

CHƯƠNG 1

HÓA HỌC VÀ HOÁ HỌC MÔI TRƯỜNG

Hóa học môi trường là môn khoa học tổng hợp về các hiện tượng hóa học trong môi trường, chủ yếu tập trung nghiên cứu về nguồn gốc các phản ứng, các quá trình vận chuyển, các ảnh hưởng tác động của các hình thái hóa học cơ bản trong môi trường nước, không khí, đất cùng với ảnh hưởng các hoạt động của con người lên những môi trường kể trên.

Hóa học môi trường cung cấp những kiến thức cơ bản về các tương tác, ảnh hưởng của các hình thái hóa học đối với môi trường, giúp hiểu rõ bản chất các hiện tượng hóa học xảy ra xung quanh chúng ta và đưa ra những giải pháp tích cực nhằm ngăn chặn những tác động có hại đến môi trường

1.1. HỆ SINH THÁI

1.1.1. Khái niệm chung

a. Định nghĩa

Hệ sinh thái là một đơn vị bất kì nào bao gồm các **sinh vật** (các quần xã) của một khu vực nhất định cùng tác động qua lại với **môi trường** vật lí bằng các **dòng năng lượng** tạo nên **cấu trúc dinh dưỡng** xác định, sự đa dạng về **loài** và các **chu trình vật chất** trong mạng lưới được gọi là hệ thống sinh thái hay hệ sinh thái.¹

Hệ sinh thái có thể hiểu nó bao gồm **quần xã sinh vật** (**động vật, thực vật, vi sinh vật**) và môi trường vô sinh (**ánh sáng, nhiệt độ, chất vô cơ...**)

Các hệ sinh thái có 2 loại năng suất:

- Năng suất sơ cấp: đó là năng suất của **sinh vật sản xuất**
- Năng suất thứ cấp: đó là năng suất của **sinh vật tiêu thụ**
- Năng suất được tính là: Gam chất khô/m²/ngày

b. Thành phần

Hệ sinh thái có thể được chia thành các thành phần sau:

- Thành phần vô sinh bao gồm các chất vô cơ tham gia vào vòng tuần hoàn vật chất (CO₂, H₂O, O₂, C, N...), các chất hữu cơ riêng biệt (protein, glucit, lipit, mùn...) và các yếu tố vật lý như nhiệt độ, ánh sáng, độ ẩm.
- Thành phần hữu sinh bao gồm các sinh vật sống như thực vật có khả năng tạo chất dinh dưỡng từ các chất vô cơ đơn giản, các sinh vật bé nhỏ như vi khuẩn, nấm phân giải các chất hữu cơ để sinh sống và giải phóng ra các chất vô cơ, hoặc các loài sinh vật ăn sinh vật (động vật và người)

c. Cấu trúc của hệ sinh thái

¹ Nguyễn Văn Tuyên, 2001.

Hệ sinh thái xét về cấu trúc có 4 thành phần cơ bản: các yếu tố môi trường, sinh vật sản xuất, sinh vật tiêu thụ và sinh vật phân hủy.

- Sinh vật sản xuất là thực vật và các vi khuẩn có khả năng tổng hợp chất dinh dưỡng từ các chất vô cơ và ánh sáng mặt trời (sinh vật tự dưỡng).
- Sinh vật tiêu thụ (sinh vật dị dưỡng) lấy chất dinh dưỡng từ sinh vật sản xuất thông qua tiêu hóa thức ăn. Sinh vật tiêu thụ bậc 1 là động vật ăn cỏ. Sinh vật tiêu thụ bậc 2 là động vật ăn thịt bậc 1. Sinh vật tiêu thụ bậc 3 là động vật ăn thịt bậc 2...v.v..
- Sinh vật phân hủy bao gồm vi khuẩn và nấm có chức năng phân hủy xác chết và thức ăn thừa, chuyển chúng thành các yếu tố môi trường.

Giữa các thành phần trên luôn có sự trao đổi vật chất, năng lượng và thông tin.

1.1.2. Cân bằng sinh thái là trạng thái ổn định tự nhiên của **hệ sinh thái** hướng tới sự thích nghi cao nhất của điều kiện **sống**. Cân bằng sinh thái chỉ tồn tại khi các điều kiện tồn tại và phát triển của từng thành phần trong **hệ thống** được đảm bảo và ổn định.

Cân bằng sinh thái không phải là một trạng thái tĩnh của hệ thống, khi có một nhân tố nào đó của **môi trường** bên ngoài tác động tới bất kỳ một thành phần nào đó của hệ thì trạng thái ổn định của hệ sinh thái bị biến đổi. Trạng thái cân bằng này là trạng thái cân bằng động mà các hệ sinh thái tự nhiên có khả năng tự điều chỉnh để phục hồi trở lại trạng thái ban đầu. Như vậy, hệ số **sinh thái** biến đổi nhưng vẫn ở trạng thái cân bằng.

Tuy nhiên, nếu thành phần nào đó của hệ bị tác động quá mạnh và không khôi phục lại được sẽ làm suy thoái toàn hệ thống. Đây được gọi là mất cân bằng sinh thái.

1.2. MÔI TRƯỜNG

Môi trường là tập hợp tất cả các thành phần của thế giới vật chất bao quanh, có khả năng tác động đến sự tồn tại và phát triển của mỗi sinh vật. Môi trường thiên nhiên bao gồm các yếu tố tự nhiên như vật lý, hóa học, sinh học và tồn tại khách quan ngoài ý muốn của sinh vật (con người).

Sinh vật và môi trường xung quanh luôn có quan hệ tương hỗ với nhau về vật chất và năng lượng, thông qua các thành phần môi trường như khí quyển, thủy quyển, địa quyển và sinh quyển cùng các hoạt động của hệ mặt trời. Các thành phần của môi trường trong tự nhiên không tồn tại ở trạng thái tĩnh mà luôn có sự vận động, chuyển hóa hướng tới trạng thái cân bằng để đảm bảo sự sống trên Trái đất phát triển ổn định.

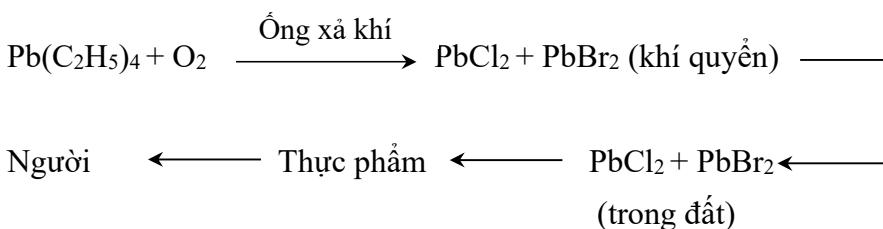
Ô nhiễm môi trường là những tác động làm thay đổi các thành phần môi trường, tạo nên sự mất cân bằng trạng thái môi trường, gây ảnh hưởng xấu tới sinh vật và môi trường tự nhiên. Có thể hiểu một cách cụ thể hơn: Ô nhiễm môi trường là những tác động làm thay đổi môi trường tự nhiên thông qua sự thay đổi các thành phần vật lý, hóa học, năng lượng, mức độ phổ biến của vi sinh vật... Những thay đổi này ảnh hưởng trực tiếp đến con người qua đường thức ăn, nước uống và không khí hoặc ảnh hưởng gián tiếp đến con người do sự suy thoái môi trường tự nhiên.

Chất gây ô nhiễm là những chất không có trong tự nhiên hoặc vốn có trong tự nhiên nhưng nay có hàm lượng lớn hơn và gây tác động có hại cho môi trường tự nhiên, cho con người cũng như sinh vật sống. Chất gây ô nhiễm có thể do các hiện tượng tự nhiên sinh ra gây ô nhiễm trong một phạm vi nào đó của môi trường (núi lửa, cháy rừng, bão lụt...) hoặc do các hoạt động của con người gây nên (hoạt động sản xuất công nghiệp, giao thông vận tải, sinh hoạt đô thị...).

Có thể phân loại chất ô nhiễm theo phương thức mà nó xuất hiện trong môi trường. Đó là:

- *Chất ô nhiễm sơ cấp*: là những chất ô nhiễm xâm nhập vào môi trường trực tiếp từ nguồn sinh ra nó. Ví dụ SO_2 sinh ra do quá trình đốt nhiên liệu có chứa tạp chất lưu huỳnh.
- *Chất ô nhiễm thứ cấp*: là những chất ô nhiễm tạo thành từ những chất ô nhiễm sơ cấp trong điều kiện tự nhiên của môi trường. Ví dụ SO_3 , H_2SO_4 tạo ra từ SO_2 , O_2 và hơi nước trong khí quyển.

Lưu trình của chất gây ô nhiễm là quá trình trong đó chất ô nhiễm đi từ nguồn phát sinh chất ô nhiễm đến các bộ phận của môi trường. Ví dụ lưu trình của Chì (Pb) trong xăng đi vào cơ thể người gây độc hại như sau:



1.3. SỰ TIẾN HÓA MÔI TRƯỜNG

1.3.1. Sự xuất hiện các nguyên tố và phát triển của hóa địa

Trái đất của chúng ta có khoảng $4,6 \cdot 10^9$ năm tuổi. Ở thời điểm ban đầu có sự ngưng tụ và xâm nhập của các chất dạng khí và dạng rắn, nhiệt độ khi đó thấp hơn 100^0K và trong suốt quá trình tiến triển, cứ khoảng 10^9 năm lại có một quá trình tăng nhiệt và một phần khối lượng trái đất bị nóng chảy, phân ly thành các thành phần của trái đất theo tỷ trọng, theo pha ngưng tụ, sau đó là quá trình làm nguội từ từ hoặc kết tinh thành lớp vỏ cứng và xuất hiện cấu trúc của hành tinh chúng ta ngày nay.

Trong khí quyển, thủy quyển và địa quyển của Trái đất, có 82 nguyên tố có hạt nhân bền vững và 11 nguyên tố tiếp theo có số thứ tự từ 83 đến 94 là những đồng vị phóng xạ. Ngoài ra còn có trên 30 nguyên tố phóng xạ với những chu kỳ bán hủy hoàn toàn khác nhau. Nhờ những tác động nhân tạo đối với các hạt nhân, tới nay con người đã có thể chế tạo được khoảng 1000 hạt nhân phóng xạ với độ bền khác nhau. Từ những nguyên tố hóa học có trên Trái đất và các liên kết nhiều mặt đa dạng của chúng mà vũ trụ, môi trường tự nhiên và con người chúng ta được tạo thành.

1.3.2. Sự hình thành sơ bộ các nguyên tố trong sự phát triển hóa địa

Trước hết là sự phân hủy các thành phần dễ bay hơi (nitơ, khí trơ...) trên bề mặt Trái đất. Nhiệt độ ở thời kỳ đầu chỉ cho các nguyên tố như nguyên tử hydro, heli và phân tử của

chúng được hình thành. Sau đó nhiệt độ Trái đất tăng dần lên và xuất hiện các phân tử khí nặng hơn (NH_3 , CH_4 , CO , N_2 , O_2). Khí quyển của Trái đất hồi đó được tạo thành là do kết quả của quá trình sinh khí từ những chất rắn qua một quá trình mà ngày nay còn thấy trong những hoạt động của núi lửa và thành phần hóa học của chúng bao gồm H_2 , các khí trơ, N_2 , H_2O , CO , CO_2 , NH_3 , CH_4 , H_2S ... Những nguyên tố, có liên kết phân tử dễ bay hơi sẽ tạo thành những phân tử mới như CH_4 , CO , CO_2 , hoặc cacbonat, trong khi một số nguyên tố khác (Mg, Al, Si) trong vũ trụ và trên Trái đất có xu hướng kết hợp với ôxy thành các liên kết ôxy có nhiệt độ sôi cao.

Qua quá trình lạnh dần của trái đất, các liên kết oxi của các nguyên tố có điện tích dương lớn sẽ hình thành. Lưu huỳnh biến đổi thành sunfit, silic thành oxyt silic và silicat. Các kim loại tạo thành oxyt và sunfit kim loại. Ngoài ra còn 1 số kim loại có điện tích lớn sẽ tham gia quá trình oxi hóa khử.

Sắt nằm ở nhân trái đất hiện nay gồm một phần lỏng, một phần rắn. Vỏ ngoài Trái đất gồm những dạng khác nhau của các đá silicat (khoáng thạch anh, feldspat, ôlivin, amphibole, glimmer). Cấu trúc của chúng thay đổi liên tục và tỷ trọng của chúng tăng lên theo độ sâu của Trái đất. Lớp vỏ cứng của Trái đất (chiếm khoảng 1% khối lượng trái đất) có tỷ trọng nhỏ nhất và có cấu tạo đa dạng hơn nhân và vỏ ngoài của nó.

1.3.3. Quá trình làm giàu các nguyên tố trong quặng

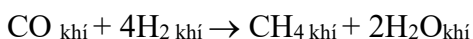
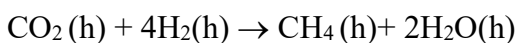
Quá trình làm lạnh dần của Trái đất và sự kết tinh của các đá silicat dẫn tới giai đoạn phát triển ban đầu của Trái đất và hình thành quặng. Quặng là một hỗn hợp khoáng kim loại được hình thành do hàng loạt các quá trình rất khác nhau. Tùy theo đặc tính hóa học mà có thể coi chúng được hình thành từ 3 quá trình cơ bản:

- Quá trình biến đổi của nhiệt độ
- Quá trình phong hóa và vận chuyển
- Quá trình khử

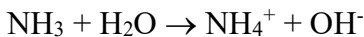
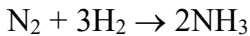
1.3.4. Sự tiến triển của hóa học – sinh học

Ở giai đoạn đầu sự tiến triển của Trái đất, khí quyển hầu như chưa hình thành và Trái đất còn ở dạng lỏng. Do quá trình lạnh dần mà các khí do núi lửa và các hoạt động trong lòng trái đất sinh ra được vận chuyển lên trên bề mặt của Trái đất. Vì lúc đó sắt nóng chảy chưa hoàn toàn đông ở nhân Trái đất nên những khí sinh ra sẽ tham gia phản ứng với sắt, oxyt sắt và silicat, tạo thành H_2 , hơi nước, CO và một lượng nhỏ N_2 , CO_2 , H_2S ...tất cả tạo thành tiền khí quyển.

Nhiệt độ bề mặt Trái đất so với nhiệt độ bên trong của nó là tương đối thấp do đó tác động tới việc làm lạnh khí và đẩy nhanh chuyển dịch cân bằng của nhiều phản ứng hóa học. Hơi nước trong khí quyển ngưng tụ và qua đó xuất hiện dạng tiền thủy quyển. Các oxyt cacbon CO_2 và CO qua quá trình hydro hóa được khử thành CH_4 theo các phản ứng sau:



Cũng tương tự các phản ứng trên, nitơ được khử thành NH_3 và tạo nên cân bằng amôn – axit – bazơ:



Từ đó xuất hiện CH_4 , NH_3 và cân bằng $\text{NH}_3 - \text{NH}_4^+$

1.4. CƠ SỞ CỦA HÓA HỌC MÔI TRƯỜNG

1.4.1. Các thành phần môi trường của trái đất

Khi nghiên cứu người ta chia Trái đất thành các phần sau:

1.4.1.1. Khí quyển

Khí quyển Trái Đất là lớp các **chất khí** bao quanh hành tinh **Trái Đất** và được giữ lại bởi lực hấp dẫn của Trái Đất, có khối lượng $5,2 \cdot 10^{18}$ kg, nhỏ hơn 0,0001% trọng lượng Trái đất. Do tác dụng của lực hấp dẫn của Trái đất, 9/10 trọng lượng khí quyển đều tập trung ở lớp khí quyển gần mặt đất trong khoảng 16km. Khí quyển có tác dụng duy trì sự sống trên Trái đất, ngăn chặn những tác động độc hại của các tia tử ngoại gần ($\lambda = 300\text{nm}$) và cho các tia hồng ngoại được, tia hồng ngoại gần và sóng radio đi vào Trái đất.

Thành phần chủ yếu của khí quyển ở gần bề mặt trái đất bao gồm **nitơ** (78.1% theo thể tích) và **ôxy** (20.9%), với một lượng nhỏ **acgon** (0.9%), **cacbon điôxít** (dao động, khoảng 0.035%), **hơi nước** và một số chất khí khác chưa đầy 1%. Trong lớp khí quyển còn chứa một số lượng nhất định hơi nước và các loại bụi bặm. Những chất này là thành phần quan trọng để hình thành mây, mưa, sương, tuyết,...Bầu khí quyển bảo vệ cuộc sống trên Trái Đất bằng cách hấp thụ các **bức xạ tia cực tím** của mặt trời và tạo ra sự thay đổi về **hiệt độ** giữa **ngày** và **đêm**.

Khí quyển đóng vai trò quan trọng trong việc giữ cân bằng nhiệt lượng của Trái đất thông qua quá trình hấp thụ tia tử ngoại phát xạ từ mặt trời đến và phản xạ tia nhiệt từ mặt đất lên. Khí quyển là nguồn cung cấp O_2 và CO_2 cần thiết cho sự sống trên Trái đất, cung cấp nitơ cho quá trình cố định đạm ở thực vật...Khí quyển còn là môi trường để vận chuyển nước từ đại dương vào đất liền, tham gia vào quá trình tuần hoàn nước.

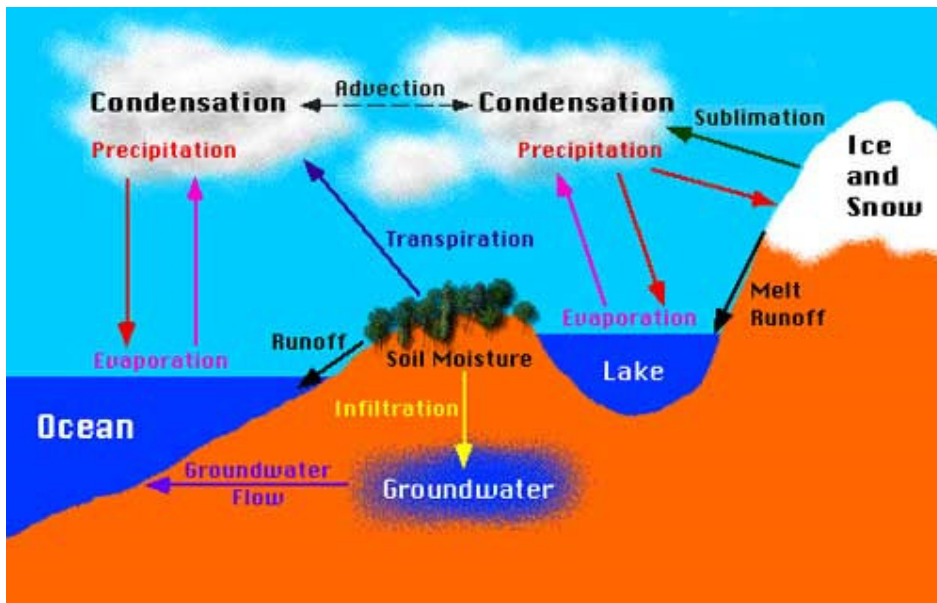
Cùng với những tiến bộ của khoa học kỹ thuật, con người đã thải bỏ nhiều chất ô nhiễm vào khí quyển làm môi trường khí quyển bị ô nhiễm. Hóa học khí quyển là cơ sở để hiểu biết về nguồn gốc, quá trình biến đổi và hình thành các chất trong khí quyển.

1.4.1.2. Thủy quyển

Thủy quyển của Trái đất nằm giữa khí quyển và địa quyển. Thủy quyển bao gồm tất cả các dạng nguồn nước có trên Trái đất, gồm đại dương, biển, hồ, sông, suối, các nguồn chứa băng ở hai cực trái đất và cả nguồn nước ngầm. Theo ước tính của các nhà khoa học, tổng lượng nước trên bề mặt Trái đất vào khoảng $1,4$ tỷ km^3 , trong đó biển chiếm 97,3% nước dưới dạng băng hà ở trên mặt đất chiếm 2,7%. Chỉ có 1% nước của Trái đất kể trên được con người sử dụng, trong số đó: 30% được dùng cho mục đích tưới tiêu, 50% dùng cho các nhà máy sản xuất năng lượng, 7% dùng cho sinh hoạt, 12% dùng cho sản xuất công

nghiệp. Nước bề mặt dễ bị ô nhiễm bởi các loại hóa chất bảo vệ thực vật, phân bón, chất thải của con người và động vật có trong nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp.

Dưới ánh nắng Mặt trời, **thủy quyển của Trái đất không ngừng vận động tuần hoàn**. Nước ở trên mặt đất bốc hơi thành hơi nước trong khí quyển, hơi nước trong khí quyển với một điều kiện thích hợp nào đó ngưng đọng lại thành nước mưa rơi xuống mặt đất và biển. Nước trên mặt đất hội tụ lại thành suối, thành sông chảy ra hồ, ra biển hoặc thấm xuống đất, qua các khe nứt của các nham thạch trở thành nước ngầm, hoặc trực tiếp bốc hơi trở lại khí quyển. Trong quá trình tuần hoàn nước, khí quyển là công cụ vận chuyển chủ yếu của nước. Nhờ có tuần hoàn nước trên Trái đất với quy mô lớn, không ngừng không nghỉ nên mới làm cho mặt đất biến đổi thường xuyên, vạn vật sinh sôi nảy nở.



Hình 1.1. Sự vận động tuần hoàn của Thủy quyển (Ảnh: emmacs)

Hoá học môi trường nước là cơ sở để hiểu biết về nguồn gốc, quá trình vận chuyển, đặc tính và hình thái hóa học của các chất trong nước.

1.4.1.3. Địa quyển

Địa quyển là lớp vỏ rắn ngoài của Trái đất, có bề sâu từ 0 đến 100 km, nơi mà con người hiện tại sinh sống và nơi mà con người khai thác thức ăn, nguyên liệu, nhiên liệu, vật liệu, năng lượng và các dạng tài nguyên khác phục vụ sự tồn tại và phát triển của mình. Thành phần của địa quyển gồm đất và các khoáng chất xuất hiện trong lớp phong hóa của Trái đất. Thực chất địa quyển là tổ hợp phức tạp của các chất khoáng, chất hữu cơ, không khí và nước. Trong địa quyển, đất là thành phần quan trọng nhất. Trong quá trình khai thác các tài nguyên trong địa quyển, con người đã thải trả lại địa quyển nhiều chất thải rắn, chất thải lỏng độc hại làm ô nhiễm đất.

1.4.1.4. Sinh quyển

Sinh quyển là toàn bộ các dạng đời sống tồn tại ở bên trong, bên trên và phía trên Trái đất hay nói cách khác sinh quyển gồm tất cả những thành phần của 3 môi trường kể trên có tồn tại sự sống và có liên quan tác động tương hỗ giữa các thành phần môi trường khí quyển, thủy quyển, địa quyển. Đây là một lớp mỏng các sinh vật sống mà hầu hết trong số đó sử dụng năng lượng mặt trời để tạo dựng các tế bào và hoạt động

Thành phần của Sinh quyển cũng tương tự như thành phần của các quyển môi trường khác của Trái đất, nhưng gần gũi với thành phần của Thủy quyển hơn nhiều so với thành phần của Thạch quyển, bởi các tế bào sống nói chung có chứa tới 60% đến 90% nước. Giống như Khí quyển và Thủy quyển, Sinh quyển chứa chủ yếu các nguyên tố nhẹ hơn. Trong thực tế, không tìm thấy các nguyên tố có số nguyên tử cao hơn con số 53 (Iot) trong các tế bào sống, trừ rất hiếm khi thấy ở dạng vết. Theo số các nguyên tử, Sinh quyển được cấu tạo từ 99% hydro, oxy, cacbon và nitơ. Bốn nguyên tố này được tìm thấy ở tất cả các sinh vật trên Trái đất.

1.4.2. Vòng tuần hoàn vật chất toàn cầu

Hầu như mọi vật chất đều tham gia các vòng tuần hoàn, chúng chuyển động theo nhiều phương thức khác nhau, với những tốc độ khác nhau giữa khí quyển, thủy quyển, địa quyển và sinh quyển. Tất cả các vật thể sống đều cần C, H, O, N cũng như các nguyên tố P, S, Ca, K, Mg, Na... và những nguyên tố này luôn tham gia trong các chu kỳ tuần hoàn. Ví dụ, cacbon trong vỏ trái đất ở dạng than và CaCO_3 nhưng cũng có thể tồn tại ở trong tảo và các sinh vật biển...

Mô hình đơn giản của vòng tuần hoàn vật chất toàn cầu có thể được mô tả gồm 2 quá trình vận chuyển và lưu giữ. Ở mô hình này, có thể coi tổng lượng vật chất của một chất nào đó tham gia vào thành phần môi trường cũng chính là lượng sẽ ra khỏi thành phần đó theo định luật bảo toàn vật chất và năng lượng. Khi lượng vào lớn hơn lượng ra, ta có quá trình lưu giữ, ngược lại, khi lượng vào nhỏ hơn lượng ra thì ta có quá trình tiêu tán. Vật chất luôn nằm trong quá trình vận động, khi thì tồn tại ở nguồn chứa, khi thì nằm trong quá trình thải loại.

1.5. QUÁ TRÌNH TIẾN TRIỂN CỦA SỰ SỐNG TRÊN TRÁI ĐẤT

Bản chất sống là hệ thống các phần nguyên tử có khả năng tái sản xuất và phát sinh một cách chọn lựa trong môi trường. Thế giới sinh học ngày nay cấu chúng ta là kết quả của một sự tiến triển kéo dài hơn 4 tỉ năm. Sự tiến triển của sự sống có thể phân thành 4 giai đoạn:

- Tiến triển hóa học
- Tiến triển tiền sinh học
- Tiến triển sinh học
- Tiến triển xã hội

Tiến triển hóa học là quá trình hình thành các phân tử phức tạp, các phân tử đơn sinh và các phân tử đa sinh đều được sinh ra từ các vật thể đơn giản của thời kỳ tiền khí quyển hoặc thời kỳ tiền thủy quyển theo hướng liên kết hóa học qua việc sử dụng nguồn năng lượng xuất hiện trên Trái đất trước kia.

Tiến triển tiền sinh học là quá trình tự hình thành hệ thống các đại phân tử sinh học như axit nucleic và protein.

Tiến triển sinh học là quá trình phát triển đa dạng của bản chất sự sống tồn tại trên Trái đất, bắt đầu từ sự phát triển của các vi khuẩn vô cơ, vi khuẩn tổng hợp quang học, vi khuẩn hiếu khí...rồi đến sự xuất hiện của tảo đơn bào, tảo đa bào...

Tiến triển xã hội là sự tiến triển của con người từ động vật đến xã hội loài người ngày nay. Trong quá trình tiến triển xã hội, nhận thức của con người và xã hội loài người chịu ảnh hưởng rất lớn bởi sự tiến triển của hóa học, sinh học và tiến dần đến xã hội ngày càng văn minh hơn.

Chương 2

HÓA HỌC CỦA KHÍ QUYỂN

2.1. VAI TRÒ CỦA KHÍ QUYỂN

- Khí quyển là lớp không khí trên bề mặt trái đất, không có giới hạn.
- Khối lượng của khí quyển vào khoảng 5×10^{18} tấn, trong đó 99% nằm ở lớp dưới 30km so với mặt đất do sức hút của lực trái đất.
- Trong khí quyển có khoảng 50 hợp chất hoá học được tạo nên bởi hàng loạt các phản ứng cân bằng trong đó. Thành phần và hàm lượng các chất này tùy thuộc vào điều kiện địa lý, khí hậu và phân bố theo chiều cao kể từ bề mặt đất trở lên.

Khí quyển có vai trò:

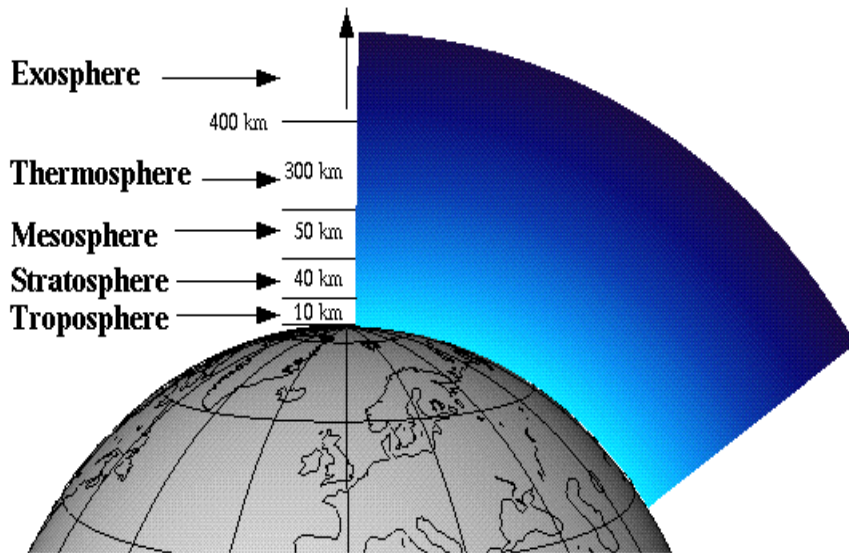
- Cung cấp O_2 và CO_2 cần thiết duy trì sự sống trên trái đất.
- Ngăn chặn các tia tử ngoại gần ($\lambda = 300 \text{ nm}$).
- Cho các tia trong vùng khả kiến –tia trông thấy ($\lambda = 400\text{-}800 \text{ nm}$), tia hồng ngoại gần ($\lambda = 2500 \text{ nm}$), và sóng radio đi vào trái đất.
- Giữ cân bằng nhiệt lượng của trái đất (thông qua quá trình hấp thụ tia tử ngoại phát xạ từ mặt trời và phản xạ tia nhiệt từ trái đất).
- Là môi trường để vận chuyển nước từ đại dương vào đất liền, tham gia vào quá trình tuần hoàn nước.
- Không khí có ý nghĩa vô cùng to lớn đối với con người. trong một ngày một người cần khoảng 1,8 - 2,5 lít nước uống, 1,4 kg thức ăn nhưng cần một lượng không khí khoảng 14 kg tương đương 12m^3 không khí. Con người có thể không uống 2 đến 4 ngày, không ăn 2 tuần nhưng không thể thiếu không khí trong vài phút.

Bảng 2.1. Nhu cầu không khí sinh hóa đối với con người

Trạng thái	lít/phút	lít/ngày
Nghỉ ngơi	7,4	10.600
Lao động nhẹ	28	40.400
Lao động nặng	43	62.000

2.2. CẤU TRÚC CỦA KHÍ QUYỂN

Khí quyển Trái đất có cấu trúc phân lớp với các tầng đặc trưng từ dưới lên trên như sau: tầng đối lưu, tầng bình lưu, tầng trung gian và tầng nhiệt (tầng ion), tầng điện ly. Mỗi tầng của khí quyển được đặc trưng bởi mức xác định của nhiệt độ và áp suất với những đặc điểm riêng biệt của những hiện tượng vật lý, hóa học...



Hình 2.1. Cấu trúc theo chiều thẳng đứng của khí quyển

2.2.1. Tầng đối lưu (troposphere)

- Tầng đối lưu là phần thấp nhất của khí quyển và là tầng mà phần lớn các hiện tượng thời tiết diễn ra. Đặc trưng của tầng này thể hiện ở các dòng đối lưu của khí nóng từ bề mặt bốc lên cao và lạnh đi. Hiện tượng đối lưu đã mang lại tên gọi cho tầng này.
- Từ 0 - 15 km, chiếm 70% khối lượng khí quyển. Tầng này quyết định khí hậu của trái đất với thành phần chủ yếu là N_2 , O_2 , CO_2 và hơi nước. Thành phần khí quyển ở phần gần mực nước biển chính là thành phần không khí quanh ta, gần 78,9% N_2 , 20,94% O_2 , 0,93% Ar, 0,03% CO_2 và vết của một số nguyên tố, hợp chất khác.
- Đặc trưng bằng sự giảm nhiệt độ theo chiều cao ($6,4^\circ C/km$).
- Trên lớp đối lưu là lớp chuyển tiếp: nhiệt độ không đổi theo chiều cao ($-55^\circ C$).
- Trong khu vực tầng đối lưu thì không khí liên tục luân chuyển và tầng này là tầng có mật độ không khí lớn nhất của khí quyển Trái Đất. Nitơ và ôxy là các chất khí chủ yếu có mặt trong tầng này.
- Phản ứng quan trọng trong tầng đối lưu là phản ứng tổng hợp quang hóa và phản ứng cố định nitơ để tổng hợp đạm.
- Đỉnh tầng đối lưu đánh dấu giới hạn của tầng đối lưu và nó được nối tiếp bằng tầng bình lưu. Nhiệt độ ở phía trên đỉnh tầng đối lưu lại tăng lên chậm cho tới cao độ khoảng 50 km. Nói chung, các máy bay phản lực bay ở gần phần trên cùng của tầng đối lưu. Hiệu ứng nhà kính cũng diễn ra trong lớp trên cùng tầng đối lưu.

2.2.2. Tầng bình lưu (stratosphere)

- Tầng bình lưu nằm ngay phía trên tầng đối lưu và ở phía dưới của tầng trung lưu. Ranh giới trên cùng của tầng này gọi là ranh giới bình lưu. Tầng khí quyển này có tên là bình lưu vì đây là tầng khí quyển có ít các dòng đối lưu xoáy mạnh. Các máy bay dân

dụng thường chọn bay ở độ cao nằm gần ranh giới giữa tầng này và **tầng đối lưu** để giảm thiểu nguy cơ tai nạn do diễn biến **đối lưu** bất thường của khí quyển.

- Từ 15 – 50km, tầng nhiệt độ theo chiều cao, từ -56 đến -2°C. Thành phần chủ yếu của tầng này là O₃, N₂, O₂ và một số gốc hóa học khác.
- Ozôn đóng vai trò quan trọng trong tầng bình lưu, nó hoạt động như một lớp màng bao bọc bảo vệ Trái đất khỏi những ảnh hưởng độc hại của tia tử ngoại từ mặt trời chiếu xuống. Vì sự xáo trộn chậm chạp ở tầng bình lưu nên thời gian lưu của các phân tử hóa học ở vùng này khá lâu.
- Có hai điểm khác biệt chính là:
 - + Nồng độ hơi nước tại tầng bình lưu thấp hơn tầng đối lưu từ 1000 - 10.000 lần (khoảng 2-3 ppm).
 - + **Nồng độ ôzôn (10 ppm) cao hơn 1.000 lần so với ở mực nước biển.**
 - + Sự tăng nhiệt độ ở tầng bình lưu được giải thích là do ôzôn ở đây hấp thụ tia tử ngoại và toả nhiệt: $O_3 + h\nu (\lambda = 220 - 330 \text{ nm}) \rightarrow O_2 + O + q$

2.2.3. Tầng trung gian (mesosphere)

Có độ cao từ 50 – 85 km, nhiệt độ từ -2 đến -92°C. Tầng này ngăn cách với tầng bình lưu bằng lớp tạm dừng, đánh dấu bởi sự biến thiên nhiệt độ từ dương sang âm nghĩa là ở tầng này nhiệt độ giảm theo chiều cao. Thành phần các chất chủ yếu ở tầng này gồm O₂⁺, NO⁺, O⁺ và N₂.

2.2.4. Tầng nhiệt (thermosphere)

Tầng này còn được gọi là tầng ion, ở độ cao từ 85 – 100km, nhiệt độ từ -92 đến 1200°C. Tại đây do tác dụng của bức xạ mặt trời, nhiều phản ứng hóa học xảy ra với oxy, ozôn, nitơ, oxyt nitơ, hơi nước, CO₂..., chúng bị tách thành nguyên tử và sau đó ion hóa thành các ion O, O⁺, O₂⁺, NO⁺, CO₃²⁻...và nhiều hạt bị ion hóa phản xạ sóng điện từ sau khi hấp thụ tia mặt trời ở vùng tử ngoại.

2.2.5. Tầng ngoài hay tầng điện ly (exosphere)

Tầng này bao quanh trái đất ở độ cao trên 800km. Nhiệt độ tầng này tăng nhanh tới khoảng 1700°C. Tầng này có mặt các ion ôxy O⁺, heli He⁺, hydro H⁺. Đây là vùng quá độ giữa khí quyển Trái đất với khoảng không vũ trụ. Vì không khí ở đây rất loãng, nhiệt độ lại rất cao, một số phân tử và nguyên tử chuyển động với tốc độ cao có "vùng vẫy" thoát ra khỏi sự trói buộc của sức hút Trái đất lao ra khoảng không vũ trụ. Do đó tầng này còn gọi là **tầng thoát ly**.

2.3. THÀNH PHẦN CỦA KHÍ QUYỂN

Mặc dù có nhiều quá trình hóa lý xảy ra trong khí quyển nhưng thành phần không khí gần bề mặt Trái đất về cơ bản vẫn không đổi, bao gồm chủ yếu là N₂, O₂, hơi nước, CO₂, H₂, O₃, NH₄ và các chất khí trơ.

Bảng 2.2 Thành phần không khí sạch – khô

Công thức	Thành phần (ppm)	Thời gian lưu ở tầng đối lưu (năm)
N ₂	780,840	6.000000
O ₂	209,460	4500
Ar	9,340	-
CO ₂	315	2 - 4
Ne	18	-
He	5,2	-
CH ₄	1,0 - 1,5	7
Kr	1,1	-
N ₂ O	0,5	200
H ₂	0,5	-
Xe	0,08	-

Ngoài ra có một thành phần quan trọng khác trong khí quyển, đó là các cấu tử không phải dạng khí mà là hạt lơ lửng và bụi. Đường kính của chúng từ 10^{-6} đến 10^{-1} mm và dao động trong phạm vi rộng từ kích thước phân tử tới các hạt kích thước lớn. Các hạt này sinh ra trong các quá trình tự nhiên và nhân tạo. Những chất nhiễm bẩn không phải dạng khí này được thu hồi do lắng hoặc ngưng tụ ở bề mặt trái đất.

2.4. PHẢN ỨNG QUANG HÓA TRONG KHÍ QUYỂN

Rất nhiều thành phần trong khí quyển tham gia phản ứng quang hóa. Quá trình quang hóa là hàng loạt những phản ứng hóa học xảy ra trong đó năng lượng cần thiết cho phản ứng được chuyển đến nhờ các sóng điện từ. Các phân tử và nguyên tử hấp thụ các photon nên chuyển sang trạng thái kích thích, trạng thái này là một hình thái hóa học mới.

Các phản ứng quang hóa đóng vai trò quan trọng trong thành phần khí quyển cũng như trong quá trình ô nhiễm môi trường khí quyển. Bước đầu tiên của phản ứng này là phân tử hấp thụ photon tạo nên trạng thái kích hoạt: $A + hv \rightarrow A^*$. Trong đó:

h: hằng số Planck

v: tần số sóng ánh sáng

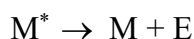
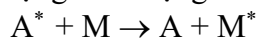
hv : biểu thị photon của ánh sáng

Tiếp đó phân tử ở trạng thái kích hoạt sẽ tham gia các phản ứng sau:

- **Tỏa nhiệt:** Các phân tử ở trạng thái kích hoạt trả lại năng lượng dư dưới dạng năng lượng nhiệt: $A^* \rightarrow A + E$

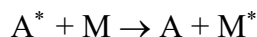
E: năng lượng được giải phóng

Phân tử bị kích thích mất năng lượng dư của mình cho nguyên tử hay phân tử trung gian. Nguyên tử này có khả năng chuyển đổi năng lượng lớn, ngay sau đó lại giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt để trở về trạng thái ban đầu.

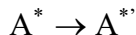


- **Phát xạ:** Năng lượng dư của các phân tử bị mất dưới dạng các sóng điện từ. Khi bước sóng của các tia điện từ này nằm trong dải nhìn thấy của quang phổ thì các phản ứng này được gọi là phản ứng phát quang: $A^* \rightarrow A + h\nu$

- **Trao đổi năng lượng liên phân tử:** năng lượng của các phân tử bị kích thích được chuyển cho phân tử khác, làm cho phân tử mới trở nên ở trạng thái bị kích hoạt:

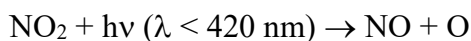


- **Trao đổi năng lượng nội phân tử:** năng lượng được trao đổi ngay trong phân tử làm biến đổi các phân tử từ trạng thái kích hoạt này sang trạng thái kích hoạt khác:

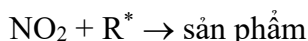
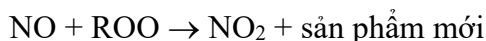
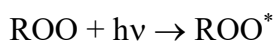


Các phản ứng quang hóa cơ bản xảy ra trong môi trường bao gồm:

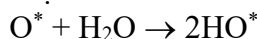
- *Phản ứng quang hóa sinh ra oxi nguyên tử*



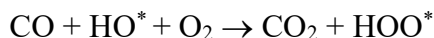
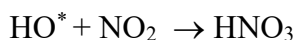
- *Các phản ứng dây chuyền, phân nhánh hay ngắt mạch:*



- *Phản ứng của nguyên tử oxi kích hoạt với hơi nước trong không khí, tạo gốc HO* có hoạt tính cao:*

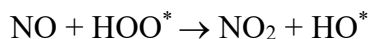


Các gốc HO* phản ứng rất mạnh với các oxyt á kim trong khí quyển:

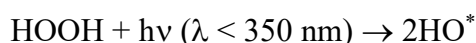
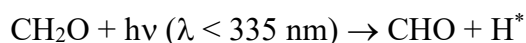
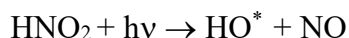
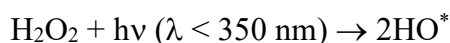


Phản ứng trên là phản ứng rất quan trọng trong quá trình giảm nồng độ CO có trong khí quyển.

Gốc hoạt hóa HOO* (hydroperoxyl) có thể quay lại trạng thái hydro peroxyt bằng phản ứng oxi hóa NO:

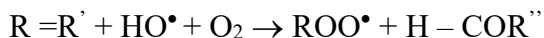
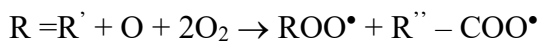
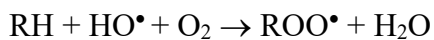
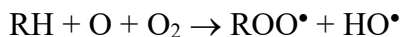


- *Các phản ứng phân ly quang hóa trong khí quyển:*

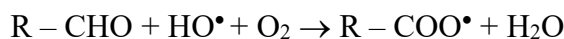


- Một số phản ứng với các hợp chất hữu cơ. Đó là các phản ứng quan trọng trong việc phát sinh các chất ô nhiễm thứ cấp trong khí quyển.

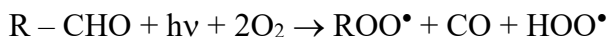
+ Phản ứng với các hydrocarbon



- + Phản ứng của các andehyt với HO^\bullet kích hoạt:



- + Phản ứng của các andehyt với O_2 dưới tác dụng của ánh sáng

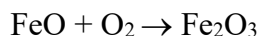
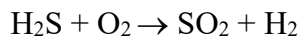
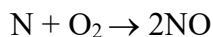
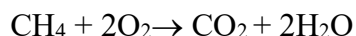
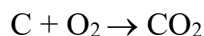


Thông thường các phản ứng quang hóa không chỉ xảy ra trong khí quyển mà còn xảy ra trong thủy quyển và trong cả hệ thống sinh học giữa các thành phần hoàn toàn khác nhau. Mặc khác các phản ứng quang hóa của các thành phần này có thể xảy ra song song hoặc theo kiểu dây chuyền, tùy thuộc vào đặc tính của chúng trong môi trường.

2.4. OXI VÀ CÁC HỢP CHẤT CỦA OXI TRONG KHÍ QUYỂN

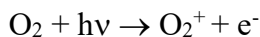
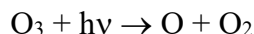
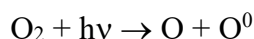
2.4.1 Oxygen

- Tổng lượng oxygen: khoảng $1,8 \times 10^{19}$ mol hoặc $1,2 \times 10^{18}$ kg. Trong hóa học của khí quyển, oxi đóng vai trò quan trọng, ở tầng đối lưu, oxi tồn tại dưới dạng oxi phân tử và các oxit như SO_2 , CO_2 ... là sản phẩm của quá trình cháy, quá trình phân hủy và quá trình oxy hóa do thời tiết.



- Oxy sinh ra trong khí quyển là phản ứng quang hợp của thực vật ($5,0 \times 10^{15}$ mol/năm, tức $4,0 \times 10^{14}$ kg/năm). Quá trình quang hợp hầu như cân bằng với các quá trình tiêu thụ oxy, đó là quá trình hô hấp, phân hủy chất hữu cơ và quá trình đốt các nhiên liệu hóa thạch.

- Trong thủy quyển, oxi có thể hòa tan trong nước hay kết hợp với hidro tạo thành nước.
- Trong địa quyển, oxi tác dụng với 1 số kim loại hoặc á kim tạo thành các oxit của cacbon, mangan, sắt, nhôm....
- Ở tầng bình lưu oxy tồn tại ở dạng O_2 , O^0 , O^+ , O_3 , O_2^- nhưng oxi phân tử ở tầng bình lưu còn rất ít so với ở tầng đối lưu. Nguyên nhân là do oxi tham gia phản ứng quang hóa, tạo nên oxi nguyên tử và các gốc ion hóa. Ví dụ:

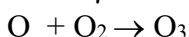
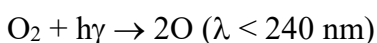


2.4.2. Ozôn

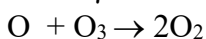
Ở tầng bình lưu, ôzôn chiếm thành phần quan trọng. Lớp ôzôn ở tầng này có tác dụng như một màng bảo vệ bức xạ cực tím đối với các sinh vật trên trái đất. Ở độ cao 20 – 30 km, nồng độ cực đại ôzôn khoảng 10 ppm.

Quá trình tạo thành và phân hủy ôzôn trong khí quyển

Ôzôn trong bầu khí quyển được tạo thành khi các tia cực tím chạm phải các phân tử ôxy (O_2), chứa hai nguyên tử ôxy, tạo thành hai nguyên tử ôxy đơn, được gọi là ôxy nguyên tử. Ôxy nguyên tử kết hợp cùng với một phân tử ôxy tạo thành ôzôn (O_3).



Phân tử ôzôn có hoạt tính cao, khi bị tia cực tím chạm phải, lại tách ra thành phân tử ôxy và một ôxy nguyên tử, một quá trình liên tục gọi là chu kỳ ôxy-ôzôn. Trước khi bắt đầu xu hướng suy giảm ôzôn, lượng ôzôn trong tầng bình lưu được giữ ổn định nhờ vào cân bằng giữa tạo thành và phân hủy các phân tử ôzôn nhờ vào tia cực tím.



Đây là các phản ứng cơ bản trong hoạt động chức năng của tầng ozon.

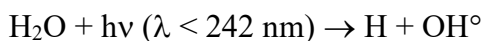
2.5. NƯỚC

Có khoảng 7×10^{14} mol nước ở dạng khí; $9,5 \times 10^{19}$ mol ở dạng lỏng. Với lượng bốc hơi từ đại dương ($2,2 \times 10^{16}$ mol/năm) và từ các sông hồ ($3,5 \times 10^{15}$ mol/năm) so với lượng nước ngưng tụ trên mặt đất ($5,5 \times 10^{15}$ mol/năm) và trên các đại dương ($1,9 \times 10^{16}$ mol/năm).

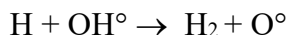
- Thời gian tồn lưu trung bình của nước trong khí quyển là 10 ngày.

- Ngược lại với oxy, nước phân bố không đều trong khí quyển, về cả không gian và thời gian.

Phân tử nước hấp thụ năng lượng ở bước sóng $\lambda < 190$ nm. Phản ứng giữa nước với photon ở vùng sóng ngắn dẫn tới việc tạo thành nguyên tử H và gốc OH ở trạng thái hoạt hóa như sau:

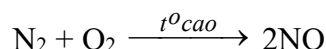


Mặc dù cơ chế tạo thành oxidi từ nước chưa được giải thích hoàn toàn nhưng có thể là một loạt phản ứng nhiệt hóa học giữa nguyên tử hydro và gốc OH rồi sau đó các oxidi nguyên tử liên kết với nhau tạo nên oxidi phân tử.

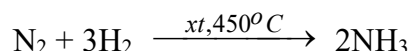


2.6. CÁC HỢP CHẤT CỦA NITƠ TRONG KHÍ QUYỂN

- Khí quyển chứa khoảng $3,9 \times 10^{18}$ kg nitrogen.
- Nguồn tiêu thụ N_2 chủ yếu là quá trình cố định nitơ sinh học (2×10^{11} kg/năm), quá trình sản sinh NO do sét và do quá trình đốt (7×10^{10} kg/năm).

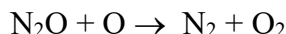
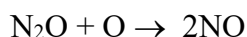
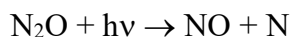


ngoài ra, các quá trình công nghiệp khoảng 5×10^{10} kg/năm.



Nitơ có trong nước và đất ở dạng NH_4^+ hoặc NO_3^- được chuyển hóa sinh học thành các protein và nucleic acid. Quá trình phân hủy các chất này dưới tác dụng của vi khuẩn lại giải phóng nitơ vào khí quyển ở dạng N_2 và N_2O .

Ở tầng đối lưu, N_2O có khả năng phản ứng rất yếu. Khi N_2O khuếch tán lên tầng bình lưu và hấp thụ các tia tử ngoại sóng ngắn hoặc bị phân ly bởi nguyên tử oxidi hoạt hóa thì ta có chuỗi phản ứng sau:



NO sinh ra trong khí quyển sẽ tham gia vào vòng phân hủy ôzôn.

Các hoạt động của con người đóng vai trò quan trọng trong việc tạo ra NO_x trong tầng bình lưu. Nhờ trở lực thấp nên các máy bay phản lực siêu âm bay trong tầng bình lưu nhưng lại thải ra 1 lượng lớn NO_x . Lượng NO_x này tham gia các phản ứng quang hóa và góp phần phân hủy ôzôn ở tầng này. Những vụ nổ hạt nhân cũng trực tiếp cung cấp một lượng lớn NO_2 vào tầng bình lưu. Đây cũng là nguyên nhân dẫn tới sự phân hủy ôzôn, giảm hàm lượng ôzôn trong khí quyển.

Do tốc độ sinh ra và mất đi của N_2 rất nhỏ so với lượng có trong khí quyển nên thời gian tồn lưu của N_2 là rất lớn ($\approx 10^7$ năm).

2.7. CÁC HỢP CHẤT CACBON TRONG KHÍ QUYỂN

- Các hợp chất của cacbon chủ yếu là CO_2 ($3 \cdot 10^5$ triệu tấn/năm), CH_4 ($7 \cdot 10^2$ triệu tấn/năm), CO ($1 \cdot 10^3$ triệu tấn/năm)... Trong đó thành phần do con người tạo ra chiếm 2% đối với CO_2 , 3% đối với CH_4 và 10% đối với CO.
- Lượng CO_2 : $1,4 \times 10^{16}$ mol. ngược lại với oxy, nguồn sản sinh chủ yếu của CO_2 trong khí

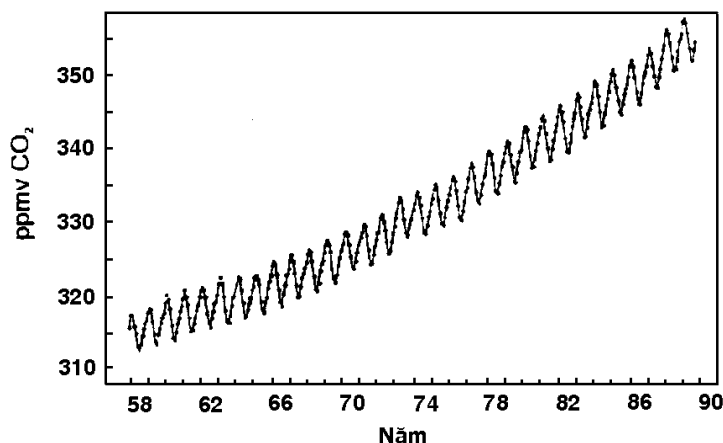
quyển là quá trình hô hấp, quá trình đốt và quá trình phân hủy chất hữu cơ.

