờ có điện tích bề mặt lớn nên chúng có khả năng hấp phụ chọn lọc một loại ion trái dấu bao bọc quanh bề mặt nhân hạt keo. Lớp vỏ ion này cùng với lớp phân tử bên trong tạo thành hạt keo. Bề mặt nhân hạt keo mang điện tích của lớp ion gắn chặt lên đó, có khả năng hút một số ion tự do mang điện tích trái dấu. Như vậy, quanh nhân hạt keo có hai lớp ion mang điện tích trái dấu bao bọc, gọi là lớp điện tích kép của hạt keo. Lớp ion ngoài cùng do lực liên kết yếu nên thường không có đủ điện tích trung hòa với điện tích bên trong và do vậy hạt keo luôn mang một điện tích nhất định. Để cân bằng điện tích trong môi trường, hạt keo lại thu hút quanh mình một số ion trái dấu ở trạng thái khuếch tán (Hình 4.1).



Hình 4.1 Cấu tạo hạt keo.

Các lực hút và lực đẩy tĩnh điện hoặc lực Van der Waals tồn tại giữa các hạt keo. Độ lớn của lực này thay đổi tỷ lệ nghịch với khoảng cách giữa các hạt (Hình 4.2). Khả năng ổn định hạt

keo là kết quả tổng hợp giữa lực hút và lực đẩy. Nếu lực tổng hợp là lực hút thì xảy ra quá trình keo tụ. Khi các hạt keo kết dính với nhau, chúng tạo thành những hạt có kích thước lớn hơn gọi là bông cặn và có khả năng lắng nhanh.



Hình 4.2 Năng lượng tương tác của hệ keo.

Để lực hút thắng được lực đẩy thì điện thế zêta phải nhỏ hơn 0,03 V và quá trình keo tụ càng đạt hiệu quả khi điện thế zêta tiến tới 0.

4.1.3 Cơ Chế Của Quá Trình Keo Tụ Tạo Bông

Các cơ chế chính của quá trình keo tụ tạo bông gồm:

a) Quá trình nén lớp điện tích kép, giảm thế điện động zêta nhờ ion trái dấu

Khi bổ sung các ion trái dấu vào nước/nước thải với nồng độ cao, các ion sẽ chuyển dịch đến lớp khuếch tán vào lớp điện tích kép và tăng điện tích trong lớp điện tích kép, giảm thế điện động zêta và giảm lực tĩnh điện.

b) Quá trình keo tụ do hấp phụ ion trái dấu trên bề mặt, trung hòa điện tích tạo ra điểm đẳng điện zêta bằng 0. Trong trường hợp này, quá trình hấp phụ chiếm ưu thế.

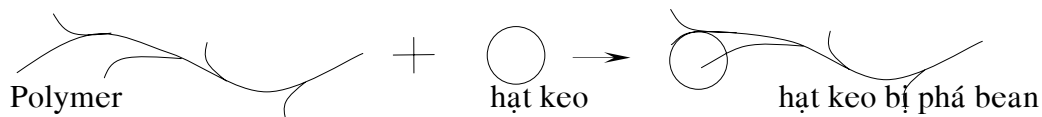
c) Cơ chế hấp phụ – tạo cầu nối

Các polymer vô cơ hoặc hữu cơ có thể ion hóa, nhờ cấu trúc mạch dài chúng tạo ra cầu nối giữa các hạt keo qua các bước sau:

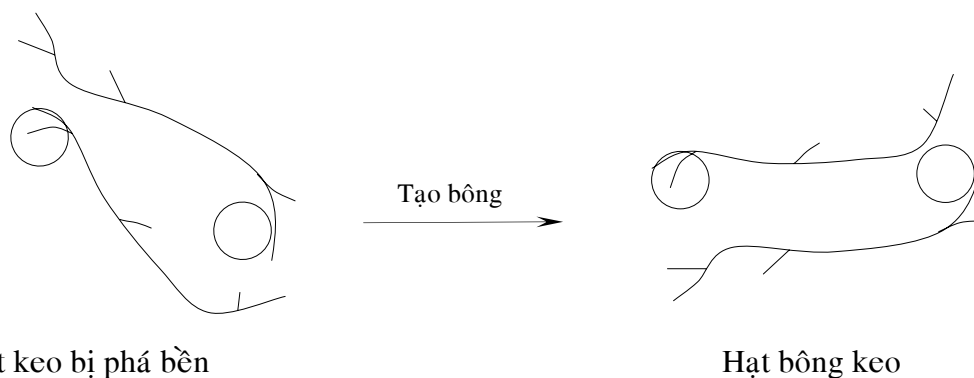
- Phân tán polymer;
- Vận chuyển polymer đến bề mặt hạt;
- Hấp phụ polymer lên bề mặt hạt;
- Liên kết giữa các hạt đã hấp phụ polymer với nhau hoặc với các hạt khác.

Cơ chế tạo cầu nối có thể biểu diễn theo sơ đồ phản ứng như sau:

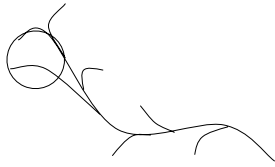
Phản ứng 1: phân tử polymer kết dính với hạt keo do lực hút giữa polymer và hạt keo tích điện trái dấu.