- Quang hợp là quá trình tiêu thụ CO_2 quan trọng ($1,5 \times 10^{15}$ mol/năm). Bên cạnh đó, vì CO_2 dễ tan trong nước nên cũng cần kể đến quá trình trao đổi CO_2 với đại dương. Hàng năm đại dương sử dụng hết 7×10^{15} mol và trả lại vào khí quyển 6×10^{15} mol CO_2 .

- Thời gian lưu của CO_2 trong khí quyển khoảng 2 năm.

- Các nghiên cứu gần đây cho thấy lục địa tiêu thụ nhiều CO_2 hơn các đại dương.

Kết quả giám sát nồng độ CO_2 qua nhiều năm cho thấy nồng độ CO_2 trong khí quyển không đồng đều và có xu hướng tăng dần.



Hình 2.3 – Kết quả giám sát nồng độ CO_2 tại trạm Mauna Loa (Hawaii) trong giai đoạn 1958 – 1990.

2.8. CÁC CHẤT Ô NHIỄM KHÍ QUYỂN DO HOẠT ĐỘNG CỦA CON NGƯỜI

2.8.1. Các nguồn phát sinh ra các chất ô nhiễm không khí

Bảng 2.3. Các nguồn thải ra các chất ô nhiễm đặc trưng

STT	Ngành sản xuất	Các chất ô nhiễm đặc trưng
1	Nhà máy nhiệt điện, lò nung, nồi hơi đốt bằng nhiên liệu	Bụi, SO_x , NO_x , CO_x , hydrocacbon aldehyt.
2	Chế biến thực phẩm . Sản xuất nước đá . Chế biến hạt điều	Bụi, mùi Oàn, NH_3 (nếu dùng gas ammoniac) Bụi, mùi hôi, các phenol
3	Thuốc lá	Bụi, mùi hôi, nicôtin
4	Dệt, nhuộm	Bụi, hợp chất hữu cơ
5	Giấy	Bụi, mùi hôi
6	Sản xuất hóa chất . Axit sunfuric . Superphotphat . Amoniac . Keo, sơn, vecni . Xà bông, bột giặt . Lọc dầu	SO_x Bụi, HF, H_2SiF_6 , SO_3 NH_3 Bụi, hợp chất hữu cơ bay hơi Bụi, kiềm Các hydrocacbon, bụi, CO_x , SO_x , NO_x .
7	Sành sứ, thủy tinh, vật liệu xây dựng	Bụi, CO_x , HF

STT	Ngành sản xuất	Các chất ô nhiễm đặc trưng
8	Luyện kim, lò đúc	Bụi, SO ₂ , CO _x , NO _x ,
9	Nhựa, cao su, chất dẻo	Bụi, mùi hôi, dung môi hữu cơ, SO ₂
10	Thuốc trừ sâu	Bụi, mùi hôi, dung môi hữu cơ, TBVTV
11	Thuộc da	Mùi hôi (do các hợp chất sunfua, mecaptan, amoniac)
12	Bao bì	Mùi hôi của các dung môi hữu cơ, bụi
13	Khí thải giao thông	Bụi, chì, NO _x , SO _x , CO _x , hợp chất hữu cơ
14	Khí thải do đốt phục vụ sinh hoạt	Bụi, mùi hôi, CO _x .

Các chất ô nhiễm không khí có thể phân loại thành : hạt bụi với kích thước keo (bụi và sol khí) và khí với kích thước phân tử.

2.8.2. Bụi và sol khí

Bụi là tên chung cho các hạt **chất rắn** có **đường kính** nhỏ cỡ vài **micrômét** đến nửa **milimét**. Khi bụi **phân tán** mạnh trong **không khí** hay các **chất khí** nói chung, hỗn hợp khí và bụi được gọi là **aerosol rắn**.

Bụi là những chất ở dạng rắn hay lỏng có kích thước nhỏ, nhờ sự vận động của không khí trong khí quyển mà nó có thể phân tán trong một diện rộng. Bụi được đặc trưng bằng thành phần hóa học, thành phần khoáng cũng như phân bố kích thước hạt. Bụi do hoạt động nhân tạo sinh ra từ các quá trình sản xuất công nghiệp và sinh hoạt của con người. Hàng năm trên thế giới, con người thải vào khí quyển khoảng 200 triệu tấn bụi.

Sol khí là hỗn hợp những hạt keo lơ lửng phân tán trong không khí với kích thước $d < 1\mu\text{m}$, chúng tương đối bền, khó lắng và là nguồn gốc tạo ra các nhân ngưng tụ, hình thành mây mưa.

Tác hại ô nhiễm của bụi và sol khí là ở chỗ chúng có khả năng tạo hợp chất với một số kim loại hiếm. Bụi và sol khí là phương tiện chính để chứa kim loại nặng trong khí quyển. Bụi và sol khí gây ô nhiễm khí quyển, ảnh hưởng tới cân bằng sinh thái, là nguồn gốc gây nên sương mù, cản trở phản xạ của tia mặt trời. Ô nhiễm bụi dẫn tới thay đổi pH ở phần trên bề mặt trái đất (tro bụi có tính kiềm) và tích tụ các chất độc...trên bề mặt thực vật. Ngoài ra có thể gây bệnh tật cho con người như ăn mòn da, mắt, cơ quan hô hấp, gây bệnh bụi phổi...

2.8.3. Các chất ô nhiễm dạng khí

Chất ô nhiễm dạng khí bao gồm khí và hơi, tồn tại trong khí quyển ở điều kiện tự nhiên. Phần lớn khí ô nhiễm sinh ra do các hoạt động của con người, chủ yếu là CO, CO₂, SO₂...

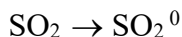
2.8.3.1. Khí sunfuro (SO₂) và các hợp chất lưu huỳnh

a. Khí sunfuro

Khí sunfuro là chất khí không màu, có mùi hăng cay khi nồng độ trong khí quyển là 1ppm. SO₂ là sản phẩm chủ yếu của quá trình đốt cháy các nhiên liệu có chứa lưu huỳnh (từ nhà máy nhiệt điện, nhà máy lọc dầu, sản xuất axit sunfuric..., sản xuất xi măng, giao thông vận tải. Hàm lượng S trong nhiên liệu sẽ quyết định lượng SO₂ thải ra.

Trong khí quyển khí SO₂ có thể tham gia các phản ứng sau:

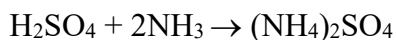
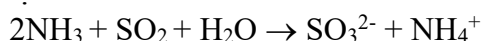
- Phản ứng quang hóa khi hấp thụ tia bức xạ mặt trời trong khoảng bước sóng $\lambda = 300 - 400$ nm, áp suất thấp và sinh ra SO₂ kích hoạt



- Trong điều kiện bình thường, với nồng độ 5 – 30 ppm khi độ ẩm không khí là 32 – 90 % và có mặt các thành phần quang hóa khác thì SO₂ tham gia phản ứng tạo thành H₂SO₄



- Tham gia phản ứng hóa học trong những giọt nước chứa muối kim loại hoặc với NH₃ tạo nên sunfat:



Tác hại:

- Gây hiện tượng mưa axit do SO₂ trong khí quyển có thể phản ứng với H₂O tạo thành hơi axit H₂SO₄ hoặc SO₂ có thể biến đổi thành SO₃ tạo axit H₂SO₃
- SO₂ là khí tương đối nặng nên thường ở gần mặt đất, ngang với tầm sinh hoạt của con người. SO₂ có khả năng hòa tan trong nước cao hơn các khí gây ô nhiễm khác nên dễ phản ứng với cơ quan hô hấp của người và động vật, gây các bệnh: sưng niêm mạc, ho, tức thở, viêm loét đường hô hấp, thậm chí có thể nguy hiểm chết người.
- SO₂ làm nhiễm độc cây trồng, ô nhiễm nguồn nước. Không khí bị ô nhiễm do SO₂, SO₃ có thể gây ăn mòn kim loại, làm bạc màu tác phẩm nghệ thuật, làm giảm độ bền các loại vật liệu vô cơ, hữu cơ. Ngoài ra ô nhiễm SO₂ còn làm giảm tầm nhìn trong khí quyển. Khí SO₂ và SO₃ kết hợp với các hạt bụi lơ lửng trong khí quyển tạo nên những hạt bụi có độ ô nhiễm nặng hơn.

b. Khí sunfuahydro (H₂S)

H₂S là một chất khí độc hại, không màu sắc nhưng có mùi trứng thối rất khó chịu. Nguyên nhân phát sinh khí H₂S:

- Trong công nghiệp: có trong khí thải của các quá trình sử dụng nhiên liệu chứa sunfua, các quá trình tinh chế dầu mỏ, các khu vực chế biến thực phẩm, rác thải của thành phố do các chất hữu cơ bị thối rữa dưới tác dụng của vi khuẩn. Hàng năm có khoảng 3 triệu tấn H₂S được sinh ra từ công nghiệp.
- Ngoài ra H₂S sinh ra từ các vết nứt núi lửa, hầm lò khai thác, bờ biển, cống rãnh...nơi có các động thực vật thối rữa.

Hậu quả:

- Ở nồng độ thấp (~ 5 ppm) gây nhức đầu, khó chịu.

- Ở nồng độ cao (>150 ppm) có thể gây tổn thương màng nhầy của cơ quan hô hấp
- Ở nồng độ cao hơn (~ 500 ppm) có thể gây ỉa chảy, viêm phổi và khi đạt đến nồng độ 700 – 900 ppm, H₂S nhanh chóng xuyên màng túi phổi và thâm nhập vào mạch máu, gây tử vong.
- Đối với thực vật, H₂S làm tổn thương lá cây, làm rụng lá và giảm sinh trưởng.

2.8.3.2. Các oxyt cacbon

a. Oxyt cacbon

CO là khí không màu, không mùi vị, chiếm tỷ lệ lớn nhất trong số các khí gây ô nhiễm môi trường không khí, sinh ra khi đốt cháy nhiên liệu chứa cacbon ở điều kiện thiếu không khí hoặc các điều kiện kỹ thuật không được khống chế nghiêm ngặt như nhiệt độ, thời gian lưu, hàm lượng oxi... Ví dụ nếu khống chế tốt điều kiện kỹ thuật của nhà máy điện (dùng than) sẽ có thể tiết kiệm được 30% tổng số nhiên liệu rắn và giảm được 50% lượng CO trong khí thải.

CO còn được sinh ra trong hoạt động giao thông, các nhà máy nhiên liệu dùng thanm một số ngành công nghiệp và quá trình đốt chất thải rắn. Hàng năm có khoảng 250 triệu tấn CO do các hoạt động sản xuất con người sinh ra.

Tác hại:

- Tác dụng với hồng cầu (hemoglobin) trong máu tạo thành 1 hợp chất bền vững làm giảm khả năng hấp thụ oxi của hồng cầu để nuôi cơ thể.



- Ngộ độc CO nhẹ để lại di chứng hay quên, thiếu máu, ngộ độc nặng gây ngất, liệt tay chân, thậm chí tử vong.
- Thực vật khi tiếp xúc với CO ở nồng độ cao (100 – 10000 ppm) sẽ rụng lá, cây non chết.

b. Dioxyt cacbon

CO₂ vốn có trong thành phần của không khí sạch nhưng nó có thể được phát sinh khi đốt cháy hoàn toàn nguyên, nhiên liệu chứa cacbon và trong quá trình hô hấp, quang hợp của động thực vật. Hàng năm, trong lĩnh vực chế biến và sử dụng than đá, con người đã thải vào khí quyển 20.10⁹ tấn CO₂, một nửa được hơi nước và sinh vật hấp thụ, số còn lại sẽ tồn lưu trong khí quyển.

Hậu quả

CO₂ ở nồng độ thấp không gây nguy hiểm cho người nhưng ở nồng độ cao sẽ dẫn tới hiện tượng hiệu ứng nhà kính.

2.8.3.3. Các hợp chất nitơ

Các oxyt nitơ (NO_x) xuất hiện trong khí quyển qua quá trình đốt nhiên liệu ở nhiệt độ cao, qua quá trình oxi hóa nitơ trong khí quyển do tia sét, núi lửa..., các quá trình phân hủy bằng VSV và các quá trình hóa học sử dụng hợp chất nitơ. Trong các oxyt nitơ thì NO và NO₂ là hai thành phần quan trọng trong việc hình thành khói quang hóa và gây ô nhiễm môi trường.

NO (oxyt nito)

- Là chất khí không màu, không mùi, không tan trong nước.
- Gây bệnh thiếu máu do nó có thể tác dụng với hồng cầu trong máu làm giảm khả năng vận chuyển oxi.

NO₂ (dioxytnito)

- Là chất khí màu nâu nhạt, mùi của nó có thể bắt đầu được phát hiện ở nồng độ 12 ppm, dễ hấp thụ bức xạ tử ngoại, dễ hòa tan trong nước và tham gia phản ứng quang hóa.
- Có thể gây nguy hiểm cho tim, phổi, gan khi tiếp xúc ở nồng độ 15 – 50 ppm.
- Tác dụng với hơi nước trong khí quyển tạo thành HNO₃, axit này ngưng tụ và tan trong nước, theo mưa rơi xuống mặt đất, gây nên mưa axit làm thiệt hại cây cối, mùa màng.
- Ngoài ra, NO₂ và NO_x có thể làm phai màu thuốc nhuộm vải, ăn mòn kim loại và sinh ra các phân tử nitrat.

NH₃ (amoniac)

- Amoniã có trong các hệ thống thiết bị làm lạnh sử dụng amoniã, các nhà máy sản xuất phân đạm, sản xuất acidnitric, các quá trình phân giải chất hữu cơ động thực vật.
- Có mùi khó chịu, gây viêm đường hô hấp cho người, động vật, gây loét giác mạc, thanh quản, khí quản.
- Dễ hòa tan trong nước, gây nhiễm độc cho cá và các sinh vật trong nước.
- Gây bệnh cho cây trồng ở nồng độ cao: đốm lá, trắng bạch, thân cây bị lùn...

2.8.3.4. Các hợp chất halogen

- Các hợp chất HF và SiF₄ xuất hiện trong quá trình sản xuất phân bón photphat, công nghiệp gốm sứ, sản xuất gạch...
- Các hợp chất HCl và Cl₂ sinh ra trong các quá trình gia công chế biến có sử dụng clo (quá trình clo hóa), quá trình điện phân muối ăn sản xuất xút, các cơ sở gia công chế biến kim loại có tẩy rửa bằng HCl, quá trình đốt chất dẻo, giấy và rác thải công nghiệp.

Hậu quả:

- Khi hít phải khí Clo, nó sẽ đi vào phế quản, phế nang, tiếp xúc với các mô sống của cơ thể, tạo ra HClO và phá hủy các tế bào...
- HF ở nồng độ nhỏ cũng gây độc, gây bệnh sụn xương, viêm phế quản, tổn thương răng. HF hạn chế sinh trưởng của cây, làm rụng quả, lép quả.
- HCl gây tổn thương cho cây trồng, tổn thương vật nuôi, giảm lượng sữa.

2.8.3.5. Ôzôn và các khối quang hóa

Trong khí quyển, ôzôn chủ yếu tập trung ở phần dưới của tầng bình lưu, ở độ cao từ 25 – 40 km so với bề mặt trái đất. Tuy chỉ tồn tại ở hàm lượng thấp ở tầng bình lưu (3,5 – 10 ppm) nhưng lớp ôzôn này đóng vai trò cực kì quan trọng đối với sự sống trên trái đất, vì nó hấp thụ các tia tử ngoại sóng ngắn (240 nm – 320 nm) không cho đi vào trái đất gây nguy hiểm cho sinh vật.

Ở tầng đối lưu, hàm lượng ôzôn xấp xỉ 1ppm, ở độ cao sát mặt biển, hàm lượng ôzôn khoảng 20 - 40 ppb và đạt cực đại vào mùa hè từ 40 - 60 ppb. Khi hàm lượng ôzôn cao hơn hàm lượng thường có trong tự nhiên thì nó sẽ gây tác hại đối với người và vật. Ôzôn tham gia vào phản ứng quang hóa và cùng với sản phẩm của quá trình quang hóa là các gốc hoạt tính như: OH, NO, O, O₂, HO₂,... lại tiếp tục tham gia phản ứng với các hợp chất hydrocarbua (là những chất không hấp thụ sóng ngắn), các ôxít nitơ trong khí quyển sẽ hình thành nhiều chất ô nhiễm thứ cấp như andehyt, và peroxy acetyl nitrat hay PAN (C₂H₃O₅N), tập hợp tất cả các chất trên tạo thành *khói quang hóa trong khí quyển*.

Tính chất vật lý của nó là khói có màu vàng – nâu, làm giảm tầm nhìn cùng với sự có mặt của những chất có hại tới hô hấp, gây chảy nước mắt, màu vàng – nâu là do NO₂ trong khí tác nhân kích thích gồm ôzôn, andehyde mạch thẳng, hợp chất nitrat hữu cơ. Bốn điều kiện quan trọng trước khi xảy ra việc hình thành khói quang hóa:

NO_x + tia nắng + hydrocacbon + nhiệt độ trên 18°C.

Khói quang hóa lần đầu tiên được quan tâm ở Los angeles, California (Mỹ) vào những năm 1940.

Hậu quả:

Ôzôn và các khói quang hóa là những chất có tính oxi hóa cao, dễ tham gia vào các phản ứng đối với các cơ quan trong cơ thể người và động vật. Trong khí quyển:

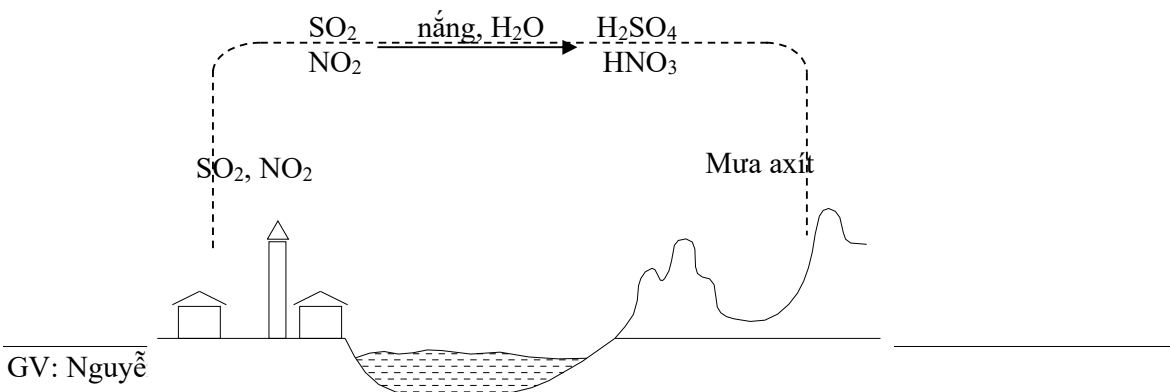
- Hàm lượng ôzôn > 0,3 ppm: Kích thích cơ quan hô hấp, gây sưng tấy và rát bỏng.
- Hàm lượng ôzôn từ 1 – 3 ppm: mệt mỏi, đau đầu sau 2 giờ tiếp xúc
- Hàm lượng ôzôn > 8 ppm: Rối loạn chức năng phổi, oxi hóa các enzym, protein, lipit, gây nguy hiểm.

Đối với thực vật, ôzôn làm tổn thương nhiều loại thực vật, phá hoại tế bào của lá, gây bệnh đốm lá, hạn chế quá trình trao đổi chất của thực vật, giảm độ sinh trưởng của chồi non.

Những năm gần đây, các nhà khoa học nhận thấy rằng hàm lượng ôzôn một số nơi trong khí quyển phân dưới của tầng bình lưu, ở Nam Cực đã giảm đi đáng kể dẫn đến hiện tượng thủng tầng ôzôn, vì vậy, các tia tử ngoại sóng ngắn từ mặt trời có thể dễ dàng tới bề mặt trái đất. Các tia này rất nguy hiểm đối với các tế bào mặt ngoài của động vật và thực vật bậc cao cũng như đối với các sinh vật đơn bào (tảo, vi khuẩn...). Ngoài ra chúng còn phá hủy gen tế bào, gây bệnh xạ da và ung thư da..., đồng thời nhiệt độ Trái đất tăng lên sẽ kéo theo nhiều biến đổi nguy hại cho Trái đất.

2.9. MỘT SỐ ẢNH HƯỞNG TOÀN CẦU CỦA Ô NHIỄM KHÍ QUYỂN

2.9.1 Mưa axit



Hình 2.2 Chu trình tạo mưa axit trong khí quyển

Các quá trình tự làm sạch trong khí quyển phổ biến nhất là nhờ ngưng tụ và mưa, qua đó các chất hòa tan trong nước có thể được đưa trở về mặt đất.

a. Nguyên nhân của mưa axit

Mưa axit là một hiện tượng đã được phát hiện từ lâu song được chú ý nhiều nhất từ khoảng những năm 80 cho tới nay do tác hại của chúng gây ra ở nhiều quốc gia, khu vực trên thế giới. Mưa axit được tạo thành trong điều kiện khí quyển bị ô nhiễm do sự phát thải quá mức các khí SO_2 , NO_x từ các nguồn thải công nghiệp và có khả năng lan xa tới hàng trăm, hàng ngàn kilomet vì quá trình oxi hóa và hình thành axit kéo dài, có khi đến vài ngày và trong thời gian đó nó đã di chuyển cách xa nơi thải. Bởi vậy, có thể nguồn phát thải sinh ra từ quốc gia này song lại có ảnh hưởng tới nhiều quốc gia lân bang do sự chuyển động quy mô lớn trong khí quyển.

Có rất nhiều nguồn ô nhiễm tự nhiên hoặc nhân tạo đưa vào khí quyển những khí mang tính axit như SO_2 , NO_x , HCl ..., những ôxyt này sẽ hòa tan trong nước. Trong quá trình tạo mưa, các ôxyt này sẽ phản ứng với hơi nước trong không khí sinh ra axit H_2SO_4 , HNO_3 , H_2SO_3 hoặc HCl ... làm cho các giọt mưa này mang tính axit (pH giảm xuống còn 4,2, có khi còn 2). Trong các khí ôxyt tạo nên mưa axit gây ô nhiễm thì các hợp chất của lưu huỳnh chiếm tới trên 80%, còn lại là các ôxyt nitơ 12% và axit HCl 5%.

b. Hậu quả của mưa axit

- *Đối với môi trường*: tăng độ axit của đất, tăng khả năng hòa tan của 1 số kim loại nặng trong nước, hủy diệt rừng, mùa màng, suy thoái hệ sinh thái, gây nguy hại và đe dọa cuộc sống đối với sinh vật dưới nước cũng như trên cạn. Gây ăn mòn và làm hỏng đối với các công trình xây dựng.
- *Đối với con người*: mưa axit có thể gây nguy hiểm đối với hệ thần kinh vì sản phẩm của axit là các hỗn hợp rất độc hại hòa tan trong nước uống, có thể thâm nhập vào cơ thể.

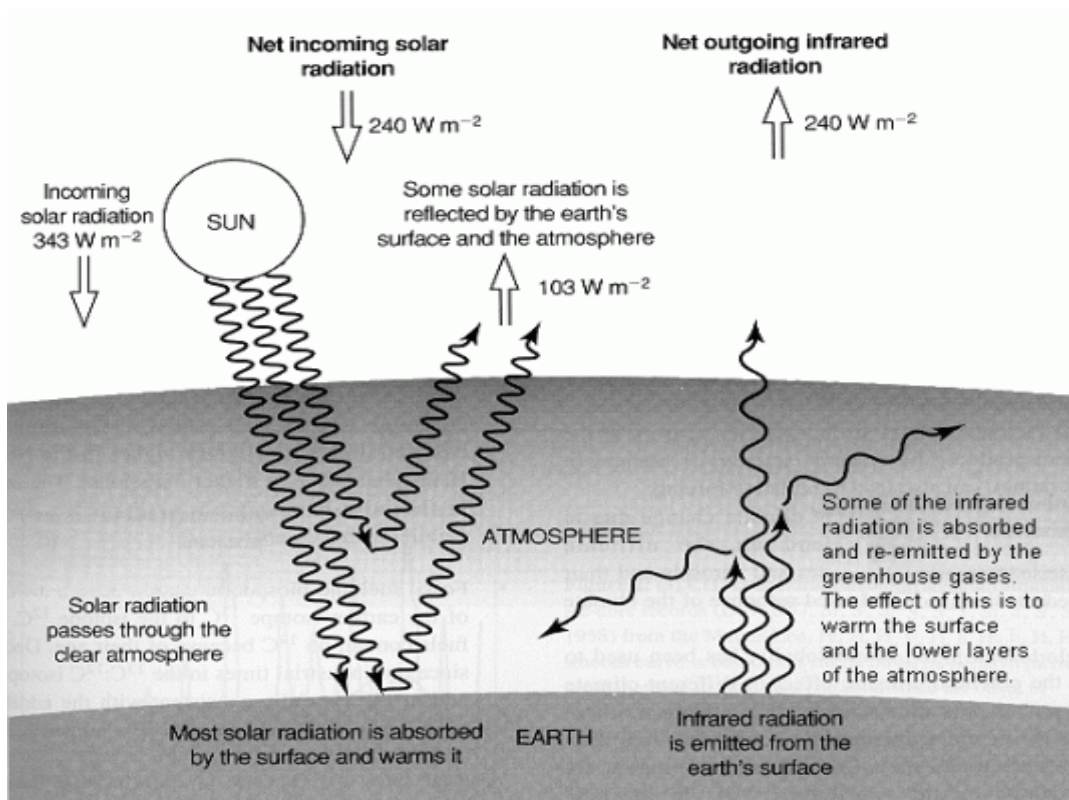
2.8.2 Hiệu ứng nhà kính

Hiệu ứng nhà kính, xuất phát từ *effet de serre* trong tiếng Pháp, do Jean Baptiste Joseph Fourier lần đầu tiên đặt tên, dùng để chỉ hiệu ứng xảy ra khi năng lượng bức xạ của tia sáng mặt trời, xuyên qua các cửa sổ hoặc mái nhà bằng kính, được hấp thụ và phân tán trở lại thành nhiệt lượng cho bầu không gian bên trong, dẫn đến việc sưởi ấm toàn bộ không gian bên trong chứ không phải chỉ ở những chỗ được chiếu sáng. Hiện tượng hiệu ứng nhà kính đã tồn tại từ khi khí quyển bao quanh trái đất. Nếu không có hiện tượng hiệu ứng nhà kính thì Trái đất không có sự sống vì lúc đó nhiệt độ bề mặt thấp hơn ngày nay khoảng 30°C .

Hiệu ứng này đã được sử dụng từ lâu trong các nhà kính trồng cây. Ngoài ra hiệu ứng nhà kính còn được sử dụng trong kiến trúc, dùng năng lượng mặt trời một cách thụ động để tiết kiệm chất đốt sưởi ấm nhà ở.

a. Mô tả hiện tượng

Hiệu ứng nhà kính có liên quan đến cân bằng bức xạ của Trái đất. Ở phía trên tầng đối lưu, tính trung bình trên toàn cầu, bức xạ mặt trời đi vào (với bước sóng tối đa trong khoảng nhìn thấy là $0,4 - 0,8 \mu\text{m}$, gọi là bước sóng ngắn) tổng cộng lên đến $343 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$. Khoảng 1/3 bức xạ này là $103 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ bị phản xạ từ bề mặt trái đất và khí quyển. Trong 2/3 còn lại, một số bị hấp thụ trong lớp khí quyển, nhưng đa phần bị hấp thụ ở bề mặt trái đất bị nung nóng. Bức xạ nhiệt từ Trái đất phản xạ lại phần lớn ở bức xạ sóng dài (hay còn gọi là bức xạ hồng ngoại) được hấp thụ bởi 1 số thành phần có trong khí quyển như CO_2 và hơi nước, ngoài ra còn được hấp thụ bởi 1 số khí nhà kính. Sự hấp thụ này làm tăng nhiệt độ các khí nhà kính và như vậy làm tăng nhiệt độ không khí. Sự phát tán trở lại của các bức xạ này từ khí nhà kính cũng làm tăng nhiệt độ bề mặt trái đất. Đó là bản chất của hiệu ứng nhà kính. Ở nhiệt độ trung bình của không khí và bề mặt trái đất, sẽ đạt cân bằng bức xạ, trong đó lượng bức xạ sóng ngắn thực ra khỏi phía trên tầng đối lưu bằng với bức xạ mặt trời thực đi vào là $240 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$.



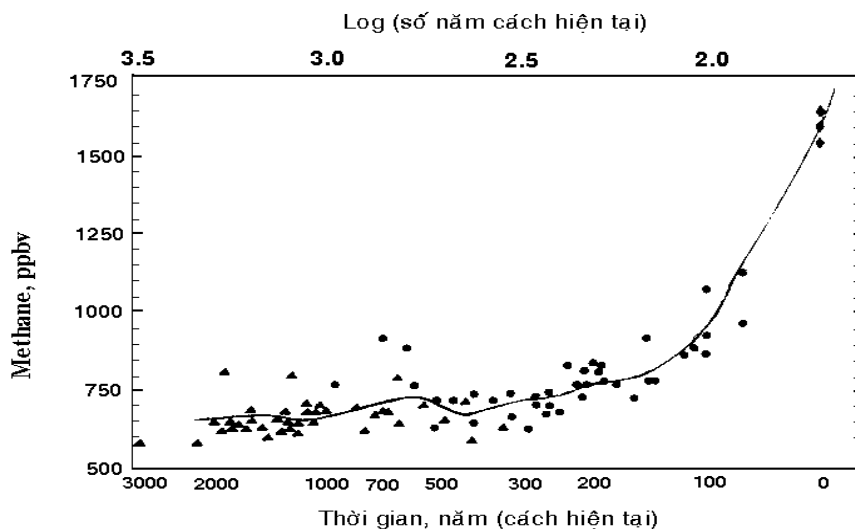
Hình 2.3. Giản đồ mô tả cân bằng bức xạ toàn cầu của khí quyển
Nguồn: IPCC, 1995, Climate Change, 1994.

b. Các khí gây hiệu ứng nhà kính - CO_2

CO₂ là một trong những khí nhà kính điển hình tăng nhanh do các hoạt động nhân tạo (khoảng 80% năng lượng nhân tạo được sản xuất là do quá trình đốt các nhiên liệu chứa carbon).

CO₂ sinh ra trong khí quyển 1 phần được sử dụng cho quá trình quang hợp của thực vật trên mặt đất, một phần được hấp thu hòa tan trong nước biển và được sinh vật biển tiêu thụ cũng như tạo các hợp chất hóa học ở dạng kết tủa hoặc hòa tan. Phần CO₂ lưu tồn trong khí quyển ở nồng độ thấp, chủ yếu ở tầng đối lưu. Tuy nhiên, hiện nay do nhu cầu sử dụng năng lượng nhân tạo tăng nên lượng CO₂ thải ra ngày càng nhiều và tích lũy trong khí quyển. Thêm vào đó diện tích rừng bị giảm mạnh do quá trình khai thác không hợp lý, dẫn đến cân bằng CO₂ do quá trình quang hợp của thực vật bị giảm mạnh, dẫn đến lượng CO₂ trong khí quyển tăng nhanh, tạo thành 1 lớp CO₂ bao bọc xung quanh khí quyển của Trái đất ở tầng đối lưu. Tia phản xạ nhiệt từ trái đất sẽ bị CO₂ và hơi nước hấp thụ, toả nhiệt, lượng nhiệt này bị giữ lại phía gần bề mặt Trái đất và làm nhiệt độ bề mặt Trái đất tăng lên.

- CH₄



Hình 2.4. Diễn biến nồng độ CH₄ trong khí quyển

- Chloroflourcarbons, CFCs

Các hợp chất này cũng là tác nhân gây phá hủy ozone ở tầng bình lưu. Cũng như N₂O, CFC không bị mất đi ở tầng đối lưu. Cho đến năm 1984, nồng độ ở tầng đối lưu của 3 loại CFCs thương mại chính (CFCl₃, CF₂Cl₂, và CHF₂Cl) tăng mỗi loại khoảng 6%/năm.

Hợp chất	Thời gian tồn lưu, năm	Tiềm năng suy giảm tầng ozone	Tiềm năng làm nóng trái đất do Carbon halogen hoá
HFC – 32 (CH ₂ F ₂)	6,7	0	0,094
HFC – 125 (CF ₃ CF ₂ H)	26	0	0,58

HFC – 134a (CF ₃ CFH ₂)	14	0	0,27
HFC – 143a (CF ₃ CH ₃)	40	0	0,74
HCFC – 22 (CHF ₂ Cl)	14	0,047	0,36
HCFC – 123 (CF ₃ CCl ₂ H)	1,5	0,016	0,019
HCFC – 124 (CF ₃ CFCIH)	6,0	0,018	0,096
HCFC – 141b (CFCl ₂ CH ₃)	7,1	0,085	0,092
HCFC – 142a (CF ₂ ClCH ₃)	17,8	0,053	0,036
CFC – 11 (CFCCL₃)	60	1,0	1,0
CFC – 12 (CF ₂ Cl ₂)	105	0,95	3,1
CO ₂			0,00076

c. Hậu quả của hiệu ứng nhà kính

- Hậu quả trực tiếp của hiệu ứng nhà kính là hiện tượng toàn cầu ấm lên, làm mất cân bằng nhiệt của Trái đất. Nếu hàm lượng các khí nhà kính cứ tiếp tục tăng như hiện nay thì trong vòng 100 năm tới, nhiệt độ khí quyển sẽ tăng từ 2 – 5 °C.
- Sự tăng nhiệt độ TB sẽ làm tan lớp băng ở hai cực → nhiệt độ nước biển tăng cao → tăng lụt lội, ngập úng, nhiều đất đai sẽ bị ngập nước và bị mặn hóa.
- Sự tăng nhiệt độ TB làm giảm khả năng hòa tan CO₂ trong nước biển → lượng CO₂ trong khí quyển tăng → mất cân bằng CO₂ giữa khí quyển và đại dương → tăng hiệu ứng nhà kính.
- Sự tăng nhiệt độ TB làm tăng quá trình chuyển hóa sinh học → mất cân bằng về lượng và chất trong cơ thể sống → tăng bệnh tật cho con người.

2.8.3 Sự suy giảm tầng ôzôn

a. Hiện tượng

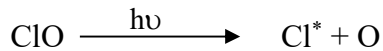
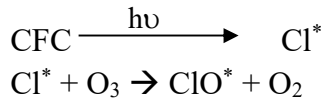
- Sự suy giảm tầng ôzôn là hiện tượng giảm lượng ôzôn trong tầng bình lưu. Từ năm 1979 cho đến năm 1990 lượng ôzôn trong tầng bình lưu đã suy giảm vào khoảng 5%.
- Lớp ôzôn có tác dụng ngăn cản phần lớn các tia cực tím có hại không cho xuyên qua bầu khí quyển Trái đất, sự suy giảm ôzôn đang được quan sát thấy và các dự đoán suy giảm trong tương lai đã trở thành một mối quan tâm toàn cầu, dẫn đến việc công nhận Nghị định thư Montreal nhằm hạn chế và cuối cùng chấm dứt hoàn toàn việc sử dụng và sản xuất các hợp chất cacbon của clo và flo (CFC - chlorofluorocacbons) cũng như các chất hóa học gây suy giảm tầng ôzôn khác như tetraclorit cacbon, các hợp chất của brom (halon) và methylchloroform
- Sự suy giảm ôzôn thay đổi tùy theo vùng địa lý và tùy theo mùa. Nồng độ clo tăng cao trong tầng bình lưu, xuất phát khi các khí CFC và các khí khác do loài người sản xuất ra bị phân hủy, chính là nguyên nhân gây ra sự suy giảm này.

Sự phá hủy tầng ôzôn

Ôzôn có thể bị phá hủy bởi các nguyên tử clo, flo hay brom trong bầu khí quyển. Các nguyên tố này có trong một số hợp chất bền nhất định, đặc biệt là chlorofluorocacbon (CFC), đi vào tầng bình lưu và được giải phóng bởi các tia cực tím. Quan trọng nhất là các

nguyên tử clo được tạo thành như thế sẽ trở thành chất xúc tác hủy diệt các phân tử ôzôn trong một chu kỳ khép kín. Trong chu kỳ này, một nguyên tử clo tác dụng với phân tử ôzôn, lấy đi một nguyên tử ôxy (tạo thành ClO) và để lại một phân tử ôxy bình thường. Tiếp theo, một ôxy nguyên tử tự do sẽ lấy đi ôxy từ ClO và kết quả cuối cùng là một phân tử ôxy và một nguyên tử clo, bắt đầu lại chu kỳ. Một nguyên tử clo đơn độc sẽ phân hủy ôzôn mãi mãi nếu như không có các phản ứng khác mang nguyên tử clo ra khỏi chu kỳ này .

Các phản ứng do khí CFC gây ra đối với tầng ôzôn như sau:



Toàn bộ các khí CFC đều được sản xuất nhân tạo, chúng không có trong tự nhiên trước khi được con người tổng hợp ra. Các CFC được dùng trong các máy điều hòa nhiệt độ/các máy làm lạnh trước thập kỷ 1980, trong các quy trình làm sạch các thiết bị điện tử dễ hỏng và là sản phẩm phụ của một số quá trình hóa học. Như đã nhắc đến trong phần tổng quát về chu kỳ ôzôn bên trên, khi các hóa chất làm giảm sút ôzôn như vậy đi vào tầng bình lưu chúng bị phân tách ra bởi các tia cực tím, tạo thành các nguyên tử clo. Các nguyên tử clo phản ứng như một chất xúc tác, có thể phá hủy hàng ngàn phân tử ôzôn trước khi được mang ra khỏi tầng bình lưu. Nếu các CFC phân tử tồn tại lâu, thời gian tái tạo phải tính bằng thập kỷ. Người ta tính rằng một phân tử CFC mất trung bình là 15 năm để đi từ mặt đất lên đến các tầng trên của khí quyển và có thể ở đó khoảng một thế kỷ, phá hủy đến cả trăm ngàn phân tử ôzôn trong thời gian này.

b. Hậu quả của suy giảm tầng ôzôn

Vì tầng ôzôn hấp thụ tia cực tím từ mặt trời, giảm sút tầng ôzôn dự đoán sẽ gia tăng cường độ tia cực tím ở bề mặt Trái Đất, gia tăng bệnh ung thư da. Tăng cường bức xạ tia cực tím có thể cũng ảnh hưởng đến mùa màng. Sản lượng nhiều loại cây trồng có tầm quan trọng về kinh tế như lúa phụ thuộc vào quá trình cố định nitơ của vi khuẩn lam cộng sinh ở rễ cây. Mà vi khuẩn lam rất nhạy cảm với ánh sáng cực tím và có thể bị chết khi hàm lượng tia cực tím gia tăng.

Bức xạ tia cực tím ở bước sóng ngắn hơn tăng lên sẽ xúc tác mạnh các phản ứng hóa học ở tầng khí quyển thấp hơn, làm tăng sương mù và mưa axit, dẫn đến hậu quả làm tăng bệnh đường hô hấp, thực vật phát triển chậm.

2.9. TIÊU CHUẨN CHẤT LƯỢNG MÔI TRƯỜNG KHÔNG KHÍ

Tiêu chuẩn môi trường là cơ sở pháp lý để nhà nước và cộng đồng kiểm tra, xử lý và đánh giá tác động của nguồn sinh chất ô nhiễm đối với môi trường.

Đối với tiêu chuẩn môi trường không khí, ở Việt Nam thường đưa ra các tiêu chuẩn đánh giá sau:

- Tiêu chuẩn môi trường không khí xung quanh khu vực phát sinh nguồn ô nhiễm, thường bao gồm: oxyt carbon (CO), oxyt lưu huỳnh (SO_x), oxyt nitơ (NO_x), ôzôn, bụi lơ lửng...

- Tiêu chuẩn môi trường không khí tại khu vực sản xuất hoặc nhà máy, xí nghiệp phát sinh nguồn ô nhiễm.
- Tiêu chuẩn các chất ô nhiễm trong nguồn thải: là tiêu chuẩn về thành phần và hàm lượng chất ô nhiễm trong luồng khói thải của xí nghiệp, từ phương tiện giao thông vận tải...

Đơn vị sử dụng trong các tiêu chuẩn chất lượng không khí thường là khối lượng chất ô nhiễm trong một đơn vị thể tích tiêu chuẩn (g/m^3 , mg/m^3) hoặc đơn vị phần thể tích (ppm: phần triệu thể tích hay ppb: phần tỷ thể tích) đối với các tiêu chuẩn môi trường không khí xung quanh và khu vực sản xuất.

Tiêu chuẩn chất lượng môi trường được đưa ra tùy thuộc mỗi quốc gia, mỗi khu vực trên thế giới do các điều kiện phát triển kinh tế và kỹ thuật khác nhau.

Câu hỏi ôn tập

1. Mô tả cấu trúc theo chiều thẳng đứng của khí quyển. Trình bày các đặc điểm khác nhau cơ bản giữa tầng đối lưu và tầng bình lưu.
2. Trình bày nguyên nhân hình thành mưa axit?Viết phương trình phản ứng minh họa. Hậu quả của hiện tượng này đối với môi trường và con người?
3. Quá trình quang hóa là gì?Viết các phản ứng quang hóa cơ bản xảy ra trong môi trường?
4. Trình bày nguyên nhân hình thành khói quang hóa và tác hại của chúng đối với con người và môi trường.
5. Giải thích hiện tượng hiệu ứng nhà kính. Trình bày đặc điểm các khí gây nên hiệu ứng nhà kính. Hiện tượng này được ứng dụng trong lĩnh vực gì? Hậu quả của hiện tượng đối với con người và môi trường như thế nào?
6. Viết các phương trình phản ứng mô tả sự tạo thành và phân hủy ôzôn trong tự nhiên.
7. Hiện tượng suy giảm tầng ôzôn là gì?Nguyên nhân gây ra hiện tượng này. Giải thích bản chất của hiện tượng bằng các phản ứng hóa học cụ thể.
8. Trình bày đặc điểm các chất ô nhiễm dạng khí và tác hại của chúng đối với con người và môi trường.

CHƯƠNG 3

HÓA HỌC CỦA ĐỊA QUYỀN

3.1. CẤU TẠO CỦA ĐỊA QUYỀN

Địa quyền là phần vỏ cứng của trái đất và phần trên của vỏ Trái đất ở độ sâu khoảng 70 – 100 km, phần tiếp xúc bên trong của vỏ Trái đất là phần mềm của vỏ Trái đất. Thực tế, người ta chỉ quan tâm tới lớp vỏ ngoài Trái đất ở độ sâu khoảng 16 km, đó là phần mà con người có thể khai thác các nguyên liệu cho công nghiệp. Lớp vỏ ngoài Trái đất có gradient nhiệt độ khoảng 30°K/km. Đặc trưng của lớp vỏ ngoài đối với thành phần Trái đất là hàm lượng cao của các nguyên tố thạch quyền (O₂, Si, Fe, Al, Ca, Na, K, Mg, Ti) tạo thành các khoáng chất, chiếm tới 99% khối lượng vỏ Trái đất. Thành phần phổ biến của các khoáng là thạch anh, fenspat, mica, amphibon và pyroxen.

Vỏ ngoài Trái đất có thể chia thành hai phần:

- **Phần đất** từ bề mặt ngoài của Trái đất tới phần bề mặt đã bị phong hóa có ý nghĩa đối với hóa học và sinh học của môi trường. Nó biểu thị một hệ thống dị thể ở nơi tiếp xúc giữa địa quyền, khí quyển và thủy quyển, trong đó xảy ra các quá trình trao đổi chất và năng lượng. Đồng thời, phần đất này chính là môi trường sống của các vi khuẩn, thực vật và động vật. Dưới tác động của thiên nhiên và con người thì phần này luôn có những biến đổi liên tục.

- **Phần cứng** của vỏ Trái đất chủ yếu gồm: silicat và alumium silicat. Liên kết Si và O₂ là những liên kết rất bền, nên nó chỉ bị phân hủy bởi một số các chất tham gia phản ứng hóa học như HF hoặc kiềm mạnh, ở những điều kiện đặc biệt.

Quá trình thay thế dần từng bước các nguyên tử silic bằng các nguyên tử nhôm có cùng hóa trị dẫn tới việc hình thành các aluminosilicat của nhiều loại đá khác nhau. Qua trao đổi, điện tích âm của các anion tăng lên và dẫn tới hình thành các phức với các cation hóa trị một, hai hoặc ba, điều này giải thích cấu trúc của các silicat.

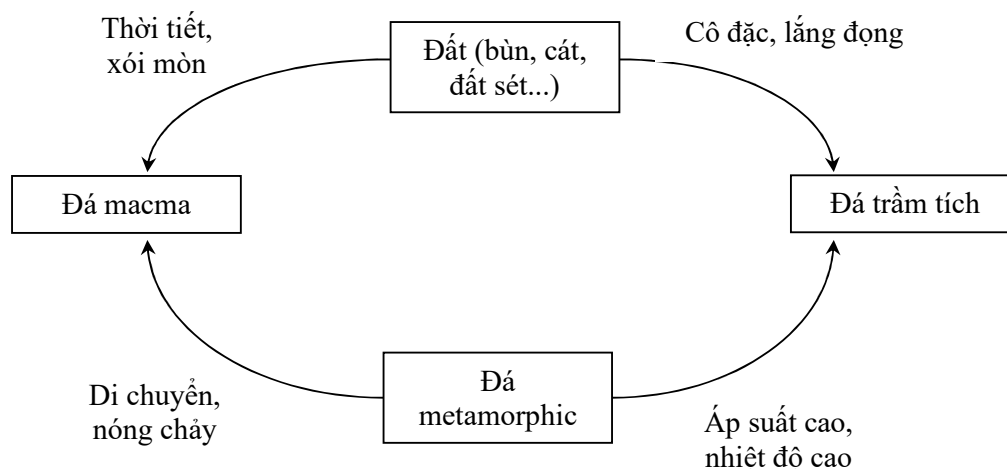
3.2. HÓA HỌC CỦA ĐÁ VÀ KHOÁNG

Khoáng vật là những chất vô cơ rắn, có cấu tạo hóa học xác định và có những tính chất đặc biệt. Một tập hợp các khoáng được gọi là đá. Cho tới nay, trong số 2500 các khoáng đá được biết chỉ có 150 loại tạo thành đá và chỉ có 40 loại là những thành phần chính tồn tại trong đá. Ở vỏ ngoài của Trái đất có đá macma (95 % nhóm đá), đá trầm tích (1%) và đá biến chất (metamorphic 4%). Quan hệ giữa chúng được trình bày trong hình 4.1.

- Đá macma gồm 2 loại: đá xâm nhập (plutonic) và đá phun xuất (vulkanic) có xuất xứ từ quá trình hoạt động của núi lửa.

+ Đá plutonic được tạo thành trong quá trình làm lạnh nhanh của đá macma dưới áp suất cao bên trong vỏ trái đất, gồm những khoáng hoàn toàn kết tinh ở dạng tinh thể lớn

- + Đá vulkanic xuất hiện do quá trình làm lạnh nhanh các macma nóng chảy, sinh ra do hoạt động của núi lửa trên bề mặt Trái đất, gồm những tinh thể nhỏ mịn, thường có dạng thủy tinh.
- Đá trầm tích là kết quả tác động của những cấu tử (có thành phần trong khí quyển hoặc thủy quyển) lên bề mặt của vỏ Trái đất và là kết quả của quá trình lắng. Đá trầm tích tích tụ lại ở bề mặt Trái đất và che phủ một phần lớn diện tích đất liền. Thành phần khoáng chủ yếu của đá trầm tích là thạch anh SiO_2 , đất sét, CaCO_3 , thạch cao, đolômít... Những đá trầm tích quan trọng là nham thạch (80%), cát và đá vôi.
- Đá metamorphic được tạo thành do ảnh hưởng tiếp theo của áp suất cao và nhiệt độ cao lên đá macma và đá trầm tích.



Hình 3.1. Quan hệ giữa các loại đá trong địa quyển

3.3. HÓA HỌC CỦA QUÁ TRÌNH PHONG HÓA

3.3.1. Khái niệm chung

Dưới tác động của những nhân tố bên ngoài (nhiệt độ, nước, hoạt động của VSV...) mà trạng thái vật lý và hóa học của đá và khoáng chất trên bề mặt đất bị biến đổi. Quá trình này gọi là quá trình phong hóa.

Kết quả của quá trình phong hóa là đá và khoáng chất bị phá vỡ thành những mảnh vụn hòa tan, di chuyển làm cho trạng thái tồn tại và thành phần hóa học hoàn toàn bị thay đổi. Quá trình này gọi là quá trình phong hóa. Dựa vào đặc trưng của từng nhân tố tác động, phong hóa được chia thành 3 loại: phong hóa lý học, phong hóa hóa học và phong hóa sinh vật học.

3.3.2. Các loại phong hóa

3.3.2.1. Quá trình phong hóa lý học là quá trình làm vụn đá do sự thay đổi đột ngột của nhiệt độ, do hệ số giãn nở nhiệt khác nhau của các khoáng cũng như do sự tăng áp suất trong quá trình kết tinh của đá, trong đó độ bền áp suất trung bình của đá có thể vượt rất xa. Gió, xói mòn, băng hà có thể đồng thời là những yếu tố dẫn đến quá trình phong hóa vật lý đối với đá. Trong quá trình này các tính chất và thành phần hóa học của chúng

không biến đổi. Trải qua phong hóa lý học, thành phần hóa học của đá tuy chưa thay đổi, nhưng đá đã hình thành đặc tính mới – đó là khả năng thấm nước và không khí vì nó tối xốp, vỡ vụn, tổng thể tích lớn lên càng tạo điều kiện cho phong hóa hóa học làm phá hủy triệt để hơn.

3.3.2.3. Quá trình phong hóa hóa học

- Quá trình phong hóa hóa học là quá trình phá hủy đá và khoáng chất do tác động hóa học của nước và dung dịch nước.

Khác với phong hóa cơ học, phong hóa hóa học không chỉ làm cho đá vỡ vụn mà còn làm cho thành phần khoáng học và thành phần hóa học của đá thay đổi, kết quả là:

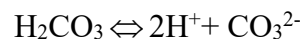
- + Làm cho đá vụn xốp
- + Xuất hiện khoáng thứ sinh (khoáng mới)

- Những quá trình chính trong phong hóa hóa học là:

- + *Quá trình hòa tan và kết tinh*

Không có một loại đá và khoáng chất nào là tuyệt đối không tan trong nước, mà chỉ hòa tan ít và với tốc độ khác nhau. Các loại muối clorua và sunfat của các cation kim loại kiềm và kiềm thổ dễ hòa tan, nên chính những khoáng đó và các khoáng chứa chúng nhiều thì hòa tan mạnh:

Nước có chứa CO_2 : $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ là một axit yếu

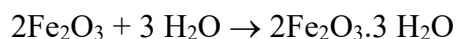


Vì vậy những khoáng vật của muối cacbonat bị hòa tan nhanh hơn

- + *Quá trình hydrat hóa (quá trình ngậm nước)*

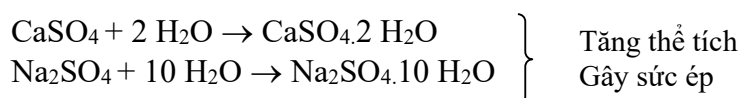
Nước là một phân tử có cực, nên nếu khoáng chất có những cation và anion có hóa trị tự do thì chúng sẽ hút phân tử H_2O và trở thành ngậm nước.