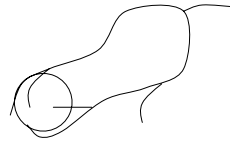
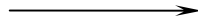
Phản ứng 2: phần còn lại của polymer đã hấp phụ hạt keo ở trên lại liên kết với những vị trí hoạt tính trên bề mặt các hạt keo khác.



Phản ứng 3: nếu không thể liên kết với hạt keo khác, polymer đã hấp phụ hạt keo trên sẽ cuộn lại và kết dính ở một vị trí hoạt tính khác trên bề mặt hạt keo và do đó tái tạo ra hiện tượng tái bền hạt keo.

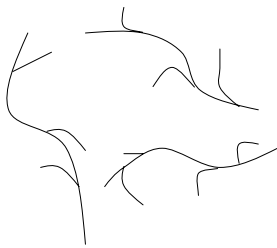


Hạt keo bị phá bần



Hạt keo tái bần

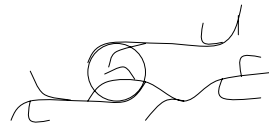
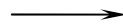
Phản ứng 4: Nếu cho quá thừa polymer, có thể làm bão hòa điện tích bề của các hạt keo nên không vị trí hoạt tính nào tồn tại để tạo thành cầu nối. Điều này dẫn đến hiện tượng tái bần hạt keo và có thể có hoặc không xảy ra hiện tượng đổi dấu hạt keo.



Polymer dư

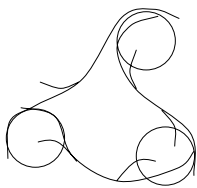


Hạt keo

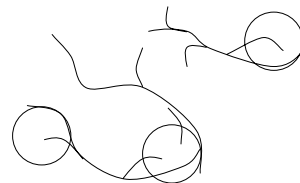
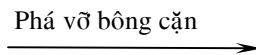


Hạt keo bền vững

Phản ứng 5: phá vỡ liên kết giữa hạt keo và polymer nếu khuấy trộn quá mạnh

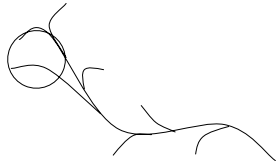


Hạt bông keo

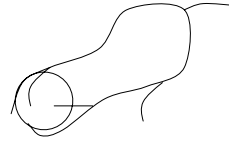


Đoạn bông keo

Phản ứng 6: tái bần hạt keo do hiện tượng hấp phụ trên một vị trí hoạt tính khác của cùng hạt keo như trình bày ở phản ứng 3.



Đoạn bông keo



Đoạn bông keo tái ổn định

d) Quá trình keo tụ hấp phụ cùng lắng trong quá trình lắng

Ở giá trị pH thích hợp, các tác nhân keo tụ là phèn nhôm và phèn sắt cho vào dung dịch sẽ tạo thành $Al(OH)_3$ hoặc $Fe(OH)_3$ và lắng xuống. Trong quá trình lắng chúng kéo theo các bông keo, các cặn bẩn hữu cơ và vô cơ, các hạt keo khác cùng lắng. Cơ chế này được gọi là cơ chế cùng lắng. Quá trình này không phụ thuộc vào quá trình keo tụ tạo bông và không xảy ra hiện tượng tái ổn định hạt keo như trên.

ε, \, ε **Động Học Quá Trình Keo Tụ Tạo Bông**

Quá trình keo tụ tạo bông gồm hai quá trình chính:

- Quá trình keo tụ: dựa trên cơ chế phá bần hạt keo;
- Quá trình tạo bông: tiếp xúc/kết dính giữa các hạt keo đã bị phá bần. Cơ chất tiếp xúc giữa các hạt này bao gồm:
 - + Tiếp xúc do chuyển động nhiệt (chuyển động Brown) tạo thành hạt có kích thước nhỏ, khoảng 1 μm ;
 - + Tiếp xúc do quá trình chuyển động của lưu chất được thực hiện bằng cách khuấy trộn hỗn hợp để tạo thành những bông cặn có kích thước lớn hơn;
 - + Tiếp xúc do quá trình lắng của các hạt.

Giá trị gradient vận tốc G và thời gian t phụ thuộc vào:

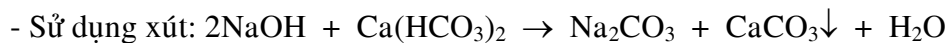
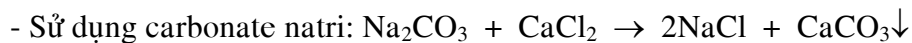
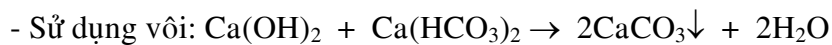
- Thành phần hóa học của nước;
- Bản chất và nồng độ keo trong nước.

$$G = P^{1/2} \cdot \mu^{-1/2} \cdot V^{-1/2}$$

Trong đó, P là năng lượng tiêu hao trong bể phản ứng tạo bông ($W.kg.m^2.s^{-3}$), V là thể tích bể phản ứng, μ là độ nhớt động học.

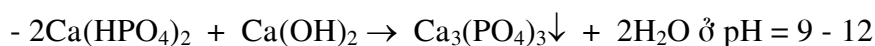
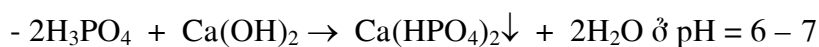
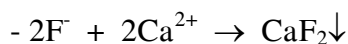
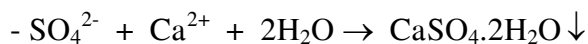
4.2 QUÁ TRÌNH KẾT TỦA

Quá trình kết tủa thường gặp trong xử lý nước là kết tủa carbonate canxi and hydroxyt kim loại. Ví dụ ứng dụng quá trình kết tủa làm mềm nước theo các phương pháp như sau:



Kim loại chứa trong nước thải có thể tách loại đơn giản bằng cách tạo kết tủa kim loại dưới dạng hydroxyt. Giá trị pH tối ưu để quá trình kết tủa xảy ra hiệu quả nhất của các kim loại khác nhau không trùng nhau. Do đó, cần xác định giá trị pH thích hợp đối với từng kim loại trong mỗi loại nước thải cụ thể cần xử lý.

Bên cạnh đó, quá trình kết tủa còn được ứng dụng trong quá trình khử SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} như sau:



4.3 QUÁ TRÌNH TUYỂN NỔI HÓA HỌC (XEM CHƯƠNG 2)

4.4 QUÁ TRÌNH ĐIỆN PHÂN

Quá trình điện phân ứng dụng sự chênh lệch điện thế giữa hai điện cực trong bình điện phân (dung dịch chứa ion) để tạo ra điện trường định hướng chuyển động của các ion. Các ion dương (cation) di chuyển về phía điện cực âm (catốt), các ion âm (anion) di chuyển về phía

điện cực dương (anốt). Khi điện áp đủ lớn, tại các điện cực xảy ra các phản ứng đặc trưng như sau:

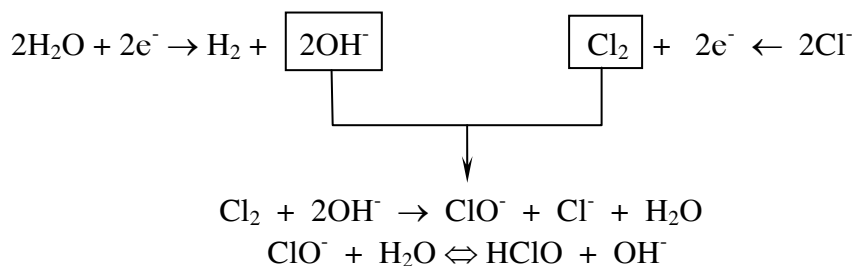
- Tại điện cực dương (anốt): $A^- \rightarrow A + e^-$

- Tại điện cực âm (catốt): $C^+ + e^- \rightarrow C$

Ví dụ, ứng dụng quá trình điện phân để sản xuất NaOCl từ nước muối, các phản ứng chính sẽ xảy ra như sau:

Tại catốt

Tại Anốt



Phản ứng tổng quát: $2NaCl + H_2O \rightarrow NaClO + NaCl + H_2$

Điện phân còn được ứng dụng kết hợp với quá trình keo tụ tạo bông theo các bước như sau:

- Tạo một điện trường giữa hai điện cực thích hợp cho sự va chạm các điện tích có trong nước thải;
- Giải phóng các ion kim loại (Fe, Al) bằng cách hòa tan anốt, các ion tạo ra các hydroxyt thích hợp cho việc tạo thành các bông keo.

4.5 QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ

4.5.1 Giới Thiệu Chung

Phương pháp hấp phụ được áp dụng rộng rãi để làm sạch triệt để nước thải khỏi các chất hữu cơ hòa tan không xử lý được bằng các phương pháp khác. Tùy theo bản chất, quá trình hấp phụ được phân loại thành: hấp phụ lý học và hấp phụ hóa học.

- Hấp phụ lý học là quá trình hấp phụ xảy ra nhờ các lực liên kết vật lý giữa chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ như lực liên kết VanderWaals. Các hạt bị hấp phụ vật lý chuyển động tự do trên bề mặt chất hấp phụ và đây là quá trình hấp phụ đa lớp (hình thành nhiều lớp phân tử trên bề mặt chất hấp phụ).

- Hấp phụ hóa học là quá trình hấp phụ trong đó có xảy ra phản ứng hóa học giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ. Trong xử lý nước thải, quá trình hấp phụ thường là sự kết hợp của cả hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.

Khả năng hấp phụ của chất hấp phụ phụ thuộc vào:

- Diện tích bề mặt chất hấp phụ (m^2/g);
- Nồng độ của chất bị hấp phụ;
- Vận tốc tương đối giữa hai pha;
- Cơ chế hình thành liên kết: hóa học hoặc lý học.