Ví dụ: *Hematit* ngậm nước thành *limonit*



Hematit *limonit*

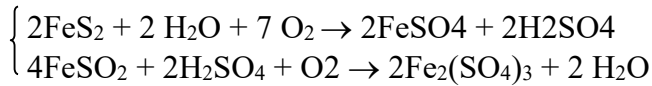
Kết quả của hydrat hóa là làm độ cứng của khoáng giảm, thể tích tăng, làm đá bị vỡ vụn và hòa tan. Ví dụ: Thạch cao (CaSO_4) khi bị hydrat hóa sẽ tăng thể tích lên 60% gây áp suất lớn lên các khoáng chất xung quanh nó.



Như vậy phong hóa hóa học không chỉ phá vỡ đá về mặt hóa học mà thúc đẩy cả quá trình phong hóa lý học nữa.

+ *Quá trình oxi hóa*

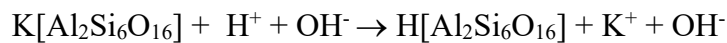
Trong hàng loạt các khoáng chất cấu tạo đá, chứa nhiều ion hóa trị thấp như Fe (II), Mn (II). Những ion này bị oxi hóa thành hóa trị cao hơn làm cho khoáng phá hủy và thay đổi thành phần..



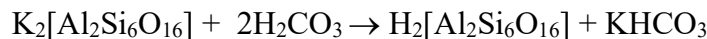
+ *Quá trình thủy phân*



Trong vỏ quả đất chứa rất nhiều *khoáng silicat* – đó là loại muối của axit yếu – axit silic hoặc axit alumosilic (H_2SiO_3 và $\text{H}_2(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16})$). Trong các khoáng này có chứa những gốc ion kim loại kiềm và kiềm thổ. Trong quá trình thủy phân, những ion H^+ do nước điện ly ra sẽ thay thế những cation này.



Hoặc có thể thủy phân trong điều kiện H_2CO_3



3.3.2.2. *Quá trình phong hóa sinh học* là quá trình biến đổi cơ học và hóa học các loại khoáng chất và đá dưới tác dụng của sinh vật và những sản phẩm sống của chúng.

- Sinh vật hút những nguyên tố dinh dưỡng do các quá trình phong hóa trên giải phóng ra để tồn tại.
- Sinh vật tiết ra các axit hữu cơ phân tử bé (acetic, malic, oxalic...) và CO_2 ở dạng H_2CO_3 . Các axit này phá vỡ và phân giải đá, khoáng chất.
- Những vi sinh vật do hoạt động phân giải cũng sẽ giải phóng ra các axit vô cơ làm tăng quá trình phá hủy đá.
- Tảo, địa y có khả năng phá hủy đá thông qua bài tiết và hệ rễ len lỏi vào khe đá
- Tác dụng phong hóa cơ học do hệ rễ len lỏi và gây áp suất lên đá.

3.4. HÓA HỌC CỦA ĐẤT

Đất được hình thành từ bốn thành phần chính tồn tại trong một cân bằng động: thành phần vô cơ, thành phần hữu cơ, nước và khí trong đất. Đây là một hỗn hợp rất phức tạp về mặt hóa học. Mỗi miền đất được đặc trưng qua tỷ lệ xác định của các chất rắn và thể tích rỗng (nơi mà các khí có thể tồn tại) như độ rỗng chứa khí thô ($d > 10\mu\text{m}$), độ rỗng trung bình ($d = 0,2 \div 10\mu\text{m}$) hoặc độ rỗng mịn ($d < 0,2\mu\text{m}$)

3.4.1. Các thành phần vô cơ của đất

Cát, đất sét và đất thịt là những thành phần vô cơ chính của đất. Đất cát gồm những hạt có đường kính $50 \div 2000$ um (thạch anh), màu sáng, dễ xử lý gia công, có khả năng thấm nước và các muối hòa tan, khả năng hấp thụ ít. Đất thịt gồm những hạt có đường kính $2 : 50$ um và chủ yếu gồm cát, CaCO_3 , canxi và aluminosilicat. Đất sét có đường kính hạt < 2 um, đó là những silicat hoặc aluminosilicat do kết quả của quá trình phong hóa. Nhờ kích thước hạt nhỏ nên có khả năng hấp thụ nước và các muối tan. Khi trong đất có ít thành phần hữu cơ thì khả năng thấm nước kém.

3.4.2. Nước và khí trong đất

Nước, không khí cũng là thành phần của phần lớn các loại đất. Không khí, nằm trong các khoảng không gian giữa các hạt đất, và nước, nằm trong các khoảng không gian cũng như bề mặt các hạt đất, chiếm khoảng một nửa thể tích của đất. Cả hai đều đóng vai trò quan trọng trong sự sinh trưởng của thực vật và các loại hình sự sống khác trong thiết diện đứng của đất trong một hệ sinh thái cụ thể.

Phần rỗng xốp trong đất chứa đầy nước và khí. Độ lớn của các khoảng trống được xác định bởi mật độ hạt và độ xốp, trong khi đó sự vận chuyển nước và khí vào các lỗ rỗng hay rãnh phụ thuộc chủ yếu vào cấu tạo của đất (tỷ lệ giữa cát, đất thịt và đất sét). Dạng của đất chứa nhiều khoáng sét thường có độ rỗng xốp lớn nhất. Đất cát độ rỗng xốp của hạt nhỏ, chứa một lượng nước ít ỏi và lượng nước chứa trong nó bị cây trồng hút hết. Ngược lại, đất sét chứa rất nhiều nước và đất sét giữ một lượng nước ở các lỗ rỗng nhỏ và rất khó tách.

Nước trong đất lưu thông nhờ những rãnh nhỏ với đường kính trên 10um. Nước giữ trong các lỗ xốp có $d < 2$ um thường không sử dụng được cho cây trồng, bởi nó thường tồn tại dưới dạng hơi nước, với hàm lượng lớn hơn nhiều so với hơi nước trong khí quyển. Phân pha lỏng xuất hiện khi tiếp xúc với hạt đất rắn (dung dịch đất) sẽ làm cho một phần nhỏ các chất dinh dưỡng bị hòa tan, phần này chịu ảnh hưởng mạnh bởi độ pH của dung dịch đất và sự có mặt của các chất lạ.

Khí trong đất được xác định qua hàm lượng oxy của chúng cần cho sự phân hủy oxy hóa các hợp chất hữu cơ. Đất bão hòa nước, thuận lợi cho các quá trình khử. Khí trong đất khác với không khí bình thường bởi hàm lượng nước rất cao, bề liên kết của chúng trong những lỗ rỗng và không gian trống của đất khác nhau và nồng độ CO_2 cao hơn từ $5 : 100$ lần so với nồng độ CO_2 trong khí quyển, Khi quá trình trao đổi chất giữa địa quyển và khí quyển không đầy đủ thì những khí như NO_2 , NO , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , H_2S được sinh ra và có trong thành phần của khí trong đất.

3.4.3. Các thành phần hữu cơ của đất

Các thành phần hữu cơ của đất có nguồn gốc từ các mảnh vụn thực vật (chẳng hạn như lá rụng), các chất thải động vật (phân, nước tiểu, xác chết v.v) và các chất hữu cơ chưa phân hủy khác. Các chất này khi bị phân hủy, tạo ra chất mùn, là một loại chất màu sẫm và giàu các chất dinh dưỡng. Về mặt hóa học, chất mùn bao gồm các phân tử rất lớn, bao gồm các este của các axit cacboxylic, các hợp chất của phenol, và các dẫn xuất của benzen. Các chất hữu cơ trong đất cung cấp các chất dinh dưỡng cần thiết để thực vật phát triển. Các chất hữu cơ cũng đảm bảo độ xốp cần thiết cho việc giữ nước, khả năng tưới tiêu và quá trình ôxi hóa của đất.

Mặc dù các chất hữu cơ chỉ chiếm 2 - 5% tổng khối lượng của đất nhưng rất quan trọng đối với những phản ứng hóa học. Các thành phần hữu cơ trong đất thường nằm ở những lớp trên cùng, gồm các khí sinh học (sinh khối), một phần các chất phân hủy của động thực vật và các chất mùn (humus). Phần hữu cơ trong đất phụ thuộc vào các yếu tố khí hậu, địa hình và tình trạng cải tạo của đất.

Các thành phần hữu cơ trong đất có thể xếp loại theo các chất mùn và các chất không phải mùn. Các chất không phải mùn như các cacbohydrat, prôtein, aminoaxit, mỡ... Các axit hữu cơ bậc thấp có trong đất được khoáng hóa nhanh bởi các vi sinh vật, vì vậy tuổi thọ của chúng trong đất rất ngắn. Các chất mùn, ngược lại có cấu trúc phức tạp, có tính axit và thường có màu tối, chủ yếu là các hợp chất thơm đa điện ly và một phần là các hợp chất chứa hydro với khối lượng phân tử 300 đến 100.000. Chúng là những bậc trung gian của quá trình khoáng hóa các chất hữu cơ trong bùn và ảnh hưởng tới khả năng hút nước, khả năng trao đổi ion của đất cũng như khả năng liên kết các ion kim loại.

Trên cơ sở độ hòa tan theo sơ đồ dưới đây ta có thể chia các chất mùn thành ba dạng:

- Các axit humic với khối lượng phân tử từ 20.000 đến 100.000, có thể hòa tan trong môi trường kiềm và khi pH giảm (axit hóa) thì lại kết tủa.
- Axit fulvic có khối lượng riêng nhỏ và có hàm lượng các nhóm chức axit cao, hòa tan trong kiềm, hòa tan cả khi $\text{pH} \leq 2$.
- Humic gồm các chất cao phân tử còn lại, không tan, có màu đen, xuất hiện do quá trình già hóa của axit humic và axit fulvic.

Ngoài ra trong đất còn có các hydrocacbon, chiếm từ 5 đến 20% tổng chất hữu cơ trong đất. Nhiều chất hữu cơ là sản phẩm của quá trình phân hủy động thực vật, trong đó các axit hữu cơ bậc thấp chiếm một phần rất nhỏ nhưng lại rất quan trọng. Các liên kết nitơ hữu cơ trong đất gồm các axitamin và đường hữu cơ như furin, pyridimin. Ngoài ra trong đất còn có các hợp chất hữu cơ chứa lưu huỳnh có nguồn gốc từ các axitamin như cysten... Ngoài ra còn kể đến các chất hữu cơ tổng hợp nhân tạo có trong đất như các loại phân bón hữu cơ, thuốc trừ sâu hữu cơ, các chất thải rắn công nghiệp và sinh hoạt.

3.5. TÍNH CHẤT CỦA ĐẤT

3.5.1. Khả năng hấp phụ của đất

Do trong đất có chứa những hạt keo mang điện tích nên nó có khả năng hấp phụ. Do đó, khả năng hấp phụ của đất là khả năng giữ lại những hợp chất ở trạng thái hòa tan hoặc một phần khoáng chất phân tán ở dạng keo hay những hạt rất nhỏ, vi sinh vật và những thể huyền phù thô khác. Khả năng hấp phụ của đất được chia thành 5 dạng:

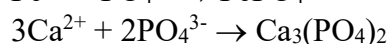
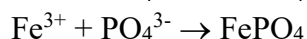
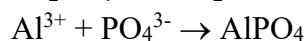
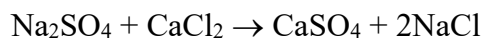
- **Hấp phụ cơ học**: là khả năng của đất giữ lại các hạt tương đối thô trong các khe, lỗ hổng. Đất là một vật thể xốp, chứa nhiều lỗ hổng có kích thước khác nhau nên nó có khả năng giữ lại một cách cơ học những hạt có kích thước lớn hơn kích thước của lỗ rỗng hoặc những chỗ uốn cong của các mao quản.

- **Hấp phụ lý học** (hấp phụ phân tử): Là khả năng giữ lại những hạt có kích thước nhỏ, những phân tử, nguyên tử trên bề mặt keo đất. Các hạt đất có kích thước nhỏ thường

có năng lượng bề mặt bởi vậy hấp phụ lý học phụ thuộc nhiều vào thành phần cơ giới. Nếu đất nào có chứa nhiều hạt sét – thành phần cơ giới nặng thì có năng lượng bề mặt lớn do đó khả năng hấp phụ lý học cũng càng lớn.

Ngoài ra hấp phụ lý học còn phụ thuộc vào sự có mặt của một số chất có khả năng làm tăng hay giảm sức căng bề mặt của các hạt đất có kích thước nhỏ. Chất làm giảm sức căng bề mặt sẽ bị hấp phụ mạnh; ngược lại chất làm tăng sức căng bề mặt sẽ bị đẩy ra khỏi bề mặt.

- **Hấp phụ hóa học**: Là khả năng giữ lại trong đất các chất hòa tan ở dạng kết tủa, không tan, ít tan do kết quả của những phản ứng hóa học xảy ra trong dung dịch.



Kết quả là tạo thành những hợp chất ít tan như CaSO_4 hay rất khó tan như AlPO_4 , FePO_4 trong môi trường axit hoặc $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ trong môi trường bazơ từ những chất hòa tan ban đầu.

- **Hấp phụ lý – hóa học** (hấp phụ trao đổi): còn gọi là hấp phụ trao đổi giữa những ion trên bề mặt các keo đất và những ion cùng dấu trong dung dịch đất. Thực chất là phản ứng lý hóa giữa keo đất với ion trong dung dịch đất.

- **Hấp phụ sinh học**: là khả năng hút và giữ lại các chất dinh dưỡng bởi sinh vật từ dung dịch đất, chủ yếu là cây xanh và VSV. Đây là một hình thức hấp phụ một chiều, đôi khi còn là trao đổi vì rễ thực vật tiết ra ion H^+ để trao đổi với chất dinh dưỡng ở dạng cation. Đặc tính nổi bật của hấp phụ sinh học là tính chọn lọc, tức là mỗi loài thực vật chỉ hấp thu và giữ lại trong chúng một số nguyên tố hóa học nhất định và do đó làm cho chúng không bị rửa trôi.

Hấp phụ là một tính năng quan trọng của đất. Các chất có vai trò quan trọng đối với hấp phụ của đất là: chất mùn hoặc chất hữu cơ; khoáng sét, oxyt hoặc hydroxyt sắt, nhôm.

3.5.2. Quy luật trao đổi cation

3.5.2.1. Khái niệm

Khi dùng dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ cho chảy qua 1 cột đất, nước qua cột đất không phải là muối ban đầu mà là CaSO_4 . Như vậy ion NH_4^+ đã trao đổi với ion Ca^{2+} ở trong keo đất và đương lượng ion NH_4^+ đi vào đúng bằng đương lượng Ca^{2+} được đi ra. Quá trình trao đổi vào và trao đổi ra của các ion này gọi là quá trình trao đổi cation của đất.

Những cation trao đổi quan trọng nhất của đất là Ca^{2+} ; Mg^{2+} , Na^+ , Al^{3+} , NH_4^+ , H^+ .

Tổng lượng những cation có khả năng trao đổi gọi là cường độ trao đổi cation (CEC – cation exchange capacity) hay dung tích hấp phụ của đất, được tính bằng mg đương

lượng/100 gam đất. Tập hợp các keo đất (KĐ) có khả năng hấp phụ và trao đổi gọi là phức hệ hấp phụ.

3.5.2.2. Quy luật hấp phụ trao đổi cation

Hấp phụ tuân theo những quy luật sau:

- Phản ứng trao đổi và hấp phụ cation là 1 quá trình thuận nghịch, trao đổi theo đương lượng và đạt nhanh tới 1 cân bằng động.



Như vậy cứ $n \text{ Ca}^{2+}$ đi vào thì có $2n \text{ NH}_4^+$ đi ra.

- Quá trình hấp phụ và trao đổi phụ thuộc vào bản chất cation và nồng độ của chúng.

+ Hoá trị cation: Trên cùng bề mặt hạt keo, dưới những điều kiện không đổi thì hóa trị của ion ngược dấu càng cao, lực hút tĩnh điện càng mạnh thì năng lượng hấp phụ ion càng lớn. Nói chung năng lượng hấp phụ tăng dần theo thứ tự:



+ Nồng độ cation: Nồng độ cation càng cao thì khả năng bị hấp phụ (tức khả năng trao đổi với các cation hấp phụ) càng lớn. Cho nên đối với các cation có hóa trị cao thì ta có thể dùng 1 ion có hóa trị thấp nhưng phải ở nồng độ lớn mới đẩy ra được.

+ Sự có mặt của các ion khác

Sự có mặt của các ion khác thường ảnh hưởng đến pH của dung dịch và do đó gián tiếp ảnh hưởng đến cường độ hấp phụ.

3.6. CÁC CHẤT THẢI VÀ SỰ Ô NHIỄM ĐẤT

3.6.1. Khái niệm về ô nhiễm đất

Ô nhiễm đất là do người ta sử dụng các loại hóa chất trong nông nghiệp và do người ta thải vào môi trường đất các chất thải đa dạng khác. Trong các chất thải này, có những chất khó hay không thể phân hủy sinh học và đặc biệt là những chất phóng xạ. Đất cũng nhận những kim loại nặng từ khí quyển dưới dạng bụi (Pb, Hg, Cd, Mo...) và các chất phóng xạ. Rác từ đô thị, việc sử dụng phân tươi bón ruộng rẫy cũng góp phần làm ô nhiễm đất. Đặc biệt đất là trung gian của khí quyển và thủy quyển, là vị trí chiến lược trong trao đổi với các môi trường khác.

Ô nhiễm đất phần lớn là do sản xuất nông nghiệp hiện đại và các hoạt động khác của người. Các nhóm quốc gia khác nhau có các loại rác thải khác nhau (rác nhà giàu khác với rác nhà nghèo). Nhưng tất cả đều góp phần làm ô nhiễm đất trước tiên, nơi sinh sống của con người và của các sinh vật sống ở cạn khác. Sau đó lượng rác thải ngày càng tăng này còn gây ô nhiễm môi trường nước và không khí. Quá trình công nghiệp hóa càng phát triển với tốc độ cao thì hoạt động nhân tạo càng mở rộng ra ở nhiều lĩnh vực và chất thải ngày càng sinh ra nhiều hơn, đi vào môi trường đất, làm ô nhiễm đất.

3.6.2. Phân loại các chất gây ô nhiễm đất

3.6.2.1. Ô nhiễm do chất thải công nghiệp

Các chất thải công nghiệp ở dạng thải rắn, lỏng, khí đều ảnh hưởng tới môi trường đất. Quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch sinh ra nhiều chất thải dạng khí như SO_2 , NO_x , CO_2 , CO , H_2S và bụi.

Khí SO_2 , NO_2 ... sinh ra đi vào khí quyển, có thể chuyển hóa thành SO_3 , SO_4^{2-} , NO_3^- gặp mưa tạo thành axit tương ứng gây nên mưa axit rơi xuống mặt đất, thấm sâu vào đất làm tê liệt các hoạt động môi trường sinh thái, giảm độ pH trong đất, tăng độ linh động của các kim loại nặng và làm chuyển dịch cân bằng của một số phản ứng trong đất, dẫn tới thay đổi hoặc ngưng trệ hàng loạt hoạt động hóa học và vi sinh. Tuy nhiên, nhờ tính đệm và khả năng trao đổi ion của môi trường đất mà tác hại của mưa axit có giảm nhẹ so với đất, song phần không bị đất hấp thụ sẽ đi vào nước ngầm làm ô nhiễm nước ngầm trong đất.

Khí CO khi tiếp xúc với đất có thể tham gia vào thành phần các khí trong đất, làm hại các động vật trong đất do khả năng tạo phức với hồng cầu (cacboxylhemoglobin) làm máu không thể vận chuyển oxy và cản trở hô hấp. Một phần CO được hấp thụ trong keo đất, phần còn lại được oxy hóa thành CO_2 nhờ các vi sinh vật và oxy trong đất, sau đó chuyển thành sinh khối nhờ các vi khuẩn và nấm trong đất.

Bụi chứa nhiều kim loại nặng (như chì, kẽm...) sẽ lắng xuống đất tại khu vực gần nguồn, (ví dụ bụi chứa chì lắng xuống hai bên đường nơi nhiều ô tô qua lại) sẽ làm thay đổi thành phần đất tại đó và nhiễm độc đối với cây trồng và vật nuôi theo đường dây chuyền thực phẩm.

Các chất thải lỏng, (nước thải công nghiệp) chứa nhiều các chất vô cơ (các kim loại nặng, các hợp chất nitơ, photpho, lưu huỳnh, các cặn lắng vô cơ...) các chất hữu cơ (lignin, chất hữu cơ tổng hợp, hợp chất thơm mạch vòng, polychlorin biphenyl PCBs, dung môi hữu cơ..., các chất dầu mỡ, các chất tẩy rửa, v.v... các chất hữu cơ có thể phân hủy bằng vi sinh vật,...) mà thành phần chất ô nhiễm phụ thuộc vào đặc trưng ngành công nghiệp, nếu không được xử lý trước khi thải chúng sẽ được lưu giữ trong đất do chảy qua bề mặt đất, di chuyển lắng đọng hoặc thấm vào đất làm ô nhiễm đất bởi các chất trong nước thải, dẫn tới thay đổi tính chất của đất tại khu vực đó.

Các chất thải rắn công nghiệp như xỉ, phần thừa của quá trình gia công cơ khí, chất thải của các nhà máy năng lượng đốt than, nhà máy luyện kim, nhà máy hóa chất sử dụng nguyên liệu là quặng khai thác từ các mỏ... đã chiếm nhiều diện tích mặt đất của các khu vực xung quanh nhà máy. Dưới điều kiện tự nhiên, các quá trình phong hóa xảy ra sẽ làm thay đổi thành phần đất tại khu vực này, một số chất độc trong xỉ công nghiệp sẽ lan truyền trong đất làm ảnh hưởng đến chất lượng và năng suất cây trồng. Việc thải bỏ các chất thải rắn công nghiệp một cách tùy tiện đã để lại những hậu quả lâu dài cho vùng đất ở các khu công nghiệp, đồng thời còn ảnh hưởng tới chất lượng nước ngầm, đặc biệt là loại chất thải rắn độc hại khó phân hủy vi sinh như các chất gây ăn mòn, dễ cháy nổ, có độc tính cao,...

3.6.2.2. Ô nhiễm đất do chất thải nông nghiệp

Ô nhiễm đất xảy ra chủ yếu ở nông thôn. Trước hết là do sự bành trướng của kỹ thuật canh tác hiện đại. Nông nghiệp hiện nay phải sản xuất một lượng lớn thức ăn trong khi đất trồng trọt tính theo đầu người ngày càng giảm vì dân số gia tăng và cũng vì sự phát triển thành phố, kỹ nghệ và những sử dụng phi nông nghiệp. Người ta cần phải thâm canh mạnh hơn, dẫn tới việc làm xáo trộn dòng năng lượng và chu trình vật chất trong hệ sinh thái nông nghiệp.

Để tăng năng suất và phòng tránh dịch bệnh cho cây trồng, con người đã sử dụng nhiều loại phân bón hóa học và các loại thuốc bảo vệ thực vật cho nông nghiệp. Trong quá trình sử dụng các chất dư thừa hoặc không được cây trồng hấp thụ đã ảnh hưởng tới chất lượng đất và gây ô nhiễm đất.

Thâm canh không ngừng của nông nghiệp, sử dụng ngày càng nhiều các chất nhân tạo (phân hóa học, nông dược...) làm cho đất ô nhiễm tuy chậm nhưng chắc, không hoàn lại (irreversible), đất sẽ kém phì nhiêu đi.

Ô nhiễm do phân bón hóa học

Phân hóa học được rải trong đất nhằm gia tăng năng suất cây trồng. Nguyên tắc là khi người ta lấy đi của đất các chất cần thiết cho cây thì người ta sẽ trả lại đất qua hình thức bón phân. Trong các phân hóa học sử dụng nhiều nhất, ta có thể kể phân đạm, phân lân và phân kali. Trong một số đất phèn người ta còn bón vôi, thạch cao. Phân bón hóa học chắc chắn đã gia tăng năng suất, nhưng việc sử dụng lặp lại, với liều rất cao gây ra sự ô nhiễm đất do các tạp chất lẫn vào. Hơn nữa Nitrat và Phosphat rải một cách dư thừa sẽ chảy theo nước mặt và làm ô nhiễm các mực thủy cấp. Cũng thế, nông dược vô cơ hay hữu cơ cũng có thể làm ô nhiễm đất và sinh khối.

Ở Việt Nam đã sử dụng nhiều loại phân bón hóa học từ những năm đầu thập kỷ 60 khi nhà máy supe lân và phân lân nung chảy bắt đầu hoạt động. Một số kết quả điều tra cho thấy lượng phân bón hóa học sử dụng ở Việt Nam trung bình là 62,7kg/ha vào năm 1985 và 73,5kg/ha vào năm 1990 (trung bình của thế giới là 95,4kg/ha vào năm 1990). Với mức sử dụng như vậy là chưa nhiều, tuy nhiên có một số vùng sản xuất rau thâm canh cao, phân bón hóa học đã bị lạm dụng quá mức, gây mất cân đối dinh dưỡng với cây trồng và giảm chất lượng môi trường đất.

Nhiều kết quả nghiên cứu đã chỉ ra rằng, cây trồng chỉ sử dụng hữu hiệu tối đa 30% lượng phân bón vào đất. Phần còn lại sẽ bị rửa trôi theo nước hoặc nằm lại trên đất gây ô nhiễm môi trường. Ví dụ phân đạm rất dễ chuyển hóa thành nitrat NO_3^- , một phần nitrat được thực vật hấp thụ làm chất dinh dưỡng nhưng nếu tích lũy quá nhiều nitrat sẽ sinh ra quá trình khử nitrat do VSV sẽ tạo nên nitrit (NO_2^-) là chất sẽ theo dây chuyền thực phẩm đi vào động vật gây ảnh hưởng tới sức khỏe. Đối với phân bón hữu cơ tự nhiên (phân chuồng, phân bắc...) ở Việt Nam thường ít được ủ đúng kỹ thuật và bón đúng liều lượng nên dễ gây ô nhiễm môi trường đất, gây hại cho động vật và người. Nguyên nhân là do trong phân bón này chứa nhiều giun sán, sâu bọ, vi trùng và các mầm bệnh dễ lây lan. Khi bón vào đất chúng có điều kiện phát triển làm ô nhiễm môi trường sinh thái qua lan truyền trong nước mặt hoặc bốc hơi trong không khí. Mặt khác, lạm dụng quá nhiều phân hữu cơ trong điều kiện yếm khí sẽ làm tăng quá trình khử, sinh ra các chất ô nhiễm như H_2S , CH_4 và tạo mùi khó chịu, làm giảm pH của đất.

Nhưng lạm dụng phân bón không chỉ đe dọa sức khỏe con người, mà còn làm mất ổn định hệ sinh thái nông nghiệp. Kiểu canh tác dùng nhiều phân vô cơ, kết hợp với việc ngưng quay vòng của chất hữu cơ trong đất trồng, tạo nên một đe dọa nghiêm trọng trong việc giữ phì nhiêu của đất. Là do sự tích lũy liên tục các chất tạp (kim loại, á kim) có trong phân hóa học và sự biến đổi cấu trúc của đất. Thành phần chất hữu cơ của đất bị giảm nhanh và khả năng giữ nước và thoát nước của đất bị thay đổi.

Ô nhiễm do các loại nông dược (thuốc bảo vệ thực vật)

Các nông dược hiện đại đa số là chất hữu cơ tổng hợp

Ta phân biệt:

- Thuốc trừ sâu (insecticides)
- Thuốc trừ nấm (fungicides)
- Thuốc trừ cỏ (herbicides)
- Thuốc trừ chuột (gặm nhấm = rodenticides)
- Thuốc trừ tuyến trùng (nématocides)

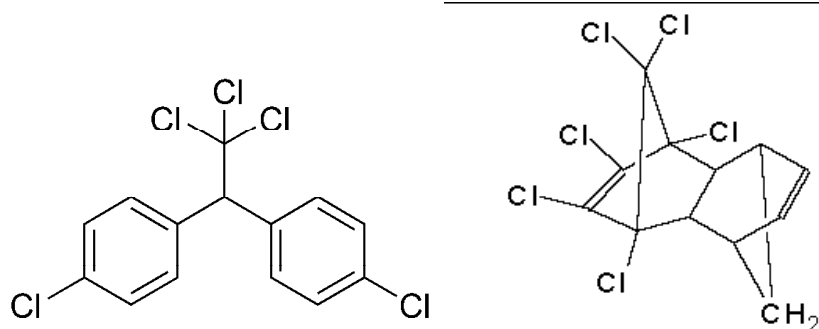
Thuốc bảo vệ thực vật hay thuốc trừ sâu bọ có hại là các hợp chất hóa học được chế tạo để diệt trừ sinh vật gây hại cho cây trồng. Hiện nay chủng loại thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng rất đa dạng trên thế giới cũng như ở Việt Nam, nhưng chủ yếu vẫn là các nhóm photpho hữu cơ, các nhóm clo hữu cơ, nhóm cacbamat và clorophenoxy axit (là chất diệt cỏ). Do bản chất của thuốc bảo vệ thực vật là những chất hóa học tiêu diệt sâu bệnh, nên dù ít hay nhiều khi vào môi trường đất cũng gây ô nhiễm môi trường sinh thái đất.

Thuốc trừ sâu clor hữu cơ

Đây là một nhóm tương đối lớn của thuốc trừ sâu với sự đa dạng về cấu trúc, tính chất và công dụng. Ba loại chính được kể ở đây. Đó là DDT và các hợp chất tương cận, thuốc trừ sâu clor vòng (aldrin và dieldrin) và hexachlorohexane (HCHs) như lindane.

Thuốc trừ sâu clor hữu cơ là chất rắn bền, ít tan trong nước và có ái lực mạnh với lipid (lipophilicity). Vài chất rất bền bị trong thể ban đầu hay như là chất biến dưỡng bền. Tất cả đều là chất độc thần kinh. Nhiều thuốc bảo vệ thực vật có thể tồn lưu lâu dài trong đất (ví dụ DDT và các chất clo hữu cơ, sau khi vào môi trường, nó sẽ tồn tại ở các dạng cấu trúc sinh hóa khác nhau hoặc các dạng hợp chất liên kết trong môi trường, mà những hợp chất mới thường có độc tính hơn hẳn, xâm nhập vào cây trồng và tích lũy ở quả, hạt, củ (biologicalmanification) sau đó theo dây chuyền thực phẩm đi vào gây hại cho người, vật (ung thư, quái thai, đột biến gen v.v...)

Do ít tan trong nước (< 1 mg/l), DDT được pha chế dưới dạng nhũ tương, tức là dung dịch của thuốc trong dung môi hữu cơ, dùng để phun xịt. DDT có LD50 là 113 - 450 mg/kg ở chuột và được cho là độc vừa phải. Aldrin, dieldrin và heptachlor là các thuốc trừ sâu có vòng. Chúng giống DDT ở chỗ là chất rắn bền, ưa lipid, ít tan trong nước, nhưng khác ở cách tác động. Chúng rất độc với hữu nhũ (LD50 là 40 - 60 mg/kg). Chúng được dùng từ những năm 1965 để chống lại các côn trùng, như là chất bảo vệ hạt giống và thuốc trừ sâu của đất.



Hình 3.2: Công thức cấu tạo của DDT và Aldrin

Thuốc trừ sâu lân hữu cơ

Chúng được sản xuất vì hai công dụng chính, là thuốc trừ sâu và vũ khí hóa học. Chúng là những ester hữu cơ của acid phosphoric. Đa số thuốc trừ sâu lân hữu cơ là chất lỏng ưa lipid, vài loại bay hơi, một ít là chất rắn. Chúng ít bền vững hơn thuốc trừ sâu clor hữu cơ và bị phân hủy dễ hơn bởi các tác nhân hóa học hay sinh hóa học. Do đó, chúng phân hủy nhanh trong môi trường, nhưng độc tính cấp thời là đáng kể. Chúng phân cực và tan trong nước nhiều hơn thuốc trừ sâu clor hữu cơ. Các hoạt hóa của vài thứ thuốc trừ sâu lân hữu cơ hòa tan trong nước đủ để đạt đến nồng độ cao trong mô dẫn nhựa (phloem) của cây, gây độc cho côn trùng ăn phải.

Thuốc trừ cỏ tổng hợp

Các dẫn xuất của acid phenoxyacetic là nhóm thuốc trừ cỏ quan trọng nhất. Các thí dụ quen thuộc là 2,4-D, 2,4-DB, 2,4,5-T, MCPA và CMPP. Chúng tác động bằng cách rối loạn quá trình tăng trưởng theo cách của chất điều hòa tăng trưởng tự nhiên Indole acetic acid (IAA). Chúng là các dẫn xuất của các acid carboxylic phenoxyankal. Khi chế tạo dưới dạng muối kiềm, chúng rất hòa tan vào nước, nhưng khi chế tạo dưới dạng ester đơn thì chúng lại ưa lipid và ít hòa tan vào nước.

Đa số thuốc trừ cỏ phenoxy dễ bị phân hủy sinh học và không lưu tồn trong cơ thể sinh vật hay trong đất. Chúng tác dụng có chọn lọc, như chọn lọc giữa đơn tử diệp và song tử diệp, chúng được sử dụng chủ yếu để trừ hạt đơn tử diệp trong đất trồng song tử diệp (ngũ cốc và đồng cỏ). Vấn đề môi trường có hai loại. Thứ nhất là vấn đề độc tính thực vật (phytotoxicity) do phun xịt hay phun sương. Thứ hai là vài loại có chứa hợp chất cực độc là dioxin (TCDD = tetrachlorodibenzodioxin), tác nhân màu da cam của 2,4-D và 2,4,5-T dùng như thuốc làm rụng lá cây ở Việt Nam. Đây là chất cực độc cho hữu nhũ (LD50 là 10 - 200 (g/kg ở chuột)).

Dùng thuốc diệt cỏ sẽ làm thay đổi thảm thực vật của hệ sinh thái nông nghiệp. Vì ảnh hưởng của chúng ở đồng ruộng và ở các vùng phụ cận, vì cây 2 lá mầm rất nhạy cảm với thuốc trừ cỏ trong gieo trồng ngũ cốc. Ở Việt Nam, trong chiến tranh chống Mỹ, một lượng lớn thuốc trừ cỏ đã được sử dụng gây nhiều thảm họa cho môi trường.

Đa số các hậu quả của sinh thái học của việc dùng nông dược là ảnh hưởng gián tiếp thể hiện sớm hay muộn. Ảnh hưởng của sự nhiễm độc mãn tính là do hấp thụ liên tục các nông dược cùng với thức ăn. Nó gây chết cho các độ tuổi và làm giảm tiềm năng sinh

học, nên làm giảm sự gia tăng của các quần thể bị nhiễm, dẫn đến sự diệt chủng của loài. Ảnh hưởng của nông dược do sự chuyển vận qua sinh khối, với sự tích tụ nông dược trong mỗi nấc dinh dưỡng, làm cho nồng độ nông dược trong các vật ăn thịt luôn rất cao. Điều này làm nhiễm độc mãn tính các động vật, dễ thấy là rối loạn chức năng sinh sản (chậm trưởng thành sinh dục, số trứng ít, trứng có vỏ mỏng). Các chlor hữu cơ như DDT, dieldrine, heptachlor và PCB, cũng như các thuốc diệt cỏ đều ảnh hưởng đến sinh sản của chim.

3.6.2.3. Ô nhiễm do chất thải đô thị

Chất thải rắn đô thị cũng là một nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường đất nếu không được quản lý thu gom và kiểm soát đúng quy trình kỹ thuật. Chất thải rắn đô thị rất phức tạp, nó bao gồm các loại thức ăn thừa, rác thải nhà bếp, làm vườn, đồ dùng hỏng, gỗ, thủy tinh, nhựa, các loại giấy thải, các loại rác đường phố bụi, bùn, lá cây...

Ở các thành phố lớn, chất thải rắn sinh hoạt được thu gom, tập trung, phân loại và xử lý. Sau khi phân loại có thể tái sử dụng hoặc xử lý rác thải đô thị để chế biến phân hữu cơ, hoặc đốt chôn. Cuối cùng vẫn là chôn lấp và ảnh hưởng tới môi trường đất. Các bãi rác làm ô nhiễm đất, nước và không khí, tiêu tốn năng lượng, chiếm một diện tích đất lớn. Sự đốt rác tạo ra khí độc theo gió đi rất xa, tro có thể còn chứa chất độc lại dùng để lấp các nơi trồng hay trồng cây. Ô nhiễm môi trường đất tại các bãi chôn lấp có thể do mùi hôi thối sinh ra do phân hủy rác làm ảnh hưởng tới sinh vật trong đất, giảm lượng oxy trong đất hoặc do nước rỉ rác từ quá trình phân hủy chất hữu cơ trong bãi chôn lấp có thể chứa tải lượng ô nhiễm chất hữu cơ rất cao (COD, BOD) cũng như các kim loại nặng như Cu, Pb, Zn, Al, Fe, Hg...có thể gây ô nhiễm đất và nước ngầm.

3.6.2.4. Ô nhiễm đất do dầu mỡ

Ô nhiễm dầu là một dạng mới xuất hiện ở Việt Nam từ những năm 1980. Ô nhiễm dầu không chỉ ảnh hưởng tới môi trường nước (biển, sông) mà còn ảnh hưởng tới môi trường đất. Tác hại của dầu lên môi trường đất biểu hiện ở các mặt sau:

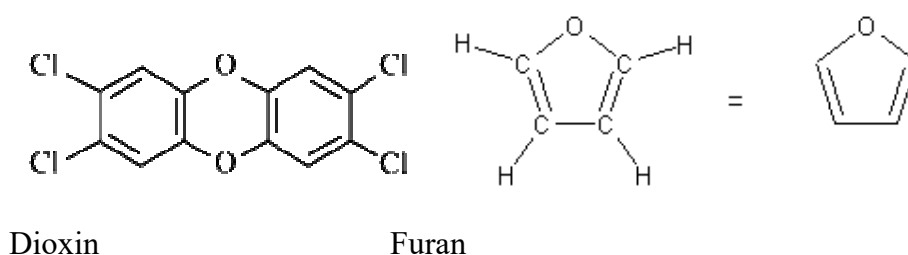
- Khi trên bề mặt đất có một lớp dầu mỏng (dù chỉ 0,2 đến 0,5 mm) thì cũng cản trở quá trình trao đổi chất của các sinh vật trong đất (vi sinh vật, động thực vật), đất thiếu oxy do không tiếp xúc với không khí, các sinh vật trong đất sẽ chết dần.
- Khi dầu thấm dần vào trong lòng đất, sẽ chiếm chỗ các mao quản và phi mao quản, đẩy nước và không khí ra ngoài làm môi trường đất bị giảm thiếu không khí và nước, ảnh hưởng tới tính chất của đất và hệ sinh thái trong đất.
- Khi dầu xâm nhập vào đất, chúng làm thay đổi cấu trúc, đặc tính lý học và hóa học của đất, chúng biến các hạt keo thành “trơ”, không có khả năng hấp phụ và trao đổi nữa, làm cho vai trò đệm, tính oxy hóa, tính dẫn điện, dẫn nhiệt của môi trường đất thay đổi mạnh, giảm tính dẻo và tính dính.
- Dầu thấm qua đất đến mạch nước ngầm làm ô nhiễm nguồn nước ngầm.
- Dầu là những hợp chất cao phân tử có thể tiêu diệt trực tiếp hầu hết các thực vật, động vật, sinh vật trong đất (trừ một số sinh vật có thể phân giải được dầu như *Corynebacterium*, *Pseudomonas*, nấm đơn bào *Candida*).

3.6.2.5. Ô nhiễm đất do các chất độc hóa học khác

Có rất nhiều các chất độc hóa học được sử dụng trong chiến tranh, trong công nghiệp và nông nghiệp, các chất thải nguy hiểm cũng đi vào môi trường đất và gây ô nhiễm đất. Các loại axit đồ bừa bãi, thấm xuống đất làm giảm độ pH của đất, tiêu diệt vi sinh vật trong đất, thay đổi tính chất của đất làm đất chết.

Các loại muối của kim loại nặng, có trong nước thải công nghiệp hoặc nước thải và bùn cống rãnh của hệ thống thoát nước đô thị cũng chảy qua đất, thấm vào và gây ô nhiễm môi trường đất. Ví dụ như cadmi có nhiều trong bùn cống rãnh của nước thải đô thị khi thấm vào đất có thể gây ô nhiễm đất và theo dây chuyền thực phẩm đi vào gây độc cho người. Ví dụ, ở Nhật Bản năm 1950 đã phải thiêu hủy một số lượng lớn lúa mì vì trong hạt chứa nhiều Cd. Bởi vì lúa đó được trồng trong cánh đồng có tưới nước thải của quá trình tuyển quặng thiếc gần đó mà trong quặng này chứa nhiều hợp chất Cd và Zn. Cũng tương tự, nhôm là kim loại có hàm lượng cao nhất trong bùn rãnh, ở điều kiện thích hợp, pH < 6, nhôm trở nên linh động trong đất và theo dây chuyền thực phẩm vào động vật và người phá hoại tế bào não của con người.

Đối với dioxin và furan và các dẫn xuất của chúng là những chất rất bền trong môi trường, tồn tại trong đất rất lâu và tích tụ trong động vật và người. Sau hơn 20 năm chiến tranh ở Việt Nam kết thúc, người ta vẫn thấy dioxin còn tồn đọng trong môi trường đất và nước. Dioxin tồn đọng lại, quện chặt vào đất, vào trầm tích ở sông và gây nhiễm độc cho động vật khi tiếp xúc với chúng. Khi rải các chất diệt cỏ 2,4-D (2,4-diclorophenoxyacetic) và 2,45-T (2,45-tricloro phenoxyacetic axit) lên các vùng đất đã gây ra những hậu quả như làm thúc đẩy nhanh quá trình phân hủy lớp đất màu mỡ trên bề mặt (các chất dinh dưỡng bị rửa trôi do không được rừng cây che phủ) tăng nguy cơ đất bị xói mòn, làm thay đổi thành phần thổ nhưỡng của đất. Kết quả là sự phục hồi của thảm thực vật và động vật trong khu vực bị ô nhiễm sẽ diễn ra chậm chạp và bị biến đổi mạnh mẽ, dẫn đến phá hủy cân bằng sinh thái của môi trường đất.



Câu hỏi ôn tập

1. Định nghĩa quá trình phong hóa. Có mấy loại phong hóa. Trình bày đặc điểm của mỗi loại?
2. Đất sét là loại đất có chứa hàm lượng FeS_2 cao. Người ta thêm H_2O_2 vào trong loại đất này sẽ tạo ra sunfat như là 1 cách kiểm tra loại đất sét đó. Hãy viết các phương trình phản ứng liên quan đến vấn đề này.
3. Các quá trình chính xảy ra trong phong hóa hóa học là gì?Viết các phương trình phản ứng minh họa.
4. Khả năng hấp phụ của đất là gì?Có mấy dạng hấp phụ. Đặc điểm của mỗi dạng?Người ta có thể ứng dụng khả năng hấp phụ của đất vào mục đích gì trong công nghệ xử lý ô nhiễm đất?
5. Trình bày qui luật hấp phụ trao đổi cation? Người ta có thể ứng dụng khả năng hấp phụ trao đổi cation của đất vào mục đích gì trong công nghệ xử lý ô nhiễm đất?
6. Nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường đất? Trình bày nguyên nhân gây ô nhiễm đất do các loại chất thải công nghiệp, nông nghiệp, dầu mỡ và các chất độc hóa học. Hậu quả đối với môi trường và con người như thế nào?
7. Quá trình úng nước kéo dài trong đất không làm:
 - a. Gia tăng sự hình thành NO_3^-
 - b. Gia tăng nồng độ Mn^{2+}
 - c. Gia tăng nồng độ Fe^{2+}
 - d. Tạo ra các yếu tố gây nguy hại đến thực vật
 - e. Gia tăng sự hình thành NH_4^+ từ NO_3^-Hãy chọn đáp án đúng và giải thích.

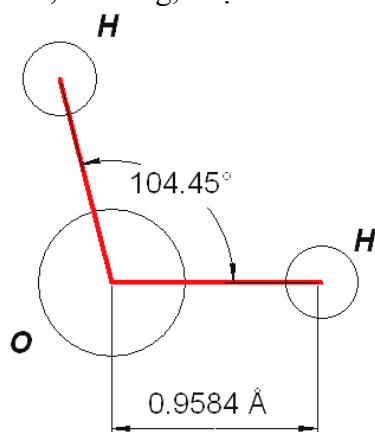
CHƯƠNG 4

HÓA HỌC THỦY QUYỀN

4.1. NƯỚC VÀ VÒNG TUẦN HOÀN CỦA NƯỚC

4.1.1. Hóa học của nước

Nước có công thức hóa học là H_2O , trong phân tử nước có 2 nguyên tử hidro và 1 nguyên tử oxi. Các phân tử nước thường không tồn tại riêng rẽ mà tạo thành từng nhóm phân tử. Về mặt hình học thì phân tử nước có góc liên kết là $104,45^\circ$. Nước có thể tồn tại ở thể rắn, thể lỏng, hoặc thể hơi.



Hình 4.1 Cấu trúc hình học của phân tử nước

Nước là một chất rất quan trọng trong nhiều ngành khoa học và trong đời sống, 70% diện tích của Trái Đất được nước che phủ nhưng chỉ 0,3% tổng lượng nước trên Trái Đất nằm trong các nguồn có thể khai thác dùng làm nước uống.

4.1.1.1. Các tính chất hóa lý của nước:

Cấu tạo của phân tử nước tạo nên các liên kết hiđrô giữa các phân tử là cơ sở cho nhiều tính chất của nước. Nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ sôi của nước đã được Anders Celsius dùng làm hai điểm mốc cho độ bách phân Celcius. Cụ thể, nhiệt độ nóng chảy của nước là 0 độ Celcius, còn nhiệt độ sôi bằng 100 độ Celcius. Nước đóng băng được gọi là nước đá. Nước đã hóa hơi được gọi là hơi nước. Nước có nhiệt độ sôi tương đối cao nhờ liên kết hiđrô.

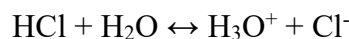
Dưới áp suất bình thường nước có khối lượng riêng (tỷ trọng) cao nhất là ở 4°C : 1 g/cm^3 đó là vì nước vẫn tiếp tục giãn nở khi nhiệt độ giảm xuống dưới 4°C . Điều này không được quan sát ở bất kỳ một chất nào khác. Điều này có nghĩa là: Với nhiệt độ trên 4°C , nước có đặc tính giống mọi vật khác là nóng nở, lạnh co; nhưng với nhiệt độ dưới 4°C , nước lại lạnh nở, nóng co.

Nước là một dung môi tốt nhờ vào tính lưỡng cực. Các hợp chất phân cực hoặc có tính ion như axit, rượu và muối đều dễ tan trong nước. Tính hòa tan của nước đóng vai

trò rất quan trọng trong sinh học vì nhiều phản ứng hóa sinh chỉ xảy ra trong dung dịch nước.

Nước tinh khiết không dẫn điện. Mặc dù vậy, do có tính hòa tan tốt, nước hay có tạp chất pha lẫn, thường là các **muối**, tạo ra các ion tự do trong dung dịch nước cho phép dòng điện chạy qua.

Về mặt hóa học, nước là một chất lưỡng tính, có thể phản ứng như một **axit** hay **bazơ**. Ở 7 pH (trung tính) hàm lượng các ion hydroxyt (OH^-) cân bằng với hàm lượng của hydronium (H_3O^+). Khi phản ứng với một axit mạnh hơn thí dụ như HCl, nước phản ứng như một chất kiềm:



Với ammoniac nước lại phản ứng như một axit:



4.1.1.2. Vai trò của nước

Cuộc sống trên **Trái Đất** bắt nguồn từ trong nước. Tất cả các sự sống trên Trái Đất đều phụ thuộc vào nước và **vòng tuần hoàn nước**. Nước có ảnh hưởng quyết định đến **khí hậu** và là nguyên nhân tạo ra **thời tiết**. Nước là thành phần quan trọng của các **tế bào** sinh học và là môi trường của các quá trình sinh hóa cơ bản như **quang hợp**. Hơn 70% diện tích của Trái Đất được bao phủ bởi nước. Lượng nước trên Trái Đất có vào khoảng 1,38 tỉ km^3 . Trong đó 97,4% là nước mặn trong các đại dương trên thế giới, phần còn lại, 2,6%, là nước ngọt, tồn tại chủ yếu dưới dạng băng tuyết đóng ở hai cực và trên các ngọn núi, chỉ có 0,3% nước trên toàn thế giới (hay 3,6 triệu km^3) là có thể sử dụng làm nước uống. Nước được sử dụng trong công nghiệp từ lâu như là nguồn nhiên liệu (cối xay nước, máy hơi nước, nhà máy thủy điện), là chất trao đổi nhiệt.

4.1.1.3. Sự phân phối nước trên trái đất

Biểu đồ và bảng số liệu bên dưới giải thích một cách chi tiết nước trên trái đất có ở đâu. Trong 1.386 triệu km^3 tổng lượng nước trên trái đất thì trên 96% là nước mặn. Và trong tổng lượng nước ngọt trên trái đất thì 68% là băng và sông băng; 30% là nước ngầm; nguồn nước mặt như nước trong các sông hồ, chỉ chiếm khoảng 93.100 km^3 , bằng 1/700 của 1% của tổng lượng nước trên trái đất. Nhưng nước sông và hồ là nguồn nước chủ yếu mà con người sử dụng hàng ngày.

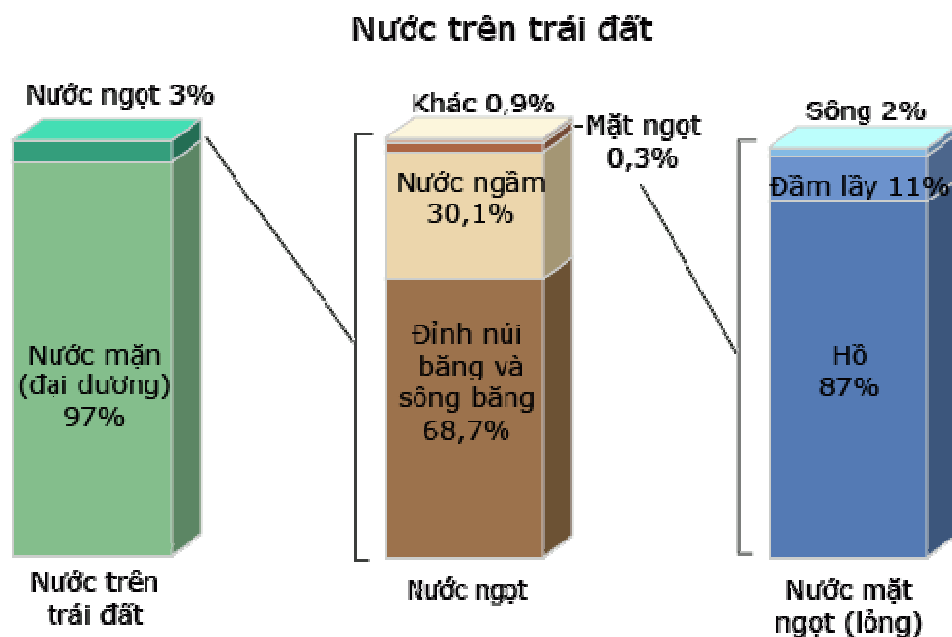
Bảng 4.1 Ước tính phân bố nước toàn cầu

Ước tính phân bố nước toàn cầu:

Nguồn nước	Thể tích nước tính bằng km^3	Thể tích nước tính bằng dặm khối	Phần trăm của nước ngọt	Phần trăm của tổng lượng nước
Đại dương, biển, và vịnh	1.338.000.000	321.000.000	--	96,5
Đỉnh núi băng,	24.064.000	5.773.000	68,7	1,74

sông băng, và vùng tuyết phủ vĩnh cửu				
Nước ngầm	23.400.000	5.614.000	--	1,7
Ngọt	10.530.000	2.526.000	30,1	0,76
Mặn	12.870.000	3.088.000	--	0,94
Độ ẩm đất	16.500	3.959	0,05	0,001
Băng chìm và băng tồn tại vĩnh cửu	300.000	71.970	0,86	0,022
Các hồ	176.400	42.320	--	0,013
Ngọt	91.000	21.830	0,26	0,007
Mặn	85.400	20.490	--	0,006
Khí quyển	12.900	3,095	0,04	0,001
Nước đầm lầy	11.470	2.752	0,03	0,0008
Sông	2.120	509	0,006	0,0002
Nước sinh học	1.120	269	0,003	0,0001
Tổng số	1.386.000.000	332.500.000	-	100

Nguồn: Gleick, P. H., 1996: Tài nguyên nước. Bách khoa từ điển về khí hậu và thời tiết. S.H Scheneide, Nhà xuất bản Đại học Oxford, New york, quyển 2, trang 817 - 823.