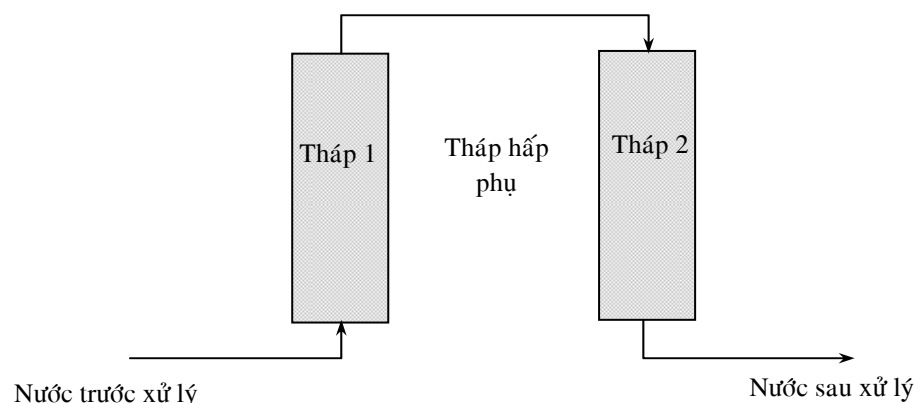
Các tác nhân hấp phụ có thể sử dụng bao gồm:

- Đất sét: $50-200 m^2/g$;
- Zeolites;
- Silica gel;
- Polymer gel ($300 m^2/g$);
- Chitosan;
- Than hoạt tính ($1000 - 1500 m^2/g$).

4.5.2 Hấp Phụ Bằng Than Hoạt Tính

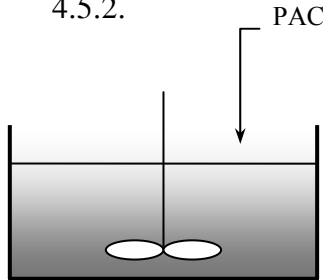
- Than hoạt tính thường dùng có hai loại:
 - + Dạng hạt (Granular Activated Carbon – GAC);
 - + Dạng bột (Powdered Activated Carbon – PAC).

Đối với than GAC thường sử dụng quá trình xử lý liên tục qua các tháp hấp phụ hoạt trong thiết bị lọc theo sơ đồ như trình bày trong Hình 4.5.1



Hình 4.5.1 Hấp phụ bằng than GAC.

- Đối với than PAC, chủ yếu áp dụng phương pháp xử lý dạng mẻ như trình bày trong Hình 4.5.2.



Hình 4.5.2 Hấp phụ bằng than PAC.

Than hoạt tính, sau một thời gian sử dụng, có thể tái sinh bằng một trong các phương pháp sau:

- Tái sinh than hoạt tính bằng cách gia nhiệt đến 800°C ở áp suất khí quyển. Lượng than bị mất chiếm khoảng 7 – 10% sau mỗi lần tái sinh.
- Tái sinh than hoạt tính bằng phương pháp hóa học sử dụng hóa chất (kiềm hoặc dung môi), thường thực hiện ở nhiệt độ 100°C và pH cao. Sau khi tái sinh than thu được hỗn hợp gồm dung môi và chất bẩn, dùng phương pháp trích ly/chưng cất để thu hồi dung môi.

(Dung môi + chất bẩn) \rightarrow Chưng cất \rightarrow Dung môi + Chất bẩn
 \downarrow
Đốt

4.5.3 Đường Đẳng Nhiệt Hấp Phụ (Adsorption Isotherms)

ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT LANGMUIR

Đường đẳng nhiệt Langmuir được xây dựng dựa trên những giả thiết sau:

- + Giả sử quá trình hấp phụ một lớp, lớp bị hấp phụ có bề dày là bề dày của một phân tử;
- + Tất cả các mặt của chất hấp phụ có ái lực như nhau đối với phân tử chất bị hấp phụ. Do đó, sự có mặt của phân tử chất bị hấp phụ ở một phía của chất hấp phụ sẽ không ảnh hưởng đến sự hấp phụ ở vị trí kế cận.
- + Phương trình đường đẳng nhiệt Lanmuir có dạng

$$\frac{x}{m} = \frac{a.b.c}{1+a.c} \Rightarrow \frac{1}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{b} + \frac{1}{a.b.c}$$

Trong đó:

- x : lượng chất bị hấp phụ (mg);
- m : khối lượng chất hấp phụ (mg);
- c : nồng độ chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch sau khi quá trình hấp phụ xảy ra hoàn toàn (mg/L);
- a và b : hằng số.

ĐƯỜNG ĐẲNG NHIỆT FREUNDLICH

Đường đẳng nhiệt Freundlich được xây dựng dựa trên những giả thiết sau:

- + Giả sử quá trình hấp phụ đa lớp.
- + Phương trình đường đẳng nhiệt

$$\frac{x}{m} = K.C^{1/n} \Leftrightarrow \log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C$$

Trong đó:

- x : lượng chất bị hấp phụ (mg);
- m : khối lượng chất hấp phụ (mg);
- C : nồng độ chất bị hấp phụ còn lại trong dung dịch sau khi quá trình hấp phụ xảy ra hoàn toàn (mg/L);
- K và n : hằng số.