Hình 4.2. Biểu đồ phân bố nước trên Trái Đất

4.1.2. Vòng tuần hoàn của nước trong môi trường

Vòng tuần hoàn nước là sự tồn tại và vận động của nước trên mặt đất, trong lòng đất và trong bầu khí quyển của Trái Đất. Nước trái đất luôn vận động và chuyển từ trạng thái

này sang trạng thái khác, từ thể lỏng sang thể hơi rồi thể rắn và ngược lại. Vòng tuần hoàn nước đã và đang diễn ra từ hàng tỉ năm và tất cả cuộc sống trên Trái Đất đều phụ thuộc vào nó, Trái Đất chắc hẳn sẽ là một nơi không thể sống được nếu không có nước.

Vòng tuần hoàn nước không có điểm bắt đầu nhưng chúng ta có thể bắt đầu từ các **đại dương**. **Mặt Trời** điều khiển vòng tuần hoàn nước bằng việc làm nóng nước trên những đại dương, làm bốc hơi nước vào trong không khí. Những dòng khí bốc lên đem theo hơi nước vào trong khí quyển, gặp nơi có nhiệt độ thấp hơn hơi nước bị ngưng tụ thành những đám mây. Những dòng không khí di chuyển những đám mây khắp toàn cầu, những phân tử mây va chạm vào nhau, kết hợp với nhau, gia tăng kích cỡ và rơi xuống thành giáng thủy (**mưa**). Giáng thủy dưới dạng tuyết được tích lại thành những núi **tuyết** và **băng hà** có thể giữ nước đóng băng hàng nghìn năm. Trong những vùng khí hậu ẩm áp hơn, khi **mùa xuân** đến, tuyết tan và chảy thành dòng trên mặt đất, đôi khi tạo thành **lũ**. Phần lớn lượng giáng thủy rơi trên các đại dương; hoặc rơi trên mặt đất và nhờ trọng lực trở thành dòng chảy mặt. Một phần dòng chảy mặt chảy vào trong sông theo những thung lũng sông trong khu vực, với dòng chảy chính trong sông chảy ra đại dương. Dòng chảy mặt, và nước thấm được tích lũy và được trữ trong những hồ nước ngọt. Mặc dù vậy, không phải tất cả dòng chảy mặt đều chảy vào các sông. Một lượng lớn nước thấm xuống dưới đất. Một lượng nhỏ nước được giữ lại ở lớp đất sát mặt và được thấm ngược trở lại vào nước mặt (và đại dương) dưới dạng dòng chảy ngầm. Một phần nước ngầm chảy ra thành các dòng suối nước ngọt. Nước ngầm tầng nông được rễ cây hấp thụ rồi thoát hơi qua lá cây. Một lượng nước tiếp tục thấm vào lớp đất dưới sâu hơn và bổ sung cho tầng **nước ngầm** sâu để tái tạo nước ngầm (đá sát mặt bão hòa), nơi mà một lượng nước ngọt khổng lồ được trữ lại trong một thời gian dài. Tuy nhiên, lượng nước này vẫn luân chuyển theo thời gian, có thể quay trở lại đại dương, nơi mà vòng tuần hoàn nước “kết thúc”... và lại bắt đầu.



Hình 4.3. Vòng tuần hoàn nước.

4.2. NƯỚC BIỂN

Nước biển là **nước** từ các **biển** hay **đại dương**. Nước biển là sản phẩm của sự kết hợp những khối lượng khổng lồ các axit và bazơ từ những giai đoạn đầu của sự hình thành Trái đất. Thành phần chủ yếu của nước biển là các anion như Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} ... và các cation như Na^+ , Ca^{2+} ...

Vì biển và đại dương thông nhau nên thành phần các chất trong nước biển tương đối đồng nhất. Hàm lượng muối (độ mặn) có thể khác biệt nhiều nhưng tỷ lệ về những thành phần chính hầu như không thay đổi. Về trung bình, nước biển của các đại dương trên thế giới có **độ mặn** khoảng 3,5%. Điều này có nghĩa là cứ mỗi lít (1.000 mL) nước biển chứa khoảng 35 gam muối, phần lớn (nhưng không phải toàn bộ) là **natri clorua** (NaCl) hòa tan trong nó. Nước với mức độ **nồng độ thẩm thấu** như thế tất nhiên không thể **uống được**.

Nước biển có độ mặn không đồng đều trên toàn thế giới. Nước biển nhạt nhất có tại **vịnh Phần Lan**, một phần của **biển Ban Tích** (độ mặn chỉ từ 7 – 8%). Nước biển mặn nhất tại các biển kín có ở **Hồng Hải** do nhiệt độ cao và sự tuần hoàn bị hạn chế đã tạo ra tỷ lệ bốc hơi cao của nước bề mặt cũng như có rất ít nước ngọt từ các cửa sông đổ vào. Độ mặn cao nhất của nước biển trong các biển cô lập (biển kín) như **biển Chết** cao hơn một cách đáng kể. Tỷ trọng của nước biển nằm trong khoảng 1.020 tới 1.030 kg/m^3 . Do **sự đệm hóa học**, độ **pH** của nước biển bị giới hạn trong khoảng 7,5 tới 8,4.

Thành phần của nước biển trên Trái Đất theo các nguyên tố: Oxy (85,7%), hidro (10,8%), Clo (1,9%), Natri (1,05%), Magie (0,135%), lưu huỳnh (0,0885%), Canxi (0,04%), Kali (0,038), Brom (0,0065%), cacbon (0,0026%).

4.3. NƯỚC TỰ NHIÊN

Nước tự nhiên chiếm 1% tổng lượng nước trên Trái đất, gồm nước ở các sông hồ, nước bề mặt và nước ngầm. Đặc điểm của loại nước này là phụ thuộc vào nhiều điều kiện địa chất, địa hình mà nó đi qua.

4.3.1. Các phức chất trong nước

Trong nước tự nhiên có tồn tại nhiều chất có khả năng tham gia tạo phức. Ví dụ sự dư thừa clo trong nước dẫn tới sự hình thành một số phức chất của clo – các axit humic và những amino axit có khả năng tạo phức trong nước tự nhiên. Các hợp chất như EDTA (Natrietylendiaminetetraacetat), natricitrat... có trong nước thải vào hệ thống nước, có khả năng tạo phức với các ion kim loại như Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ... Ở đây ta quan tâm đến các phức tự nhiên như axit humic là những phức chất quan trọng.

Các hợp chất humic (mùn)

Các hợp chất humic là những hợp chất không suy biến được tạo nên qua sự phân hủy của thực vật. Chúng xuất hiện như một chất lắng trong đầm lầy hoặc lớp trầm tích của nước hay ở bất cứ nơi nào có nhiều thực vật bị phân hủy. Các hợp chất của humic được phân loại theo độ tan. Nếu lấy mùn chiết với bazơ mạnh rồi cho sản phẩm tan trong axit thì ta có:

+ Humic là những sản phẩm gốc thực vật không chiết được

- + Axit humic là sản phẩm kết tủa trong quá trình axit hóa
- + Axit fulvic là những chất hữu cơ còn lại trong dung dịch axit.

Các hợp chất humic ảnh hưởng lớn tới đặc tính của nước, trong khi đó các humin không tan và axit humic tác động đến chất lượng nước thông qua trao đổi cation, các chất hữu cơ...với nước.

- Các phức chất còn lại

Natrietylendiamintetraaxetat (EDTA), natrinetrotriacetat (NTA)... có thể tạo phức với nhiều kim loại và tạo ra nhiều hình thái hóa học khác nhau. Mỗi hình thái khác nhau của phức kim loại có ảnh hưởng tới tính chất của nước. Các phức kim loại còn ảnh hưởng tới thể oxy hóa khử, cân bằng hòa tan và cân bằng sinh học trong nước.

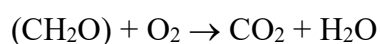
4.3.2. Các chất khí trong nước

Các chất khí có trong khí quyển đều có mặt trong nước do kết quả của 2 quá trình cơ bản là khuếch tán và đối lưu. Độ hòa tan của các chất khí trong nước phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và áp suất môi trường, ngoài ra còn phụ thuộc vào nồng độ muối trong dung dịch, chiều sâu của lớp nước bề mặt và mức độ ô nhiễm của nước. Trong các chất khí có trong nước thì CO₂ và O₂ có ý nghĩa đối với quá trình quang hợp và hô hấp của các sinh vật sống dưới nước.

O₂ trong nước

- Là khí ít hòa tan trong nước và không tác dụng với nước về mặt hóa học. Độ hòa tan của oxi trong nước phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và áp suất môi trường. Được kí hiệu là DO (Dissolve Oxygen), người ta thường lấy DO ở 25°C, 1 atm là 8 mg/l.
- Vào các mùa thu, đông, lượng oxy hòa tan trong nước nhiều hơn so với mùa xuân hè do nhiệt độ vào mùa xuân và hè tăng → nồng độ muối tăng → quá trình hô hấp tăng → oxy hòa tan giảm.
- Ở lớp nước bề mặt, nồng độ oxy hòa tan phụ thuộc vào sự trao đổi của nước với không khí (sóng, gió, khuấy động...). Ở lớp dưới, nồng độ oxy hòa tan phụ thuộc vào khả năng tiêu thụ oxi của các sinh vật và sự xáo trộn giữa các lớp nước. Nồng độ oxy hòa tan trong nước giảm dần theo chiều sâu của lớp nước.
- Trong nước, oxy tham gia chủ yếu vào các quá trình sau:

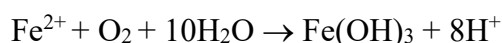
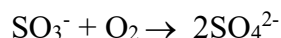
Oxi hóa các chất hữu cơ bằng các VSV



Oxi hóa các lớp chất nitơ



Oxi hóa các chất hóa học khác.



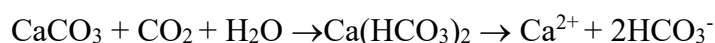
Khí CO₂ trong nước

- Đóng vai trò quan trọng vì nó tham gia vào quá trình trao đổi giữa khí quyển và nước ở lớp bề mặt, tham gia vào cân bằng hóa học trong nước và ảnh hưởng đến sự tạo phức trong nước. Hệ CO₃²⁻ - CO₂ còn tham gia vào hoạt động của vi sinh vật và quá trình lắng đọng của các trầm tích cacbonat trong nước.

- CO₂ là một chất khí dễ hòa tan trong nước và độ hòa tan của CO₂ trong nước tăng theo chiều tăng của nhiệt độ.

- Sự phân bố CO₂ phụ thuộc vào hoạt tính sinh học của từng vùng và khác hẳn sự phân bố oxy trong nước.

- Ở lớp trầm tích, CO₂ tham gia phản ứng:



4.4. PHẢN ỨNG XÚC TÁC VI SINH TRONG NƯỚC

4.4.1. Khái niệm

Nguồn nước là môi trường tự nhiên rất thuận lợi cho sự phát triển của vi sinh vật. Một số các loại vi khuẩn, nấm, tảo... có khả năng xúc tác trung gian cho một số quá trình hóa học trong môi trường nước, đặc biệt là phản ứng của các chất hữu cơ và một số quá trình khử. Các chất như oxi, nitơ, CO₂, các hợp chất sắt, lưu huỳnh, phospho tồn tại trong nước dưới dạng hòa tan, tạo điều kiện cho sự hình thành và phát triển các nhóm vi sinh vật có đặc điểm sinh lý riêng như vi khuẩn oxy hóa, amoniac, lưu huỳnh, sắt, khử nitrat, khoáng hóa các hợp chất hữu cơ...

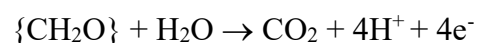
Nấm và vi trùng là những sinh vật vô cùng nhỏ, được gọi là sinh vật khử, chúng có khả năng phân hủy các hợp chất hóa học phức tạp thành dạng đơn giản hơn, giải phóng năng lượng cho quá trình trao đổi chất và phát triển của chúng. Tảo là sản phẩm của quá trình phản ứng với xúc tác vi sinh. Nhờ tác dụng của ánh sáng mặt trời, CO₂ có thể tạo nên sinh khối trong nước dưới dạng tảo. Còn nấm và vi khuẩn trên mặt đất có khả năng chuyển hóa các sinh vật chết thành chất hữu cơ và phân rã những chất hữu cơ bền như axit fulvic. Kết quả là một phần sản phẩm của các quá trình này sẽ đi vào nguồn nước.

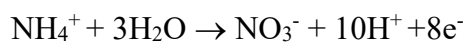
Vi khuẩn còn tham gia vào vòng tuần hoàn của nhiều nguyên tố quan trọng trong thiên nhiên như oxi, nitơ, cacbon và lưu huỳnh. Chúng giúp cho việc hình thành nhiều khoáng sản trong đó có Fe, Mn và tạo chất cặn lắng trong nguồn nước tự nhiên và ở các hệ thống dẫn nước.

4.4.2. Các phản ứng oxy hóa khử mà vi khuẩn làm trung gian

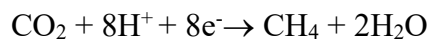
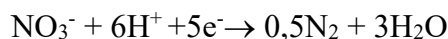
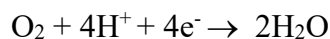
Vi khuẩn thu năng lượng và tiêu thụ các chất có trong môi trường để chúng có thể sinh trưởng thông qua một số phản ứng oxy hóa khử:

- Phản ứng oxy hóa



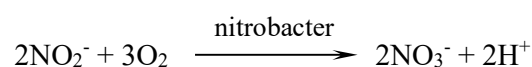
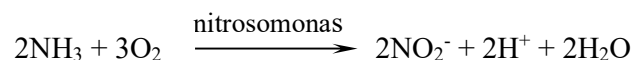
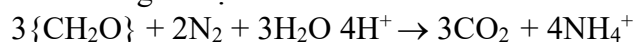


- Phản ứng khử

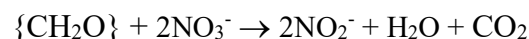


4.4.2.1. Phản ứng chuyển hóa của nitơ do vi khuẩn

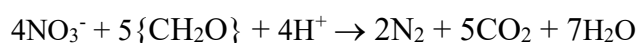
- Phản ứng cố định nitơ:



- Phản ứng nitrit hóa NO_3^- thành NO_2^- (phản ứng khử nitrat)

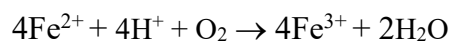


- Phản ứng khử NO_3^- , NO_2^- thành N_2 dẫn tới sự tuần hoàn của nitơ trong khí quyển.

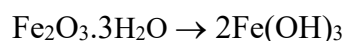


4.4.2.2. Phản ứng của sắt và mangan do vi khuẩn

Oxy hóa Fe^{2+} thành Fe^{3+} do các vi khuẩn ferrobacillus, gallinella, aphaerotilus xúc tác.



Vi khuẩn gallinella làm xúc tác cho quá trình hydrat hóa các cặn oxit sắt và tạo ra những sợi sắt.



4.5. Ô NHIỄM NƯỚC

4.5.1. Khái niệm về ô nhiễm nước

Vấn đề ô nhiễm nước là một trong những thực trạng đáng ngại nhất của sự hủy hoại môi trường tự nhiên do nền văn minh đương thời. Môi trường nước rất dễ bị ô nhiễm, các ô nhiễm từ đất, không khí đều có thể làm ô nhiễm nước, ảnh hưởng lớn đến đời sống của người và các sinh vật khác. Do sự đồng nhất của môi trường nước, các chất gây ô nhiễm gây tác động lên toàn bộ sinh vật ở dưới dòng, đôi khi cả đến vùng ven bờ và vùng khơi của biển.

Sự ô nhiễm các nguồn nước có thể xảy ra do ô nhiễm tự nhiên và ô nhiễm nhân tạo

– Ô nhiễm tự nhiên là do quá trình phát triển và chết đi của các loài thực vật, động vật có trong nguồn nước, hoặc là do nước mưa rửa trôi các chất gây ô nhiễm từ trên mặt đất chảy vào nguồn nước.

- Ô nhiễm nhân tạo chủ yếu là do xả nước thải sinh hoạt và công nghiệp vào nguồn nước.

Việc nhận biết nguồn nước bị ô nhiễm có thể căn cứ vào các trạng thái hóa học, vật lý, hóa lý và sinh học của nước. Ví dụ:

- Có xuất hiện các chất nổi trên bề mặt nước và các cặn lắng chìm xuống đáy nguồn.
- Thay đổi tính chất lý học (độ trong, màu, mùi, nhiệt độ...)
- Thay đổi thành phần hoá học (pH, hàm lượng của các chất hữu cơ và vô cơ, xuất hiện các chất độc hại...)
- Lượng oxy hoà tan (DO) trong nước giảm do các quá trình sinh hoá để oxy hoá các chất bản hữu cơ vừa mới thải vào
- Các vi sinh vật thay đổi về loài và về số lượng. Có xuất hiện các vi trùng gây bệnh.

Nguồn nước bị ô nhiễm có ảnh hưởng rất lớn đến hệ thủy sinh vật và việc sử dụng nguồn nước vào mục đích cấp nước hoặc mỹ quan của thành phố. Có thể nhận biết nước ô nhiễm qua trạng thái sinh học của nước với các vật khác nhau của độ hoại sinh và độ dinh dưỡng. Các bậc của độ hoại sinh có thể có những đặc điểm sau:

1. Oligosaprobe (O)

Nguồn nước trong sạch, chứa không đáng kể các hoá chất hữu cơ và các sản phẩm trong quá trình khoáng hoá, giàu O₂, có thể sử dụng để cấp nước sinh hoạt.

2. Betamezosaprobe (βm)

Các chất hữu cơ kém bền bị khoáng hoá hoàn toàn, số lượng vi khuẩn hoại sinh khoảng vài ngàn tế bào/mL và tăng và thời kỳ thực vật nước chết. Lượng oxi hòa tan trong nước giảm do có nhu cầu oxi hóa sinh học. Sử dụng cho nuôi cá, tưới tiêu...

3. Alpha mezosaprobe (αm)

Bắt đầu phân giải hiếu khí các chất hữu cơ thành NH₃. Nhiều CO₂ tự do, ít oxy hoà tan, không có CH₄, H₂S. Hàm lượng BOD đến hàng chục mg/L. số lượng vi khuẩn hoại sinh lên đến hàng trăm nghìn tế bào /mL. Một số vi sinh vật phát triển mạnh: rêu, vi khuẩn hình chỉ, nấm, tảo *oscillatoria* và các vi khuẩn động vật: thảo trùng (*carchesium*), trùng roi, trùng vòng (*Brachionus*) ...

4. Polysaprobe (P)

Chứa 1 lượng lớn các chất hữu cơ kém bền và các sản phẩm phân huỷ kỵ khí khác, lượng O₂ trong nước giảm mạnh. Xuất hiện các quá trình lên men thối rửa do phản ứng khử và phân ly, sinh khí H₂S và chất lắng cặn mùn hữu cơ, nước bị nhiễm bẩn nặng.

4.5.2. Các loại ô nhiễm nước

Có nhiều cách phân loại ô nhiễm nước. Hoặc dựa vào nguồn gốc gây ô nhiễm, như ô nhiễm do công nghiệp, nông nghiệp hay sinh hoạt. Hoặc dựa vào môi trường nước, như ô nhiễm nước ngọt, ô nhiễm biển và đại dương. Hoặc dựa vào tính chất của ô nhiễm, như ô nhiễm sinh học, hoá học hay vật lý.

4.5.2.1. Ô nhiễm sinh học của nước

Ô nhiễm nước sinh học do các nguồn thải đô thị hay công nghiệp bao gồm các chất thải sinh hoạt, phân, nước rửa của các nhà máy đường, giấy... Sự ô nhiễm về mặt sinh học chủ yếu là do sự thải các chất hữu cơ có thể lên men được: chất thải sinh hoạt hoặc công nghiệp có chứa chất cặn bã sinh hoạt, phân tiêu, nước rửa của các nhà máy đường, giấy, lò sát sinh...

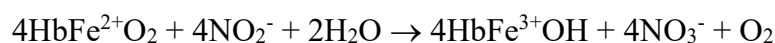
- + Sự ô nhiễm sinh học thể hiện bằng sự nhiễm bẩn do vi khuẩn rất nặng. Các bệnh cầu trùng, viêm gan do siêu vi khuẩn tăng lên liên tục ở nhiều quốc gia chưa kể đến các trận dịch tả. Các nước thải từ lò sát sinh chứa một lượng lớn mầm bệnh.
- + Các nhà máy giấy thải ra nước có chứa nhiều glucid dễ lên men. Một nhà máy trung bình làm nhiễm bẩn nước tương đương với một thành phố 500.000 dân.
- + Các nhà máy chế biến thực phẩm, sản xuất đồ hộp, thuốc da, lò mổ, đều có nước thải chứa protein. Khi được thải ra dòng chảy, protein nhanh chóng bị phân hủy cho ra acid amin, acid béo, acid thơm, H₂S, nhiều chất chứa S và P., có tính độc và mùi khó chịu. Mùi hôi của phân và nước cống chủ yếu là do indol và dẫn xuất chứa methyl của nó là skatol.

4.5.2.2. Ô nhiễm hoá học do chất vô cơ

a. Các phân bón hóa chất vô cơ

Đó là các hóa chất được bổ sung vào đất cần thiết cho sự phát triển của cây trồng dưới dạng phân bón. Bên cạnh các thành phần chủ yếu như cacbon, oxi, hydro, chúng còn chứa các nguyên tố như N, P, K dưới dạng các hợp chất vô cơ và các nguyên tố vi lượng khác. Phân bón làm tăng năng suất cây trồng và chất lượng của sản phẩm. Nhưng các cây trồng chỉ sử dụng được khoảng 30 – 40% lượng phân bón, lượng dư thừa sẽ vào các dòng nước mặt hoặc nước ngầm, sẽ gây hiện tượng phú dưỡng hoá sông hồ, gây yếm khí ở các lớp nước ở dưới. Các thực vật phát triển do hiện tượng “phú dưỡng hóa” sau khi chết đi sẽ phân hủy trong nước tạo ra một lượng lớn các hợp chất hữu cơ. Những hợp chất hữu cơ này trong quá trình oxy hóa sẽ tiêu thụ một lượng lớn oxi hòa tan trong nước gây nên hiện tượng thiếu hụt oxi trong nước.

Các hợp chất phân bón chứa nitơ sẽ bổ sung nhiều hợp chất nitơ dưới dạng NO₃⁻ tiêu thụ nhanh trong đất hoặc các hợp chất nitơ dạng urê hay amon tiêu thụ dần dần. Một đặc tính cơ bản của các hợp chất nitơ sử dụng làm phân bón là độ hòa tan của chúng trong nước khá lớn, điều này dễ ảnh hưởng tới sự ô nhiễm nước ngầm và nước bề mặt. Hàm lượng NO₃⁻ trong các dòng sông đang ngày càng tăng chứng tỏ việc tổn thất nitơ từ phân bón trên đồng ruộng ngày càng lớn. Điều này không có lợi cho sức khỏe con người. NO₃⁻ khi vào trong cơ thể người nitrit (NO₂⁻) có khả năng kết hợp với hồng cầu (hemoglobin) trong máu, sau đó chuyển hóa thành methemoglobin là chất ngăn cản việc liên kết và vận chuyển oxi, gây bệnh thiếu oxi trong máu.

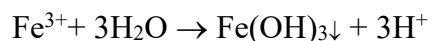
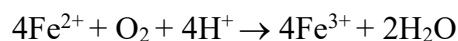
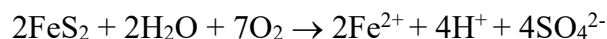


hemoglobin

methemoglobin

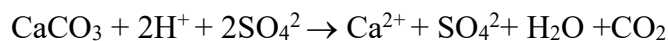
b. Các khoáng axit

Các khoáng axit là vấn đề lớn trong môi trường nước tương tự như vấn đề mưa axit. Ở các mỏ than khi không còn khai thác sẽ có một khối lượng lớn các chất thải đi vào nguồn nước ở địa phương. Đây là kết quả của quá trình oxi hóa FeS_2 . FeS_2 là chất bền trong môi trường thiếu oxi không khí, nhưng khi đã khai thác, tiếp xúc với không khí và có sự tham gia của VSV sẽ sinh ra phản ứng:



Đây chính là nguyên nhân ở các lòng suối bị ô nhiễm bởi các khoáng axit sẽ có lớp cặn vàng $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nước sẽ có màu nâu đỏ và mang tính axit phá hủy cân bằng sinh thái trong nước.

Bảo vệ nước khỏi bị ô nhiễm bởi khoáng axit là vấn đề khó khăn đối với hóa học môi trường. Những đá cacbonat có thể tham gia vào phản ứng sau đây để trung hòa axit trong nước làm tăng giá trị pH.



Nhưng với sự tăng pH, các $\text{Fe}(\text{OH})_3$ có mặt sẽ bao phủ lấy các hạt đá cacbonat tạo thành một lớp màng khó thâm nhập. Điều này sẽ ngăn cản quá trình trung hòa axit, giảm hiệu quả xử lý.

c. Các nguyên tố vết trong nước

Đó là những nguyên tố có rất ít trong nước, chỉ nhỏ hơn vài ppm, chúng thường là các kim loại (Pb, Cd, Hg, Se...). Một số là chất dinh dưỡng cho cơ thể sống của động thực vật nhưng chỉ ở mức độ rất thấp, còn khi ở nồng độ cao chúng là những chất gây nhiễm độc rất mạnh. Các kim loại Cd, Cu, Pb, Hg liên kết với màng tế bào, ngăn cản quá trình vận chuyển vật chất qua màng gây ảnh hưởng tới quá trình trao đổi chất. Ví dụ, chúng có thể tác động tới gốc sunfat trong enzym làm vô hiệu hóa các enzym, ngoài ra chúng còn có xu hướng tạo kết tủa với các muối hoặc làm xúc tác cho một số quá trình phân hủy.

4.5.3.3. Ô nhiễm do các chất hữu cơ tổng hợp

Ô nhiễm này chủ yếu do hydrocarbon, nông dược, chất tẩy rửa..., chúng thường rất độc và khá bền sinh học.

Hydrocarbons (CxHy)

Hydrocarbons là các hợp chất của các nguyên tố của cacbon và hydrogen. Chúng ít tan trong nước nhưng tan nhiều trong dầu và các dung môi hữu cơ. Chúng là một trong những nguồn ô nhiễm của nền văn minh hiện đại. Sự ô nhiễm bởi các hydrocarbon là do các hiện tượng khai thác mỏ dầu, vận chuyển dầu trên biển và các chất thải bị nhiễm xăng

dầu. Các tai nạn đắm tàu chở dầu là tương đối thường xuyên. Có khoảng 3,6 triệu tấn dầu thô thải ra biển hàng năm do các sự cố trong quá trình vận chuyển và do rò rỉ. Một tấn dầu loang rộng 12 km² trên mặt biển. Dầu trong môi trường biển được vận chuyển qua các vùng nhờ gió, dòng hải lưu, sóng thủy triều. Nó còn chịu ảnh hưởng của nhiều quá trình tự nhiên như bay hơi, hòa tan, oxy hóa...cũng như qua các vi sinh vật biển. Kết quả chung của quá trình trên là thành phần dầu trong biển thay đổi liên tục. Những thành phần nhẹ của dầu rất dễ bay hơi, những thành phần nặng của dầu rất khó phân hủy hay lắng xuống đáy, chúng thường tạo thành những khối nhựa và được sóng đánh vào bờ.

Ô nhiễm nước do dầu mỏ và sản phẩm của chúng còn thể hiện qua việc giảm tính chất hóa lý của nước (thay đổi màu, mùi, vị...) tạo lớp váng mỏng phủ đều trên mặt biển, ngăn cách biển và khí quyển, ngăn cản sự trao đổi oxi giữa biển và khí quyển, ngăn cản trao đổi nhiệt...Các vực nước ở đất liền cũng bị nhiễm bẩn bởi hydrocarbon. Sự thải hoặc rò rỉ của các nhà máy lọc dầu, hay sự thải dầu nhớt xe tàu làm rơi vãi xăng dầu. Tốc độ thấm của xăng dầu lớn gấp 7 lần của nước, sẽ làm các lớp nước ngầm bị nhiễm.

Do tính độc hại của dầu và sản phẩm của dầu mà dẫn đến những thiệt hại vô cùng lớn đối với động thực vật có độ nhạy cảm cao sống trong nước nhiễm dầu. Nhiễm độc dầu làm giảm chất lượng thủy hải sản, ở mức nhiễm độc cao hơn sẽ làm tử vong 1 số loài hoặc làm sinh vật phát triển không bình thường...Tuy nhiên vẫn có quá trình tự làm sạch nước khỏi dầu ô nhiễm do quá trình phân hủy tự nhiên, quá trình phân hủy do vi khuẩn trong nước, quá trình bay hơi các thành phần nhẹ. Nhưng các quá trình trên có đặc điểm là diễn ra với vận tốc cực kì thấp và phụ thuộc vào nhiệt độ, độ pH trong nước.

Xà phòng và chất tẩy rửa

Xà bông là tên gọi chung của muối kim loại với acid béo. Ngoài các xà bông Natri và Kali tan được trong nước, thường dùng trong sinh hoạt, còn các xà bông không tan thì chứa calci, sắt, nhôm...sử dụng trong kỹ thuật (các chất bôi trơn, sơn, verni). Xà phòng, các chất tẩy rửa và các chất hóa học phụ trợ là những nguồn tiềm tàng các chất ô nhiễm dạng hữu cơ.

Khi sử dụng xà phòng như một tác nhân làm sạch thì nó có nhược điểm là phản ứng với các anion hóa trị hai và tạo ra các muối không tan của axit béo (thường là muối của magie và canxi). Mặc dù việc hình thành muối canxi và magie không tan làm giảm hiệu quả làm sạch của xà phòng nhưng theo quan điểm môi trường, việc sử dụng xà phòng vẫn không là vấn đề môi trường đáng quan tâm. Ngay khi xà phòng đi vào hệ thống nước thải hay hệ thống thủy quyển, nó thường kết tủa thành muối canxi và magie, sau đó bị phân hủy sinh học và xà phòng được loại trừ hoàn toàn ra khỏi môi trường. Do vậy, ngoài việc tạo thành váng bọt, xà phòng không phải là nguyên nhân gây ra các vấn đề cơ bản làm ô nhiễm nước.

Các chất tẩy rửa là những chất có hoạt tính bề mặt cao, hòa tan tốt trong nước và có sức căng bề mặt nhỏ. Chúng được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp và trong sinh hoạt gia đình. Các chất tẩy rửa tổng hợp có ưu điểm hơn so với xà phòng là tạo ra muối của các axit tương đối mạnh và do vậy chúng không kết tủa để tạo ra các chất không tan, một trong những đặc tính không mong muốn của xà phòng.

Thông thường chất tẩy rửa có chứa một nhóm chính là các chất hoạt động bề mặt (10 đến 30%), các chất phụ gia (12%) và một số các chất độn khác. Sự có mặt của các chất phụ gia và chất hoạt động bề mặt trong nước đều ảnh hưởng tới môi trường nước. Chất hoạt động bề mặt (ABS) có trong thành phần nước thải sẽ gây trở ngại cho quá trình XLNT do những hạt huyền phù nhỏ, bền vững dưới dạng keo và giảm hoạt tính của các tầng lọc sinh học, cũng như bùn hoạt tính. Ngoài ra, nước thải bị ô nhiễm bởi nước tẩy rửa sẽ chứa một lượng khổng lồ bọt ở khu vực sản xuất gây mất mỹ quan. Vấn đề này có thể được giải quyết bằng cách thay đổi cấu trúc của chất bề mặt và làm cho chúng dễ có khả năng phân hủy sinh học.

Các hóa chất bảo vệ thực vật

Những chất hóa học hữu cơ được sử dụng nhằm mục đích bảo vệ thực vật hoặc động vật hiện nay có khoảng hơn 10000 chất khác nhau, được phân loại như sau :

- Thuốc trừ sâu (insecticides)
- Thuốc diệt nấm mốc (fungicides)
- Thuốc diệt cỏ (herbicides)
- Thuốc diệt chuột (diệt gặm nhấm = rodenticides)
- Thuốc diệt côn trùng (nematocides)

Các nông dược tạo nên một nguồn ô nhiễm quan trọng cho các vực nước. Nguyên nhân gây ô nhiễm là do các nhà máy thải các chất cặn bã ra sông hoặc do việc sử dụng các nông dược trong nông nghiệp, làm ô nhiễm nước mặt, nước ngầm và các vùng cửa sông, bờ biển. Sử dụng nông dược mang lại nhiều hiệu quả trong nông nghiệp, nhưng hậu quả cho môi trường và sinh thái cũng rất đáng kể. Tác động của thuốc bảo vệ thực vật lên môi trường là do những tính chất chủ yếu sau:

- Dễ bay hơi
- Dễ hòa tan trong nước và dung môi
- Bền đối với quá trình biến đổi sinh học

Thuốc bảo vệ thực vật được sử dụng bằng cách phun dưới dạng mù hay bụi và trực tiếp đi vào đất. Tuy vậy, từ đất chúng đi vào khí quyển và nước rồi phân hủy tại đó. Ví dụ, đối với DDT người ta nghiên cứu và thấy rằng 25% tổng lượng DDT đã sử dụng được chuyển vào đại dương. Sự tồn lưu của thuốc bảo vệ thực vật được đo bằng thời gian cần thiết mất hoạt tính hoặc phân hủy 95%. Tùy theo thời gian cần thiết để phân hủy mà người ta phân chia thuốc bảo vệ thực vật thành các loại sau:

- Loại không bền: thời gian phân hủy từ 1 – 2 tuần
- Loại trung bình: thời gian phân hủy 1 – 18 tháng
- Loại bền: thời gian phân hủy trên 2 năm (chủ yếu là các hợp chất clo hữu cơ)

Sự sử dụng nông dược để trừ dịch hại, nhất là phun thuốc bằng máy bay làm ô nhiễm những vùng rộng lớn. Các chất này thường tồn tại lâu dài trong môi trường, gây hại cho nhiều sinh vật có ích, đến sức khỏe con người. Một số dịch hại có hiện tượng quen thuốc, phải dùng nhiều hơn và đa dạng hơn các thuốc trừ sâu. Thuốc sát trùng cũng

độc đối với phiêu sinh vật. DDT và các thuốc trừ sâu khác ngăn cản quang hợp của phiêu sinh thực vật và sự nảy mầm của các tiếp hợp bào tử (zygospores). Các thuốc sát trùng thường có độc tố cao đối với động vật có xương sống máu lạnh và các động vật không xương sống. Nông dược còn làm xáo trộn sự tạo phôi và phát triển hậu phôi của động vật có xương sống thủy sinh, cản trở sự biến thái của nòng nọc ếch, tuyến sinh dục và làm bất thụ cá.

Ô nhiễm vật lý

Các chất rắn không tan khi được thải vào nước làm tăng lượng chất lơ lửng, tức làm tăng độ đục của nước. Các chất này có thể là gốc vô cơ hay hữu cơ, có thể được vi khuẩn ăn. Sự phát triển của vi khuẩn và các vi sinh vật khác lại càng làm tăng tốc độ đục của nước và làm giảm độ xuyên thấu của ánh sáng. Nhiều chất thải công nghiệp có chứa các chất có màu, hầu hết là màu hữu cơ, làm giảm giá trị sử dụng của nước về mặt y tế cũng như thẩm mỹ. Ngoài ra các chất thải công nghiệp còn chứa nhiều hợp chất hoá học như muối sắt, mangan, clor tự do, hydro sulfur, phenol... làm cho nước có vị không bình thường. Các chất amoniac, sulfur, cyanur, dầu làm nước có mùi lạ. Thanh tảo làm cho nước có mùi bùn, một số sinh vật đơn bào làm nước có mùi tanh của cá.

4.6. CÁC THÔNG SỐ CƠ BẢN ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG NƯỚC

4.6.1. pH

4.6.1.1. Giới thiệu chung

Thuật ngữ pH được sử dụng rộng rãi để biểu diễn cường độ của tính acid hoặc tính kiềm của dung dịch. Đây là cách biểu diễn nồng độ của ion hydro hay nói chính xác hơn là hoạt tính của ion hydro. pH ảnh hưởng đến tất cả các quá trình của lĩnh vực kỹ thuật môi trường như kết tủa, keo tụ hóa học, các quá trình sinh hóa & trao đổi ion, khử trùng, làm mềm và kiểm soát tính ăn mòn của nước. Trong xử lý nước thải bằng quá trình sinh học, pH phải được duy trì trong giới hạn thích hợp cho sự phát triển của vi sinh vật. Các quá trình hóa học sử dụng để keo tụ nước thải hoặc oxi hóa các hợp chất như ion cyanua, thường đòi hỏi pH phải được duy trì trong một giới hạn hẹp.

4.6.1.2. Lý thuyết pH

Khái niệm về pH được phát triển tuần tự từ hàng loạt các nghiên cứu dẫn đến hiểu biết đầy đủ hơn về acid và bazơ. Với sự khám phá của Cavendish năm 1906 về hydro, ngay sau đó mọi người đều biết tất cả acid chứa nguyên tố hydro. Các nhà hóa học đã tìm thấy rằng phản ứng trung hòa giữa acid và bazơ luôn tạo thành nước. Từ khám phá trên và các thông tin liên quan, người ta kết luận rằng bazơ chứa các nhóm hydroxyl.

Đo hoạt độ của ionhydro

Điện cực hydro là thiết bị thích hợp để đo độ hoạt tính của ion hydro. Cùng với việc sử dụng điện cực hydro, người ta tìm thấy rằng nước tinh khiết phân ly cho nồng độ ion hydro cân bằng khoảng 10^{-7} mol/l.



Vì nước phân ly tạo thành 1 ion hydroxyl và một ion hydro nên rõ ràng rằng có khoảng 10^{-7} mol/l ion hydroxyl cũng được tạo thành. Thay thế vào phương trình cân bằng ta có:

$$\frac{\{H^+\}\{OH^-\}}{\{H_2O\}} = K$$

Nhưng vì nồng độ của nước là rất lớn ($6,02 \times 10^{23} \times 1000 / 18$) và giảm đi rất ít do bị phân ly nên có thể được xem là hằng số và phương trình trên có thể được viết thành:

$$[H^+] [OH^-] = K_n$$

Đối với nước tinh khiết ở 20 °C: $[H^+] [OH^-] = K_n = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$
 Hằng số này là tích ion hoặc hằng số phân ly của nước.

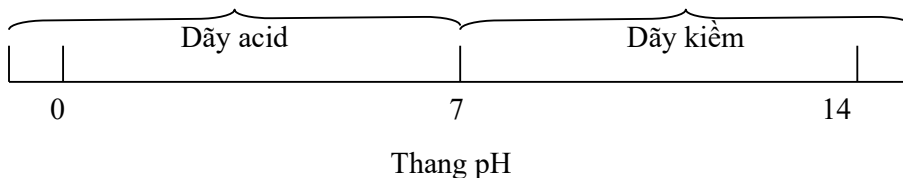
Khi một acid được cho vào nước, nó phân ly trong nước và hoạt tính ion- hydro tăng lên, tiếp theo, hoạt tính ion hydroxyl phải giảm xuống tuân theo hằng số phân ly. Ví dụ, nếu acid được cho vào nước để tăng nồng độ hoạt tính $[H^+]$ đến 10^{-1} thì nồng độ hoạt tính $[OH^-]$ phải giảm đến 10^{-13} , để có: $10^{-1} \times 10^{-13} = 10^{-14}$

Khái niệm cơ bản về pH

Việc biểu diễn hoạt tính ion – hydro dưới dạng nồng độ mol là không thuận tiện. Để khắc phục khó khăn này, năm 1909 Sorenson kiến nghị biểu diễn nồng độ hoạt tính của ion – hydro dưới dạng logarithm âm. Ký hiệu của ông được thay thế bằng ký hiệu đơn giản hơn là pH và được biểu diễn bằng:

$$pH = - \log [H^+] \text{ hoặc } pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

và pH thường nằm trong dãy từ 0 đến 14, với pH 7 ở 25°C biểu diễn tính trung hòa tuyệt đối.



4.6.1.3. Các phương pháp đo pH

Điện cực hydro là tiêu chuẩn tuyệt đối để đo pH. Nhưng nó không thuận lợi và không thích ứng được việc sử dụng rộng rãi, đặc biệt trong các nghiên cứu ngoài hiện trường hoặc đối với các dung dịch có chứa các chất

hấp phụ lên platin đen. Khoảng năm 1925, người ta đã tìm thấy điện cực có thể được chế tạo bằng thủy tinh và có khả năng đo được hoạt tính của ion – hydro mà không bị ảnh hưởng của hầu hết các ion khác. Việc sử dụng nó trở thành phương pháp tiêu chuẩn để đo pH. Các thiết bị đo pH thường được chuẩn độ bằng các dung dịch pH chuẩn.

4.6.1.4. Ý nghĩa môi trường của chỉ tiêu pH

pH có vai trò quan trọng trong hầu hết các lĩnh vực kỹ thuật môi trường.

- Trong lĩnh vực cấp nước, pH là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến quá trình keo tụ hóa học, khử trùng và làm mềm nước.
- Trong xử lý nước thải bằng các quá trình sinh học, pH phải được duy trì trong giới hạn thích hợp cho sự phát triển của VSV.
- Các quá trình hóa học sử dụng để keo tụ nước thải hoặc oxi hóa các hợp chất như ion CN^- thường đòi hỏi pH phải được duy trì trong một giới hạn hẹp.
- Khái niệm cơ bản của pOH hoặc hoạt tính của ion hydroxyl là đặc biệt quan trọng trong các phản ứng kết tủa liên quan đến việc tạo thành hydroxyl. Ví dụ, việc kết tủa Mg^{2+} trong quá trình làm mềm nước bằng vôi và trong quá trình keo tụ hóa học sử dụng phèn sắt và phèn nhôm.

Câu hỏi ôn tập và bài tập:

1. Trình bày mối quan hệ giữa
 - a. pH và nồng độ ion hydro
 - b. pH và nồng độ ion hydroxide
2. Ý nghĩa môi trường của việc xác định pH?
3. Người ta có thể sử dụng các phương pháp nào để đo pH?
4. Tính toán pH cân bằng của dung dịch khi cho acid acetic vào nước với hàm lượng 10^{-2}M ở 25°C .
5. Tính pH của dung dịch chứa:
 - a. 1,008 g ion hydro/lít
 - b. 0,1008 g ion hydro/lít
 - c. $1,7 \times 10^{-8}$ g OH^- /lít
6. Tính gần đúng pH của dung dịch HCl 2,0 N?
7. Tính gần đúng pH của dung dịch NaOH 0,02 N?

8. Trong 1 dung dịch, nồng độ ion hydroxide là bao nhiêu khi nồng độ ion là $3,0 \times 10^{-2}$ mol/l?

9. Một dung dịch có pH 4,0 và một dung dịch khác có pH 6,0. Tính (a) nồng độ ion - hydro và (b) nồng độ ion – hydroxide của mỗi dung dịch.

4.6.2. ĐỘ AXIT

4.6.2.1. Khái niệm chung

Độ acid là lượng các chất có khả năng trung hòa các chất mang tính kiềm. Hầu hết các nguồn nước thiên nhiên, nước thải sinh hoạt và rất nhiều loại nước thải công nghiệp có khả năng đệm do hệ thống carbonic – bicarbonate. Tham khảo hình trình bày đường cong định phân của nhiều loại axit yếu sẽ thấy rằng từ đường cong của axit carbonic điểm kết thúc đạt được khi pH tăng lên đến giá trị khoảng 8,5. Trên cơ sở thông tin này, người ta thường xem xét rằng tất cả các nguồn nước có pH nhỏ hơn 8,5 đều có độ axit.

4.6.2.2. Nguồn gốc và tính chất của độ axit

Độ acid gây nên bởi CO₂, các loại acid vô cơ và hữu cơ.

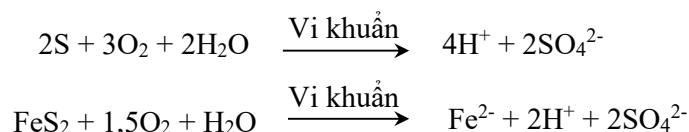
Acid carbonic là thành phần chủ yếu của tất cả nước tự nhiên. Nó hòa tan vào nước mặt bằng quá trình hấp thụ từ khí quyển, nhưng chỉ khi nồng độ carbonic nhỏ hơn sự cân bằng của carbonic trong không khí, phụ thuộc vào định luật Henry. Carbonic cũng có thể tạo thành trong nước thông qua việc oxi hóa sinh học các chất hữu cơ, đặc biệt trong nước bị ô nhiễm. Trong những trường hợp như vậy, nếu các hoạt động quang hợp bị hạn chế, nồng độ của carbonic có thể vượt qua cân bằng và khí carbonic sẽ từ nước thoát vào không khí. Vì vậy người ta đi đến kết luận rằng nước mặt hấp thụ hoặc giải phóng một cách cân bằng khí carbonic để giữ cân bằng với không khí.

Khí carbonic là sản phẩm cuối cùng của cả quá trình phân huỷ sinh học hiếu khí và kỵ khí; vì vậy nồng độ của nó không bị giới hạn bởi khối lượng oxi hòa tan ban đầu. Thường nước ngầm của TPHCM và các tỉnh ĐBSCL thường có nồng độ khí carbonic từ 80 – 120 mg/l, nhiều nơi ở

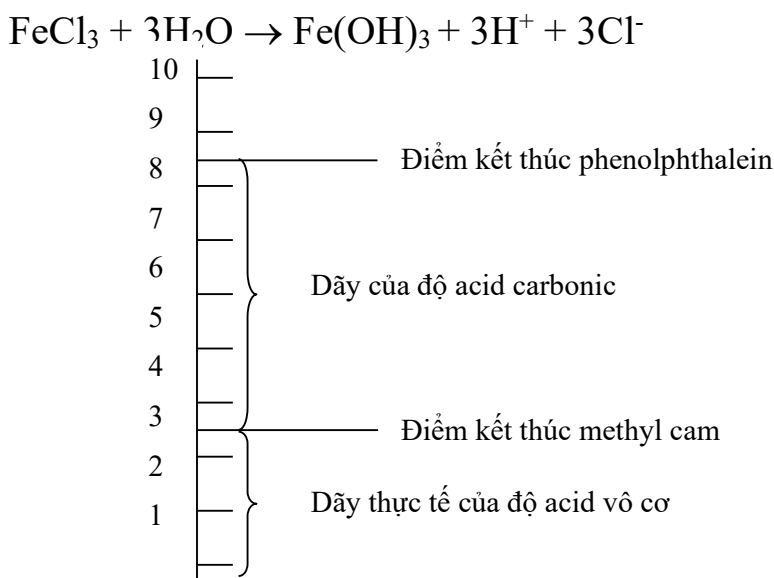
tầng nước ngầm mạch sâu (200 –300 m) nồng độ CO₂ có thể lên đến 320 mg/l.



Axit vô cơ có mặt trong nhiều loại chất thải công nghiệp, đặc biệt trong các loại chất thải công nghiệp luyện kim và một phần từ sản phẩm các loại vật liệu hữu cơ tổng hợp. Các nguồn nước thiên nhiên cũng có thể chứa độ axit vô cơ. Nước thải từ các khu vực hầm mỏ và nơi đổ quặng sẽ chứa một lượng đáng kể axit sunfuric hoặc muối của axit sunfuric nếu có mặt lưu huỳnh, sulfide hoặc pyrit sắt. Việc chuyển hóa các vật liệu này thành axit sulfuric và sulfate do vi khuẩn oxy hóa lưu huỳnh thực hiện trong điều kiện hiếu khí.



Muối của kim loại nặng, đặc biệt là các ion kim loại hóa trị ba, như Fe (III) và Al (III) thủy phân trong nước để giải phóng acid vô cơ.



Hình 4.1 Các loại độ acid quan trọng trong nước bình thường và nước thải.

4.6.2.3. Ý nghĩa của độ axit

Độ axit ít được quan tâm nhất trong lĩnh vực về sinh học hoặc sức khỏe cộng đồng. Khí carbonic trong nước ngọt và bia ở nồng độ cao hơn rất nhiều so với các nguồn nước thiên nhiên và không ảnh hưởng có hại đến sức khỏe. Nước chứa axit vô cơ thường không ngon. Nước axit được quan tâm vì tính ăn mòn của chúng và chi phí trong việc xử lý các chất ăn mòn. Carbonic là yếu tố gây ăn mòn ở hầu hết các loại nước tự nhiên, nhưng trong rất nhiều loại nước thải công nghiệp axit vô cơ là nguyên nhân gây ra tính ăn mòn này. Khí carbonic phải được tính toán đến trong quá trình làm mềm nước khi sử dụng soda.

Quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch trong các nhà máy nhiệt điện và xe ô tô dẫn đến việc tạo thành oxit nitơ và oxit lưu huỳnh. Khi hòa tan trong nước mưa chúng thủy phân tạo thành axit sulfuric và axit nitric. Kết quả là mưa axit làm giảm pH trong các hồ nước có khả năng đệm thấp, ảnh hưởng xấu đến đời sống dưới nước và có thể làm tăng khối lượng hóa chất như nhôm, sắt, silic hòa tan từ đất vào nước bề mặt. Vì những lý do này, việc kiểm soát oxit lưu huỳnh và oxit nitơ cần được thực hiện khi thải các loại khí đốt vào môi trường không khí.

4.6.2.4. Phương pháp xác định

Độ acid carbonic và acid vô cơ có thể được xác định bằng việc sử dụng các dung dịch kiềm chuẩn. Acid vô cơ được đo bằng định phân đến pH khoảng 3,7 với điểm kết thúc methyl cam. Kết quả định phân mẫu nước đến điểm kết thúc phenolphthalein với pH 8,3 xác định cả độ acid vô cơ và độ acid do các acid yếu gây nên. Độ acid tổng cộng này có tên là độ acid phenolphthalein. Phải chú ý đến quá trình lấy mẫu và bảo quản mẫu để tránh sai số do CO₂ trong không khí.

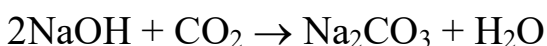
Độ axit carbonic

Nếu muốn có kết quả với độ chính xác cao, cần phải đặc biệt lưu ý khi lấy mẫu, bảo quản mẫu và phân tích mẫu. Trong các nguồn nước mà carbonic đóng vai trò quan trọng, áp suất riêng phần của nó thường lớn hơn nhiều lần áp suất của khí carbonic trong khí quyển, vì vậy khi tiếp xúc với không khí phải tránh hoặc giữ mức độ thất thoát ở mức nhỏ nhất. Vì lý do này, việc phân tích có thể được thực hiện tốt nhất ở ngay tại nơi lấy mẫu, tránh được sự tiếp xúc với không khí và sự thay đổi của nhiệt độ.

Phương pháp định phân

Để giảm đến mức thấp nhất việc tiếp xúc với không khí, tốt nhất nên lấy mẫu và định phân trong các ống định mức (graduated cylinder). Sau khi bổ sung khối lượng thích hợp chất chỉ thị phenolphthalein, tiến hành định phân ngay để giảm đến mức thấp nhất sự thất thoát khí carbonic vào không khí. Thông thường ban đầu một khối lượng đáng kể của khí carbonic sẽ bị thất thoát do phải khuấy mẫu. Kết quả tin cậy hơn có thể thu được bằng việc lấy mẫu lần hai và thêm một khối lượng chất định phân đã biết trước khi tiến hành khuấy trộn. Việc định phân có thể hoàn thiện trong khi việc thất thoát khí carbonic là không đáng kể. Điểm kết thúc cuối cùng sẽ xuất hiện rất chậm, do đó việc định phân sẽ chỉ kết thúc hoàn toàn khi màu hồng tồn tại 30s.

Khi hydroxide natri được sử dụng làm chất chuẩn, cần phải chắc chắn rằng nó không chứa carbonate natri. Phản ứng có liên quan đến quá trình trung hòa được xem xét theo 2 bước:



Từ phương trình (2) rõ ràng là nếu carbonate natri có mặt trong hydroxide natri sẽ gây nên sai số trong kết quả phân tích.

Tính toán từ độ pH và độ kiềm

Có khả năng tính toán khối lượng carbonic trong mẫu nước từ phương trình phân ly của acid carbonic. Khi pH thấp hơn 8,5, hằng số phân ly bậc 1 của axit carbonic có thể được sử dụng cho biết nồng độ ion hydro, nồng độ ion bicarbonate và hằng số phân ly K_1 :

$$\frac{\{H^+\}\{HCO_3^-\}}{\{H_2CO^*\}} = K$$

4.6.2.5. Ứng dụng số liệu về độ axit

Việc xác định nồng độ carbonic đặc biệt quan trọng trong lĩnh vực cấp nước. Trong việc phát triển các nguồn nước cấp mới, nó là yếu tố quan trọng cần phải được cân nhắc trong các phương pháp và công trình xử lý. Nhiều nguồn nước ngầm yêu cầu phải xử lý để tránh hiện tượng ăn mòn do

carbonic gây ra. Khối lượng của khí CO₂ trong nước là yếu tố quan trọng để xác định xem việc khử khí được thực hiện bằng làm thoáng hay bằng trung hòa với vôi hoặc NaOH. Kích thước của các thiết bị, liều lượng hóa chất, kho dự trữ và giá thành xử lý phụ thuộc vào khối lượng của carbonic có mặt trong nước. Nồng độ CO₂ là thông số quan trọng để ước tính nhu cầu hóa chất như vôi hoặc soda.

Hầu hết các chất thải công nghiệp chứa axit vô cơ đều phải được trung hòa trước khi chúng được xả vào sông hoặc đường ống thoát nước hoặc đến trạm xử lý. Khối lượng hóa chất, kích thước của các thiết bị châm hóa chất, kho lưu trữ và giá thành được xác định dựa vào số liệu về độ axit của phòng thí nghiệm.

Câu hỏi ôn tập và bài tập

1. Ý nghĩa môi trường của độ axit? Nguồn gốc gây ra độ axit?
2. Nguyên tắc của phương pháp đo độ axit? ứng dụng số liệu của độ axit?
3. pH của mẫu có thể tính toán khi chỉ biết độ axit ko? Tại sao?
4. Mẫu nước lấy tại hiện trường có pH là 6,8; khi mang về đến phòng thí nghiệm thì pH tăng lên đến 7,3. Hãy giải thích về sự thay đổi này?
5. Ước tính nồng độ carbonic của mẫu nước tự nhiên có pH 7,3 và nồng độ ion – bicarbonate (HCO₃⁻) là 30 mg/l. Giả thiết rằng ảnh hưởng của chất rắn hòa tan đến hoạt tính ion là không đáng kể và nhiệt độ của nước là 25°C.
6. Nguồn nước cấp có nồng độ ion – bicarbonate là 50 mg/l và nồng độ CO₂ là 30 mg/l. Ước tính pH của nước (nhiệt độ 25 °C). Nếu nồng độ CO₂ của mẫu nước nói trên giảm xuống 3 mg/l, pH sẽ là bao nhiêu?
7. Một mẫu nước có độ axit metyl cam là 60 mg/l. Hỏi cần bao nhiêu mg Ca(OH)₂ cần thiết để đưa pH đến 3,7.

4.6.3. ĐỘ KIỀM

4.6.3.1. Khái niệm chung

Độ kiềm là số đo khả năng trung hòa acid của nước. Độ kiềm của nước tự nhiên do muối của các acid yếu gây nên, mặc dù các chất kiềm yếu và kiềm mạnh cũng có thể gây ra độ kiềm. Bicarbonate là dạng độ

kiềm chủ yếu vì chúng được tạo thành từ một khối lượng đáng kể khí carbonic có mặt trong đất và không khí xem phương trình sau:



Các muối của acid yếu như borate, silicate và phosphate có thể có mặt với khối lượng nhỏ. Một vài loại acid hữu cơ khó bị oxy hóa sinh học, ví dụ như acid humic, tạo thành các muối cũng gây nên độ kiềm trong nước. Trong nước bị ô nhiễm hoặc ở tình trạng kỵ khí, muối của các acid yếu như acid acetic, propionic và hydrogen sulfide cũng có thể tạo thành độ kiềm. Trong một số trường hợp khác, ammonia hoặc các hydroxide cũng gây nên độ kiềm cho nước. Mặc dù rất nhiều chất gây ra độ kiềm trong nước, nhưng một phần lớn độ kiềm của nước tự nhiên do ba chất sau gây ra theo thứ tự phụ thuộc vào giá trị pH từ cao đến thấp: (1) hydroxide (OH^-), (2) carbonate (CO_3^{2-}) và (3) bicarbonate (HCO_3^-). Độ kiềm của nước, về nguyên tắc, do muối của các acid yếu và các loại bazơ mạnh gây ra và các chất này là dung dịch đệm để giữ pH không giảm nhiều khi đưa acid vào nước. Vì vậy, độ kiềm còn là số đo khả năng đệm của nước và được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý nước cấp cũng như nước thải.

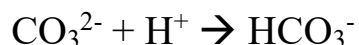
4.6.3.2. Ý nghĩa môi trường

Như đã biết, độ kiềm của nước ít có ý nghĩa về mặt sức khỏe cộng đồng. Nước có độ kiềm cao thường không ngon và người tiêu thụ thường tìm các nguồn nước cấp khác. Nước được xử lý bằng phương pháp hóa học thường có pH cao cũng không được người sử dụng ưa chuộng. Vì những lý do trên, tiêu chuẩn về độ kiềm cho nước xử lý bằng phương pháp hóa học đã được ban hành.

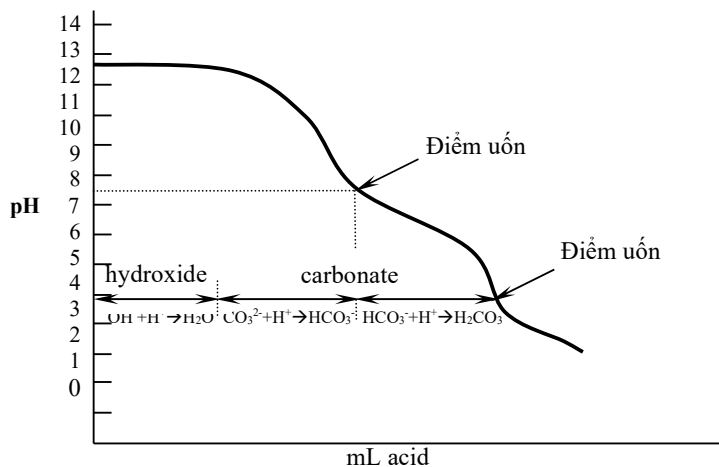
4.6.3.3. Phương pháp xác định

Độ kiềm được xác định bằng phương pháp định phân với dung dịch acid sulfuric H_2SO_4 N/5 (0,02N) và biểu diễn bằng đơn vị tương đương CaCO_3 . Ví dụ các mẫu nước có pH trên 8,3 được định phân theo hai bước. Trong bước thứ nhất, mẫu nước được định phân bằng dung dịch acid cho đến pH thấp hơn 8,3 tại điểm chất chỉ thị phenolphthalein đổi màu từ hồng sang không màu. Việc định phân trong pha hai được thực hiện đến pH thấp hơn khoảng 4,5 tương ứng với điểm kết thúc của bromcresol green. Khi pH của mẫu nước thấp hơn 8,3, chỉ cần định phân một lần đến pH 4,5.

Việc chọn pH 8,3 là điểm kết thúc cho bước định phân thứ nhất tương ứng với điểm ion carbonate chuyển thành ion bicarbonate:



Việc sử dụng pH khoảng 4,5 làm điểm kết thúc cho bước định phân thứ hai tương ứng với điểm ion bicarbonate chuyển thành acid carbonic: $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$



Hình 4.2 Đường cong định phân của hỗn hợp hydroxide-carbonate.

4.6.3.4. Các phương pháp biểu diễn độ kiềm

Độ kiềm do rất nhiều chất gây nên. Các chất này thay đổi từ nước sạch nước bị ô nhiễm như nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp, đến các loại bùn đã bị phân hủy. Các phương pháp biểu diễn giá trị độ kiềm cũng thay đổi một cách đáng kể; vì vậy cần phải giải thích phương pháp biểu diễn một cách chi tiết và xác định các lĩnh vực mà các phương pháp biểu diễn được sử dụng.

Độ kiềm phenolphthalein và độ kiềm tổng cộng

Phân tích đường cong định phân đối với kiềm mạnh (độ kiềm hydroxide), đối với carbonate natri, cho thấy rằng tất cả hydroxide đều được trung hòa tại thời điểm khi pH giảm đến 10 và carbonate chuyển thành bicarbonate tại thời điểm khi pH giảm xuống khoảng 8,3. Trong hỗn hợp chứa cả hydroxide và carbonate, carbonate làm thay đổi đường cong

định phân ở điểm gây khúc có pH 8,3 như trình bày trong hình trên. Vì điều này, trong thực tế độ kiềm đo tại điểm kết thúc phenolphthalein được coi là độ kiềm phenolphthalein. Hiện nay, khái niệm này được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xử lý nước thải và vẫn được sử dụng trong một số lĩnh vực phân tích nước. Nếu việc định phân một mẫu nước có chứa cả độ kiềm carbonate và hydroxide được tiếp xúc qua điểm kết thúc phenolphthalein, bicarbonate phản ứng với acid và chuyển thành acid carbonic. Phản ứng này xảy ra hoàn toàn khi pH hạ thấp hơn khoảng 4,5. Khối lượng acid yêu cầu để phản ứng với hydroxide, carbonate và bicarbonate biểu diễn độ kiềm tổng cộng. Vì độ kiềm thường được biểu diễn bằng đơn vị CaCO_3 ; cho nên dung dịch H_2SO_4 N/50 được sử dụng trong việc định phân độ kiềm. Các tính toán có thể thực hiện như sau:

$$\text{Độ kiềm phenol} = (\text{mL dung dịch } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ định phân đến pH } 8,3) \frac{1.000}{\text{mL mẫu}}$$

$$\text{Độ kiềm tổng cộng} = \text{tổng mL } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ định phân đến pH} \begin{cases} 5,0 \\ 4,8 \\ 4,6 \\ 4,0 \end{cases} \frac{1.000}{\text{mL mẫu}}$$

Trong việc xác định độ kiềm tổng cộng, pH tại điểm kết thúc có một quan hệ trực tiếp đến khối lượng độ kiềm carbonate ban đầu của mẫu.

Độ kiềm hydroxide, carbonate và bicarbonate

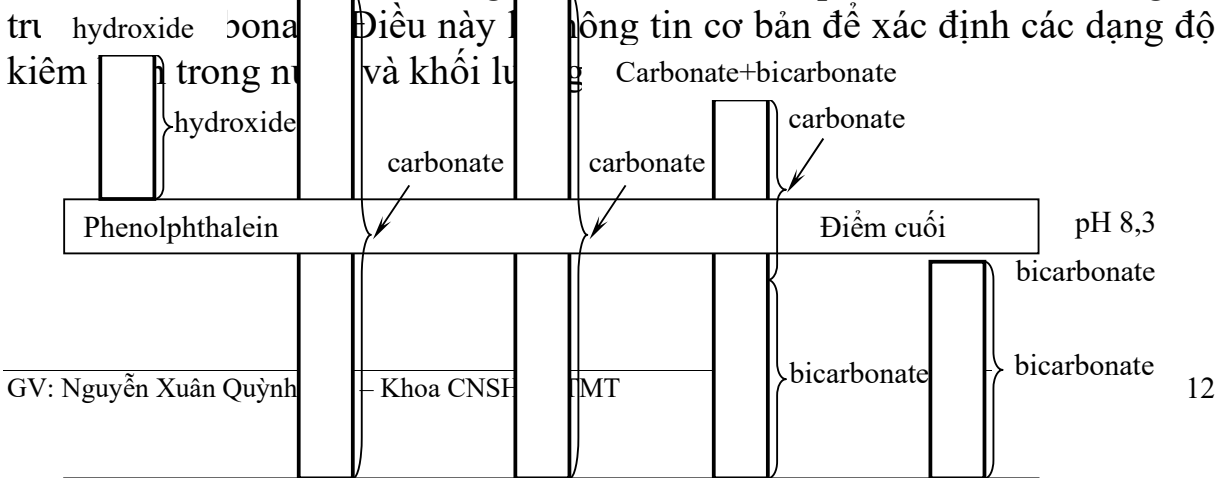
Trong phân tích nước, các loại độ kiềm có mặt trong nước và khối lượng của từng loại thường được yêu cầu xác định. Thông tin này đặc biệt cần cho quá trình làm mềm nước và cho nước trong lò hơi. Độ kiềm hydroxide, carbonate và bicarbonate thường được tính toán dựa trên các số liệu cơ bản khi định phân bazơ mạnh và carbonate natri. Ba qui trình sau thường được sử dụng để tính toán các loại độ kiềm: (1) tính toán chỉ từ số đo độ kiềm, (2) tính toán từ số đo độ kiềm và pH và (3) tính toán từ các phương trình cân bằng. Qui trình đầu tiên là qui trình cơ điện dựa trên các mối quan hệ thực nghiệm để tính toán các loại độ kiềm khác nhau từ độ kiềm phenolphthalein và độ kiềm tổng cộng. Các kết quả của phương pháp tính toán này chỉ là gần đúng đối với các mẫu nước có pH trên 9. Dù vậy, các nhà hóa học nước và các kỹ sư có liên quan đến quá trình làm mềm

nước, kiểm soát ăn mòn, phòng chống lắng cặn ở pH cao đều cần biết cần biết các loại ion và nồng độ của chúng. Vì lý do này, cần phải có khả năng tính toán nồng độ ion hydroxide, carbonate và bicarbonate ở tất cả các giá trị pH với độ chính xác cần thiết. Việc tính toán với độ chính xác cao này có thể được thực hiện bằng qui trình (2) hoặc (3).

Qui trình hai có độ chính xác đủ cho các mục đích thực tế và cũng sử dụng độ kiềm phenolphthalein và độ kiềm tổng cộng. Hơn nữa, số đo pH ban đầu phải yêu cầu phải có độ chính xác cao để tính toán trực tiếp độ kiềm hydroxide. Trong qui trình ba, các phương trình cân bằng khác nhau của acid carbonic được sử dụng để tính toán nồng độ của các loại độ kiềm khác nhau. Qui trình này cho kết quả với độ chính xác cao đối với các thành phần, thậm chí khi chúng có mặt trong nước ở mg/L, khi số đo pH được thực hiện chính xác. Đôi khi nồng độ thấp của các độ kiềm cũng đóng vai trò quan trọng. Độ kiềm tổng cộng cũng như pH được yêu cầu. Hơn nữa, cần phải xác định số đo của chất rắn hòa tan để hiệu chỉnh hoạt tính ion với số đo nhiệt độ để lựa chọn hằng số cân bằng thích hợp.

Tính toán từ số đo độ kiềm

Trong qui trình này, độ kiềm phenolphthalein và độ kiềm tổng cộng được xác định và từ các số đo này tính toán độ kiềm hydroxide, carbonate và bicarbonate. Các tính toán này có thể được thực hiện bằng cách cho rằng (không chính xác) độ kiềm hydroxide và độ kiềm carbonate không cùng tồn tại trong một mẫu nước. Điều này cho phép năm khả năng sau: (1) chỉ có hydroxide, (2) chỉ có carbonate, (3) hydroxide và carbonate, (4) carbonate và bicarbonate và (5) chỉ có bicarbonate. Hình 4.3 biểu diễn rằng việc trung hòa hydroxide được thực hiện hoàn toàn khi lượng acid đưa vào đủ để giảm pH đến 8,3 và khi đó dùng một nửa lượng carbonate bị trung hòa. Khi tiếp tục thêm acid, một khối lượng không đáng kể acid được sử dụng để trung hòa hydroxide và một khối lượng đáng kể acid được sử dụng để trung hòa carbonate. Điều này không tin cơ bản để xác định các dạng độ kiềm trong nước và khối lượng carbonate và bicarbonate.



Hình 4.3 Đồ thị định phân mẫu nước chứa các dạng độ kiềm khác nhau.
Chỉ có hydroxide. Các mẫu chỉ chứa độ kiềm hydroxide có pH cao, thường cao hơn 10. Việc định phân hoàn thành tại điểm kết thúc phenolphthalein. Trong trường hợp này độ kiềm hydroxide bằng độ kiềm phenolphthalein.

Chỉ có carbonate. Các mẫu chỉ chứa độ kiềm carbonate có pH 8,5 hoặc cao hơn. Việc định phân đến điểm kết thúc phenolphthalein chính xác bằng một nửa việc định phân tổng cộng. Trong trường hợp này, độ kiềm carbonate bằng độ kiềm tổng cộng.

Hydroxide – carbonate. Các mẫu chứa độ kiềm hydroxide và carbonate có pH cao, thường cao hơn 10. Việc định phân từ điểm kết thúc phenolphthalein đến điểm kết thúc bromcresol green thể hiện một phần hai độ kiềm carbonate. Vì vậy độ kiềm carbonate có thể được tính toán như sau:

$$\text{Độ kiềm carbonate} = 2 \text{ (định phân từ pH 8,3 đến 4,5)} \frac{1.000}{\text{mL mẫu}}$$

và $\text{Độ kiềm hydroxide} = \text{độ kiềm tổng cộng} - \text{độ kiềm carbonate}$

Carbonate – bicarbonate. Các mẫu chứa độ kiềm carbonate và bicarbonate có pH cao hơn 8,3 và thường thấp hơn 11. Việc định phân đến điểm kết thúc phenolphthalein thể hiện một phần hai độ kiềm carbonate. Độ kiềm carbonate có thể được tính toán như sau:

$$\text{Độ kiềm carbonate} = 2 \text{ (định phân đến pH 8,3)} \frac{1.000}{\text{mL mẫu}}$$

và Độ kiềm hydroxide = độ kiềm tổng cộng – độ kiềm carbonate

Chỉ có bicarbonate. Các mẫu chỉ chứa độ kiềm carbonate có pH 8,3 hoặc thấp hơn, thường là thấp hơn. Trong trường hợp này độ kiềm bicarbonate bằng độ kiềm tổng cộng.

Các phương pháp được đề cập ở phần trước để tính toán gần đúng độ kiềm đã được thay thế bằng phương pháp chính xác hơn được trình bày dưới đây.

Tính toán từ số đo độ kiềm và pH

Trong qui trình này, số đo pH, độ kiềm phenolphthalein và độ kiềm tổng cộng phải được thực hiện.

Hydroxide. Trước tiên, độ kiềm hydroxide được tính toán từ số đo độ pH, sử dụng hằng số phân ly của nước,

$$[OH^-] = \frac{K_n}{[H^+]}$$

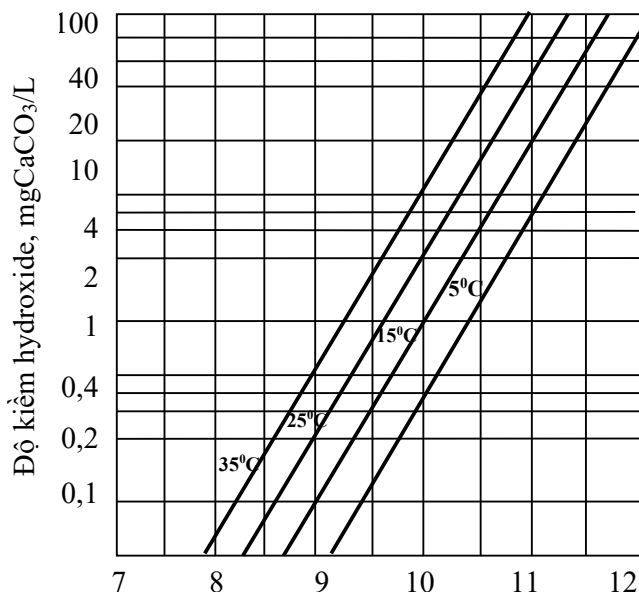
Tính toán này yêu cầu sơ đồ pH phải chính xác để xác định $[H^+]$. Vì với nồng độ hydroxide 1 mg/L tương đương với độ kiềm 50.000 mgCaCO₃/L, mối quan hệ trên có thể được biểu diễn thuận lợi hơn.

$$\text{Độ kiềm hydroxide} = 50.000 \times 10^{(pH - pK_n)}$$

Ở nhiệt độ 24⁰C, pK_n = 14,00. Dù sao nó thay đổi từ 14,94 ở 0⁰C đến 13,53 ở 40⁰C. Vì vậy, việc đo nhiệt độ đóng vai trò quan trọng để hiệu chỉnh pK_n. Để có độ chính xác cao hơn, phải xác định nồng độ chất rắn hòa tan để hiệu chỉnh hoạt độ ion, mặc dù trong trường hợp này việc hiệu chỉnh là không đáng kể và không cần thiết trong hầu hết các mục đích thực tế. Trong cuốn “Standard Methods” đã có sẵn biểu đồ cho phép tính toán nhanh độ kiềm hydroxide trên cơ sở sử dụng số đo pH, nhiệt độ và chất rắn hòa tan.

Carbonate. Khi độ kiềm hydroxide được xác định, sử dụng các qui trình trước để tính toán độ kiềm carbonate và bicarbonate. Độ kiềm phenolphthalein biểu diễn toàn bộ độ kiềm hydroxide cộng với một phần hai độ kiềm carbonate. Vì vậy, độ kiềm carbonate có thể được tính toán như sau:

$$\text{Độ kiềm carbonate} = 2 (\text{độ kiềm phenol} - \text{độ kiềm hydroxide})$$



Hình 4.4 Mọi quan hệ giữa độ kiềm hydroxide và pH ở các nhiệt độ khác nhau.

Bicarbonate. Việc định phân từ pH 8,3 đến 4,5 do một phần hai độ kiềm carbonate cộng với toàn bộ độ kiềm bicarbonate còn lại. Rõ ràng rằng, độ kiềm bicarbonate biểu diễn độ kiềm còn lại sau khi trừ đi độ kiềm bicarbonate trở thành:

$$\text{Độ kiềm bicarbonate} = \text{độ kiềm tổng cộng} - (\text{độ kiềm carbonate} - \text{độ kiềm hydroxide})$$

Tính toán từ các phương trình cân bằng

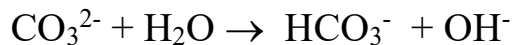
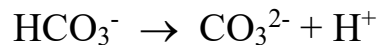
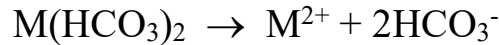
Việc phân bố các loại độ kiềm khác nhau có thể được tính toán từ các phương trình cân bằng kết hợp với phương trình trung hòa điện tích (cân bằng ion) trong dung dịch. Để bảo toàn điện tích, tổng nồng độ đương

lượng của các cation phải bằng tổng nồng độ đương lượng của các anion. Độ kiềm tổng cộng là số đo nồng độ đương lượng của tất cả các cation và anion kết hợp với độ kiềm được trình bày như sau:

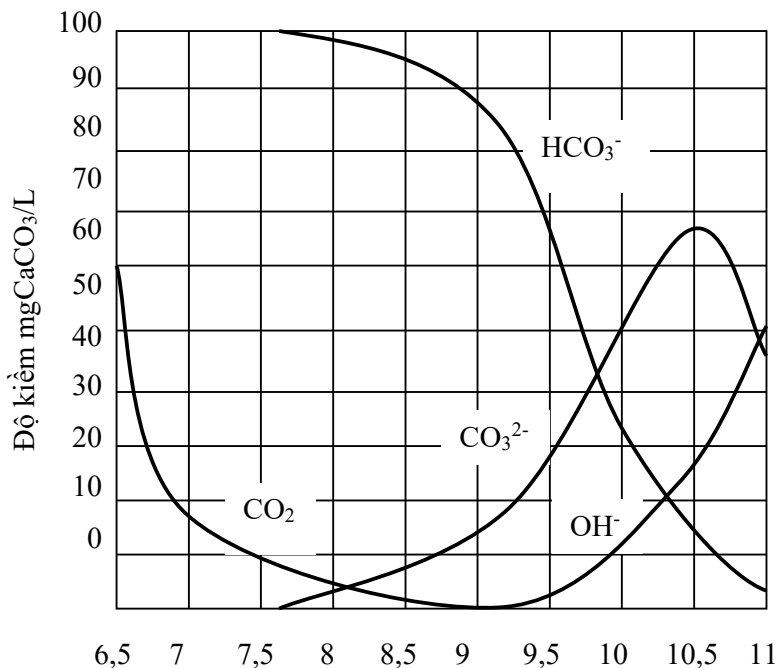
$$[H^+] + \frac{\text{Độ kiềm}}{50.000} = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

4.6.3.4. Môi trường giữa carbonic, độ kiềm và pH trong nước tự nhiên

Từ các phương trình: $CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$



Rõ ràng rằng carbonate và ba dạng độ kiềm là các phần của một hệ thống tồn tại ở dạng cân bằng vì tất cả các phương trình đều liên quan đến HCO_3^- . Sự thay đổi nồng độ của bất cứ thành phần nào trong hệ thống sẽ dẫn đến thay đổi cân bằng, thay đổi nồng độ của các ion khác và kết quả là sự thay đổi pH. Ngược lại, sự thay đổi pH sẽ làm thay đổi các mối quan hệ.



Hình 4.5 Mối quan hệ giữa carbonic và ba dạng độ kiềm tại các pH khác nhau (giá trị được tính toán cho nước với độ kiềm tổng cộng là 100 mgCaCO₃/L ở nhiệt độ 25⁰C

4.6.3.5. Áp dụng số liệu về độ kiềm

Keo tụ hóa học

Các hóa chất được sử dụng để keo tụ nước và nước thải phản ứng với nước để tạo thành kết tủa hydroxide không hòa tan. Ion hydro giải phóng ra sẽ phản ứng với độ kiềm của nước. Vì vậy, độ kiềm tác dụng đệm cho nước đây pH tối ưu cho quá trình keo tụ. Độ kiềm phải có mặt trong nước ở một lượng đủ để trung hòa lượng acid được giải phóng ra từ các chất keo tụ và hoàn thành quá trình keo tụ.

Làm mềm nước

Độ kiềm là thông số chính phải được xem xét đến trong việc tính toán nhu cầu về vôi và soda trong quá trình làm mềm nước bằng phương pháp kết tủa. Độ kiềm của nước được làm mềm phải nằm trong giới hạn của tiêu chuẩn nước uống.

Kiểm soát ăn mòn

Độ kiềm là thông số quan trọng liên quan đến việc kiểm soát quá trình ăn mòn. Đây là thông số cần phải biết để tính toán chỉ số bảo hòa Langelier.

Khả năng đệm

Số đo độ kiềm được sử dụng như một thông số để đánh giá khả năng đệm của nước thải và bùn.

Chất thải công nghiệp

Nhiều công ty cấm việc xả chất thải chứa độ kiềm hydroxide vào nguồn nước. các nhà chức trách đô thị thường cấm xả chất thải chứa độ kiềm hydroxide vào cống thoát nước. Độ kiềm cũng như pH là yếu tố quan trọng khi xác định khả năng xử lý sinh học của nước thải.

Sự thay đổi pH khi thổi khí

Trong thực tế, nước được thổi khí để khử carbonic. Vì carbonic là khí acid nên khi khử carbonic dẫn đến làm giảm $[H^+]$ và vì vậy làm tăng pH của nước.

Câu hỏi ôn tập và bài tập

1. Độ kiềm trong nước gây ra do những ion nào, sắp xếp theo thứ tự giảm dần? Đơn vị của độ kiềm là gì?
2. Trong phương pháp xác định độ kiềm, dùng chất chỉ thị gì và khoảng pH đổi màu của chất chỉ thị đó?
3. Trình bày nguyên tắc của phương pháp xác định độ kiềm, các yếu tố ảnh hưởng? Cách khắc phục?
4. Ứng dụng của số liệu độ kiềm trong thực tế kỹ thuật môi trường?
5. Dựa vào đồ thị hãy giải thích mối quan hệ giữa carbonic, độ kiềm và pH trong nước tự nhiên.
6. Kết quả phân tích một loại mẫu nước có pH như sau: 5,5; 3,0; 11,2; 8,5; 7,4; và 9,0. Anh (chị) có kết luận gì về khả năng có thể có của độ kiềm bicarbonate, carbonate hoặc hydroxide trong mỗi mẫu?
7. Tính toán độ kiềm phenol và độ kiềm tổng cộng của các mẫu sau:
 - a. 50 ml mẫu cần 5,3 ml H_2SO_4 N/50 để đạt điểm kết thúc phenolphthalein và tổng cộng 15,2 ml để đạt đến điểm kết thúc bromcresol green.
 - b. 50 ml mẫu cần 20,2 ml H_2SO_4 N/50 để đạt điểm kết thúc phenolphthalein và tổng cộng 25,6 ml để đạt đến điểm kết thúc bromcresol green.
8. Theo số liệu sau đây, tính toán độ kiềm hydroxide, carbonate và bicarbonate theo qui trình (1) chỉ sử dụng cơ sở đo độ kiềm và (2) sử dụng số đo độ kiềm và pH. Thể tích mẫu là 100 ml, dung dịch H_2SO_4 N/50 được sử dụng làm chất định phân và nhiệt độ của nước là $25^\circ C$.

Mẫu	pH của mẫu	ml định phân	
		Phenol	Bromcresol green

A	11,0	10,0	15,5
B	10,0	14,4	38,6
C	11,2	8,2	8,4
D	7,0	0	12,7

9. Tính toán lượng kiềm để đệm cho nước khi sử dụng 25 mg/l phèn nhôm $Al_2(SO_4)_3$.

4.6.4. MÀU SẮC (COLOR)

4.6.4.1. Khái niệm chung

Nhiều nguồn nước mặt, đặc biệt là những nguồn nước bắt nguồn từ các vùng đầm lầy, có độ màu cao không thể sử dụng để cung cấp nước cho nhu cầu sinh hoạt hoặc cho một số loại hình công nghiệp nếu không được xử lý để khử độ màu. Các chất gây độ màu cho nước thường là các mảnh vụn hữu cơ như lá cây, gỗ, sản phẩm của quá trình phân hủy các chất hữu cơ. Sản phẩm phân hủy của lignin như tanin, acid humic và humate, là những chất gây độ màu chủ yếu trong các nguồn nước mặt. Trong một số trường hợp, sắt dưới dạng ferric humate cũng có khả năng tạo độ màu cao trong nước.

Độ màu tự nhiên trong nước do các hạt keo mang điện tính âm gây nên vì vậy việc khử độ màu thường được thực hiện dễ dàng bằng quá trình keo tụ với các loại muối kim loại (phèn) có hóa trị 3 như phèn nhôm hoặc phèn sắt.

Nước mặt có thể có độ màu cao vì các chất lơ lửng có màu, nhưng trong thực tế chúng không phải như vậy. Các con sông dẫn nước từ các vùng đất đỏ bazan như sông Hồng, sông Bé, sông Đồng Nai có độ màu cao trong mùa lũ do các chất lơ lửng gây nên gọi là độ màu biểu kiến (apparent color) và độ màu do các hạt keo, sản phẩm của quá trình phân hủy thực vật hoặc chất hữu cơ gây nên gọi là độ màu thực (true color). Trong phân tích nước, việc phân biệt giữa độ màu biểu kiến và độ màu thực đóng một vai trò rất quan trọng. Độ màu thường tăng khi pH tăng. Vì vậy, thường phải ghi kết quả pH kết hợp với việc đo độ màu.

Nước mặt còn có thể có màu do bị ô nhiễm bởi nước thải công nghiệp có độ màu cao. Các loại nước thải công nghiệp có độ màu cao thường là nước thải của quá trình nhuộm trong nhà máy dệt, nước thải của quá trình sản xuất bột giấy trong nhà máy giấy. Nước thải nhuộm có độ màu thay đổi rất lớn, có thể được nhận biết và phát hiện một cách dễ dàng. Việc sản xuất bột gỗ sinh ra một lượng đáng kể dịch thải (dịch đen) chứa lignin và các chất khác dưới dạng hòa tan. Các hợp chất chứa lignin gây độ màu cao và bền vững trong quá trình phân hủy sinh học. Khi các chất như vậy bị thải vào nguồn nước tự nhiên, độ màu của nguồn nước tăng lên và còn tồn tại trong nguồn ở những khoảng cách lớn về phía hạ nguồn. Vì những lý do trên, việc xả các loại chất thải gây nên độ màu cần phải được quy định một cách chặt chẽ.

4.6.4.2. Ý nghĩa về sức khỏe cộng đồng

Nước chứa các chất gây màu có nguồn gốc từ các chất tự nhiên do sự phân hủy các chất hữu cơ trong đầm lầy và trong rừng thường không mang tính độc hại. Các chất gây độ màu tự nhiên tạo nên màu vàng nâu trong nước, giống như màu của nước tiểu. Việc khử trùng nước có chứa các chất hữu cơ tự nhiên bằng clo sẽ tạo thành chloroform, các trihalomethane và nhiều loại chất hữu cơ bị clo hóa dẫn đến nhiều loại ung thư hiện nay.

Trách nhiệm của các công ty cấp nước, nhà nước hay tư nhân là sản xuất ra các sản phẩm an toàn về vệ sinh. Các cơ quan về sức khỏe cộng đồng cần phải nhận thấy rằng nếu chất lượng nước uống của đô thị không thể chấp nhận được về mặt cảm quan cố gắng tìm kiếm các nguồn cấp nước uống khác. Vì lý do trên, các nguồn nước sử dụng cho con người phải có độ màu không lớn hơn 20 Pt-Co (nguồn loại A) và không lớn hơn 50 Pt-Co (nguồn loại B) (TCVN 5945 – 1995).

4.6.4.3. Phương pháp xác định

Độ màu tự nhiên, giống như độ đục, do rất nhiều chất gây nên và cần phải xây dựng tiêu chuẩn để đo đạc. Tiêu chuẩn được sử dụng trực tiếp hoặc gián tiếp để đo độ màu. Nhiều mẫu nước yêu cầu phải xử lý sơ bộ để loại bỏ các chất lơ lửng trước khi độ màu thực được xác định. Phương pháp xử lý sơ bộ phải được lựa chọn để tránh sai số.

Dung dịch màu tiêu chuẩn

Nước có độ màu tự nhiên thường có màu vàng nâu. Kinh nghiệm thực tế cho thấy, dung dịch chloroplatinate kali (potassium chloroplatinate – K_2PtCl_6) pha với một lượng nhỏ clorua cobalt (cobalt chloride) cho thấy độ màu giống với độ màu tự nhiên. Màu sắc của màu có thể được thay đổi để phù hợp với độ màu tự nhiên bằng cách tăng hoặc giảm khối lượng của clorua cobalt.

Độ màu do 1mg Pt/L (theo K_2PtCl_6) tạo ra trong nước tương đương với 1 đơn vị chuẩn của độ màu. Dung dịch K_2PtCl_6 chuẩn dự trữ chứa 500 mg Pt/L. Dung dịch chuẩn dự trữ có độ màu là 500 đơn vị và dãy màu tiêu chuẩn có thể được chuẩn bị bằng việc pha loãng dung dịch chuẩn dự trữ. Dãy ống so màu (thường gọi là ống Nessler) với độ màu thay đổi từ 0 đến 70 đơn vị có thể sử dụng trong nhiều tháng, phải tránh bụi bẩn và bay hơi nước.

Các mẫu nước phân tích có thể chứa các chất lơ lửng ảnh hưởng đến việc đo độ màu thực. Độ màu biểu kiến được xác định trên các mẫu được lấy trong thực tế. Chất lơ lửng phải được loại bỏ để giúp cho việc xác định độ màu thực. Việc này thường được thực hiện bằng cách ly tâm mẫu nước ở tốc độ 5000 – 10000 vòng/phút để tách các chất rắn lơ lửng. Phương pháp lọc không được kiến nghị vì các chất gây màu có thể hấp thụ lên vật liệu lọc. Các mẫu nước có độ màu nhỏ hơn 70 đơn vị được phân tích bằng cách so sánh trực tiếp với các tiêu chuẩn đã xác định. Đối với các mẫu có độ màu lớn hơn 70 đơn vị, phải pha loãng mẫu với nước cất để đo màu của mẫu nước cần đo (đã pha loãng) nằm trong dãy tiêu chuẩn, sau đó tính toán bằng các hệ số điều chỉnh.

Các phương pháp sử dụng thiết bị cố định

Một số lượng lớn các thiết bị được triển khai để tránh việc phải pha lại dung dịch màu chuẩn. Hầu hết các thiết bị này đều sử dụng đĩa thủy tinh mẫu mô phỏng theo độ màu tiêu chuẩn. Các thiết bị đĩa thủy tinh đo độ màu được sử dụng rộng rãi trong các phòng thí nghiệm phân tích nước không có các cán bộ chuyên môn hoặc không có các dung dịch màu tiêu chuẩn. Tuy nhiên, chúng không được chấp nhận như qui trình tiêu chuẩn vì sự thay đổi độ màu của các đĩa thủy tinh và khuynh hướng thay đổi tính

chất khi có dầu tay, bụi bám trên mặt đĩa thủy tinh. Chúng luôn luôn phải chuẩn độ lại bằng dung dịch tiêu chuẩn K_2PtCl_6

4.6.4.3. Phân tích và áp dụng số liệu về độ màu

Độ màu của nước mặt thường được sử dụng cho việc cấp nước là mối liên hệ chính được ghi nhận ở trên. Nhiều quá trình sản xuất yêu cầu việc sử dụng nước không có độ màu. Khử màu là quá trình đầu tiên khi xem xét về vốn đầu tư và chi phí vận hành. Hơn nữa, độ màu của nước tự nhiên là chỉ số gián tiếp về việc tạo thành các hợp chất trihalomethane khi khử trùng nước bằng clo. Vì vậy, khi tìm kiếm các nguồn cấp nước đều phải xem xét đến các nguồn thích hợp có độ màu thấp để không phải sử lý hóa học, tránh được việc tạo thành các hợp chất trihalomethane.

Với các loại nước nguồn có độ màu cao, việc xác định độ màu là cơ sở quyết định đến công nghệ xử lý. Các số liệu phải được thu thập để phục vụ cho việc lựa chọn hợp lý các thiết bị châm hóa chất và thiết kế kho lưu trữ. Khi vận hành các công trình xử lý, việc xác định độ màu trong nước thô và nước sau xử lý phục vụ cho công tác quản lý liều lượng hóa chất sử dụng, để vận hành 1 cách kinh tế và sản xuất nước có độ màu thấp trong giới hạn có thể chấp nhận được.

Câu hỏi ôn tập

1. Các nguyên nhân gây độ màu cho dòng sông?
2. Có thể sử dụng thang màu chuẩn để xác định độ màu của dòng nước bị ô nhiễm bởi nước thải công nghiệp không? Giải thích?
3. Đơn vị của độ màu là gì, dung dịch màu chuẩn được chuẩn bị như thế nào, vai trò của $CoCl_2$ trong dung dịch chuẩn?
4. Phân biệt độ màu thực và độ màu biểu kiến?
5. Khi đo độ màu, những điều gì cần lưu ý? Sử dụng bước sóng bao nhiêu?
6. Nguyên tắc của phương pháp đo độ màu? Sử dụng bước sóng bao nhiêu?

4.6.5. ĐỘ ĐỤC (TURBIDITY)

4.6.5.1. Khái niệm chung

Thuật ngữ “độ đục” được áp dụng cho các loại nước có chứa chất lơ lửng ảnh hưởng đến độ truyền suốt ánh sáng qua nước hoặc làm giảm độ sâu nhìn thấy. Các chất lơ lửng gây ra do độ đục thay đổi trong phạm vi rất rộng, chúng có kích thước từ hạt keo đến các hạt phân tán thô phụ thuộc vào mức độ xáo trộn của dòng chảy. Trong các hồ chứa hoặc ở những nơi nước tĩnh, chất gây độ đục thường là các hạt keo và phân tán nhỏ. Trong các dòng sông vào mùa lũ, chất gây độ đục thường là các chất phân tán thô.

Độ đục cũng có thể do rất nhiều chất gây ra. Trong các dòng sông bắt nguồn từ vùng núi chảy xuống vùng đồng bằng, sản phẩm của các hoạt động nông nghiệp, nạn phá rừng gây xói mòn đất và các hoạt động khác đã gây nên độ đục của nước. Trong mùa lũ, một khối lượng lớn của lớp đất bề mặt bị rửa trôi vào các dòng sông. Hầu hết các chất này là các chất vô cơ bao gồm sét và cát, bùn, phù sa, nhưng cũng có thể là các chất hữu cơ. Khi các con sông chảy theo hướng ra biển, chúng thường đi qua các vùng đô thị, thành phố, khu công nghiệp và tiếp nhận các loại nước thải sinh hoạt và công nghiệp đã được và chưa được xử lý. Nước thải sinh hoạt và công nghiệp đưa vào nguồn nước một khối lượng lớn các chất hữu cơ và một số các chất vô cơ, các chất này cũng có thể gây độ đục. Nước tưới và rửa đường chứa nhiều chất gây độ đục vô cơ và hữu cơ. Các chất hữu cơ thải vào nguồn sẽ là nguồn thức ăn cho các loại vi khuẩn và nhiều loại vi sinh vật khác. Sự tăng trưởng của vi sinh vật cũng sẽ làm tăng độ đục của nước. Các chất dinh dưỡng vô cơ như nitơ và photpho có trong nước thải xả vào nguồn và từ quá trình rửa trôi trong nông nghiệp kích thích sự phát triển của tảo, điều này cũng làm tăng độ đục của nước.

Thực tế trên cho thấy, các chất gây độ đục thay đổi rất rộng từ các chất vô cơ đến các chất hữu cơ. Do sự khác biệt rất lớn về tính chất của các chất gây độ đục nên không thể xây dựng các quy tắc chặt chẽ và nhanh chóng để xử lý độ đục.

4.6.5.2. Ý nghĩa môi trường

Cảm quan

Khách hàng của công ty cấp nước đô thị mong muốn và có quyền yêu cầu sử dụng nước trong. Độ đục trong nước uống thường kết hợp với khả năng bị ô nhiễm do nước thải sinh hoạt và nguy hại đến sức khỏe.

Khả năng lọc

Độ đục trong nước cao sẽ gây khó khăn cho quá trình lọc và làm tăng chi phí vận hành. Ở hầu hết các vùng nguồn nước có độ đục cao, việc sử dụng bể lọc chậm trở nên không thực tế, vì độ đục cao sẽ làm giảm đáng kể chu kỳ lọc và làm tăng chi phí rửa lọc. Việc vận hành tối ưu bể lọc nhanh phụ thuộc vào hiệu quả xử lý độ đục bằng quá trình keo tụ hóa học trước khi đưa nước vào bể lọc. Hiệu quả xử lý độ đục sẽ làm giảm chu kỳ lọc và sản xuất ra nước có chất lượng thấp hơn, trừ khi bể lọc được cấu tạo và vận hành đặc biệt.

Khử Trùng

Trong cấp nước đô thị, quá trình khử trùng thường được thực hiện bằng clo (Cl_2), ozone (O_3), hoặc chlorine dioxide (ClO_2). Để quá trình này được thực hiện một cách có hiệu quả, cần phải có sự tiếp xúc giữa các hóa chất khử trùng và vi sinh vật. Trong nước đục, hầu hết vi sinh vật gây bệnh bị phơi bày dưới tác dụng của chất khử trùng. Nhưng trong nhiều trường hợp, độ đục do chất rắn của nước thải sinh hoạt gây nên, nhiều loại vi trùng gây bệnh có thể được bao phủ bằng các hạt cặn lơ lửng và tránh được sự tiếp xúc với chất khử trùng. Vì lý do này và tính chất cảm quan của nước, tiêu chuẩn về độ đục trong nước cho phép từ 0,5 đến 1,0 đơn vị độ đục. Theo tiêu chuẩn Việt Nam, độ đục cho phép thải nguồn loại A là 50 NTU và nguồn loại B là 100 NTU.

4.6.5.3. Đơn vị tiêu chuẩn đo độ đục

Vì các chất gây độ đục cho nước tự nhiên thay đổi trong phạm vi rất rộng nên cần phải sử dụng tiêu chuẩn riêng. Ban đầu tiêu chuẩn được lựa chọn là:

$1\text{mg SiO}_2 = 1$ đơn vị độ đục; và silic được sử dụng có kích thước hạt tương tự như trong tự nhiên.

Hiện nay sự lơ lửng tiêu chuẩn của silic không được sử dụng để đo độ đục. Ban đầu chúng được sử dụng để chuẩn độ thiết bị đo độ đục Jackson (dùng nên). Đây là thiết bị đo độ đục của lớp nước qua ngọn lửa của cây nến tiêu chuẩn vừa không nhìn thấy. Cho đến nay, thiết bị đo độ

đục bằng nên Jackson không được sử dụng như qui trình vì trong thực tế nó đã được thay thế bằng các thiết bị theo nguyên tắc tán xạ, tin cậy hơn, độ nhạy cao hơn và dễ sử dụng hơn. Lúc này, chất so sánh tiêu chuẩn là silic được thay thế bằng formazin cao phân tử. Sự lơ lửng của formazin được chuẩn lại đối với thiết bị đo độ đục Jackson, và vì vậy có mối quan hệ giữa việc đo độ đục bằng sự tán xạ ánh sáng. Tuy nhiên, thiết bị đo độ đục Jackson do sự ảnh hưởng đến sự truyền suốt ánh sáng theo đường thẳng, trong khi đó thiết bị tán xạ do sự tán xạ của ánh sáng từ các hạt lơ lửng. Vì vậy, để tránh nhầm lẫn xảy ra, việc đo độ đục bằng qui trình tán xạ tiêu chuẩn được thể hiện bằng đơn vị độ đục tán xạ (NTU = nephelometric turbidity unit).

4.6.5.4. Phương pháp xác định

Hiện nay phương pháp tiêu chuẩn để đo độ đục phụ thuộc vào các thiết bị sử dụng nguyên tắc tán xạ ánh sáng. Trong thiết bị này, nguồn sáng chiếu qua mẫu và một hoặc nhiều tế bào quang điện được sử dụng kết hợp với các dụng cụ đọc để xác định cường độ ánh sáng tán xạ. Thông thường chất lơ lửng formazin thường được dùng như chất chuẩn. Khi sử dụng chất chuẩn formazin, 40 NTU tương đương với 40 JTU. Các mẫu có độ đục cao hơn 40 NTU được pha loãng với nước cất cho đến khi có độ đục nằm trong khoảng 30 đến 40 NTU. Sau đó, độ đục được xác định bằng cách nhân độ đục đã được đo với hệ số pha loãng. Bằng cách này, thiết bị riêng lẻ có thể được sử dụng để đo độ đục nằm trong phạm vi rất rộng. Hơn nữa, các thiết bị có thể tự động hóa để đọc liên tục độ đục của nước trong việc kiểm soát các quá trình.

4.6.5.5. Áp dụng số liệu về độ đục

Số đo độ đục có ý nghĩa đặc biệt quan trọng trong lĩnh vực cấp nước. Chúng ít được sử dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải sinh hoạt và công nghiệp.

Cấp nước

Trong cấp nước thô, kiến thức về sự thay đổi độ đục có tầm quan trọng bậc nhất đối với kỹ sư môi trường. Họ sử dụng số liệu về độ đục trong sự liên hệ với các thông tin khác để xác định xem việc cung cấp có phải xử lý đặc biệt bằng keo tụ hóa học và lọc trước khi sử dụng cho cấp

nước công cộng hay không. Ở nhiều thành phố, nguồn nước có độ đục thấp không cần phải xử lý mà chỉ cần khử trùng trước khi đưa đến nơi tiêu thụ.

Nguồn nước lấy từ sông thường phải keo tụ bằng hóa chất vì độ đục cao. Việc đo độ đục thường được sử dụng để xác định hiệu quả của quá trình xử lý với các loại hóa chất khác nhau và liều lượng cần thiết. Vì vậy, chúng giúp cho việc lựa chọn hóa chất có hiệu quả nhất và kinh tế nhất để sử dụng. Các thông tin như vậy là cần thiết để thiết kế các công trình và thiết bị châm hóa chất vào nước cũng như dự trữ hóa chất.

Việc đo độ đục giúp cho việc xác định khối lượng hóa chất cần hàng ngày để vận hành trạm xử lý. Việc đo độ đục của nước sau khi lắng trước bể lọc rất hữu dụng trong việc kiểm soát liều lượng hóa chất cũng như tránh bể lọc nhanh làm việc quá tải. Cuối cùng, việc đo độ đục của nước sau lọc là cần thiết để kiểm tra sai sót của việc vận hành bể lọc.

Câu hỏi ôn tập

1. Các nguyên nhân tạo độ đục cho dòng sông?
2. Nguyên tắc của phương pháp đo độ đục? Các trở ngại cần chú ý? Đo độ đục sử dụng bước sóng bao nhiêu?
3. Kể các đơn vị đo độ đục? Nêu nguyên tắc của phép đo?
4. Nếu mẫu vượt quá thang đo phải khắc phục bằng cách nào?

4.6.6. CHẤT RẮN (SOLIDS)

4.6.6.1. Giới thiệu chung

Định nghĩa thông thường về chất rắn là để chỉ thành phần **còn lại sau khi bay hơi và sấy ở nhiệt độ từ 103 đến 105°C**. Tất cả các vật liệu có thể bay hơi đáng kể tại nhiệt độ này sẽ bị mất trong quá trình sấy và bay hơi. Phần còn lại, hay chất rắn, đại diện cho các thành phần hiện diện trong mẫu hầu như bị bay hơi không đáng kể ở 105°C.