4.5.4 Ứng Dụng Của Quá Trình Hấp Phụ

- Tách các chất hữu cơ như phenol, alkylbenzen-sulphonic acid, thuốc nhuộm, các hợp chất thơm từ nước thải bằng than hoạt tính;
- Có thể dùng than hoạt tính khử thủy ngân (Logsdon et al., 1976);
- Có thể dùng để tách các loại thuốc nhuộm khó phân hủy (Eberle et al., 1976)
- Xử lý các chất hoạt tính bề mặt, các hợp chất gây mùi, thuốc trừ sâu, diệt cỏ và kim loại nặng;
- Ứng dụng còn hạn chế do chi phí cao.

4.6 QUÁ TRÌNH TRAO ĐỔI ION

4.6.1 Giới Thiệu Chung

Trao đổi ion cũng được xem là một dạng quá trình hấp thụ. Trong đó, các ion của dung dịch thay thế những ion của chất trao đổi không hòa tan (mạng trao đổi ion). Chất trao đổi ion dùng trong công nghiệp hầu hết là những hợp chất cao phân tử không tan, được gọi là *nhựa trao đổi ion*. Mạng polyme chứa những nhóm có khả năng kết hợp với các ion dương (chất trao đổi cation) hoặc kết hợp với các ion âm (chất trao đổi anion).

Những loại nhựa trao đổi ion sau đây được phân biệt theo hằng số phân ly:

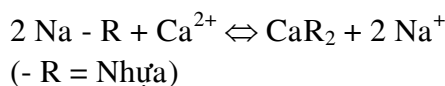
- Nhựa trao đổi cation axit mạnh, ví dụ có chứa nhóm SO_3H ;
- Nhựa trao đổi cation axit yếu, ví dụ có chứa nhóm COOH ;
- Nhựa trao đổi cation đa chức với cả những nhóm anion yếu và mạnh;
- Nhựa trao đổi anion bazơ mạnh với nhóm R_3N^+ ;
- Nhựa trao đổi anion bazơ yếu, với nhóm R-NH^+_2 .

Những chất trao đổi ion có thể là nhựa tổng hợp hoặc những vật liệu tự nhiên. Vật liệu trao đổi ion tự nhiên là những khoáng có trong đất sét như sillite, montmorillonite và vermiculite, và zeolite giống như clinoptilolite. Các chất hữu cơ ví dụ như than bùn cũng có khả năng trao đổi ion.

Nhựa đồng trùng hợp styrene-divinyl-benzene hoặc nhựa phenol-formaldehyde là nhựa trao đổi ion tổng hợp. Số lượng nhựa trao đổi ion trên thị trường không thể kể hết được.

4.6.2 Cơ Chế Quá Trình Trao Đổi Ion: Hệ Số Lựa Chọn & Hệ Số Phân Tách

Các phản ứng trao đổi ion tuân theo quy luật cân bằng tỷ lệ lượng vì tổng điện tích dương và điện tích âm luôn luôn bằng không. Đây là yêu cầu trung hòa điện tích. Ví dụ 1000 ion Na^+ trên bề mặt hạt nhựa được trao đổi với 1000 ion NH_4^+ hoặc 500 ion Ca^{2+} . Phản ứng trao đổi ion có thể biểu diễn bởi phương trình phản ứng và cân bằng hóa học (4.6.1), ví dụ như sau:



Phương trình cân bằng hóa học là:

$$K_{\text{Ca/Na}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{Na}^+]^2}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Na}^+]^2} \quad (4.6.1)$$

Hoặc dưới dạng tổng quát:

$$K'_{\text{B/A}} = \frac{[\text{B}^{b+}]^a[\text{A}^+]^b}{[\text{B}^{b+}]^a[\text{A}^+]^b} \quad (4.6.2)$$

Trong đó:

- $[\bar{A}^{a+}]$ = hoạt độ của ion A^{a+} có trong nhựa;
- $[A^{a+}]$ = hoạt độ của ion A^{a+} có trong dung dịch;
- $[\bar{B}^{b+}]$ = hoạt độ của ion B^{b+} có trong nhựa;
- $[B^{b+}]$ = hoạt độ của ion B^{b+} có trong dung dịch.

Nếu thay giá trị nồng độ bằng hoạt độ phương trình (4.6.2) trở thành:

$$K'_{B/A} = \frac{(\bar{B}^{b+})^a (A^+)^b}{(B^{b+})^a (A^+)^b} \quad (4.6.3)$$

$K_{B/A}$ là **hệ số lựa chọn**

Các giá trị nồng độ trong phương trình (4.6.3) được biểu diễn bằng đơn vị mol/kg (kg nhựa khô và kg dung dịch). Mặc dù hệ số lựa chọn là chỉ một hằng số trong một khoảng giới hạn nồng độ, hằng số này vẫn thường được sử dụng. Hằng số cân bằng thực $K'_{B/A}$ không thể tính toán được vì không thể xác định hoạt độ của các ion trong nhựa.

Để tính toán sự phân bố ion trong dung dịch và trong nhựa trao đổi, có thể sử dụng phương trình trung hòa điện tử:

- Trong dung dịch : $a (A^{a+}) + b (B^{b+}) = C_0$
- Trong nhựa trao đổi : $a (\bar{A}^{a+}) + b (\bar{B}^{b+}) = Q_0$

Trong đó, C_0 (= tổng lượng ion dương có trong dung dịch) và Q_0 (dung lượng trao đổi ion tổng cộng của hạt nhựa) được biểu diễn dưới dạng đương lượng/kg.

Theo cân bằng khối lượng:

$$[x.(\bar{A}^{a+}) + (A^{a+})]_{\text{trước phản ứng}} = [x.(\bar{A}^{a+}) + (A^{a+})]_{\text{sau phản ứng}}$$

Trong đó, x là số kg nhựa trên kg dung dịch.

Một thông số khác thường được sử dụng trong lý thuyết trao đổi ion là hệ số phân tách α .

$$\alpha = \frac{(\bar{B}^{b+}) (A^{a+})}{(B^{b+}) (\bar{A}^{a+})} \quad (4.6.4)$$

Hệ số phân tách không có số mũ nồng độ như hệ số lựa chọn. Đối với những ion có cùng điện tích, hệ số lựa chọn và hệ số phân tách sẽ bằng nhau.

4.6.3 Động Học Quá Trình Trao Đổi Ion

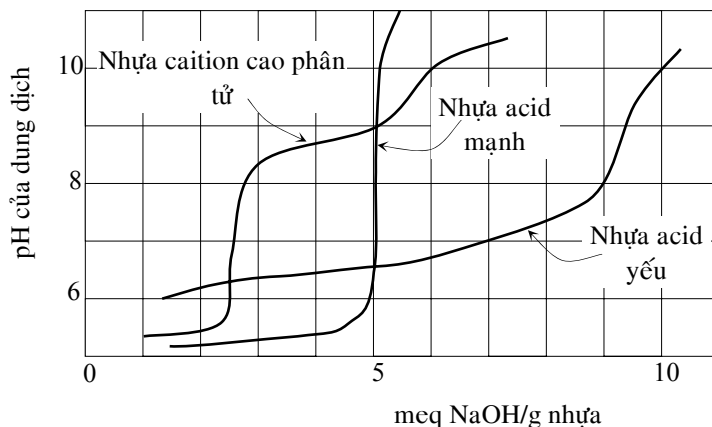
Trong quá trình trao đổi ion xảy ra sự trao đổi ion ở bề mặt nhựa trao đổi. Quá trình trao đổi ion tuân theo định luật cân bằng tỷ lệ: mỗi ion rời bề mặt phải được thay thế bởi một ion khác. Lượng ion chuyển đến bề mặt và tách khỏi bề mặt phải bằng nhau. Gần bề mặt nhựa trao đổi, sự vận chuyển xảy ra thông qua quá trình khuếch tán. Quá trình khuếch tán này chịu ảnh hưởng bởi tương tác tĩnh điện giữa các ion chuyển động và những ion trái dấu với chúng. Quá trình trao đổi tại bề mặt thường xảy ra rất nhanh và không hạn chế vận tốc của quá trình trao đổi. Các bước xác định vận tốc trao đổi bao gồm:

1. Sự chuyển động của các ion từ khối chất lỏng đến các hạt trao đổi, phụ thuộc vào bề dày của lớp phim bao quanh hạt. Mức độ xáo trộn càng cao, lớp phim lỏng càng mỏng và do đó quá trình chuyển vận qua lớp phim càng nhanh.
2. Quá trình khuếch tán ion trong hạt. Ở đó, sự chuyển động tùy thuộc vào kích thước hạt và đường kính lỗ trống.

4.6.4 Dung Lượng Trao Đổi Của Vật Liệu Trao Đổi Ion

Dung lượng trao đổi được xác định dựa trên số lượng nhóm hoạt động trên một đơn vị khối lượng nhựa trao đổi ion. Dung lượng trao đổi này phụ thuộc vào đặc tính của những nhóm hoạt động. Đối với nhựa trao đổi ion axit yếu và bazơ yếu, dung lượng trao đổi sẽ phụ thuộc nhiều vào sự thay đổi pH của dung dịch. Do đó, khi xác định dung lượng trao đổi ion, không chỉ tính đến dung lượng trao đổi tổng cộng mà còn phải tính cả dung lượng trao đổi hữu ích. Đó là một phần dung lượng trao đổi tổng cộng được sử dụng dưới những điều kiện thí nghiệm hoặc áp dụng thực tế khác nhau.

Dung lượng trao đổi tổng cộng có thể được xác định trong phòng thí nghiệm bằng phương pháp chuẩn độ với axit (đối với nhựa trao đổi anion ở dạng OH^-) hoặc với bazơ (đối với nhựa trao đổi cation ở dạng H^+). Dung lượng trao đổi trao đổi cũng được đánh giá bằng cách xác định đường cong ngưỡng hấp thụ trong thí nghiệm ngâm chiết (Hình 4.6.1).



Hình 4.6.1 Đường chuẩn độ của các nhựa trao đổi ion khác nhau ở dạng H^+ .