Chất rắn hòa tan và chất rắn không tan

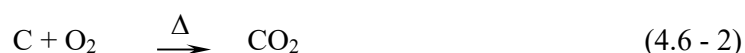
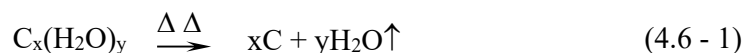
Thành phần và tính chất của chất hòa tan và chất không hòa tan trong nước khác nhau rất lớn. Trong nước uống, hầu hết chất rắn hòa tan phần lớn là muối vô cơ, một lượng nhỏ chất hữu cơ và khí hòa tan. Tổng chất rắn hòa tan (TDS) của nước uống thay đổi từ 20 đến 1000 mg/L và thường độ cứng của nước tỉ lệ với TDS. Khi xác định tổng chất rắn hòa tan trong nước cấp, khác với việc xác định tổng chất rắn như đã đề cập ở trên, ở đó mẫu được sấy ở 103 đến 105°C, trong thí nghiệm này, nhiệt độ được đưa ra là 180°C. Việc sử dụng nhiệt độ cao là để tách hoàn toàn nước liên kết vật lý với chất rắn hòa tan. Trong nước cấp,

hàm lượng chất hữu cơ nhìn chung rất thấp, vì vậy sự mất mát do nhiệt độ sấy cao sẽ không đáng kể. Trong tất cả những chất lỏng khác, lượng chất keo không tan và chất lơ lửng tăng theo mức độ ô nhiễm. Bùn là ví dụ tiêu biểu cho trường hợp trong đó hầu hết tất cả chất rắn là không tan và chỉ có một lượng nhỏ chất rắn hòa tan. Chất rắn hòa tan và không hòa tan được xác định bằng cách lọc mẫu qua giấy lọc. Chất rắn không hòa tan thường được coi như là chất lơ lửng hoặc chất rắn lơ lửng.

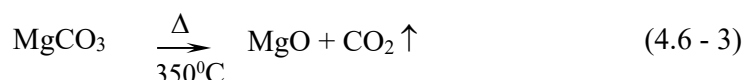
Chất rắn bay hơi và chất rắn cố định

Đối với chất thải sinh hoạt, chất thải công nghiệp và bùn thải, mục đích của thí nghiệm này nhằm xác định chính xác lượng hữu cơ có trong đó. Phương pháp đốt được sử dụng cho mục đích này. Trong quá trình đốt, chất hữu cơ được biến đổi thành khí CO₂ và nước, và nhiệt độ đốt được kiểm soát nhằm tránh sự phân hủy và bay hơi của các chất vô cơ cho đến khi oxy hóa hoàn toàn chất hữu cơ. Lượng mất đi do quá trình oxy hóa ở nhiệt độ cao và do quá trình bay hơi được hiểu như là chất hữu cơ. Cần chú ý là không nên nhầm lẫn giữa khái niệm chất rắn bay hơi (volatile solid) được dùng trong bài này cho tổng chất hữu cơ trong mẫu với khái niệm mới chất hữu cơ bay hơi (volatile organic) như trình bày trong chương 33. Một số chất hữu cơ có thể dễ dàng tách ra khỏi dung dịch bằng cách sục khí ở nhiệt độ phòng. Thí nghiệm xác định chất rắn không xác định được chất hữu cơ bay hơi do sự bay hơi của nó trong suốt quá trình bay hơi và sấy.

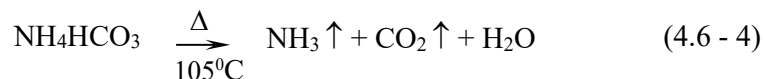
Phương pháp chuẩn để phân tích chất rắn bay hơi là đốt mẫu ở nhiệt độ 550⁰C. Đó là nhiệt độ thấp nhất để chất hữu cơ có thể oxy hóa hoàn toàn thành như Phương trình (4.6 - 1):



Cũng vậy sự phân hủy của muối vô cơ nhỏ nhất ở nhiệt độ 550⁰C. Hầu hết các hợp chất ammonium đều bay hơi trong quá trình bay hơi và sấy, các muối vô cơ khác bền ở khoảng nhiệt độ này ngoại trừ MgCO₃ như được chỉ ra trong phương trình,



Trong xác định của phần bay hơi của chất rắn lơ lửng, muối vô cơ hòa tan không được xem xét bởi vì chúng được tách ra trong suốt phương pháp lọc. Trong phân tích bùn, hợp chất ammonium tồn tại chủ yếu như NH₄HCO₃, được bay hơi hoàn toàn trong suốt quá trình bay hơi và sấy do đó không ảnh hưởng đến việc xác định chất rắn bay hơi.



Các muối vô cơ không bền khác hiện diện trong bùn thường ở lượng rất nhỏ, có liên quan đến tổng chất rắn và

ảnh hưởng của chúng thường được bỏ qua. Sai số nghiêm trọng có thể xảy ra khi xác định chất rắn bay hơi do không kiểm soát được nhiệt độ. Trong trường hợp này, để tránh sai số, mẫu được đốt trong lò đốt có thiết bị điều chỉnh nhiệt độ. CaCO_3 bị phân hủy ở nhiệt độ trên 825°C và khi đó nó là thành phần muối vô cơ chính thường hiện diện trong mẫu khi phân tích chất rắn bay hơi. Ngoài ra sự phân hủy của nó có thể gây ra những sai số đáng kể.

Khi xác định chất rắn bay hơi trong bùn, trong phần đầu của phương pháp, do hiện tượng gãy nứt (decrepitation) vì những thay đổi về lý tính hay cơ tính của mẫu, phương pháp này thường có sai số lớn. Để tránh điều này, có thể đốt sơ bộ mẫu bằng đèn Bunsen để phân hủy các chất dễ cháy trước khi đặt mẫu vào buồng đốt. Nếu quá trình đốt được thực hiện thích hợp đối với hầu hết bùn đô thị, khối lượng mất đi chính là lượng chất hữu cơ, và phần dư còn lại như là tro hay chất rắn cố định (chất vô cơ) có trong mẫu. Chú ý, khi xác định chất rắn bay hơi trong nước thải công nghiệp, các chất hữu cơ như acid béo mạch ngắn, rượu, xeton (ketones), aldehydes, và hydrocarbons, sẽ bị mất đi trong suốt quá trình bay hơi và quá trình sấy do dễ bay hơi. Với nước thải loại này, để xác định chính xác hàm lượng chất hữu cơ cần phải xác định thêm chỉ tiêu COD và TOC.

4.6.6.2. Các định nghĩa

Chất Rắn Tổng Cộng (Total Solids - TS) là lượng chất rắn trong cốc sau khi làm bay hơi nước trong mẫu và làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ xác định, bao gồm tổng hàm lượng các **Chất Rắn Lơ Lửng (Suspended Solids -**

=950mg/L

$$TS=(m_2-m_1)\times 10^6/V$$

Trong đó:

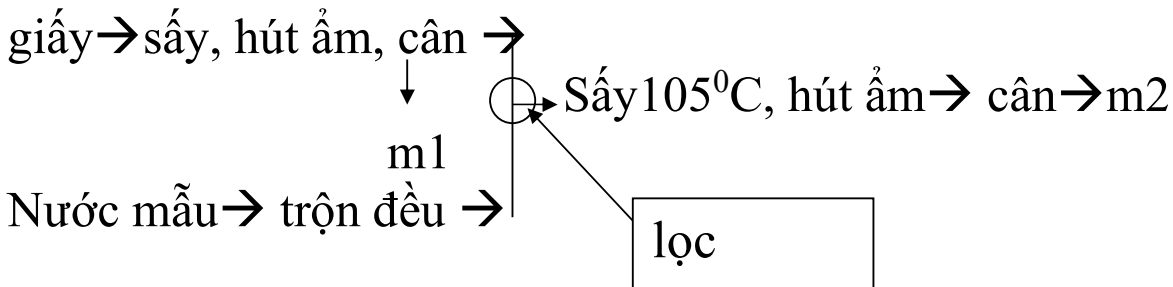
M₂: g

M₁:g

V: ml

Xác định TSS

Mẫu đã khuấy trộn đều được làm bay hơi trong giấy lọc đã cân và làm khô đến trọng lượng không đổi trong tủ sấy ở nhiệt độ 103 ÷ 105⁰C. Độ tăng trọng lượng giấy chính là khối lượng Chất Rắn lơ lửng (chất rắn không tan).



Xác định TFS, TVS:

Cốc đã xác định TS (m₁) → tiếp tục nung cốc ở 550 ± 50⁰C thì độ tăng trọng lượng của cốc sau khi nung so với trọng lượng cốc ban đầu chính là hàm lượng **Chất Rắn Cố Định**.

Cốc đã xác định TS → nung 550⁰C → hút ẩm → cân (m₃)

$$TFS=(m_3-m_1)\times 10^6/V$$

$$TVS=TS-TFS$$

Mẫu đã khuấy trộn đều được lọc qua giấy lọc thủy tinh (đã xác định trọng lượng ban đầu), sau đó làm khô giấy lọc có cặn đến trọng lượng không đổi ở nhiệt độ $103 \div 105^{\circ}\text{C}$. Độ tăng trọng lượng giấy lọc sau khi sấy là hàm lượng **Tổng Chất Rắn Lơ Lửng**.

Tổng chất rắn lơ lửng = chất rắn tổng cộng - tổng chất rắn hòa tan

Chất rắn ổn định = chất rắn tổng cộng - chất rắn bay hơi

Phân Tích Nồng Độ Chất Rắn Trong Nước Thải.

Việc xác định nồng độ SS có ý nghĩa quan trọng trong việc phân tích nước đã bị nhiễm bẩn. SS là một trong những thông số chính để đánh giá nồng độ ô nhiễm của nước thải và hiệu quả của hệ thống xử lý. Trong kiểm soát ô nhiễm nguồn nước, tất cả các chất rắn lơ lửng (suspended solids) được xem là chất rắn có khả năng lắng được (settleable solids) vì thời gian lắng là vô hạn. Quá trình phân hủy sẽ xảy ra đồng thời trong quá trình tạo bông hóa học và sinh học. Do đó, đo đạc nồng độ SS cũng cần thiết như việc xác định nồng độ BOD.

Nhiều yếu tố gây ra sai số khi phân tích SS. Ví dụ, trong một số trường hợp thể tích mẫu phân tích nhỏ hơn 50 ml, do không thể lọc lượng mẫu nhiều hơn qua giấy lọc. Khối lượng chất rắn lọc được trên giấy lọc thường nhỏ hơn 10 mg (ít khi lớn hơn 20 mg), nên sai số nhỏ khi cân sẽ gây sai số đáng kể cho kết quả xác định SS của mẫu phân tích. Vì vậy, để hạn chế sai số trong phân tích, thể tích mẫu lọc càng lớn càng tốt và khối lượng giấy sau khi lọc phải tăng

khoảng 10 mg. Đối với những mẫu nước ít bị nhiễm bẩn, thể tích mẫu lọc có thể lớn hơn hoặc bằng 500 ml.

Phân Tích Nồng Độ Chất Rắn Trong Bùn. Nồng độ chất rắn tổng cộng (TS) và nồng độ chất rắn bay hơi trong bùn (VS) đóng vai trò quan trọng trong phân tích bùn thô và bùn đã phân hủy. Cả hai trường hợp đều bị sai số do một số chất hữu cơ bay hơi trong quá trình sấy. Ảnh hưởng này không đáng kể đối với các mẫu bùn thô và bùn đã phân hủy hoàn toàn, tuy nhiên đối với các mẫu bùn có chứa một lượng lớn các acid bay hơi, sai số trong trường hợp này trở nên đáng kể. Điều này dẫn đến việc đánh giá sai mức độ phân hủy các chất rắn bay hơi.

Do không thể lấy mẫu bùn bằng pipet, nên trong thực tế mẫu bùn sẽ được cân bùn trong các chén nung đã sấy và cân xác định khối lượng trước. Loại chén nung sử dụng thường là loại có đường kính khoảng 7 cm. Cần lưu ý là chén phải được nung đến khi đạt khối lượng không đổi để xác định chính xác nồng độ chất rắn bay hơi. Do tính không đồng nhất của bùn nên mẫu đem phân tích phải có khối lượng tương đối lớn, khoảng 25-50 g (trừ khi có thể áp dụng phương pháp làm đồng nhất hóa mẫu trước khi phân tích). Như vậy, phần cặn còn lại sau khi nước đã bay hơi có khối lượng tương đối lớn. Mẫu phải được sấy ở 103°C trong nhiều giờ để đảm bảo rằng toàn bộ ẩm có trong mẫu đã bay hơi hoàn toàn.

Thành phần bay hơi của chất rắn lơ lửng có thể xác định bằng cách đốt trực tiếp giấy lọc thủy tinh trong tủ. Chất rắn lơ lửng thường chứa 80% chất bay hơi. Chất rắn cố định

thường có khối lượng nhỏ hơn 2 mg. Giấy lọc không bị phá hủy trong trường hợp này nếu áp dụng trước một số các bước phòng ngừa. Nhiệt độ 600°C gần với điểm nóng chảy của giấy lọc nên nhiệt độ đốt không nên cao hơn giá trị đề nghị là 550°C.

4.6.6.4. Ý nghĩa môi trường

Chất rắn trong nước bao gồm các chất tồn tại ở dạng lơ lửng và dạng hòa tan. Chất rắn ảnh hưởng xấu đến chất lượng nước hoặc nước thải, các nguồn nước có hàm lượng chất rắn cao thường có vị và có thể tạo nên các phản ứng lý học không thuận lợi cho người sử dụng. Nước cấp có hàm lượng cặn lơ lửng cao gây nên cảm quan không tốt. Ngoài ra hàm lượng cặn lơ lửng còn gây ảnh hưởng nghiêm trọng trong việc kiểm soát quá trình xử lý nước thải bằng phương pháp sinh học.

Lượng chất rắn hiện diện trong nước cần được xem xét trong khả năng phù hợp để sử dụng cho sinh hoạt. Nhìn chung, thích hợp nhất cho mục đích này là nước có tổng hàm lượng chất rắn nhỏ hơn 500mg/L. Nước có hàm lượng chất rắn cao hơn đôi khi thường tác dụng bất lợi cho những người có khả năng thích nghi kém. Tại rất nhiều khu vực, rất khó tìm được nước tự nhiên có hàm lượng chất rắn thấp hơn 500 mg/L và hệ quả là rất khó đạt được chất lượng nước mong muốn nếu không xử lý thích hợp. Tiêu chuẩn cho phép tối đa đối với nguồn nước sử dụng làm nguồn cấp nước cho sinh hoạt là 1000 mg/L.

Trong lĩnh vực cấp nước cho công nghiệp và sinh hoạt, việc xác định tổng hàm lượng chất rắn hòa tan (TDS) là một trong những thông số quan trọng. Giá trị TDS được sử dụng để đánh giá khả năng sử dụng nguồn nước cho mục đích cấp nước nhất định. Trong những trường hợp cần phải làm mềm nước, phương pháp làm mềm nước sử dụng sẽ thay đổi theo nồng độ TDS của nguồn nước, đặc biệt khi xem xét lựa chọn quá trình trao đổi ion hoặc quá trình kết tủa để làm mềm nước. Ổn định nước để hạn chế sự ăn mòn được thực hiện bằng cách hiệu chỉnh pH của nước. Giá trị pH ổn định nước phụ thuộc vào nồng độ chất rắn tổng cộng cũng như độ kiềm và nhiệt độ.

Việc xác định nồng độ chất rắn lơ lửng (SS) và chất rắn lơ lửng bay hơi (VSS) được áp dụng để đánh giá nồng độ của nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp. Các thí nghiệm xác định SS và VSS đặc biệt có giá trị trong việc xác định lượng chất rắn lơ lửng còn lại sau khi các chất rắn có khả năng lắng đã được loại tại bể lắng đợt 1, nhằm xác định lượng SS còn lại đưa vào các công trình xử lý sinh học. Trong những công trình xử lý công suất lớn, SS là thông số để đánh giá hiệu quả của công trình xử lý đơn vị. Để hạn chế gây ô nhiễm môi trường, xử lý SS cũng quan trọng như BOD. Phân tích SS và VSS đóng vai trò quan trọng trong việc kiểm soát nồng độ bùn trong hệ thống bùn hoạt tính hiếu khí.

Câu hỏi ôn tập và bài tập

1. Định nghĩa: chất rắn tổng cộng, chất rắn lơ lửng, chất rắn hòa tan, chất rắn bay hơi, chất rắn ổn định. Nêu nguyên tắc xác định các loại chất rắn kể trên.

2. Dự đoán kết quả phân tích chất rắn sẽ như thế nào nếu:

- Cân cốc (hoặc giấy) lúc còn nóng?
- Không đặt trong bình hút ẩm
- Thời gian làm nguội chưa đủ.
- Xác định VSS khi có hàm lượng $MgCO_3$ cao? $CaCO_3$ cao?

3. Ứng dụng của số liệu chất rắn trong thực tế kỹ thuật môi trường?

4. Một mẫu nước thải công nghiệp được phân tích và tổng hàm lượng cacbon hữu cơ được tìm thấy là 3530 mg/l, hàm lượng TVS chứa 2300 mg/l. Có thể giải thích như thế nào nếu hàm lượng TOC nhỏ hơn hàm lượng TVS?

4.6.7. ĐỘ CỨNG (HARDNESS)

4.6.7.1. Khái niệm chung

Nước cứng là nước làm xà phòng không tạo bọt, tạo thành cặn trong các đường ống dẫn nước nóng, lò sưởi, lò hơi và các thiết bị nhiệt khác. Đối với người tiêu dùng, khả năng tiêu thụ xà phòng là quan trọng nhất vì vấn đề kinh tế và vì khó đạt được điều kiện thích hợp để giặt tẩy tối ưu.

Độ cứng của nước thay đổi từ nơi này đến nơi khác. Về mặt tổng quát, nước mặt thường mềm hơn nước ngầm. Độ cứng của nước phản ánh kiến tạo địa chất của vùng mà nước chảy qua. Độ cứng của nước thường được phân loại như sau:

mg $CaCO_3/L$	Độ cứng
0 – 75	Mềm

75 – 150	Cứng vừa
150 – 300	Cứng
300 trở lên	Rất cứng

4.6.7.2. Nguyên nhân và các nguồn gây ra độ cứng

Độ cứng do các ion đa hóa trị gây ra. Các ion này có khả năng phản ứng với xà phòng để tạo thành kết tủa và phản ứng với các anion có mặt trong nước để tạo thành cặn. Các cation gây ra độ cứng là các cation hóa trị hai như canxi, magie, stronti, sắt hai và mangan. Bảng dưới đây liệt kê theo thứ tự khối lượng có mặt trong nước tự nhiên các cation cộng với các anion quan trọng nhất thường hay kết hợp với các cation trên. Có lúc ion nhôm và sắt hai được xem là các ion gây độ cứng của nước.

Đất và đá khi tiếp xúc với nước thường gây ra độ cứng. Nước mưa khi rơi xuống đất không có khả năng hòa tan một khối lượng khổng lồ chất rắn như tìm thấy trong nhiều nguồn nước tự nhiên. Khả năng hòa tan của nước là do khí carbonic giải phóng ra tự sự hoạt động của vi khuẩn. Nước dưới đất trở nên có tính hòa tan cao với carbonic tồn tại cân bằng với acid carbonic. Dưới điều kiện pH thấp các chất như đá vôi bị hòa tan.

Bảng 4.1. Các cation gây ra độ cứng trong nước và các anion chính kết hợp với chúng

Cation gây độ cứng	Anion
Ca^{2+}	HCO_3^-
Mg^{2+}	SO_4^{2-}
Sr^{2+}	Cl^-
Fe^{2+}	NO_3^-
Mn^{2+}	SiO_3^{2-}

Tổng quát, độ cứng thường bắt nguồn từ những vùng có lớp đất trồng trọt dày và ở những vùng có đá vôi. Nước mềm thường bắt nguồn từ những vùng có lớp đất trồng trọt mỏng và những vùng không hoặc ít có đá vôi.

4.6.7.3. Phương pháp xác định

Phương pháp tính toán

Hầu hết các phương pháp chính xác để xác định độ cứng là bằng tính toán dựa trên các ion hóa trị hai tìm thấy trong việc phân tích toàn bộ cation. Phương pháp này được kiến nghị sử dụng ở những nơi sẵn có số liệu phân tích toàn diện. Các số liệu phân tích cho thấy, đôi khi nước cứng có chứa một lượng đáng kể stronti. Vì vậy, nếu stronti không được tính toán trong độ cứng tổng cộng thì giá trị tính toán có thể sai lệch đáng kể. Việc tính toán độ cứng do mỗi ion gây ra được thực hiện bằng việc sử dụng công thức tổng quát:

$$\text{Độ cứng (mgCaCO}_3\text{/l)} = M^{2+} \text{ (mg/L)} \times 50/\text{đương lượng của } M^{2+}$$

trong đó M^{2+} là ion kim loại hóa trị hai.

Ví dụ: Tính toán độ cứng của nước với thành phần sau:

mg/L		mg/L	
Na ⁺	- 20	Cl ⁻	-
		40	
Ca ²⁺	- 15	SO ₄ ²⁻	-
		16	
Mg ²⁺	- 10	NO ₃ ⁻	-
		1	
Sr ²⁺	- 2	Độ kiềm	-
		50	

Lời giải. Chỉ có cation hóa trị hai, Ca²⁺, Mg²⁺ và Sr²⁺ mới gây ra độ cứng:

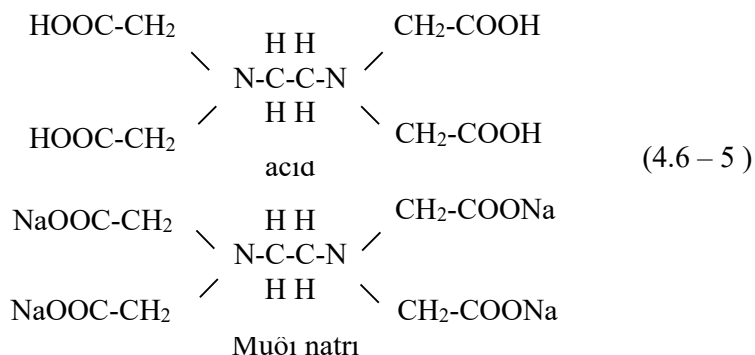
Cation	Đương lượng	Độ cứng, mg CaCO ₃
Ca ²⁺	20,0	15x50 / 20,0 = 37,5
Mg ²⁺	12,2	10x50 / 12,2 = 41,0

$$\text{Sr}^{2+} \quad 43,8 \quad 2 \times 50 / 43,8 = 2,3$$

Độ cứng tổng cộng
80,8

Phương pháp định phân bằng EDTA

Phương pháp này liên quan đến việc sử dụng dung dịch acid ethylenediaminetetraacetic (EDTA) hoặc muối natri của nó như dung dịch định phân.

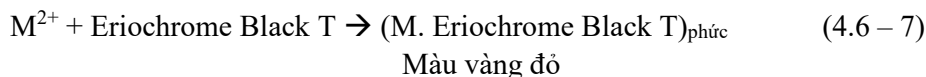


Các hợp chất này, thường biểu diễn bằng EDTA, là hóa chất chelating và tạo thành các ion phức tạp cực kỳ bền vững với Ca^{2+} , Mg^{2+} và các cation hóa trị hai gây nên độ cứng như trình bày trong sau:



Việc sử dụng thành công EDTA để xác định độ cứng phụ thuộc vào sự có mặt của chất chỉ thị để biểu thị khi có lượng dư EDTA trong dung dịch, hoặc khi tất cả cation gây độ cứng đều tạo thành phức.

Thuốc nhuộm Eriochrome Black T là chất chỉ thị tốt nhất để xác định khi tất cả ion gây độ cứng tạo thành phức chất. Khi một lượng nhỏ Eriochrome Black Thực hiện, có màu xanh, được thêm vào nước cứng với pH khoảng 10, nó sẽ kết hợp với một vài Ca^{2+} và Mg^{2+} tạo thành phức ion yếu có màu vàng đỏ như trình bày trong hình sau:



Trong quá trình định phân với EDTA, tất cả ion gây độ cứng tạo thành phức theo Phương trình (4.6 - 7). Cuối cùng EDTA phá vỡ phức

chất (M. Eriochrome Black T) màu vàng đỏ vì nó có khả năng tạo thành phức bền vững hơn với ion gây độ cứng. Phản ứng này giải phóng chất chỉ thị Eriochrome Black T và màu vàng do chuyển thành màu xanh rõ rệt báo trước điểm kết thúc định phân.

Mặc dù phương pháp EDTA gặp phải một số ảnh hưởng, nhưng hầu hết các trường hợp có thể khắc phục bằng thay đổi hợp lý. Phương pháp này cho kết quả rất chính xác. Hiện nay, đây là phương pháp được lựa chọn trong hầu hết các phòng thí nghiệm.

4.6.7.4. Các loại độ cứng

Độ cứng được phân loại theo hai cách: (1) về mặt ion kim loại và (2) về mặt anion kết hợp với ion kim loại.

Độ cứng Canxi và Manhê

Canxi và manhê gây nên phần lớn độ cứng trong nước thiên nhiên. Việc hiểu biết khối lượng của độ cứng canxi và manhê trong nước đóng vai trò quan trọng. Ví dụ, cần phải biết độ cứng manhê hoặc khối lượng ion Mg^{2+} để tính toán lượng với yêu cầu khi làm mềm nước bằng vôi – soda. Độ cứng canxi và manhê có thể được tính toán từ kết quả phân tích toàn bộ thành phần hóa học trao đổi trong mục 18.4. Những số liệu như vậy không phải luôn có sẵn và nguồn được thực hiện cho một số phương pháp phân tích cho phép đo riêng rẽ độ cứng canxi, độ cứng manhê có thể được tính toán bằng cách lấy độ cứng tổng cộng trừ đi độ cứng canxi:

$$\text{Độ cứng tổng cộng} - \text{độ cứng canxi} = \text{độ cứng manhê} \quad (4.6 - 8)$$

Qui trình này thu được kết quả đáng tin cậy vì hầu hết độ cứng trong nước thiên nhiên là do hai cation trên gây nên. Hầu hết các phương pháp đo độ cứng canxi cũng sẽ bao gồm cả stronti.

Độ cứng carbonate và không carbonate (Noncarbonate)

Một phần độ cứng tổng cộng tương đương với độ kiềm bicarbonate cộng với độ kiềm carbonate có mặt trong nước được xem là độ cứng carbonate. Vì cả độ kiềm và độ cứng đều được biểu diễn bằng đơn vị $CaCO_3$, nên độ cứng carbonate có thể được tìm như sau:

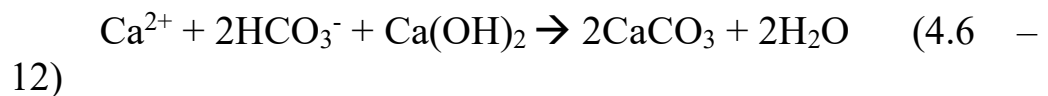
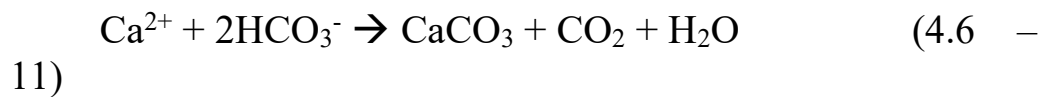
Khi độ kiềm < độ cứng tổng cộng,

$$9) \quad \text{Độ cứng carbonate (mg/L)} = \text{độ kiềm (mg/L)} \quad (4.6 -$$

Khi độ kiềm \geq độ cứng tổng cộng,

$$10) \quad \text{Độ cứng carbonate (mg/L)} = \text{độ cứng tổng cộng (mg/L)} \quad (4.6 -$$

Độ cứng carbonate được tách riêng để dễ nhận biết vì ion bicarbonate và carbonate có xu hướng kết hợp và kết tủa một phần độ cứng này ở nhiệt độ cao như trong lò hơi hoặc trong quá trình làm mềm nước bằng vôi.



Nó có thể được xem xét như một phần của độ cứng tổng cộng bắt nguồn từ hoạt động của acid carbonic đến đá vôi. Độ cứng carbonate được gọi là độ cứng tạm thời vì nó có thể gây lắng cặn khi bị đun nóng (Phương trình 4.6 – 11).

Khối lượng của độ cứng được biểu diễn bằng độ cứng carbonate được gọi là độ cứng không carbonate và có thể được ước tính như sau:

$$\text{Độ cứng không carbonate} = \text{độ cứng tổng cộng} - \text{độ cứng carbonate} \quad (4.6 - 13)$$

Độ cứng không carbonate được gọi là độ cứng vĩnh cửu vì nó không bị xử lý hoặc kết tủa bằng gia nhiệt (đun nóng). Các cation của độ cứng không carbonate kết hợp với anion sulfate, chlorua và nitrate

Độ cứng giả (Pseudo – Hardness)

Nước biển, nước lợ và một số loại nước khác có chứa một khối lượng đáng kể Na^+ ảnh hưởng đến trạng thái bình thường của xà phòng vì ảnh hưởng của các ion. Natri không phải là ion gây độ cứng cho nên hoạt động này khi ion natri có mặt với nồng độ lớn gọi là độ cứng giả.

4.6.7.5. Ý nghĩa môi trường

Độ cứng của nước là một trong những yếu tố quan trọng để xác định xem nguồn nước có thích hợp cho nhu cầu dân dụng và công nghiệp hay không. Khối lượng của độ cứng canxi và manhê, độ cứng carbonate và không carbonate có mặt trong nước là các yếu tố quan trọng trong việc xác định quá trình làm mềm nước kinh tế nhất và trở thành yếu tố quan trọng trong việc thiết kế. Xác định độ cứng được sử dụng như cơ sở để kiểm tra quá trình làm mềm.

Câu hỏi ôn tập và bài tập

1. Độ cứng là gì và các nguồn gây ra độ cứng?
2. Trình bày nguyên tắc sử dụng phương pháp định phân EDTA để xác định độ cứng. Các trở ngại và cách khắc phục? Từ kết quả định phân độ cứng tổng cộng và calci, tính toán hàm lượng magie như thế nào?
3. Ứng dụng của độ cứng trong kỹ thuật môi trường?
4. Một nguồn nước có thành phần như sau:

mg/L		mg/L	
Na^+	- 20	Cl^-	-
		40	
K^+	- 30	HCO_3^-	-
		67	
Ca^{2+}	- 5	SO_4^{2-}	-
		5	
Mg^{2+}	- 10	NO_3^-	-
		10	
Sr^{2+}	- 2	CO_3^{2-}	-
		0	

Hãy tính độ cứng tổng cộng, độ cứng carbonate và độ cứng không carbonate là bao nhiêu mg CaCO_3/l ?

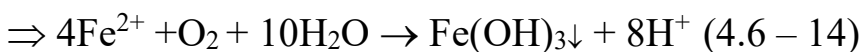
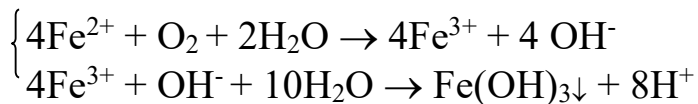
4.6.8. SẮT VÀ MANGAN

4.6.8.1. Giới thiệu chung

Trong nước thiên nhiên, sắt tồn tại dưới nhiều dạng khác nhau. Trong nước mặt, sắt có thể tồn tại ở dạng ion sắt hóa trị 3 hoặc dưới dạng các phức chất sắt, các hợp chất hữu cơ và vô cơ của sắt ở thể keo hoặc dạng phân tán lơ lửng. Trong nước ngầm, sắt thường tồn tại ở dạng ion sắt hóa trị 2 như $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ hoặc trong thành phần của các muối hòa tan như bicacbonat, sunfat, clorua... Đôi khi sắt tồn tại trong keo của axit humic hoặc keo silic. Khi vừa bơm ra khỏi giếng, nước thường trong và không màu nhưng sau một thời gian để lắng trong chậu và cho tiếp xúc trực tiếp với không khí, nước trở nên đục dần và ở đáy chậu xuất hiện cặn lắng màu đỏ hung của hydroxit sắt hóa trị 3 ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Nước bề mặt thường chứa sắt (III) tồn tại ở dạng keo hữu cơ, cặn hoặc huyền phù. Nếu trong nước tồn tại đồng thời dihydro sunfua (H_2S) và sắt thì sẽ tạo ra cặn hòa tan FeS .

Mangan trong nước ngầm thường cùng tồn tại với sắt ở dạng ion hóa trị 2 của các hợp chất hydrocacbonat $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ nhưng với hàm lượng ít hơn và hiếm hơn sắt hoặc ở dạng keo hữu cơ trong nước bề mặt. Do vậy, quá trình khử mangan trong nước thường được tiến hành đồng thời với quá trình khử sắt.

Sắt và Mangan có mặt trong nước bề mặt và nước ngầm ở dạng các muối tan hoặc phức do quá trình hòa tan từ các lớp khoáng trong đá hoặc do ô nhiễm nước bề mặt bởi nước thải. Khi nước ngầm tiếp xúc với không khí, trong nước xuất hiện cặn hydroxit sớm hơn vì sắt dễ bị oxy hóa hơn mangan và phản ứng oxy hóa sắt bằng oxi hòa tan trong nước xảy ra ở pH thấp hơn so với mangan. Sắt và Mangan trong nước ngầm khi tiếp xúc với O_2 trong không khí sẽ chuyển từ dạng hòa tan thành dạng không hòa tan.



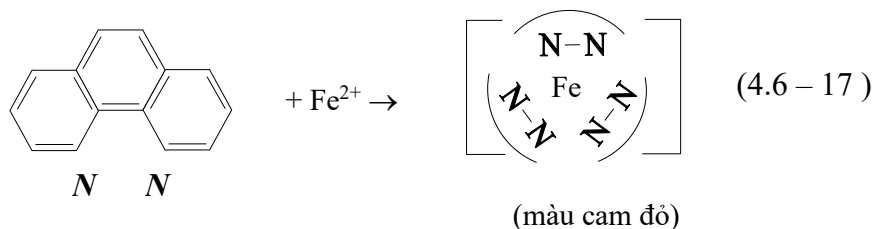
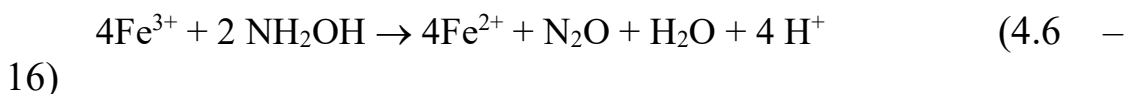
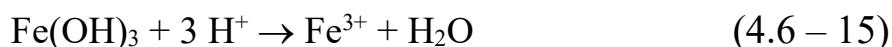
Tương tự cho Mn ta có



4.6.8.2. Phương pháp xác định

Sắt

Sắt trong dung dịch được khử thành dạng Fe^{2+} (tan trong nước) bằng cách đun sôi trong môi trường acid và hydroxylamine sau đó Fe^{2+} tạo phức có màu với 1.10 - phenanthroline ở pH 3,0 ÷ 3,3. Mỗi nguyên tử Fe^{2+} sẽ kết hợp với ba phân tử của phenanthroline tạo thành phức chất có màu đỏ cam. Cường độ màu tuân theo định luật Lambert-Beer và phụ thuộc vào pH. Phản ứng sẽ đạt tốc độ cực đại khi pH của môi trường nằm trong khoảng 2,9 ÷ 3,5 và sử dụng một lượng thừa phenanthroline. Các phương trình phản ứng được biểu diễn như sau:



Phương pháp phenanthroline có thể xác định hàm lượng sắt cao nhất là 1 mg/l.

Những chất oxy hóa mạnh như cyanide, nitrite và phosphates (polyphosphate mạnh hơn orthophosphate), chromium, zine với hàm lượng lớn hơn sắt 10 lần, cobalt, copper lớn hơn 5 mg/l và niken lớn hơn 2 mg/l đều gây ảnh hưởng đến kết quả phân tích. Bismuth, cadmium, mercury, molybdate và silver kết tủa với phenanthroline. Trong quá trình thực hiện thí nghiệm. Đun sôi với acid nhằm chuyển polyphosphate thành orthophosphate, loại bỏ ảnh hưởng của nitrite và cyanide. Thêm một lượng thừa phenanthroline để loại bỏ những sai số gây ra bởi các chất oxy hóa mạnh và tạo phức với một số ion kim loại có trong dung dịch. Nếu hàm lượng các ion kim loại quá cao, cần phải sử dụng phương pháp trích ly.

Nếu mẫu có màu hay chất hữu cơ, xử lý mẫu bằng cách đun sôi mẫu nhiều giờ với acid HCl 1 : 1 trong cốc có quai bằng silica, sứ hay platinum.

Khi mẫu cạn, đốt nhẹ, phần tro còn lại, hòa tan bằng acid. Nếu hàm lượng chất hữu cơ quá cao, bước phân hủy sẽ được thực hiện bằng giai đoạn trích ly.

Mangan

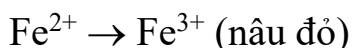
Persulfate là một tác chất có tính chất oxy hóa mạnh đủ để oxy hóa Mn^{2+} thành Mn^{7+} khi có bạc làm chất xúc tác. Sản phẩm sau cùng mang màu tím của permanganate bền trong khoảng 24 giờ nếu sử dụng một lượng thừa permanganate và không có mặt chất hữu cơ. Phản ứng xảy ra như sau:

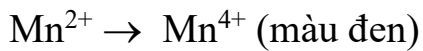


Cl^- với hàm lượng 2 g/l sẽ gây trở ngại cho việc xác định mangan, vì thế phải loại bỏ Cl^- bằng cách thêm 1 g $HgSO_4$ để tạo thành hợp chất bền $HgCl_2$. Bromide và iodide dù hàm lượng vết đối với phương pháp này cũng gây trở ngại. Phương pháp persulfate có thể sử dụng để xác định hàm lượng mangan trong nước thải có hàm lượng chất hữu cơ thấp, nếu thời gian đun được kéo dài sau khi thêm lượng thừa persulfate. Đối với mẫu có hàm lượng chất hữu cơ cao, cần phải phân hủy mẫu bằng acid H_2SO_4 và HNO_3 . Nếu hàm lượng Cl^- trong mẫu nước quá cao, đun sôi với HNO_3 nhằm loại bỏ ảnh hưởng do Cl^- gây ra. Mẫu tiếp xúc với không khí có thể cho kết quả thấp do kết tủa MnO_2 . Thêm một giọt H_2O_2 30% vào mẫu, nhằm mục đích hòa tan MnO_2 kết tủa, sau đó thêm các hóa chất khác.

4.6.8.3. Ý nghĩa môi trường

- Nước uống có chứa Fe không gây ảnh hưởng đến sức khỏe nhưng gây ra vị tanh trong nước (khi hàm lượng > 1mg/l) nên thường không được chấp nhận về mặt cảm quan.
- Fe trong nước là nguyên nhân làm cho quần áo bị vàng sau khi giặt, làm ố các đồ vật bằng sứ.
- Đối với nước ngầm hoặc nước thải khi chứa hàm lượng Fe cao, khi tiếp xúc với không khí sẽ trở nên đục và có màu vàng cam
- Các ion Fe^{2+} và Mn^{2+} gây ra độ đục và độ màu trong nước do:





- Ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm của một số ngành công nghiệp
 - + Công nghiệp giấy: Nước có nhiều sắt và mangan làm giảm chất lượng giấy.
 - + Công nghiệp dệt: ảnh hưởng đến khâu nhuộm vải, làm giảm khả năng bắt màu của vải.
 - + Công nghiệp thực phẩm: gây ra mùi lạ, ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.
- Nước bổ sung cho các hệ thống cấp nước tuần hoàn hàm lượng sắt không được vượt quá 0,5 mg/l, bởi vì trên các dàn làm nguội, trong các bể chứa Fe hóa trị II bị oxy hóa thành sắt hóa trị 3, tạo thành bông cặn, gây lắng đọng trong ống và thiết bị.
- Đối với nước cấp sinh hoạt nếu hàm lượng Fe > 0,3 mg/l và Mn > 0,05 mg/l thì nước có màu tanh và vàng. Khi bị oxy hóa chúng chuyển thành các hợp chất sắt và mangan hóa trị cao gây kết tủa làm tắc đường ống. Cặn sắt bám trên thành ống dẫn nước lâu ngày có thể làm thay đổi lưu lượng dòng chảy và làm ô các đồ vật bằng sứ và gây tắc ống dẫn của hệ thống phân phối nước. Chính vì những lý do trên nên tiêu chuẩn Việt Nam đặt ra cho nước sử dụng trong sinh hoạt có hàm lượng Fe tổng cộng $\leq 1,5$ mg/l và nước sử dụng cho ăn uống phải có hàm lượng Fe tổng cộng $\leq 0,3$ mg/l.

Câu hỏi ôn tập

1. Ý nghĩa môi trường của chỉ tiêu sắt?
2. Trình bày những trạng thái khác nhau của sắt trong nguồn nước tự nhiên.
3. Sắt và mangan được chuyển hóa trong tự nhiên ở dạng không hòa tan thành dạng hòa tan như thế nào?Viết các phương trình phản ứng.
4. Nguyên tắc của phương pháp xác định hàm lượng sắt bằng phenanthroline, phương trình phản ứng, điều kiện tối ưu cho phản ứng?
5. Khi sử dụng nước có hàm lượng sắt cao sẽ ảnh hưởng như thế nào:
 - a. Trong ăn uống
 - b. Trong sinh hoạt
 - c. Trong sản xuất
 - d. Trong công nghiệp dệt nhuộm

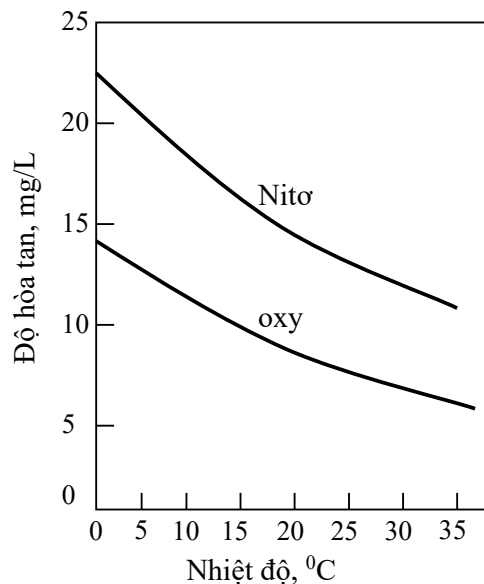
4.6.9. OXI HÒA TAN (Dissolve Oxygen)

4.6.9.1. Khái niệm chung

Tất cả các sinh vật sống bị phụ thuộc vào oxy ở dạng này hoặc dạng khác để duy trì quá trình trao đổi chất nhằm sản sinh ra năng lượng cho sự tăng trưởng hoặc sinh sản. Quá trình hiếu khí là vấn đề được quan tâm nhất khi chúng cần oxy tự do. Tất cả các chất khí của khí quyển hòa tan trong nước ở các mức độ khác nhau. Cả nitơ và oxy được phân loại là các chất hòa tan kém và vì chúng không phản ứng với nước về mặt hóa học, nên độ hòa tan tỷ lệ thuận với áp suất riêng phần của chúng. Hơn nữa, định luật Henry có thể được sử dụng để tính toán khối lượng có mặt của các chất khí ở trạng thái bão hòa tại bất cứ nhiệt độ đã cho nào. Độ hòa tan của cả nitơ và oxy thay đổi một cách đáng kể theo nhiệt độ trong dãy mà các kỹ sư môi trường quan tâm. Hình 4.6 trình bày đường cong độ hòa tan của hai chất khí trong nước cất hoặc là nước có hàm lượng chất rắn thấp nằm cân bằng với không khí tại áp suất 760 mmHg. Độ hòa tan sẽ nhỏ hơn trong nước muối.

Độ hòa tan của oxy khí quyển trong các nguồn nước ngọt nằm trong khoảng từ 14,6 mg/L ở 0⁰C đến khoảng 7 mg/L ở 35⁰C dưới áp suất 1 atm. Vì nó là khí hòa tan ít, độ hòa tan của nó thay đổi tỷ lệ thuận với áp suất của khí quyển tại nhiệt độ đã cho. Vì tốc độ oxy hóa sinh học tăng cùng

với nhiệt độ và nhu cầu oxy cũng tăng một cách tương ứng, điều kiện nhiệt độ cao, khi độ oxy hòa tan có khả năng hòa tan thấp nhất là việc liên quan lớn nhất đối với kỹ sư môi trường. Hầu hết các điều kiện tới hạn liên quan đến độ thiếu hụt oxy hòa tan, trong thực tế, kỹ thuật môi trường xuất hiện vào những tháng hè khi nhiệt độ cao và độ hòa tan oxy ở mức thấp nhất. Vì lý do này thường thường mức độ hòa tan oxy khoảng 8 mg/L là cao nhất dưới các điều kiện tới hạn. Độ hòa tan thấp của oxy là yếu tố chính giới hạn khả năng làm sạch của các nguồn nước tự nhiên và cần phải xử lý chất thải để loại bỏ các chất ô nhiễm trước khi xả vào nguồn tiếp nhận. Trong quá trình xử lý sinh học hiếu khí, độ hòa tan giới hạn của oxy là quan trọng nhất vì nó kiểm soát tốc độ hấp thụ oxy của môi trường.



Hình 4.6. Độ hòa tan của oxy và nitơ trong nước cất được bão hòa không khí ở áp suất 760 mmHg.

Độ hòa tan của oxy trong nước muối thấp hơn so với nước ngọt. Vì lý do này, độ hòa tan đối với nhiệt độ đã cho giảm liên tục từ nước ngọt đến nước cửa sông và nước biển.

4.6.9.2. Ý nghĩa môi trường

Trong chất thải lỏng, oxy hòa tan là yếu tố xem sự thay đổi sinh học được thực hiện bằng sinh vật hiếu khí hay kỵ khí. Phân hủy hiếu khí: $DO > 2$ mg/L, phân hủy yếm khí và kỵ khí $DO < 0,5$ mg/L

Loại thứ nhất sử dụng oxy tự do để oxy các chất hữu cơ hoặc vô cơ và sản xuất ra các sản phẩm cuối cùng không độc hại, ngược lại loại sau thực hiện các oxy hóa như vậy qua việc khử qua muối không hữu cơ như sulfate và sản phẩm cuối cùng thường rất có hại.

Vì cả hai loại vi sinh vật thường có mặt ở khắp nơi trong tự nhiên, nó là điều quan trọng trong điều kiện thuận tiện cho sinh vật hiếu khí (điều kiện hiếu khí) phải được duy trì; ngược lại vi sinh vật kỵ khí sẽ chiếm đa số và kết quả tạo thành mùi hôi thối.

Vì vậy, việc đo oxy hòa tan là rất quan trọng để duy trì điều kiện hiếu khí trong các nguồn nước tự nhiên tiếp nhận các chất ô nhiễm và trong quá trình xử lý hiếu khí được thực hiện để làm sạch nước thải sinh hoạt và công nghiệp.

Việc xác định oxy hòa tan thường được sử dụng cho các mục đích khác nhau. Trong hầu hết các trường hợp liên quan đến việc kiểm soát ô nhiễm các dòng chảy, nó là sự mong muốn để duy trì điều kiện thuận lợi cho việc tăng trưởng và sinh sản của quần thể cá và các loại sinh vật nước khác.

Việc xác định oxy hòa tan phục vụ như cơ sở của thí nghiệm BOD; vì vậy, chúng là cơ sở của hầu hết các thí nghiệm phân tích quan trọng được sử dụng để đánh giá nồng độ ô nhiễm của nước thải sinh hoạt và công nghiệp. Tốc độ oxy hóa sinh hóa có thể được đo bằng việc định lượng oxy dư trong hệ thống ở thời gian nhất định.

Oxy là yếu tố quan trọng trong quá trình ăn mòn sắt và thép, đặc biệt trong hệ thống phân phối nước và trong lò hơi. Tách oxy từ nước cấp cho lò hơi bằng phương pháp vật lý và hóa học là thực tế thường gặp trong công nghiệp và năng lượng. Thí nghiệm oxy hòa tan phục vụ như phương tiện kiểm soát.

4.6.9.3. Lấy mẫu để xác định oxi hòa tan

Cần phải cẩn trọng trong khi lấy mẫu để xác định oxy hòa tan. Trong hầu hết các trường hợp, mức độ oxy hòa tan sẽ thấp hơn bão hòa và việc tiếp xúc với không khí sẽ dẫn đến làm sai kết quả. Vì lý do này, thiết bị lấy mẫu đặc biệt tương tự như thiết bị được mô tả trong “Standard Methods” là cần thiết. Tất cả các mẫu như vậy được thiết kế dựa trên nguyên tắc là

việc tiếp xúc với không khí là không thể tránh được trong thời gian chai lấy mẫu được làm đầy.

Hầu hết các mẫu nước dùng để xác định oxy hòa tan được thu gom tại hiện trường, ở đó không thuận tiện để thuận tiện để thực hiện toàn bộ các xác định. Vì giá trị oxy có thể thay đổi một cách dễ dàng theo thời gian do hoạt động sinh học, nếu mẫu nước không được ổn định ngay sau khi lấy mẫu. Qui trình bình thường là xử lý mẫu với các loại hóa chất thông dụng được sử dụng trong thí nghiệm xác định oxy hòa tan và sau đó tiến hành định phân khi mẫu nước được mang về phòng thí nghiệm. Qui trình này sẽ cho kết quả thấp đối với các mẫu nước có nhu cầu iot cao và trong trường hợp này, tốt hơn là bảo quản mẫu bằng cách thêm vào 0,7 mL acid sulfuric đậm đặc và 0,02 g natri azide. Khi thực hiện điều này xong, cần phải cho thêm 3 mL iot kiềm (alkali - iodide) thay vì bình thường là 2 mL vì mẫu chứa một lượng acid dư. Kết quả tốt hơn cũng thu được nếu mẫu “ổn định” được giữ trong phòng tối và trong nước đã cho đến khi việc phân tích có thể được hoàn thành. Việc xử lý hóa học sử dụng trong “ổn định” là đủ để dừng tất cả các hoạt động sinh học và việc định phân cuối cùng có thể được thực hiện sau đó 6 giờ.

4.6.9.4. Phương pháp xác định oxy hòa tan

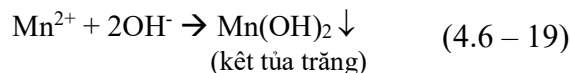
Phương pháp đo oxy hòa tan cổ điển được thực hiện bằng cách đốt nóng mẫu để đuổi khí hòa tan và xác định oxy từ mẫu khí thu được này nhờ áp dụng phương pháp phân tích khí. Phương pháp này đòi hỏi một lượng mẫu lớn và thời gian thực hiện dài.

Phương pháp Winkler hay Iodometric và những cải biến của chúng là những kỹ thuật tiêu chuẩn để xác định oxy hòa tan hiện nay. Việc xét nghiệm tùy thuộc vào lượng O_2 oxy hóa Mn^{2+} tạo thành một trạng thái hóa trị cao hơn dưới điều kiện kiềm và manganese ở trạng thái này có khả năng oxy hóa I^- thành I_2 trong môi trường acid. Do đó, lượng I_2 được giải phóng bằng với lượng oxy hòa tan hiện diện trong mẫu. Iodine được đo với dung dịch tiêu chuẩn thiosulfate natri và được gọi tên là oxy hòa tan.