Bảng 4.6.1 Dung lượng trao đổi của một số loại nhựa trao đổi ion

Nhựa trao đổi ion	meq/g nhựa khô	meq/ml thể tích lớp nhựa
Nhựa acid mạnh	2,0 – 5,0	0,6 – 2,5
Nhựa acid yếu	2,5 – 10,0	1,0 – 4,0
Nhựa bazơ mạnh	3,0 – 5,0	0,7 – 1,6
Nhựa bazơ yếu	5,0 – 8,0	2,0 – 2,5

4.6.5 Ứng Dụng Của Quá Trình Trao Đổi Ion

Làm mềm nước

Ứng dụng quan trọng của quá trình trao đổi ion là làm mềm nước, trong đó, các ion Ca^{2+} và Mg^{2+} được tách khỏi nước và thay thế vị trí Na^+ trong hạt nhựa. Đối với quá trình làm mềm nước, thiết bị trao đổi ion axit mạnh với Na^+ được sử dụng.

Quá trình tái sinh có thể được thực hiện bằng dung dịch NaCl 2 M. Cột trao đổi ion axit yếu có tính lựa chọn cao đối với ion Ca nhưng chúng duy trì tính lựa chọn cao ở nồng độ NaCl cao. Nhựa trao đổi ion này được tái sinh bằng axit và sau đó bằng bazơ, vì vậy được gọi là quá trình tái sinh hai giai đoạn.

Trong thực tế, chất trao đổi ion axit yếu hầu như không được sử dụng để làm mềm nước. Nếu chất trao đổi ion ở dạng Na^+ được dùng, độ kiềm HCO_3^- không được xử lý. Nếu phải xử lý độ kiềm, chất trao đổi ion ở dạng H^+ được sử dụng và sau đó nước được trung hòa.

Khử khoáng

Trong quá trình khử khoáng, tất cả các ion dương và ion âm đều bị khử khỏi nước. Nước di chuyển qua hệ thống hai giai đoạn gồm bộ trao đổi cation axit mạnh ở dạng H^+ nối tiếp với bộ trao đổi anion bazơ mạnh ở dạng OH^- .

Khử /làm đậm đặc kim loại nặng

Chất trao đổi cation axit yếu có thể có tính lựa chọn cao đối với quá trình tách kim loại nặng như Cu, Zn, Hg, Cd khỏi các dung dịch loãng có chứa Ca, Mg và Na. Vì thông thường tính lựa chọn theo H^+ không cao lắm, pH của dung dịch phải lớn hơn 5.

So với các phản ứng kết tủa (khử kim loại nặng dưới dạng muối không hòa tan), nồng độ chất cần xử lý trong nước sau khi qua cột trao đổi sẽ thấp hơn vì việc tách hoàn toàn các chất kết tủa khỏi dung dịch không phải luôn luôn thực hiện được. Sau khi tái sinh bằng axit, kim loại tồn tại trong dung dịch đậm đặc và có thể được tiếp tục xử lý để tái sử dụng.

Khử ammonium (NH_4^+)

Quá trình trao đổi ion có thể được dùng để cô đặc NH_4^+ có trong nước thải. Trong trường hợp này, phải sử dụng chất trao đổi có tính lựa chọn NH_4^+ cao chẳng hạn như clinoptilolite. Sau khi tái sinh, dung dịch đậm đặc có thể được chế biến thành phân.

4.7 QUÁ TRÌNH THẨM THẤU

4.7.1 Hiện Tượng Thẩm Thấu

Trong một hệ kín chứa một màng bán thấm ngăn cách hai vùng khác nhau, mỗi vùng đều chứa cùng dung môi và chất tan với nồng độ khác nhau. Màng bán thấm có đặc tính chỉ cho dung môi thấm qua và ngăn không cho chất tan đi qua màng. Sau một thời gian nhất định, độ cao của chất lỏng bên ngăn có nồng độ chất hòa tan cao hơn tăng lên và bên ngăn kia giảm đi. *Chất lỏng được vận chuyển từ nơi có nồng độ chất hòa tan thấp đến nơi có nồng độ chất hòa tan cao hơn để cân bằng nồng độ của hệ.* Hiện tượng này được gọi là *thẩm thấu*. Hiện tượng này ngược với quá trình khuếch tán phân tử (là sự san bằng nồng độ chất tan từ vùng có nồng độ cao đến vùng có nồng độ thấp).

Nếu gọi ngăn có nồng độ chất hòa tan cao là 1 và ngăn có nồng độ chất hòa tan thấp là 2, hóa thế của dung môi trong hai ngăn tách biệt bởi màng bán thấm sẽ được biểu diễn như sau:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln a_1 + V \cdot p_1$$

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 + V \cdot p_2$$

Trong đó a_1 và a_2 là hoạt độ của dung môi. Do $a_2 > a_1$ nên $\mu_2 > \mu_1$. Sự chênh lệch hóa thế sẽ dẫn đến dòng chảy của dung môi từ pha loãng tới pha đặc. Tại thế cân bằng $\mu_1 = \mu_2$, ta có:

$$\mu_1^0 + RT \ln a_1 + V \cdot p_1 = \mu_2^0 + RT \ln a_2 + V \cdot p_2 \text{ hay}$$

$$RT \cdot (\ln a_2 - \ln a_1) = V \cdot (p_1 - p_2)$$

$$RT \cdot (\ln a_2 - \ln a_1) = V \cdot \Delta\pi$$

Đại lượng $\Delta\pi$ được gọi là áp suất thẩm thấu.

4.7.2 Kỹ Thuật Thẩm Thấu Ngược

Như đã trình bày trên, khi hai dung dịch có nồng độ chất hòa tan khác nhau bị ngăn bởi một màng bán thấm thì nồng độ chất tan của dung dịch đặc sẽ được pha loãng bởi dung môi vận chuyển qua màng từ phía dung dịch loãng. Quá trình chỉ dừng lại khi nồng độ hai pha bằng

n nhau. Hiện tượng thẩm thấu này xảy ra tự động theo chiều thuận. Nếu áp đặt một áp suất phía dung dịch đặc thì quá trình vận chuyển dung môi sẽ bị kìm hãm lại, tăng dần áp suất đó cho tới khi bằng áp suất thẩm thấu, quá trình vận chuyển dung môi sẽ dừng lại. Tiếp tục tăng áp suất sẽ dẫn đến hiện tượng vận chuyển dung môi từ phía dung dịch đặc sang phía dung dịch loãng, ngược chiều với hướng áp suất thẩm thấu. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng thẩm thấu ngược và áp suất gây ra hiện tượng thẩm thấu ngược được gọi là áp suất động lực. Để hiện tượng thẩm thấu ngược xảy ra, áp suất động lực phải lớn hơn áp suất thẩm thấu, tốc độ vận chuyển dung môi qua màng tỷ lệ thuận với áp suất động lực.

Trong kỹ thuật lọc nước ngọt từ nước lợ hay nước mặn, áp suất thẩm thấu của dung dịch tỷ lệ với nồng độ muối NaCl với giá trị tăng tương ứng khoảng $0,691.10^{-3}$ at khi tăng 1 mg/L. Kỹ thuật thẩm thấu ngược còn cho phép loại bỏ các chất hữu cơ tan như các acid hữu cơ, chất bảo vệ thực vật, ngoài ra cũng có thể áp dụng trong quá trình làm mềm nước.

Vật liệu chế tạo màng thẩm thấu ngược có thể là cellulose acetate, cellulose triacetate, polyamide, polyetheramide, polyetherurea. Màng cellulose acetate có hàm lượng acetate càng cao thì khả năng giữ muối càng tốt, nhưng khả năng thẩm nước kém.

4.8 QUÁ TRÌNH TRÍCH LY

4.8.1 Quá Trình Trích Ly Chất Lỏng

Trích ly chất lỏng là quá trình tách chất hòa tan trong chất lỏng bằng một chất lỏng khác (dung môi) không hòa tan. Sau quá trình trích ly, hỗn hợp thu được sẽ được đem chưng cất để thu hồi dung môi và sử dụng lại.

Quá trình trích ly chất lỏng được tiến hành qua hai giai đoạn như sau:

- Giai đoạn đầu là giai đoạn trộn lẫn, phân tán hai pha với nhau để tạo sự tiếp xúc pha tốt cho dung chất truyền từ hỗn hợp đầu vào dung môi. Nếu thời gian tiếp xúc pha đủ lớn thì quá trình truyền vật chất xảy ra cho đến khi đạt cân bằng giữa hai pha;
- Giai đoạn kế tiếp là giai đoạn tách pha, hai pha tách ra dễ dàng hay không tùy thuộc vào sự sai biệt khối lượng riêng giữa hai pha. Một pha là pha trích gồm chủ yếu dung môi và dung chất. Pha còn lại gọi là pha rafinat gồm chủ yếu các phần còn lại của hỗn hợp ban đầu. Thường thì cấu tử trong hỗn hợp và dung môi đều ít nhiều có tan lẫn vào nhau vì thế trong hai pha đều có sự hiện diện của cả ba cấu tử.

4.8.2 Trích Chất Rắn

Trích ly chất rắn là quá trình hòa tan chọn lựa một hay nhiều cấu tử trong chất rắn bằng cách cho chất rắn tiếp xúc với dung môi lỏng.

Quá trình trích ly chất rắn phụ thuộc vào cấu tạo bề mặt và kích thước của chất rắn. Nhiệt độ trích ly càng cao càng tốt vì nhiệt độ cao làm tăng độ hòa tan của dung chất vào dung môi, làm giảm độ nhớt và do đó làm tăng hệ số khuếch tán và tăng tốc độ quá trình trích ly. Tuy nhiên, với sản phẩm tự nhiên, nhiệt độ trích ly quá cao có thể làm tăng độ hòa tan của các chất không mong muốn vào dung dịch.

Quá trình trích ly chất rắn có thể thực hiện gián đoạn, bán liên tục hoặc liên tục. Có hai phương pháp để tạo sự tiếp xúc pha là phun tưới chất lỏng qua lớp vật liệu rắn hoặc nhúng chất rắn chìm hoàn toàn trong chất lỏng. Việc lựa chọn thiết bị để sử dụng trong mỗi trường hợp tùy thuộc phần lớn vào trạng thái vật lý của chất rắn và dung chất trong chất rắn.

Bài tập 3

Kết quả thí nghiệm keo tụ tạo bông được biểu diễn trên đồ thị dưới đây. Dựa trên đồ thị này hãy giải thích ý nghĩa sự biến thiên độ đục của nước sau khi xử lý theo hàm lượng tác nhân keo tụ.