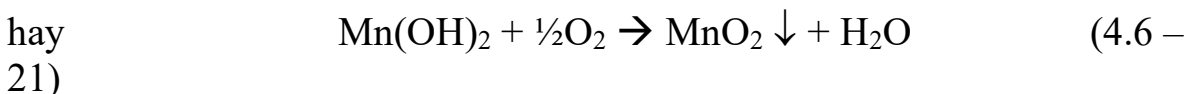
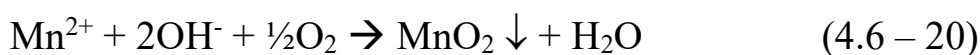
Phương pháp Winkler

Phương pháp Winkler nguyên gốc bị ảnh hưởng của rất nhiều chất làm cho kết quả không chính xác. Ví dụ: một số chất oxy hóa như nitrite

và Fe^{3+} có thể oxy hóa I^- thành I_2 làm cho kết quả cao hơn, các chất khử như Fe^{2+} , SO_3^{2-} , S^{2-} , và polythionate khử I_2 thành I^- và làm cho kết quả nhỏ đi. Phương pháp Winkler nguyên gốc chỉ có thể được áp dụng với nước tinh khiết. Các phản ứng trong phương pháp Winkler gồm:

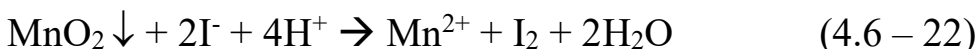


Nếu không có oxy hiện diện, kết tủa trắng $\text{Mn}(\text{OH})_2$ sẽ được hình thành khi thêm vào mẫu MnSO_4 và alkali-iodine reagent ($\text{NaOH} + \text{KI}$). Nếu oxygen hiện diện trong mẫu, một số Mn (II) được oxy hóa thành Mn(IV) và tạo kết tủa nâu. Phương trình phản ứng như sau:



Quá trình oxy hóa Mn(II) thành MnO_2 , người ta thường gọi là sự cố định oxy, quá trình xảy ra chậm, đặc biệt là ở nhiệt độ thấp. Cần phải lắc mạnh mẫu ít nhất trong 20 giây. Trong trường hợp nước hơi mặn hay nước biển thì cần phải lắc lâu hơn.

Sau khi lắc mẫu một thời gian đủ để tất cả oxy phản ứng, các kết tủa được phép lắng để phân thành 2 lớp ít nhất là cách bề mặt nước sạch 5 cm kể từ đỉnh, sau đó thêm acid sulfuric vào. Trong điều kiện pH thấp cho kết quả là oxy hóa I^- thành I_2 .



I_2 không hòa tan trong nước, nhưng dạng phức với iodine thừa tạo thành dạng hòa tan tri-iodate, do đó tránh thất thoát I_2 khỏi dung dịch:



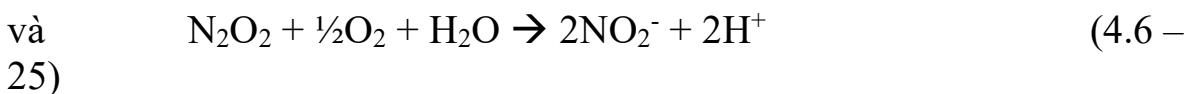
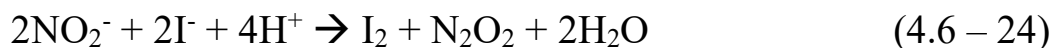
Nên đậy kín mẫu và lắc ít nhất trong 10 giây để phản ứng xảy ra hoàn toàn.

Bây giờ mẫu đã sẵn sàng để chuẩn độ với thiosulfate N/40. Sử dụng thiosulfate N/40 để chuẩn 200 mL mẫu. Thêm vào các chất sử dụng trong phương pháp Winkler, phải pha loãng mẫu do đó cần phải lấy một lượng

mẫu lớn hơn 200 mL để chuẩn. Khi sử dụng chai 300 mL cần dùng 2 mL MnSO₄ và 2 mL alkali-KI. Khi cho 4ml dung dịch này vào phải thao tác sao cho chúng đầy xấp xỉ 4ml mẫu từ trong chai ra ngoài và cần phải hiệu chỉnh lại. Khi cho vào 2 mL acid, không xảy ra sự oxy hóa, do vậy không cần phải hiệu chỉnh cho thao tác này. Để thực hiện việc hiệu chỉnh khi cho vào 2 chất phản ứng đầu tiên ta sử dụng 203ml mẫu để chuẩn độ. Chuẩn 200 mL mẫu với thiosulfate N/40, từ đó tính lượng oxygen mg/L.

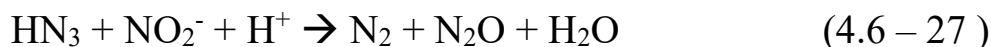
Biến đổi Azide của phương pháp Winkler

Ion nitrite là một trong những ion thường gặp gây ảnh hưởng trong quá trình xác định oxy hòa tan. Ảnh hưởng này xảy ra trong nước sau khi xử lý sinh học, trong nước sông và trong mẫu ủ BOD. Nó không oxy hóa Mn²⁺ nhưng nó oxy hóa I⁻ thành I₂ trong môi trường acid. Nó thường gây ảnh hưởng bởi tính khử của nó, N₂O₂, được oxy hóa bởi oxygen đi vào trong mẫu trong khi chuẩn độ, nó chuyển hóa thành NO₂⁻ và gây biến đổi chu kỳ phản ứng đến nỗi có thể dẫn đến sai kết quả phân tích (thường làm tăng kết quả phân tích). Các phản ứng bao gồm:



Khi có sự hiện diện của nitrite thì không thể có sản phẩm cuối cố định. Ngay lập tức, màu xanh của chỉ thị tinh bột biến mất, những dạng nitrite từ phương trình phản ứng sẽ phản ứng với nhiều I⁻ tạo thành I₂ và màu xanh của hồ tinh bột sẽ quay trở lại.

Hiện tượng Nitrite dễ dàng khắc phục bằng cách sử dụng sodium azide (NaN₃). Rất dễ trộn azide vào alkali-KI. Khi thêm acid sulfuric vào các phản ứng tiếp theo xảy ra và NO₂⁻ bị phá hủy:



Bằng cách này, ảnh hưởng của nitrite được ngăn chặn và phương pháp Winkler trở nên đơn giản và phổ biến.

4.6.9.5. Phương pháp điện cực màng đo oxy hòa tan

Sử dụng màng điện cực để đo DO ngày càng được phổ biến do sự phát triển của chúng. Loại này đặc biệt hữu hiệu đối với việc xác định profile DO trong dòng chảy. Điện cực có thể thấp hơn đối với sự biến đổi độ sâu và nồng độ DO, có thể đọc từ màn hình nối với điện cực trên bề mặt dòng chảy. Chúng cũng có thể lơ lửng trong bể xử lý sinh học để giám sát mức DO ở mọi thời điểm. Tốc độ sử dụng oxygen sinh học cũng có thể được xác định bởi vị trí lấy mẫu chất lỏng trong 1 chai BOD và sau đó đưa điện cực vào để quan sát tốc độ phá hủy oxygen. Chúng cũng có thể được sử dụng để đo nhanh DO khi kiểm định BOD. Ưu điểm của nó sẽ thấy rõ khi phải phân tích một lượng mẫu lớn. Khả năng dễ mang theo khi đi đo đặc làm cho màng điện cực trở thành một thiết bị tuyệt vời. Màng điện cực thường được kiểm tra bằng cách đo mẫu đã được phân tích chỉ tiêu DO bởi phương pháp Winkler. Do đó, mọi lỗi từ kỹ thuật phân tích Winkler sẽ được hoàn thiện bằng điện cực. Trong suốt quá trình đo DO, một vấn đề rất quan trọng là mẫu phải di chuyển qua điện cực để tránh đọc chậm kết quả nếu oxygen bị phá hủy ngay tại màng khi nó bị giảm ở cathode. Màng điện cực rất nhạy với nhiệt độ do đó nhiệt độ đo xung quanh phải tương đồng với đo DO. Vì vậy, cần phải chính xác hoặc thiết bị phải được chế tạo cùng với thiết bị đo nhiệt độ.

Câu hỏi ôn tập

1. Thảo luận tại sao phải xem xét để duy trì nồng độ oxy hòa tan đáng kể trong sông và các dòng chảy?
2. Viết các phương trình hóa học tóm tắt tất cả các phản ứng cần thiết liên quan đến phương pháp Winkler không biến đổi để xác định oxy hòa tan.
3. Phương pháp Winkler cải tiến (trong xác định DO) loại được các cản trở nào đối với phương pháp Winkler cũ? Giải thích?
4. Trong thí nghiệm xác định DO, các hóa chất sau có vai trò gì?
 - MnSO_4
 - Iodide
 - Azide kiềm
 - H_2SO_4 đậm đặc
 - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 - Hồ tinh bột.

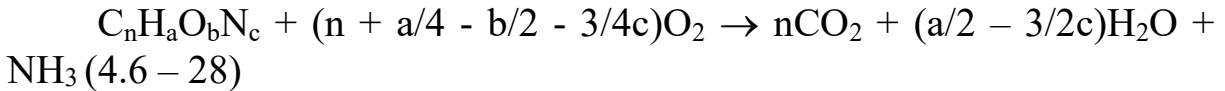
5. Cần phải chú ý điều gì khi lấy mẫu xác định DO?
6. Hàm lượng oxy hòa tan trong nước tùy thuộc các yếu tố nào?
7. Các ion gây cản trở có thể gặp trong xác định DO? Làm thế nào để khắc phục?
8. Hai mẫu được lấy cùng 1 lúc tại cùng 1 điểm lấy trên sông để phân tích oxy hòa tan. Một mẫu được “cố định” ngay sau khi lấy, và mẫu còn lại được xử lý sau đó trong phòng thí nghiệm. Chỉ ra 2 yếu tố có thể gây kết quả thấp hơn trong mẫu thứ 2.
9. Tính phần trăm bão hòa của oxy hòa tan trong mẫu nước ở nhiệt độ 22 °C và nồng độ oxy hòa tan là 5,3 mg/l khi áp suất khí quyển là 740 mm Hg. Giả thiết rằng nồng độ muối trong mẫu nhỏ hơn 100 mg/l.

4.6.10. NHU CẦU OXI SINH HÓA

4.6.10.1. Giới thiệu chung

Nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) là lượng oxy cần thiết để vi sinh vật oxy hóa các chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học trong điều kiện hiếu khí. Khái niệm “có khả năng phân hủy” có nghĩa là chất hữu cơ có thể dùng làm thức ăn cho vi sinh vật. BOD là một trong những chỉ tiêu được dùng để đánh giá mức độ gây ô nhiễm của các chất thải sinh hoạt, nước thải công nghiệp và khả năng tự làm sạch của nguồn nước. Chỉ tiêu BOD được xác định bằng cách đo đặc lượng oxy mà vi sinh vật tiêu thụ trong quá trình phân hủy các chất hữu cơ.

Các mẫu phải được bảo quản tránh tiếp xúc với không khí để ngăn cản oxy thông khí hòa tan vào nước khi hàm lượng oxy hòa tan trong mẫu giảm. Do hàm lượng oxy hòa tan bão hòa trong nước đạt khoảng 9 mg/L ở 20°C, những loại nước thải có hàm lượng chất hữu cơ cao phải được pha loãng thích hợp để bảo đảm lượng oxy hòa tan phải tồn tại trong suốt quá trình thí nghiệm. Phân tích BOD áp dụng quá trình sinh học nên phải không chế điều kiện môi trường thích hợp cho sự sinh trưởng của các vi sinh vật. Các chất độc hại đối với vi sinh vật phải được loại khỏi dung dịch. Tất cả các thành phần dinh dưỡng cần thiết cho sự phát triển của vi sinh vật như N, P và những nguyên tố vi lượng phải được bổ sung. Quá trình oxy hóa hoàn toàn các chất hữu cơ dưới tác dụng của vi sinh vật sẽ tạo thành CO₂ và H₂O. Phương trình phản ứng tổng quát có thể biểu diễn như sau:



Vận tốc phản ứng phân hủy chất hữu cơ trong thí nghiệm BOD phụ thuộc vào nhiệt độ và nồng độ chất hữu cơ có trong mẫu phân tích. Để loại trừ ảnh hưởng của nhiệt độ, thí nghiệm được tiến hành ở 20°C. Theo lý thuyết, phản ứng có thể xem là hoàn toàn trong vòng 20 ngày, vì thực tế tại thời điểm đó khoảng 98 – 99 % lượng chất hữu cơ trong nước thải sẽ bị oxi hóa, đây là khoảng thời gian khá dài cho nên có thể đánh giá gần đúng bằng cách xác định BOD sau 5 ngày, vì tại thời điểm này đã có khoảng 70 – 80 % các chất hữu cơ bị oxi hóa. Nước thải sinh hoạt và nhiều loại nước thải công nghiệp có BOD₅ = 70 – 80% BOD tổng. Thời gian 5 ngày còn có tác dụng loại trừ ảnh hưởng của quá trình oxy hóa ammonia do Nitrosomonas và Nitrobacter gây ra.

4.6.10.2. Bản chất của phản ứng BOD

Những nghiên cứu động học cho thấy rằng phản ứng BOD là phản ứng bậc 1 có nghĩa là vận tốc phản ứng tỷ lệ thuận với lượng chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học. Tốc độ phản ứng được biểu diễn như sau:

$$- \frac{dC}{dt} = k' C \quad (4.6 - 29)$$

$$- \frac{dC}{dt} = C$$

Trong đó, C đặc trưng cho nồng độ của chất hữu cơ có khả năng oxy hóa, t là thời gian và k' là hằng số tốc độ phản ứng. Như vậy, vận tốc phản ứng giảm khi nồng độ chất hữu cơ C giảm. Trong phân tích BOD, L thường được dùng thay cho C:

$$- \frac{dC}{dt} = k' L \quad (4.6 - 30)$$

-dL/dt biểu diễn tốc độ phân hủy chất hữu cơ. Lấy tích phân hai vế Phương

$$- \frac{L_t}{L} = e^{-k't} = 10^{-kt}$$

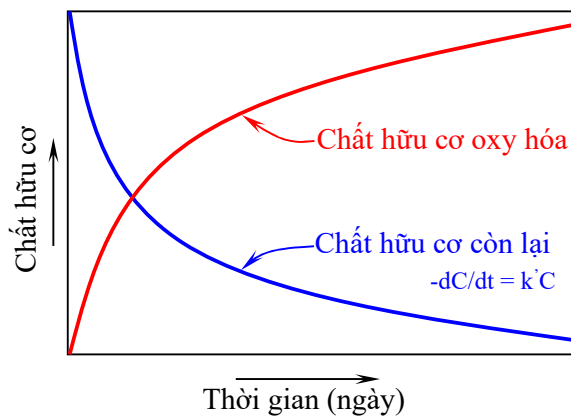
trình (4.6 – 30) ta có:

rong đó, $k = k'/2,303$, công thức này biểu diễn lượng chất hữu cơ còn lại sau khoảng thời gian t bất kỳ. Nếu gọi y là BOD tại thời điểm t và L là lượng BOD tổng hoặc BOD cực đại:

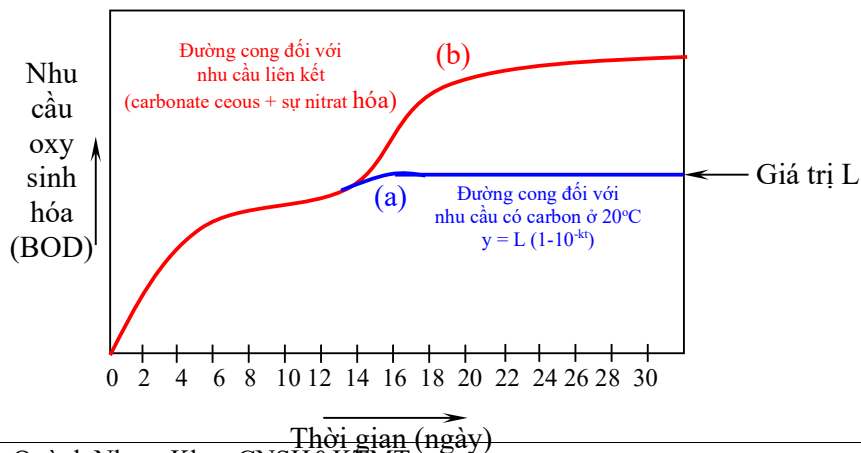
$$y = L (1 - 10^{-kt}) \quad (4.6 - 31)$$

Giá trị k phải được xác định bằng thực nghiệm.

Vì phản ứng phân hủy chất hữu cơ BOD là phản ứng bậc 1, đồ thị biểu diễn lượng chất hữu cơ còn lại theo thời gian có dạng parabol tương tự đường cong phân rã của một nguyên tố phóng xạ. Do đó, đồ thị mô tả lượng chất hữu cơ bị oxy hóa theo thời gian sẽ là đường parabol đối xứng. Vì lượng oxy được dùng tỷ lệ thuận với lượng chất hữu cơ bị oxy hóa, đồ thị biểu diễn lượng oxy sử dụng theo thời gian cũng có dạng parabol như đường mô tả lượng chất hữu cơ bị oxy hóa ở Hình 4.7. Hình 4.8 biểu diễn đường cong BOD hay oxy tiêu thụ theo thời gian.



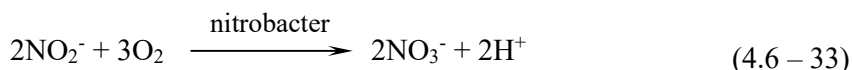
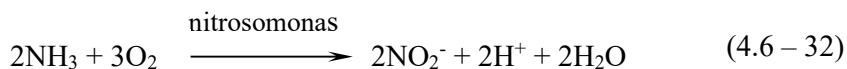
Hình 4.7 Đường cong BOD



Hình 4.8

- (a) Đường cong chuẩn đối với quá trình oxy hóa chất hữu cơ.
 (b) Ảnh hưởng của sự nitrat hóa.

Vi khuẩn nitrat hóa thường tồn tại với lượng tương đối nhỏ trong nước thải sinh hoạt chưa xử lý và điều may mắn là tốc độ tái sinh của chúng ở 20°C của chúng không quá lớn để dùng một lượng đáng kể oxy trong vòng 8 – 10 ngày đầu trong thí nghiệm BOD. Khi các sinh vật này phát triển, chúng oxy hóa nitơ ở dạng ammonia thành các acid HNO₂ và acid HNO₃ gây sai số đáng kể cho thí nghiệm BOD.



Không thể dùng chỉ tiêu BOD để xác định lượng nitơ có trong mẫu vì nitơ được thêm vào nước pha loãng để cung cấp chất dinh dưỡng cần thiết cho vi sinh vật nên sẽ dẫn đến sai số cho kết quả thí nghiệm. Để loại trừ ảnh hưởng do quá trình nitrat hóa gây ra, thời gian ủ trong thí nghiệm BOD được qui định là 5 ngày.

Đối với nước thải có chứa nhiều nitrat như nước thải sau xử lý sinh học, ảnh hưởng của vi khuẩn nitrat hóa được ngăn chặn bằng những tác nhân ức chế như methylene blue hoặc allylthourea (ATU). Mức độ nitrat hóa cũng có thể được làm giảm đáng kể nhờ quá trình khử trùng bằng clo. Mẫu nước sông và cửa sông thường chứa lượng đáng kể vi sinh vật nitrat hóa. Hơn nữa, sự phát triển của tảo cũng gây ra sai số cho giá trị BOD

4.6.10.3. Các phương pháp xác định

Chỉ tiêu BOD được xác định bằng cách phân tích hàm lượng oxy hòa tan. Thường mẫu phân tích có hàm lượng chất hữu cơ cao nên cần phải pha loãng. Tuy nhiên, khi hàm lượng chất hữu cơ trong mẫu thấp, có thể tiến hành phân tích trực tiếp, không phải pha loãng mẫu.

Phương pháp trực tiếp

Với mẫu có BOD₅ không vượt quá 7 mg/L, không pha loãng, chỉ cần sục khí để đạt oxy bão hòa thích hợp lúc bắt đầu thí nghiệm. Trường hợp này thường thấy đối với nước sông. Hai hoặc nhiều chai BOD đựng đầy mẫu. Một chai được dùng để phân tích ngay hàm lượng oxy hòa tan (DO₀) và những chai còn được ủ 5 ngày ở 20⁰C. Sau 5 ngày, xác định hàm lượng oxy hòa tan còn lại (DO₅). BOD₅ = DO₀ – DO₅. Phương pháp trực tiếp xác định BOD không biến đổi mẫu, do đó cho kết quả ở điều kiện gần như tương tự với môi trường tự nhiên.

Phương pháp pha loãng

Phương pháp pha loãng để xác định BOD dựa trên cơ sở tốc độ phân hủy sinh hóa chất hữu cơ tỷ lệ thuận với lượng chất hữu cơ chưa bị oxy hóa tồn tại ở một thời điểm nào đó. Trong thí nghiệm phân tích chỉ tiêu BOD cần (1) tránh các chất độc hại đối với vi sinh vật, (2) pH và điều kiện thẩm thấu phải thích hợp, (3) chất dinh dưỡng, (4) nhiệt độ tiêu chuẩn và (5) seed.

Nhiều nước thải công nghiệp có BOD₅ rất cao nên phải pha loãng nhiều lần do khả năng hòa tan giới hạn oxy trong nước. Nước thải sinh hoạt chứa nhiều chất dinh dưỡng như N và P, trong khi đó nhiều chất thải công nghiệp thiếu một hoặc đôi khi cả hai nguyên tố này. Do đó, việc sử dụng nước pha loãng là cần thiết.

Nước pha loãng

Nhiều loại nước được thử dùng làm nước pha loãng trong thí nghiệm BOD. Nước thiên nhiên có thể chứa tảo và vi khuẩn nitrat hóa, hàm lượng khoáng thay đổi,... nên không thích hợp. Nước máy cũng chịu hầu hết những hạn chế của các dạng nước bề mặt thêm vào đó là tính khử của phần clo còn lại. Kinh nghiệm cho thấy dùng nước pha loãng tổng hợp điều chế từ nước cất hoặc nước đã khử khoáng là tốt nhất.

pH của nước pha loãng có thể thay đổi từ 6,5 đến 8,5 không gây ảnh hưởng đến hoạt động của vi khuẩn saprophytic. Thường đệm dung dịch bằng hỗn hợp phosphate ở pH 7,0. Dung dịch đệm dùng để duy trì pH thích hợp.

Điều kiện thâm thấu thích hợp được duy trì bằng K_3PO_4 và Na_3PO_4 . Các muối K, Na, Ca và Mg thêm vào để tạo khả năng đệm và thâm thấu thích hợp cũng góp phần cung cấp cần thiết cho sự sinh trưởng và trao đổi chất của vi sinh vật. $FeCl_3$, $MgSO_4$ và NH_4Cl cung cấp Fe, S và N. Dung dịch đệm phosphate nhằm cung cấp P. Trong trường hợp nhu cầu oxy có chứa nitơ phải được đo, cần phải loại nitơ.

Nước pha loãng chứa tất cả những chất chủ yếu để xác định BOD từ vi sinh vật cần thiết. Nhiều chất đã được dùng làm “seed”. Kinh nghiệm cho thấy rằng nước thải sinh hoạt, đặc biệt là nước từ hệ thống cống chung là thích hợp, thường dùng 2 mL nước thải cho một lít nước pha loãng. Một số loại nước sông cũng thỏa yêu cầu, nhưng phải cẩn thận tránh dùng nước có chứa nitơ phải được đo, cần phải loại nitơ.

Trong trường hợp phải cung cấp seed, nước pha loãng cần phải được hòa trộn với seed và các chất dinh dưỡng trước khi thí nghiệm để bảo đảm tính đồng nhất của nước pha loãng sử dụng. Cuối cùng, nước pha loãng phải được súc khí đến khi đạt bão hòa oxy trước khi sử dụng

Sự pha loãng nước thải

Người phân tích tự quyết định mức độ pha loãng mẫu, thông thường nên pha loãng ở 3 tỷ lệ khác nhau. Khi nồng độ của mẫu trong khoảng được biết, chỉ cần pha loãng ở 2 tỷ lệ khác nhau là đủ. Đối với mẫu không biết trước nồng độ, trong nhiều trường hợp cần phải pha loãng ở 4 tỷ lệ khác nhau. Mẫu phân tích phải đảm bảo có ít nhất 0,5 mg/L oxy hòa tan ở thời điểm cuối của giai đoạn ủ. Bảng 1.5.1 biểu diễn tỷ lệ pha loãng cần thiết tính theo % hoặc lấy trực tiếp vào chai BOD (dung tích 300 mL) bằng pipet.

Bảng 4.2 Tỷ lệ pha loãng mẫu dựa trên nồng độ BOD dự đoán

% hỗn hợp		Dùng pipet lấy mẫu vào chai BOD 300 mL	
% hỗn hợp	Khoảng BOD	mL	Khoảng BOD
0,01	20.000 –	0,02	30.000 – 105.000

	70.000		
0,02	10.000 – 35.000	0,05	12.000 – 42.000
0,05	4.000 – 14.000	0,10	6.000 – 21.000
0,1	2.000 – 7.000	0,20	3.000 – 10.500
0,2	1.000 – 3.500	0,50	1.200 – 4.200
0,5	400 – 1.400	1,0	600 – 2.100
1,0	200 – 700	2,0	300 – 420
2,0	100 – 350	5,0	60 – 210
5,0	40 – 140	10,0	30 – 105
10,0	20 – 70	20,0	12 – 42
20,0	10 – 35	50,0	6 – 21
50,0	4 – 14	100	0 – 7
100	0 - 4	300	

Trong quá trình ủ phải niêm miệng chai BOD bằng một màng khí để ngăn không khí hòa tan vào chai. Chai BOD phải được rửa sạch dung dịch acid chromic hoặc nước tẩy rửa. Nếu dùng nước tẩy rửa, chai phải được rửa lại bằng nước nóng để diệt vi khuẩn nitrat hóa. Sau đó rửa lại thật kỹ bằng nước máy và tráng lần cuối bằng nước cất hoặc nước đã khử khoáng.

Oxy hòa tan ban đầu

Với những mẫu có BOD < 200 mg/L, lượng mẫu > 1,0%, kết quả phân tích sẽ sai số đáng kể nếu oxy hòa tan của mẫu khác với oxy hòa tan của nước pha loãng và không thể hiệu chỉnh được. Nếu tỷ lệ pha loãng < 20%, mẫu được ổn định nhiệt độ ở 20⁰C, sục khí đến bão hòa, khi đó xem như mẫu có cùng nồng độ oxy hòa tan với nước pha loãng. Do đó, không cần phải xác định nồng độ oxy hòa tan của mẫu. Nếu tỷ lệ pha loãng > 20%, cần phải xác định nồng độ oxy hòa tan của mẫu. Trong phân tích BOD, độ giảm nồng độ oxy hòa tan sau 5 ngày ủ phải hơn 2 mg/L và nồng độ oxy hòa tan còn lại phải lớn hơn 0,5 mg/L, sai số thí nghiệm khoảng ± 5%.

4.6.10.4. Vận tốc của quá trình oxi hóa sinh hóa

Hằng số tốc độ của phản ứng phân hủy chất hữu cơ BOD được xem là $k = 0,10/\text{ngày}$ ở 20⁰C. Giá trị này có được từ nhiều nghiên cứu về nước

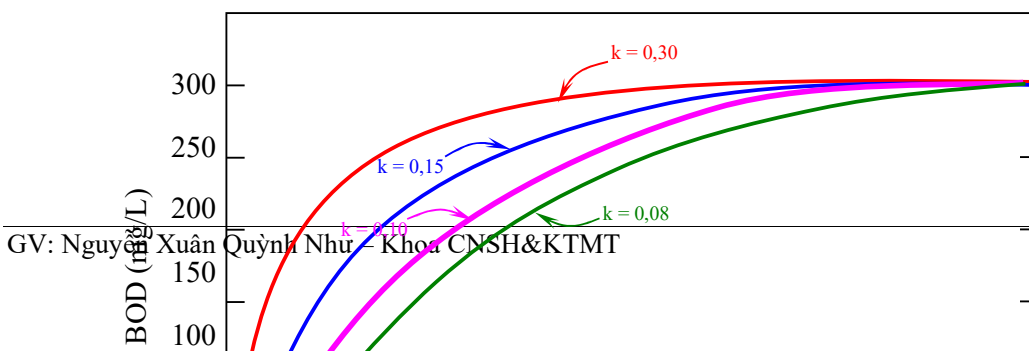
sông bị ô nhiễm và nước thải sinh hoạt ở Mỹ và Anh. Kết quả thí nghiệm đối với nước thải công nghiệp sử dụng nước pha loãng tổng hợp cho thấy $k > 0,10/\text{ngày}$ và giá trị k của các loại nước thải khác nhau. Giá trị k của nước thải sinh hoạt thay đổi đáng kể mỗi ngày và giá trị trung bình là $0,17/\text{ngày}$, khác với giá trị $0,10/\text{ngày}$ như đã xác định trước đây. Các giá trị k của nước thải đã qua xử lý sinh học sẽ thấp hơn nước thải chưa xử lý. Yếu tố khác ảnh hưởng đến kết quả đo đạc BOD là nhiệt độ. Biến thiên BOD theo thời gian được biểu diễn ở Bảng 4.3.

Bảng 4.3 Ý nghĩa quan trọng của hằng số tốc độ phản ứng k đối với BOD

Thời gian (ngày)	% BOD tổng sử dụng				
	$k = 0,05$	$k = 0,10$	$k = 0,15$	$k = 0,20$	$k = 0,25$
1	10,9	20,6	29,2	36,9	43,8
2	20,6	37	50	60	68
3	29	50	64	75	82
4	37	60	75	84	90
5	44	68	82	90	94
6	50	75	87	94	97
7	55	80	91	96	98
10	68	90	97	99	99
20	90	99	99	99	99

Bảng 4.3 cho thấy phản ứng BOD thay đổi rất lớn tùy thuộc vào tốc độ phản ứng. Các giá trị BOD_5 bằng khoảng 68% BOD tổng $k = 0,1/\text{ngày}$ và bằng 94% khi $k = 0,25/\text{ngày}$.

Ý nghĩa quan trọng của k trong việc xác định hướng phát triển phản ứng BOD được minh họa ở Hình 4.7. Đối với một chất thải có giá trị L cho trước, giá trị BOD_5 sẽ thay đổi đáng kể trong vòng 15 ngày. Trước đây, thường biểu diễn BOD_5 ngày theo L bằng cách cho $k = 0,10/\text{ngày}$. Hình 4.8 cho thấy giá trị L của một mẫu với $BOD_5 = 200$ thay đổi theo giá trị k .



Hình 4.8 Ảnh hưởng của hằng số tốc độ đối với BOD (ở một giá trị L cho trước).

Tốc độ phản ứng thay đổi theo (1) bản chất của chất hữu cơ và (2) khả năng các sinh vật hiện có sử dụng chất hữu cơ.

4.6.10.5. Ứng dụng của số liệu BOD

BOD là chỉ tiêu quan trọng để đánh giá tính chất nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp. BOD là chỉ tiêu duy nhất để xác định lượng chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học. BOD còn là chỉ tiêu đánh giá làm tự sạch các nguồn nhận và là tiêu chuẩn để kiểm tra chất lượng của các dòng thải vào nguồn nước này. BOD là cơ sở để chọn phương pháp xử lý và xác định kích thước của những thiết bị và để đánh giá hiệu quả của từng đơn vị trong hệ thống xử lý.

Câu hỏi ôn tập và bài tập

1. Thí nghiệm BOD được sử dụng để làm gì trong việc kiểm soát ô nhiễm nước?
2. Liệt kê 5 yêu cầu đối với nước pha loãng để làm thí nghiệm xác định BOD.
3. Yếu tố nào ảnh hưởng đến tốc độ oxy hóa sinh hóa trong thí nghiệm BOD.
4. Viết công thức tính toán lượng BOD trong mẫu và giải thích?

5. Nguyên tắc của phương pháp xác định BOD? Khi xác định BOD cần lưu ý điều gì để giảm sai số thí nghiệm?

6. BOD₅ là gì? Tại sao người ta thường sử dụng BOD₅ ?

7. Số liệu sau đây thu được trong khi phân tích chất thải công nghiệp: Sau khi ủ 5 ngày ở nhiệt độ 20°C, lượng oxy dư còn lại trong mẫu đối chứng là 7,8 mg/l và trong mẫu nước thải pha loãng 0,1 % là 2,8 mg/l. Hỏi::

b. BOD₅ là bao nhiêu?

c. Có bao nhiêu kg BOD₅ trong 40 m³ chất thải.

8. Một mẫu nước thải được ủ 7 ngày ở nhiệt độ 20°C và có BOD là 208 mg/l. Giả thiết rằng k = 0,15/ngày.

a. Tính toán BOD 5 ngày

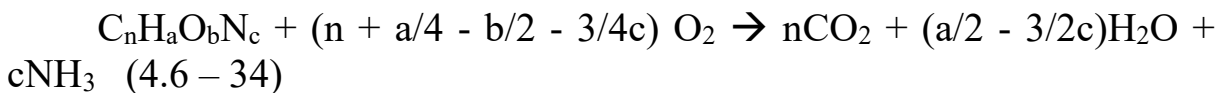
b. Tính toán BOD 10 ngày

c. Tính toán BOD hoàn toàn.

4.6.11. NHU CẦU OXI HÓA HỌC

4.6.11.1. Giới thiệu chung

Chỉ tiêu COD được dùng để xác định hàm lượng chất hữu cơ có trong nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp. COD là lượng oxy cần thiết để oxy hóa chất hữu cơ thành CO₂ và H₂O dưới tác dụng của các chất oxy hóa mạnh. Phương trình phản ứng oxy hóa có thể biểu diễn đơn giản như sau:



Khi phân tích COD, các chất hữu cơ sẽ chuyển thành CO₂ và H₂O, ví dụ cả glucose và lignin đều bị oxy hóa hoàn toàn. Do đó, giá trị COD lớn hơn BOD và có thể COD rất lớn hơn nhiều so với BOD khi mẫu chứa đa phần những chất khó phân hủy sinh học, ví dụ nước thải giấy có COD >> BOD do hàm lượng lignin cao.

Một trong những hạn chế chủ yếu của phân tích COD là không thể xác định phần chất hữu cơ có khả năng phân hủy sinh học và không có khả năng phân hủy sinh học. Thêm vào đó phân tích COD không cho biết tốc độ phân hủy sinh học của các chất hữu cơ có trong nước thải dưới điều kiện tự nhiên.

Ưu điểm chính của phân tích chỉ tiêu COD là cho biết kết quả trong một khoảng thời gian ngắn hơn nhiều (3 giờ) so với BOD (5 ngày). Do đó trong nhiều trường hợp, COD được dùng để đánh giá mức độ ô nhiễm chất hữu cơ thay cho BOD. Thường $BOD = f \times COD$, trong đó f là hệ số thực nghiệm.

4.6.11.2. Các phương pháp phân tích COD đã dùng

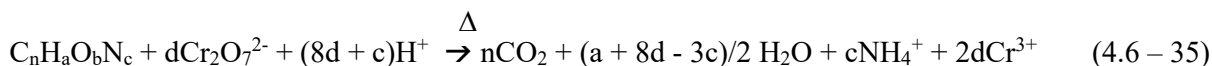
Nhiều chất oxy hóa hóa học đã được dùng để xác định nhu cầu oxy hóa hóa học của nước bị ô nhiễm. Nhiều năm trước đây, dung dịch $KMnO_4$ được dùng trong phân tích COD. Mức độ oxy hóa do permanganate thay đổi theo những loại hợp chất khác nhau và mức độ oxy hóa thay đổi đáng kể theo nồng độ các tác chất sử dụng. Giá trị COD xác định bằng phương pháp này luôn luôn nhỏ hơn nhiều so với BOD_5 . Điều đó chứng tỏ rằng permanganate không thể oxy hóa hoàn toàn tất cả các chất hữu cơ có trong nước phân tích.

Ceric sulfate, iodate kali, và dichromate kali là những chất oxy hóa đã được dùng trong phân tích COD. Trong đó, dichromate kali là chất oxy hóa thích hợp nhất vì dichromate kali có khả năng oxy hóa hoàn toàn hầu hết các chất hữu cơ thành CO_2 và nước. Vì tất cả các chất oxy hóa đều dùng với lượng dư nên cần phải xác định lượng còn thừa. Sau khi phản ứng kết thúc để tính toán lượng chất oxy hóa thật sự đã dùng để oxy hóa chất hữu cơ. $K_2Cr_2O_7$ là chất rất dễ xác định bất cứ lượng dư còn lại nào (dù nhỏ) sau phản ứng. Do đó, $K_2Cr_2O_7$ chiếm ưu thế hơn nhiều chất oxy hóa khác.

$K_2Cr_2O_7$ có thể oxy hóa hoàn toàn chất hữu cơ trong môi trường acid mạnh và ở một nhiệt độ xác định. Các chất hữu cơ dễ bay hơi có sẵn trong mẫu hoặc tạo thành trong quá trình phân hủy dễ dàng bị thất thoát nên quá trình ngưng tụ hoàn lưu rất cần thiết. Một số chất hữu cơ, đặc biệt là các acid béo phân tử lượng thấp, không bị oxy hóa nếu không có chất xúc tác. Ag^+ là tác nhân xúc tác rất hiệu quả được dùng. Các hydrocarbon thơm và pyridine không bị oxy hóa trong điều kiện thí nghiệm.

4.6.11.3. Phân tích COD bằng $K_2Cr_2O_7$

$K_2Cr_2O_7$ là hợp chất tương đối rẻ tiền và có độ tinh khiết cao, sau khi sấy ở nhiệt độ là $103^{\circ}C$, có thể dùng để pha dung dịch nồng độ 1N chính xác bằng cách cân và pha loãng trong một thể tích thích hợp. $K_2Cr_2O_7$ là chất oxy hóa mạnh trong môi trường acid mạnh. Phương trình phản ứng tổng quát có thể biểu diễn như sau:

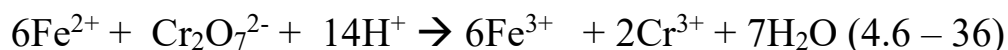


Trong đó: $d = 2n/3 + a/6 - b/3 - c/2$

Phương pháp phân tích mẫu có COD cao

Trong bất kỳ phương pháp xác định COD nào, chất oxy hóa phải còn dư sau phản ứng để đảm bảo các chất hữu cơ bị oxy hóa hoàn toàn. Do đó phải có một lượng thích hợp chất oxy hóa còn thừa sau phản ứng đối với tất cả các mẫu, từ đó mới xác định được lượng thực sự đã tham gia phản ứng.

Hầu như tất cả các dung dịch của các chất khử đều bị oxy hóa dần dần bởi oxy không khí hòa tan vào dung dịch trừ khi mẫu được bảo quản không tiếp xúc với không khí. Ion Fe^{2+} là tác nhân khử hiệu quả của dichromate. Dung dịch chứa Fe^{2+} được pha từ Ferrous Ammonium Sulfate (FAS) khá tinh khiết và bền vững. Tuy nhiên trong dung dịch, Fe^{2+} bị oxy hóa dần dần bởi O_2 do đó cần phải chuẩn bị lại mỗi khi sử dụng. Phản ứng giữa FAS và $K_2Cr_2O_7$ được biểu diễn như sau:



Mẫu trắng

Cả phân tích COD và BOD được dùng để xác định lượng oxy cần để oxy hóa các chất hữu cơ có trong mẫu. Phép phân tích phải bảo đảm kết quả giá trị COD của mẫu không bị ảnh hưởng của bất kỳ nguồn chất hữu cơ nào khác gây ra. Vì vậy mẫu trắng cần được xác định trong các thí nghiệm COD và BOD.

Chỉ thị

Điện thế oxy hóa khử thay đổi rất nhiều tại điểm dừng của tất cả các phản ứng oxy hóa khử. Những biến đổi này có thể nhận biết dễ dàng bằng điện thế kế. Ngoài ra cũng có thể sử dụng chỉ thị oxy hóa khử để xác định điểm dừng của phản ứng. Ferroin là một chỉ thị hữu hiệu dùng để nhận biết phản ứng đã kết thúc khi tất cả Fe^{2+} đã bị oxy hóa hoàn toàn. Khi đó màu xanh của Cr^{3+} sinh ra do quá trình khử $Cr_2O_7^{2-}$ chuyển thành màu nâu đỏ.

Tính toán

$$COD = \frac{(A - B) \times M \times 8000}{\text{mL mẫu phân tích}}$$

Trong đó:

- A: thể tích FAS dùng định phân mẫu trắng B
- B: thể tích FAS dùng định phân mẫu cần xác định
- M: nguyên chuẩn độ của FAS

$$M (\text{FAS}) = \frac{\text{Thể tích } K_2Cr_2O_7 (\text{ml})}{\text{Thể tích FAS dùng định phân mẫu trắng (ml)}} \times C (\text{FAS})$$

Với C (FAS) là nồng độ của FAS đã dùng để định phân.

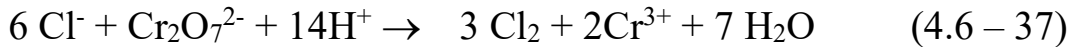
Phương pháp xác định mẫu COD thấp

Phương pháp trên đúng với mẫu có COD > 50mg/L. Đối với những mẫu có COD < 50 mg/L cần phải dùng dung dịch $K_2Cr_2O_7$ loãng hơn để có thể xác định chính xác hơn lượng $K_2Cr_2O_7$ cho vào và còn thừa sau phản ứng. Điều quan trọng phải chú ý là tỉ lệ thể tích H_2SO_4 đậm đặc: tổng thể tích (mẫu + dd $K_2Cr_2O_7$) = 1:1. Nếu tỉ lệ này nhỏ hơn, năng lượng oxy hóa của dung dịch sẽ giảm đáng kể, trái lại lượng dichomate tiêu tốn cho mẫu trắng sẽ thừa.

Trở ngại của các chất vô cơ

Một số ion chất khử vô cơ có thể bị oxy hóa trong điều kiện của thí nghiệm COD và như vậy có thể gây ra kết quả sai số cao. Phần lớn các sai

số nghiêm trọng do chlorides gây ra do nó thường hiện diện với nồng độ cao trong hầu hết các nước thải.



Tuy nhiên sự ảnh hưởng này có thể bị hạn chế khi thêm sulphate thủy ngân vào mẫu trước khi thêm các chất phản ứng khác. Các ion thủy ngân kết hợp với các ion chlorides tạo thành phức thủy ngân chloride khó phân ly như trình bày trong phương trình sau:



Khi có dư ion thủy ngân hiện diện trong mẫu, nồng độ ion chlorides sẽ rất nhỏ và không bị oxy hóa bởi bất kỳ lượng dư dicromate thêm vào.

Nitrates bị oxy hóa thành nitrites và sự ảnh hưởng này có thể khắc phục được bằng cách thêm acid sulphamic vào dung dịch dicromate. Tuy vậy, trong nước thải hoặc nước tự nhiên ít khi hiện diện một lượng đáng kể nitrite. Điều này cho thấy có khả năng những ảnh hưởng khác do các ion sắt hoặc sulfides.

4.6.11.4 Ứng dụng số liệu COD

Thí nghiệm COD được sử dụng rất rộng rãi trong phân tích chất thải công nghiệp. Nó đặc biệt có giá trị trong khảo sát thiết kế và kiểm soát thất thoát trong hệ thống thoát nước. Các kết quả phân tích có thể nhận được trong thời gian ngắn và các biện pháp hiệu chỉnh những sai sót trong thực tế có thể thực hiện trong ngày. Tương ứng với thí nghiệm BOD, thí nghiệm COD rất hiệu quả trong phát hiện dấu hiệu các điều kiện độc hại và sự hiện diện các chất hữu cơ khó phân hủy sinh học. Thí nghiệm được sử dụng rộng rãi trong vận hành các thiết bị xử lý do tốc độ thu được kết quả nhanh.

Câu hỏi ôn tập

1. Trình bày nguyên tắc của phương pháp xác định COD trong nước?
2. Trình bày vai trò của các hóa chất sau trong thí nghiệm xác định COD:
 - $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
 - FAS

- H_2SO_4
- Ferroin
- HgSO_4
- AgSO_4

3. Trong kiểm tra ô nhiễm, xác định COD có ưu điểm gì so với xác định BOD?

4. Các yếu tố nào ảnh hưởng đến thí nghiệm xác định COD? Có thể khắc phục bằng cách nào?

5. Ý nghĩa môi trường của việc kiểm tra COD.

4.6.12. HÀM LƯỢNG PHOSPHAT

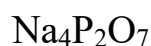
4.6.12.1. Khái niệm chung

Có nhiều loại hợp chất phosphorus có mặt trong kỹ thuật môi trường. Bảng 4.4 trình bày một số hợp chất quan trọng.

Bảng 4.4. Một số hợp chất phosphorus quan trọng

Tên	Công thức
Orthophosphates	
Trisodium phosphate	Na_3PO_4
Disodium phosphate	Na_2HPO_4
Monosodium phosphate	NaH_2PO_4
Diammonium phosphate	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Polyphosphates	
Sodium hexametaphosphate	$\text{Na}_3(\text{PO}_4)_6$
Sodium tripolyphosphate	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

Tetrasodium
pyrophosphate



Tất cả những polyphosphate (những phân tử thủy phân thành phosphate) thủy phân hoàn toàn trong dung dịch nước và trở lại thành những dạng ortho mà chúng bắt nguồn.

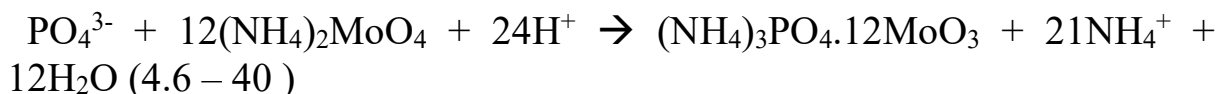


4.6.12.2. Phương pháp xác định

Các kỹ sư thường quan tâm đến sự hiện diện của hàm lượng ortho, poly và phosphorus hữu cơ. May mắn là có thể đo orthophosphate với rất ít trở ngại từ polyphosphate do khả năng ổn định của chúng trong điều kiện pH, thời gian, nhiệt độ được sử dụng trong quá trình đo. Cả hai dạng poly và phosphorus hữu cơ phải được chuyển thành orthophosphate để đo.

Orthophosphate

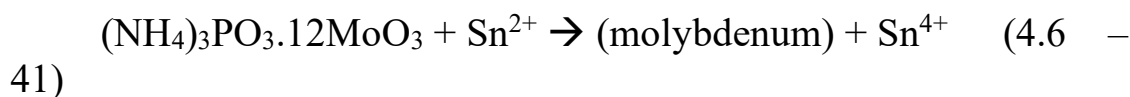
Lượng phosphorus tồn tại dưới dạng orthophosphate có thể được đo bằng những phương pháp: trọng lực, thể tích, so màu. Phương pháp trọng lực được sử dụng khi hàm lượng phosphorus hiện diện lớn, nhưng điều này không xảy ra trong thực tế. Phương pháp thể tích được sử dụng khi nồng độ phosphate lớn hơn 50 mg/L, nhưng nồng độ này hiếm gặp trừ trường hợp nước sôi hay chuyển hóa kỵ khí những chất nổi. Phương pháp thể tích gồm: kết tủa, lọc, làm sạch kết tủa và chuẩn độ. Phương pháp này tốn thời gian. Tuy nhiên, phương pháp so màu để đo nước và nước thải có thể được thỏa mãn với một độ chính xác cao. Có ba phương pháp so màu được sử dụng để đo orthophosphate. Chúng có cùng bản chất với những nguyên tắc trên nhưng khác ở chỗ là nó thêm vào một số nguyên tố tự nhiên để tạo màu. Yếu tố hóa học cần thiết như: ion phosphate kết hợp với ammonium molybdate trong điều kiện acid để tạo thành phức chất molybdophosphate,



Khi hiện diện một lượng phosphate lớn, trạng thái của molybdophosphate là những kết tủa màu vàng có thể được lọc và đo bằng phương pháp thể

tích. Ở nồng độ phosphate thấp hơn, tạo thành những hạt keo màu vàng sẽ được xác định hàm lượng bằng phương pháp so màu. Với nồng độ phosphate dưới 30 mg/L (thường nằm trong khoảng phân tích nước), màu vàng của hạt keo không thể nhận biết rõ và điều này có nghĩa là cần phải phát triển một màu khác. Một cách cải thiện là thêm vanadium để hình thành dạng phức hợp vanadomolybdophosphoric acid có màu vàng rõ, cho phép phân tích phosphorus với hàm lượng dưới 1 mg/L hoặc ở những khoảng thấp hơn.

Lượng molybdenum chứa trong ammonium phosphomolybdate cũng được giảm để tạo những sản phẩm sol có màu xanh với tỉ lệ tương ứng với lượng phosphate hiện diện. Một lượng thừa ammonium molybdate không bị giảm đi và do đó không can thiệp vào quá trình. Ascorbic acid hay stannous chloride có thể được sử dụng như một nhân tố khử. Hợp chất màu được tạo thành là xanh molybdenum hay xanh heteropoly. Chlorur thiếc được sử dụng như một nhân tố khử có thể được mô tả qua phương trình:



Polyphosphates

Polyphosphate có thể chuyển hóa thành orthophosphate bằng cách đun sôi mẫu đã được acid hóa tối thiểu 90 phút. Sự thủy phân này có thể được thúc đẩy bởi nhiệt trong autoclave ở 20 psi. Lượng acid thừa thêm vào để xúc tác tăng tốc độ thủy phân phải được trung hòa trước khi tiếp tục thêm dung dịch ammonium molybdate vào. Lượng orthophosphate xuất phát từ polyphosphate được đo bằng một trong những phương pháp kể trên. Lượng polyphosphate được tính như sau:

$$\text{Tổng hàm lượng phosphate vô cơ} - \text{orthophosphate} = \text{polyphosphate} \quad (4.6 - 42)$$

Phosphorus hữu cơ

Các kỹ sư rất quan tâm đến việc đo lường hàm lượng phosphorus hữu cơ có trong chất thải công nghiệp và có trong bùn. Để phân tích được đòi hỏi chất hữu cơ phải được phá hủy sao cho phosphorus được giải

phóng dưới dạng ion phosphate. Chất hữu cơ có thể bị phá hủy bởi một trong 3 phương pháp oxy hóa ẩm hoặc phương pháp chuyển hóa dựa theo “Standard Method”. Chất oxy hóa được sử dụng khác với những chất trong phương pháp chuyển hóa và có thể là perchloric acid, nitric acid – sulfuric acid hay persulphate. Acid perchloric là chất oxy hóa mạnh nhất, nhưng nó cũng là chất độc hại nhất. Để tránh nguy hiểm từ những vụ nổ, loại mủ đặc biệt phải được sử dụng trong quá trình chuyển hóa và phải thêm vào một số hóa chất. Vì những lý do này, sự chuyển hóa nhờ acid perchloric nên được thực hiện bởi những nhà hóa học có kinh nghiệm và cẩn thận. Sử dụng chất oxy hóa là persulphate khi thực nghiệm chứng minh rằng kết quả thu được là phù hợp.

Một khi sự chuyển hóa đã hoàn tất, việc đo lường phosphorus giải phóng có thể được làm bằng bất kỳ một phương pháp đo orthophosphate nào. Tất cả những dạng phosphorus (tổng) được đo từ sự xác định phosphorus hữu cơ. Do vậy, lượng phosphorus hữu cơ được tính như sau:

$$\text{Tổng phosphorus} - \text{phosphorus vô cơ} = \text{phosphorus hữu cơ} \quad (4.6 - 43)$$

4.6.12.3. Ý nghĩa môi trường

Nước cấp

Polyphosphate được sử dụng trong nước cấp như là một nhân tố kiểm soát sự ăn mòn. Chúng cũng được sử dụng cho các dạng nước mềm để ổn định hàm lượng calcium carbonate nhằm loại bỏ sự tái tạo muối carbonate.

Bề mặt của nước cấp là nơi phát triển của một số vi sinh vật nước. Những sinh vật tự do hay những sinh vật nổi được gọi là phiêu sinh (plankton) và đây là loài sinh vật rất được các kỹ sư môi trường quan tâm. Những phiêu sinh mang tính động vật gọi là phiêu sinh động vật (zooplankton) và những phiêu sinh mang tính thực vật được gọi là phytoplankton (phiêu sinh thực vật). Sau cùng là tảo mang tính thực vật (trong tế bào của những sinh vật này có chứa chlorophyll), chúng phát triển mạnh và phụ thuộc vào những nguyên tố dinh dưỡng trong nước. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy rằng nitrogen và phosphorus là 2 nguyên tố ảnh hưởng lên sự tăng trưởng của tảo và vi khuẩn và khi lượng nguyên tố

này bị giới hạn thì nó cũng là nhân tố giới hạn tốc độ tăng trưởng và phát triển của tảo và vi khuẩn. Ở những nơi có hàm lượng nitrogen và phosphorus cao làm thúc đẩy hiện tượng nở hoa của tảo gây tác động xấu đến môi trường. Mức tới hạn cho phosphorus vô cơ vào khoảng 0,005 mg/L hoặc 5 μ /L trong điều kiện tăng trưởng mùa hè.

Xử lý nước thải

Nước thải sinh hoạt rất giàu các hợp chất phosphorus. Chủ yếu là ở trong nước tẩy rửa tổng hợp, chứa khoảng từ 2 – 3 mg/L và những hợp chất vô cơ khác chiếm khoảng từ 0,5 – 1 mg/l. Hầu hết những phosphorus vô cơ có được là từ chất thải của con người do quá trình phân hủy protein và sự giải phóng phosphate từ nước tiểu. Trung bình một người dân Mỹ giải phóng một lượng phosphorus là 1,5 g/ngày.

Hầu hết bột giặt tổng hợp siêu cấp được sản xuất cho thị trường gia dụng chứa một lượng lớn polyphosphate. Đa số trong chúng chứa từ 12 – 13% phosphorus hoặc hơn 50% polyphosphate. Sử dụng những nguyên liệu này như là một chất thay thế cho xà phòng đã làm gia tăng lượng phosphorus trong nước thải sinh hoạt. Từ các số liệu về polyphosphat được bán cho ngành công nghiệp chất tẩy rửa. Người ta ước tính được rằng, nước thải sinh hoạt sẽ chứa một lượng phosphorus vô cơ nhiều hơn gấp 2 – 3 lần so với khi chất tẩy rửa tổng hợp chưa được phổ biến rộng rãi.

Vi sinh vật trong các quá trình xử lý nước thải sinh học cần một lượng phosphorus để tái tạo và tổng hợp mô tế bào mới. Nước thải đô thị chứa một lượng phosphorus vượt quá xa so với mức cần thiết để xử lý một lượng giới hạn chất hữu cơ. Sự việc này được lý giải dựa trên lượng phosphorus có trong nước đầu ra sau khi xử lý của các công trình xử lý nước thải sinh học. Tuy nhiên, nhiều loại nước thải công nghiệp không chứa đủ lượng phosphorus cần cho sự phát triển tối ưu của vi sinh vật trong quá trình xử lý nước thải. Trong những trường hợp này, lượng thiếu hụt được cung cấp bằng cách thêm phosphate vô cơ vào.

Tính chất của bùn

Một vấn đề chính trong xử lý nước thải là tính chất của bùn sau các quá trình xử lý hiếu khí và kỵ khí. Những bùn này chứa một lượng lớn nitrogen và phosphorus đáp ứng cho mục đích dinh dưỡng. Tổng hàm

lượng phosphorus chứa trong bùn trung bình khoảng 1% và 1,5% trong bùn hoạt tính khô.

Nồi hơi

Phức hợp phosphate được sử dụng rộng rãi trong ngành công nghiệp năng lượng hơi nước để chống đóng cặn trong các nồi hơi. Nếu sử dụng phosphate dạng phức, chúng nhanh chóng được thủy phân thành những orthophosphate ở nhiệt độ cao. Giám sát lượng phosphate thông qua việc xác định hàm lượng orthophosphate.

4.6.12.2. Những ứng dụng của phosphat

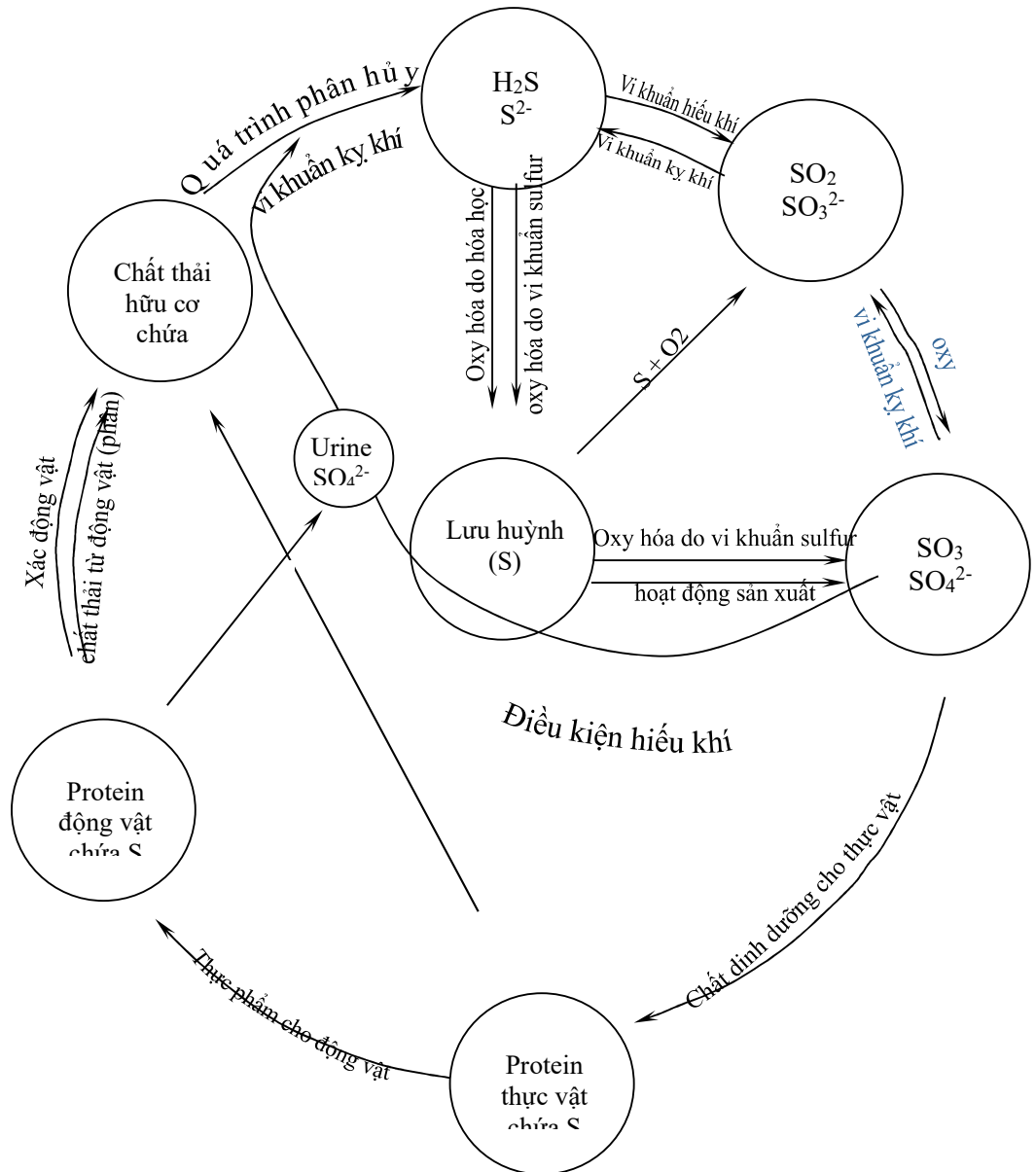
Số liệu về phosphorus được sử dụng để giám sát hàm lượng phosphate trong hệ thống nước để tránh sự ăn mòn và để tránh cặn rỉ trong nồi hơi. Việc xác định phosphorus trở nên rất quan trọng trong việc đánh giá hiệu suất sinh học tiềm năng của nước mặt và trong một số vùng nhất định đã có một lượng phosphorus ổn định mà có thể được xả vào nguồn nước nhận, đặc biệt là những hồ và những bể chứa. Xác định hàm lượng phosphorus là công việc thường xuyên trong quá trình vận hành hệ thống xử lý nước thải và trong quá trình nghiên cứu ô nhiễm dòng chảy ở nhiều nơi. Do tầm quan trọng của phosphorus là chất dinh dưỡng trong các phương pháp sinh học xử lý nước thải, việc xác định nó có liên quan đến nhiều chất thải công nghiệp và trong quá trình hoạt động của các công trình xử lý chất thải.

4.6.13. HÀM LƯỢNG SUNFAT

4.6.13.1. Giới thiệu chung

Ion sulfate là một trong những anion thường gặp trong nước tự nhiên. Nó là chỉ tiêu quan trọng trong nước cấp vì khi hàm lượng SO_4^{2-} trong nước cao sẽ gây ảnh hưởng đến con người do tính chất tẩy rửa của sulfate. Do đó, nồng độ giới hạn của sulfate đối với nước cấp là 250 mg/L. Ngoài ra trong nước cấp cho công nghiệp và sinh hoạt, SO_4^{2-} cũng rất quan trọng do khả năng kết hợp với các ion kim loại trong nước hình thành cặn trong các thiết bị đun nước, lò hơi và các thiết bị trao đổi nhiệt. Trong xử lý nước thải, chỉ tiêu SO_4^{2-} cũng được quan tâm do vấn đề về mùi và ăn mòn đường ống do quá trình khử sulfate thành hydrogen sulfide trong điều kiện

ky khí. Để hiểu rõ những biến đổi của sulfate, chu trình lưu huỳnh được trình bày trong hình dưới đây.

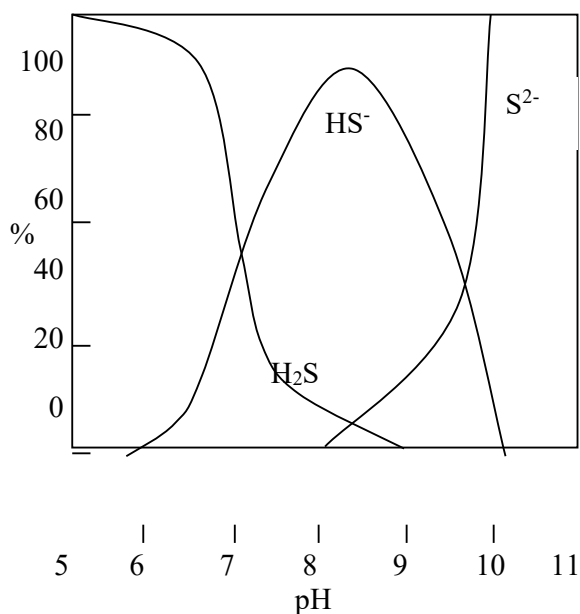


Hình 4.9. Chu trình lưu huỳnh

Vấn đề về mùi

Khi không có sự hiện diện của oxy, sulfate được coi là chất cung cấp oxy (chính xác hơn là chất nhận điện tử) cho quá trình oxy hóa sinh hóa của vi khuẩn kỵ khí. Trong điều kiện kỵ khí, sulfate bị khử thành S^{2-} . Ion S^{2-} sẽ kết hợp với ion H^+ với hằng số phân ly $K_{A1} = 9,1.10^{-8}$

Tại $pH \geq 8$ dung dịch tồn tại chủ yếu hai dạng HS^- và S^{2-} , H_2S chỉ tồn tại tại một lượng rất nhỏ, vì vậy áp suất riêng phần của nó rất thấp. Do đó, không có mùi. Tại $pH < 8$ cân bằng hướng tới sự hình thành H_2S , tại $pH = 7$, có khoảng 80% S^{2-} ở dạng H_2S . Khi một lượng lớn sulfate bị khử thành ion sulfide, áp suất riêng phần của H_2S đủ để gây ra mùi. Trong không khí hàm lượng của H_2S nên nhỏ hơn 20 ppm.



Hình 4.10. Quan hệ giữa các dạng H_2S , HS^- và S^{2-} tại các pH khác nhau.

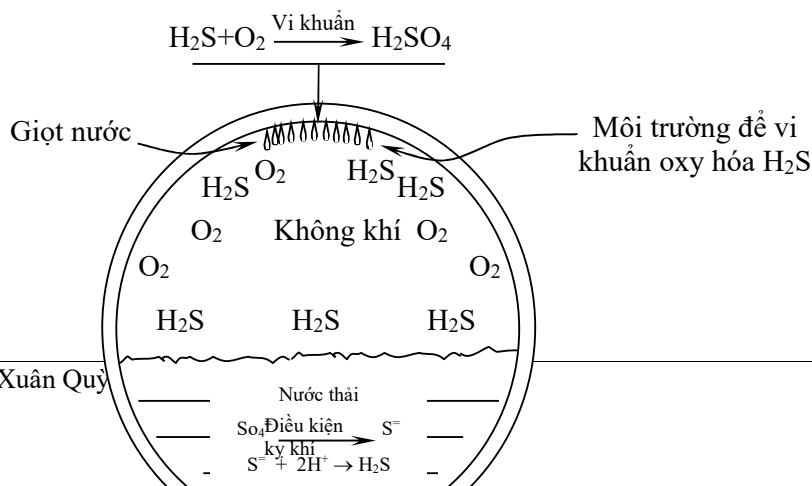
Ăn mòn đường ống

Sự ăn mòn “đỉnh cống” (crown) của ống bê tông là đặc biệt nghiêm trọng khi mà nước thải sinh hoạt có nhiệt độ cao, thời gian lưu trong cống

dài và nồng độ sulfate cao. Nguyên nhân của sự ăn mòn là do H_2S và H_2SO_4 , bởi quá trình khử sulfate thành H_2S và từ H_2S thành H_2SO_4 .

Hệ thống cống là một phần của hệ thống xử lý và trong quá trình vận chuyển nước thải luôn xảy ra các biến đổi sinh học. Những biến đổi này đòi hỏi có mặt của oxy, nếu lượng oxy không đủ do quá trình thông gió tự nhiên của không khí trong cống, quá trình khử sulfate thành sulfide sẽ xảy ra. Ở pH thông thường của nước thải, hầu hết S^{2-} ở dạng H_2S và một phần của nó bay vào lớp không khí ở trên lớp nước thải trong cống. Nếu hệ thống cống được thông gió tốt, thành cống và đỉnh cống khô ráo, việc hình thành của H_2S không gây ra sự ăn mòn cống. Tuy nhiên, trong trường hợp thông gió kém, thành và đỉnh cống ẩm ướt, H_2S sẽ hòa tan vào lớp nước trên thành và đỉnh cống tương ứng với áp suất riêng phần của nó trong không khí hiện diện trong cống.

Vi khuẩn có khả năng oxy hóa H_2S thành H_2SO_4 có mặt khắp nơi trong tự nhiên và trong nước thải. Và dĩ nhiên là loại vi khuẩn này cũng có mặt trên thành và đỉnh cống tại những lúc lưu lượng lớn hay theo một số cách khác. Do điều kiện hiếu khí là luôn tồn tại trong hệ thống cống, những vi khuẩn hiếu khí oxy hóa H_2S thành H_2SO_4 và sau đó trở nên đậm đặc và ăn mòn bê tông. Vi khuẩn Thiobacillus, có khả năng oxy hóa H_2S thành H_2SO_4 ở pH 2, được cho là loại vi khuẩn chính gây ra vấn đề này. Quá trình hình thành H_2SO_4 đặc biệt nghiêm trọng ở đỉnh cống do tại đó quá trình rút nước là nhỏ nhất.



Hình 4.11. Sự hình thành H_2S và sự ăn mòn do quá trình oxy hóa H_2S thành H_2SO_4 trong cống.

4.6.13.2 Phương pháp phân tích

Có 4 phương pháp chuẩn được dùng để phân tích hàm lượng sulfate trong nước, trong đó phương pháp sắc kí ion là phương pháp tốt nhất và có thể xác định sulfate trong nước ở nồng độ thấp đến 0,1 mg/L. Ba phương pháp còn lại là dựa trên lượng $BaSO_4$ không tan tạo thành khi thêm một lượng dư $BaCl_2$ vào trong mẫu. Sự khác biệt giữa ba phương pháp còn lại là sự khác nhau trong phương pháp xác định lượng $BaSO_4$ hình thành. Trong phương pháp khối lượng, lượng kết tủa $BaSO_4$ tạo thành được mang cân. Trong phương pháp đo độ đục, lượng $BaSO_4$ được xác định dựa trên ảnh hưởng của kết tủa đến quá trình truyền ánh sáng. Trong phương pháp Methylthymol Blue, lượng Ba dư được xác định bằng phương pháp đo độ màu từ đó tính ra lượng Ba kết hợp với Sulfate. Việc lựa chọn phương pháp đo phụ thuộc vào mục đích xác định và nồng độ sulfate trong mẫu. Trong bài này, ba phương pháp đo dựa vào lượng $BaSO_4$ sẽ được trình bày.

Phương pháp khối lượng

Phương pháp khối lượng cho kết quả khá chính xác và được sử dụng để xác định hàm lượng sulfate trong mẫu có nồng độ trên 10 mg/L. Chú ý, khía cạnh định lượng của phương pháp này phụ thuộc vào khả năng kết hợp của Ba^{2+} với SO_4^{2-} để hình thành $BaSO_4$ ít tan. Để kết tủa hoàn toàn, một lượng $BaCl_2$ dư được thêm vào nước đã được acid hóa với HCl và được giữ ở gần điểm sôi. Việc mẫu được acid hóa là để loại trừ kết tủa $BaCO_3$ có thể xảy ra ở nhiệt độ cao đối với nước có độ kiềm cao.

Do BaSO_4 có độ hòa tan nhỏ ($K_{\text{sp}} = 1 \times 10^{-10}$), có thể xem như hầu hết các kết tủa tạo thành ở dạng keo, keo này rất khó tách ra bằng các phương pháp lọc thông thường. Để khắc phục điều này, mẫu được gia nhiệt để chuyển tất cả các kết tủa từ dạng keo thành dạng tinh thể để có thể tách ra bằng cách lọc. BaSO_4 tinh thể thường rất nhỏ, vì vậy phải lựa chọn loại giấy lọc phù hợp. Trong quá trình lọc, nên thực hiện hết sức cẩn thận để đảm bảo toàn bộ lượng kết tủa được giữ lại trên giấy lọc và các muối khác được loại bỏ bằng cách rửa. Mặc dù phương pháp này có độ chính xác cao nhưng tốn rất nhiều thời gian. Kết tủa BaSO_4 sau lọc được xác định bằng cách hoặc là cân khối lượng tro sau khi đốt để phân hủy giấy lọc, hoặc là cân cùng với giấy lọc sau đó trừ đi khối lượng giấy lọc đã được cân ban đầu.

Phương pháp đo độ đục

Phương pháp xác định sulfate bằng cách đo độ đục dựa trên sự hình thành BaSO_4 dạng keo sau khi thêm BaCl_2 vào mẫu. Để tăng hiệu quả hình thành keo BaSO_4 dung dịch đệm acid chứa các MgCl_2 , KNO_3 , CH_3COONa và CH_3COOH được cho vào. Bằng việc chuẩn hóa phương pháp tạo keo BaSO_4 lơ lửng, sulfate được xác định bằng cách này đáp ứng được nhiều mục đích khác nhau. Phương pháp này cho kết quả rất nhanh và được ứng dụng rộng rãi. Khi nồng độ của sulfate lớn hơn 10 mg/L, trước khi thực hiện phương pháp này, một lượng nhỏ mẫu được lấy sau đó pha loãng thành 50 mL sau đó thực hiện theo phương pháp đã đề cập để xác định. Để số liệu chính xác, trong khi thực hiện phép đo luôn phải sử dụng mẫu chuẩn để loại bỏ các sai số có thể xảy ra do thao tác và các chất thêm vào.

Phương pháp đo tự động dùng Methylthymol Blue

Phương pháp này rất có lợi khi đo hàng loạt mẫu. Ở đó mẫu và hóa chất được liên tục bơm tự động vào thiết bị đo và được hòa trộn với nhau. Sau thời gian cần thiết để phản ứng hóa học, xảy ra, mẫu được đưa vào bộ phân đo để xác định độ màu hoặc độ đục (trong trường hợp sulfate, độ đục được đo) từ đó xác định được lượng sulfate. Trong phương pháp này, đầu tiên BaCl_2 được tự động bơm vào mẫu trong môi trường pH thấp để tạo kết tủa BaSO_4 sau đó chỉnh pH của dung dịch 10. Sau đó methylthymol được thêm vào để tạo phức xanh với lượng Ba dư. Lượng Methylthymol không tạo phức sẽ có màu xám và được đo tự động. Dĩ nhiên, thiết bị cũng được

hiệu chỉnh (calibrate) với dung dịch sulfate chuẩn và các hóa chất thêm vào phải chính xác và không có chất gây cản trở.

4.6.13.3. Ứng dụng của số liệu sunfat

Chỉ tiêu sulfate quyết định nước có thích hợp cung cấp cho sinh hoạt hay công nghiệp hay không. Chỉ tiêu sulfate cũng xác định những vấn đề liên quan đến mùi và ăn mòn do việc khử sulfate thành sulfide. Trong quá trình xử lý kỵ khí bùn và nước thải công nghiệp, việc khử sulfate có liên quan với methane và CO₂. Nếu khí sinh học (biogas) được sử dụng trong động cơ thì nồng độ của H₂S không nên vượt quá 750 ppm (tính theo thể tích). Chỉ tiêu của sulfate trong bùn và trong chất thải có thể được dùng để đánh giá hàm lượng H₂S trong biogas. Từ những thông tin này, kỹ sư thiết kế có thể quyết định có hay không thiết bị lọc khí tách H₂S và kích thước của công trình.

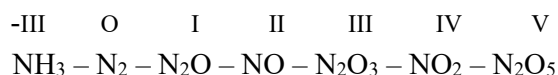
Câu hỏi ôn tập

1. Giải thích hiện tượng ăn mòn “đỉnh cống” trong các hệ thống thoát nước?
2. Giải thích mối quan hệ giữa các ion H₂S, HS⁻ và S²⁻ theo pH?
3. Nêu nguyên tắc của phương pháp xác định hàm lượng sunfat trong nước? Nếu mẫu có độ màu và đục, phải khắc phục bằng cách nào?

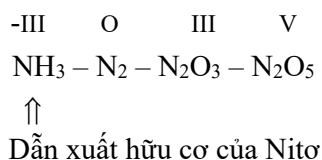
4.6.14. HÀM LƯỢNG NITƠ TRONG NƯỚC

4.6.14.1. Giới thiệu chung

Những hợp chất của nitơ được quan tâm bởi vì tầm quan trọng của những chất này trong khí quyển và trong các chu trình sống của động thực vật. Nitơ có tính chất hóa học phức tạp do có nhiều trạng thái oxy hóa có thể được giả thiết và bị biến đổi bởi vi sinh vật sống. Từ những quan điểm của hóa vô cơ, Nitơ có thể tồn tại dưới 7 dạng oxy hóa và đó là những chất được quan tâm trong lĩnh vực môi trường.



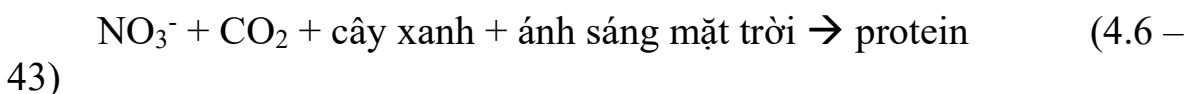
Tuy nhiên, trong môi trường nước chỉ vài trạng thái oxy hóa của Nitơ chiếm ưu thế và những dạng này là một trong những thông số quan trọng nhất khi xem xét đến chất lượng nước. Những dạng này có thể tóm tắt như sau:



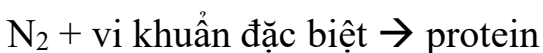
N_2O_3 và N_2O_5 là những anhydrides acid của acid nitrous và acid nitric. Trong nước nitơ có thể tồn tại ở các dạng chính sau:

- Các hợp chất nitơ hữu cơ dạng protein hay các sản phẩm phân rã...
- Amoniắc và các muối amon như NH_4OH , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- Các hợp chất dưới dạng nitrit (NO_2^-), nitrat (NO_3^-)
- Nitơ tự do

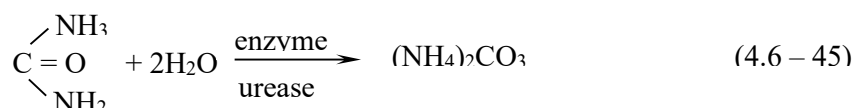
Chu trình Nitơ biểu diễn mối quan hệ giữa các dạng hợp chất của nitơ và các biến đổi giữa chúng trong tự nhiên được trình bày trong Hình 4.12. Từ chu trình cho thấy khí quyển là nguồn cung cấp nitơ chính, từ đó nitơ luôn được lấy đi do các hoạt động của sự phóng điện tích và sự ổn định nitơ của vi khuẩn. Trong suốt quá trình phóng điện tích (sấm chớp) do dông bão, một lượng lớn nitơ được oxy hóa thành N_2O_5 và chất này kết hợp với nước tạo thành HNO_3 theo mưa đi vào trái đất. Nitrate cũng được tạo ra bằng cách oxy hóa trực tiếp nitơ hoặc NH_3 trong phân bón. Nitrate cung cấp chất dinh dưỡng cho đời sống thực vật và được biến đổi thành protein.



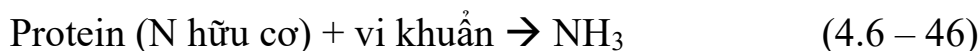
N_2 trong khí quyển cũng được biến đổi thành protein bởi quá trình ổn định nitơ của vi khuẩn.



những loài nhai lại) và con người không thể tạo ra protein từ khí quyển hoặc từ hợp chất vô cơ, mà nguồn cung cấp protein chủ yếu là từ protein của thực vật và động vật ăn cỏ. Đối với động vật nhai lại, do cấu tạo phức tạp của dạ dày, chúng có thể tạo ra một phần protein cần thiết từ hợp chất carbohydrate và urea qua hoạt động của vi khuẩn. Trong cơ thể động vật, phần lớn protein được dùng để phát triển cơ bắp và phục hồi cơ bắp. Một số có thể được dùng cho mục đích năng lượng. Trong suốt đời sống của động thực vật, những hợp chất chứa nitơ luôn có trong chất thải của cơ thể. Protein trong xác chết trở thành chất thải bỏ. Nước tiểu chứa nitơ do cơ chế phân hủy protein mà có. Trong nước tiểu, nitơ tồn tại phần lớn ở dạng urea và urea được thủy phân khá nhanh bởi enzyme urease thành ammonium carbonate như phản ứng sau:

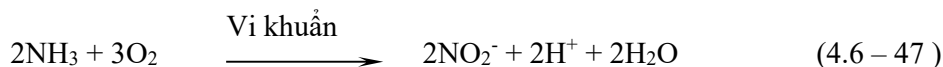


Có thể thấy rõ, phân động vật chứa một lượng protein không tiêu hóa (phân hủy) được. Protein trong phân và trong xác chết động thực vật, dưới tác động của vi khuẩn dị dưỡng trong điều kiện hiếu khí hoặc kỵ khí, được biến đổi thành NH_3 .

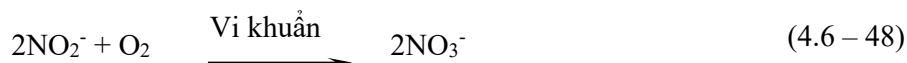


Ngoài ra một số hợp chất nitơ không phân hủy được trở thành cặn không phân hủy, những chất này thường bắt gặp trong thành phần cặn của nước, bể lắng hay là mùn trong đất.

Thực vật có thể dùng trực tiếp NH_3 , được tạo thành do hoạt động của vi khuẩn lên men ure và protein, để tạo ra protein thực vật. Nếu lượng NH_3 tạo ra vượt quá mức yêu cầu của thực vật, lượng dư này được oxy hóa bởi **vi khuẩn nitrat hóa tự dưỡng**. Nhóm nitrosomonas, được biết như là nhóm tạo nitrite, biến đổi NH_3 thành nitrite và nhận nguồn năng lượng từ sự oxy hóa này để cung cấp cho các hoạt động sống khác,



Nitrite được oxy hóa bởi nhóm vi khuẩn nitrat hóa (nhóm Nitrobacter), và nitrobacter cũng được gọi là nhóm tạo nitrate



Nitrate được tạo thành như là chất dinh dưỡng cho cây trồng. Khi lượng nitrate sinh ra vượt quá mức cần thiết của đời sống cây trồng (thực vật), nó sẽ đi vào nước thấm qua đất bởi vì đất không có khả năng giữ nitrate, và gây ra nồng độ NO_3^- cao trong nước ngầm.

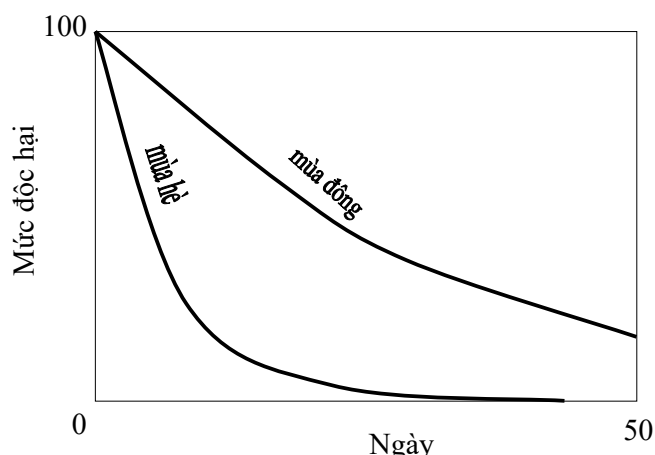
Trong điều kiện **yếm** khí, cả nitrate và nitrite đều bị khử bởi quá trình gọi là denitrification (nitơ hóa hay khử nitrate). Có thể dự đoán quá trình như sau, đầu tiên nitrate được khử thành nitrite và sau đó quá trình nitrite xảy ra. Hầu hết nitrite bị khử thành N_2 , nhưng có một số vi khuẩn chỉ khử nitrite thành NH_3 . Khi trong đất tồn tại điều kiện kỵ khí, quá trình khử nitrate này sẽ làm mất mát lượng lớn chất dinh dưỡng trong đất. Trong những hệ thống xử lý nước thải bằng bùn hoạt tính, khi thời gian lưu của bùn trong bể lắng đợt hai quá dài và trong nước có sự hiện diện của nitrate, hiện tượng bùn nổi tại bể lắng hai có thể xảy ra do quá trình khử nitrate thành N_2 .

Để ngăn ngừa sự phát triển không mong muốn của **tảo** và những thực vật nước khác trong nguồn tiếp nhận, dựa vào ưu điểm của quá trình nitơ hóa, một sơ đồ xử lý có các quá trình nitrate hoá và khử nitrate đã được đưa ra để loại bỏ nitơ trong chất thải. Trong quá trình này, đầu tiên NH_3 và nitơ hữu cơ được biến đổi thành nitrate và nitrite bởi vi khuẩn trong điều kiện hiếu khí. Sau đó quá trình chuyển hóa nitrate, nitrite thành N_2 do vi khuẩn xảy ra trong điều kiện hiếm khí (anoxic). Trong quá trình khử nitrate phải có sự hiện diện của chất hữu cơ vì chính quá trình oxy hóa chất hữu cơ sẽ cung cấp năng lượng cho quá trình khử nitrate. Một trong những chất hữu cơ thích hợp là CH_3OH , nhưng do chi phí cao những chất khác đã được nghiên cứu rộng rãi để thay thế. Trong xử lý nước thải, để thuận lợi, những chất hữu cơ dùng cho mục đích này chính là những chất hữu cơ thường có trong nước thải đô thị.

4.6.13.2. Ý nghĩa môi trường của số liệu nitơ

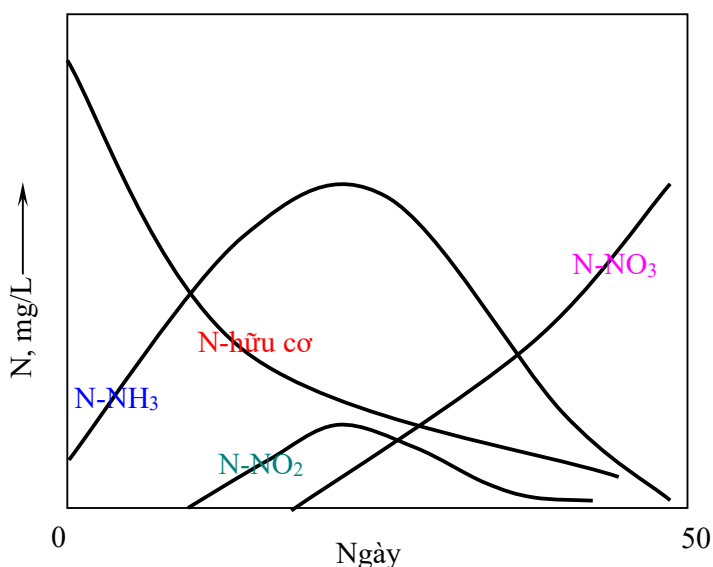
chỉ thị của chất lượng vệ sinh

Người ta đã biết từ lâu là nước bị ô nhiễm sẽ tự làm sạch trong khoảng thời gian thích hợp. Độc tính và khả năng nhiễm bệnh của nước đối với người sử dụng sẽ bị giảm theo thời gian và theo nhiệt độ



Hình 4.13. Độc tính theo thời gian của nước mặt.

Các nhà hóa học trong quá trình phân tích chất thải và nước mới bị ô nhiễm đã thấy rằng, hầu hết nitơ hiện diện trong nước ban đầu ở dạng nitơ hữu cơ (protein) và NH_3 , theo thời gian, nitơ hữu cơ biến đổi dần dần thành N-NH_3 và nếu có mặt của oxy, quá trình oxy hóa NH_3 thành nitrite và nitrate sẽ xảy ra. Ví dụ, nước chứa chủ yếu là nitơ hữu cơ và N-NH_3 được xem như mới bị ô nhiễm và vì vậy có nguy cơ gây tác hại đến sức khỏe con người. Khi hầu hết nitơ ở dạng nitrate là nước đã bị ô nhiễm trước đó rất lâu và sẽ gây nguy hiểm cho sức khỏe cộng đồng. Nước với lượng nitrite nhiều có đặc tính đáng ngờ cao. Năm 1940, người ta đã thấy rằng nước uống có hàm lượng nitrate cao thường gây ra bệnh methemoglobinemia cho trẻ em. Theo tiêu chuẩn đối với nước cấp của Mỹ nồng độ tối đa của nitrate trong nước không được vượt quá 10 mg/L.



Hình 4.14. Sự biến đổi của các dạng nitơ trong NT ở điều kiện hiếu khí theo thời gian.

Chất dinh dưỡng và những vấn đề liên quan

BOD:N:P=100:5:1

Trong lĩnh vực môi trường, tất cả những quá trình xử lý sinh học là dựa vào sự phát triển của vi sinh vật. Trong thiết kế hệ thống xử lý chất thải, một thông số quan trọng là xác định chất thải có chứa đủ nitơ cho vi sinh vật hay không. Nếu hàm lượng nitơ trong chất thải không đủ, để vi sinh vật phát triển tốt thì phải cung cấp thêm một lượng nitơ vào hệ thống. Chỉ tiêu N-NH₃ và N-hữu cơ thường được xác định cho mục đích này.

Ngoài ra nitơ là nguyên tố dinh dưỡng cần thiết cho tảo phát triển. Sự phát triển của tảo trong nước thường không được mong muốn và vì vậy việc xác định nước sau xử lý đã được tách nitơ hay chưa là điều cần thiết. Việc xác định các chỉ tiêu nitơ rất có ý nghĩa trong vấn đề này.

Sự oxy hóa trong những dòng sông và cửa sông

Sự biến đổi NH₃ thành nitrite và nitrate của vi sinh vật tự dưỡng đòi hỏi O₂ như được chỉ ra Do sự ô nhiễm N-NH₃ trong nước, quá trình oxy hóa NH₃ có thể làm giảm nghiêm trọng mức oxy hòa tan trong sông và cửa sông, đặc biệt ở những nơi mà có điều kiện thích hợp về thời gian cho sự

phát triển của vi khuẩn nitrate (vi khuẩn này thường có tốc độ tăng trưởng chậm). Trong các hệ thống xử lý nước thải sinh học hiếu khí, việc xả vào nguồn tiếp nhận nước sau xử lý có chứa một lượng vi sinh vật có thể gây nên việc nitrate hóa nhanh xảy ra trong dòng nước. Để ngăn ngừa và giảm tối thiểu hiện tượng này, nước sau xử lý trước khi xả vào nguồn tiếp nhận (sông, suối, kênh...) được khử trùng bằng chlorine. Việc phân tích các chỉ tiêu nitơ có ý nghĩa rất quan trọng trong trường hợp này.

Kiểm soát quá trình xử lý sinh học

Các chỉ tiêu Nitơ thường được xác định để kiểm soát mức độ làm sạch trong xử lý sinh học. Trong thí nghiệm xác định BOD cho thấy rằng, chất hữu cơ được phân hủy hoàn toàn và không tham gia vào quá trình nitrate hóa. Điều này dẫn đến thời gian lưu vật chất và lượng không khí yêu cầu là không khác nhau trong các hệ thống không đòi hỏi việc xử lý NH₃. Với những lý do trên việc kiểm soát nitơ là những xem xét quan trọng trong thiết kế và vận hành trạm xử lý nước thải. Trong một số trường hợp, sự giới hạn mức độ NH₃ trong nước được đặt ra do nghi ngờ độc tính của nó đối với cá. Người ta đã biết rõ là NH₃ không phân ly có tính độc nhưng ion NH₄⁺ lại không, quan hệ giữa hai dạng này là một hàm phụ thuộc vào pH.

4.6.13.3. Phương pháp phân tích

Trong kỹ thuật môi trường việc xác định 4 dạng tồn tại của nitơ trong nước được yêu cầu. Do sự khác nhau về các dạng tồn tại và hàm lượng, nên các phương pháp xác định nitơ trong nước cấp có thể khác với những phương pháp áp dụng cho nước thải. Thông thường, người ta thường báo cáo kết quả theo thuật ngữ nitơ, vì vậy những giá trị có thể được thể hiện từ một dạng này đến dạng khác mà không dùng hệ số.

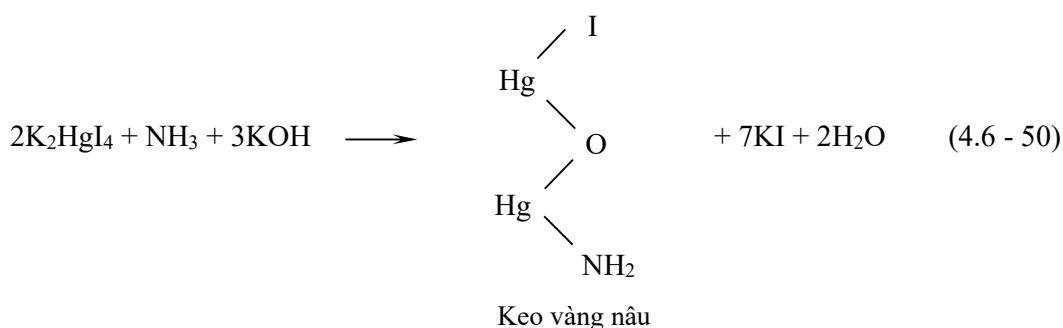
Ammonia

Tất cả nitơ tồn tại như ion NH₄⁺ hoặc trong cân bằng (4.6-49) được xem như là N-NH₃



Bốn phương pháp cơ bản để xác định N-NH₃ được trình bày trong “Standard Methods” là: 2 phương pháp so màu, phương pháp thể tích và phương pháp dùng máy đo NH₃.

Nessler hóa trực tiếp. Theo phương pháp đo màu cổ điển với mẫu đã xử lý sơ bộ thích hợp bằng kẽm sulfate và NaOH, lượng N-NH₃ có thể xác định bằng cách xử lý với thuốc thử Nessler là dung dịch có tính kiềm mạnh của iode kali thủy ngân có công thức K₂HgI₄ (hoặc đơn giản 2 KIHgI₂). Chất này là kết hợp với NH₃ trong dung dịch kiềm để tạo dạng keo phân tán màu vàng nâu, cường độ màu này biểu hiện trực tiếp lượng NH₃ có trong mẫu. Phản ứng này có thể được miêu tả bằng Phương trình sau:



Màu được tạo ra do chất chỉ thị Nessler dễ dàng quan sát bằng mắt thường, vì vậy nhiều người thích xác định bằng cách so màu hơn là dùng máy đo màu. Chất chỉ thị Nessler được chuẩn bị bằng nhiều phương pháp gây ra nhiều sai số và ít nhiều ảnh hưởng đến độ nhạy với NH₃. Thông thường tốt nhất là chuẩn bị mẫu chuẩn hay là làm đường cong chuẩn mới cho mỗi lần phân tích để tránh những sai số có thể gặp phải.

Phương pháp thêm phenate trực tiếp. Đây cũng là một phương pháp so màu nhưng khác với phương pháp Nessler hoá trực tiếp, trong phương pháp này, chất thêm vào bao gồm dung dịch kiềm phenol với hypochlorite và muối Mn. Mn xúc tác cho phản ứng giữa phenol, hypochlorite và ammonia để tạo ra indophenol có màu xanh dương đậm. Phương pháp này cũng có những trở ngại tương tự như phương pháp Nessler.

Phương pháp chưng cất. Phương pháp Nessler hóa trực tiếp và phương pháp phenate bị ràng buộc bởi những sai số từ màu bên ngoài và độ đục. Vì vậy, việc áp dụng trực tiếp là không thực tế đối với nhiều mẫu. Phương

pháp chưng cất được dùng để tách NH_3 từ những chất cản trở và sau đó việc xác định N- NH_3 có thể được thực hiện bởi một số cách bao gồm cả phương pháp so màu đã nói trên.

Ion NH_4^+ tồn tại trong cân bằng với NH_3 và H^+ như đã chỉ ra trong Phương trình (4.6 – 49). Tại pH trên 8, cân bằng thay đổi theo phương thích hợp để NH_3 được giải phóng như khí cùng với sản phẩm hơi khi mẫu được đun sôi như sau:



Khi NH_3 được tách ra đồng thời cũng có một lượng H^+ thải ra từ sự phân ly NH_4^+ và lượng H^+ này được tích lũy trong phần còn lại dẫn đến giảm pH. Điều này sẽ không xảy ra khi trong mẫu có sự hiện diện của chất đệm (chất đệm sẽ kết hợp với H^+). Chất đệm borate đã được thêm vào để duy trì pH trong khoảng 9,5 với mục đích thay đổi cân bằng về hướng thích hợp. Giá trị pH cao hơn đã không được đề nghị do khả năng sẽ có một lượng NH_3 thoát ra từ nguồn hữu cơ tại nhiệt độ sôi của nước dẫn đến lượng N- NH_3 cao hơn thực tế. Kinh nghiệm cho thấy khi đem chưng 500 – 1000 mL mẫu, toàn bộ NH_3 tự do sẽ thoát ra từ dung dịch có pH được duy trì ở 9,5 vào lúc 200 mL nước đã được chưng. Sản phẩm chưng cất được thu hồi bằng cách cho hơi đi qua thiết bị ngưng (ống sinh hàn) và sau đó cho vào bình chứa dung dịch acid. Dung dịch acid biến đổi NH_3 tự do trong hơi thành ion NH_4^+ nhằm tránh NH_3 bay hơi từ dung dịch ngưng tụ. Dung dịch acid sử dụng phụ thuộc vào phương pháp phân tích NH_3 sau đó. Khi dùng phương pháp nessler hóa trực tiếp hay chuẩn độ, dung dịch acid boric sẽ được dùng. Dung dịch acid H_2SO_4 loãng được dùng khi sử dụng phương pháp phenate hoặc sử dụng máy đo. Phương pháp chuẩn độ và phương pháp sử dụng máy đo được miêu tả ở dưới.

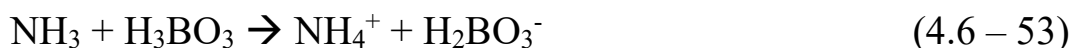
Đối với mẫu nước có lượng N- NH_3 nhỏ, phương pháp thông thường là để đo lượng nitơ trong sản phẩm cất là dùng phương pháp Nessler hóa trực tiếp hay phenate như đã miêu tả ở trên. Khi tính N- NH_3 theo đơn vị mg/L, phải xét đến thể tích của sản phẩm cất cũng như thể tích mẫu. Trong phân tích, thường một cất một lượng lớn hơn 200 mL để tránh những sai số lúc ngưng chưng cất. Kết quả được tính như sau: (4.6 – 52)

$$NH_3 - N = \frac{V_D}{V_{DN}} \times A \times \frac{100}{S} \text{ (mg/L)}$$

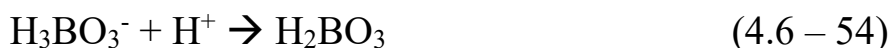
Trong đó

- V_D thể tích tổng của sản phẩm chung cất (mL)
- V_{DN} thể tích của sản phẩm chung cất dùng trong phương pháp Nessler (mL)
- A nồng độ N-NH₃ được phát hiện bằng phương pháp Nessler (mg)
- S thể tích mẫu đem chung cất

Phương pháp chuẩn độ thể tích. Khi mẫu chứa nhiều hơn 2 mg/L N-NH₃ như trong trường hợp của nước thải sinh hoạt và nước thải công nghiệp, nồng độ N-NH₃ có thể được xác định bằng chuẩn độ với dung dịch chuẩn H₂SO₄ sau khi đã tách NH₃ bằng chung cất và hấp thụ NH₃ vào acidboric như đã trình bày ở trên. Các phản ứng hoá học liên quan như sau: Đầu tiên, acidboric kết hợp với NH₃ trong phân cất để tạo thành NH₄⁺ và H₂BO₃⁻ như Phương trình sau:



Điều này làm tăng pH, để pH được giữ trong khoảng thích hợp một lượng dư acid boric được dùng. Khi đó NH₃ có thể được đo bằng Nessler hóa trực tiếp hoặc bằng chuẩn độ ngược với acid mạnh như acid sulfuric. Quá trình đó như sau:



Khi pH của dung dịch acidboric đã được giảm đến giá trị ban đầu của nó, một lượng acid mạnh tương đương với lượng NH₃ đã được thêm vào. Chuẩn độ hầu như dễ dàng được kiểm soát bằng cách đo điện thế thay vì sử dụng chất chỉ thị. Để xác định pH một cách chính xác tại điểm cuối của chuẩn độ, người ta thường làm như sau: pha loãng một thể tích xác định của dung dịch acid boric với NH₃ tự do trong nước cất với một thể tích bằng thể tích của sản phẩm cất và sau đó đo pH của hỗn hợp này.

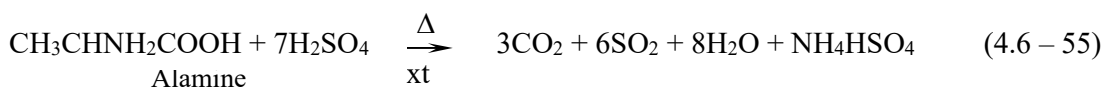
Trong hóa nước, dung dịch H₂SO₄ N/14 thường được sử dụng trong xác định N-NH₃. Khi đó mỗi mL của acid N/14 sử dụng thì tương đương

1,0 mg nitơ. Khi sử dụng acid N/50, 1 mL acid tương đương với 0,28 mg nitơ. Hơn nữa, khi dùng acid N/14, lượng acid dùng ít trong chuẩn độ và đây là yếu tố quan trọng trong việc duy trì chất chỉ thị và tránh sự hòa tan của mẫu suốt quá trình chuẩn độ.

Nitơ hữu cơ

Tất cả N có trong hợp chất hữu cơ có thể xem như là N-hữu cơ. Các hợp chất đó bao gồm acid amino, amines, amides, imides, dẫn xuất của nitơ và một số hợp chất khác. Trong phân tích nước hầu hết các dạng này ít được quan tâm ngoại trừ trong trường hợp liên quan đến nước thải công nghiệp. Hầu hết N-hữu cơ có trong nước thải sinh hoạt ở dạng protein hoặc sản phẩm phân hủy của protein: polypeptides và amino acids. Vì vậy, phương pháp xác định nitơ hữu cơ trong nước chủ yếu quan tâm đến việc xác định các dạng này mà không quan tâm đến những dạng hữu cơ khác.

Hầu hết những hợp chất hữu cơ chứa nitơ là dẫn xuất của NH₃ (trong đó số oxy hóa của N là -3). Sự phân hủy của những chất hữu cơ bởi quá trình oxy hóa cho ra NH₃ tự do. Phương pháp Kjeldahl dùng H₂SO₄ như là tác nhân oxy hóa là một phương pháp chuẩn. Xúc tác, chẳng hạn như Hg²⁺, thường cần đến để thúc đẩy quá trình oxy hóa một số chất hữu cơ khó phân hủy. Ví dụ như sự oxy hóa alanine (α - aminopropionic acid), trong phản ứng này, carbon và hydrogen được oxy hóa thành CO₂, nước, trong khi ion sulfate bị khử thành SO₂, còn nhóm amino được oxy hóa thành NH₃ và trong môi trường acid, NH₃ tồn tại trong dung dịch như là muối amôn.



Quá trình oxy hóa diễn ra nhanh chóng tại nhiệt độ cao hơn nhiệt độ sôi của H₂SO₄ (340°C) một ít. Để tăng tốc độ oxy hóa, điểm sôi của acid được nâng lên khoảng 360°C đến 370°C bằng cách cho thêm Na₂SO₄ hoặc K₂SO₄ vào dung dịch. Để tất cả các N- hữu cơ chuyển thành N-NH₃ thì cần phân hủy hoàn toàn chất hữu cơ. Sai số thường xảy ra khi không xác định được ở điều kiện gì thì sự phân hủy hoàn tất, và cách giải thích dường như theo một quy luật. Để tránh những sai số, cách tốt nhất là liệt kê những thay đổi của mẫu trong suốt quá trình phân hủy.

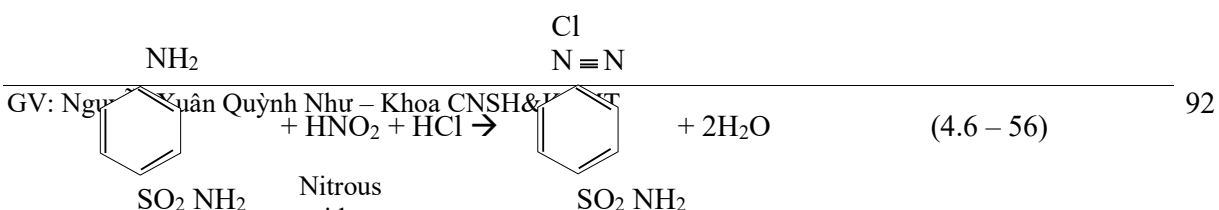
1. Lượng nước dư được lấy đi, làm cho acid sulfuric đậm đặc tác dụng với chất hữu cơ.
2. Nhiều khói trắng bốc lên trong bình tại thời điểm H_2SO_4 đạt đến điểm sôi của nó. Sự phân hủy bắt đầu tại thời điểm này.
3. Hỗn hợp chuyển thành đen, tùy thuộc vào tác động tách nước của acid sulfuric trên những hợp chất hữu cơ.
4. Sự oxy hóa của carbon xảy ra. Quá trình sôi trong suốt giai đoạn này được đặc trưng bởi sự hình thành của một lượng lớn bọt nhỏ do sự thoát ra của CO_2 và SO_2 .
5. Sự phân hủy hoàn toàn các hợp chất hữu cơ được nhận diện bằng độ trong của mẫu.
6. Sự phân hủy nên được để tiếp tục ít nhất 20 phút sau khi mẫu trong để đảm bảo sự phân hủy hoàn toàn của chất hữu cơ.

Sau khi phân hủy (oxy hóa) toàn bộ N – hữu cơ chuyển thành N-NH₃ và có thể xác định bằng những phương pháp như đã trình bày trong Phần N-NH₃. Lượng acid dư phải được trung hòa và pH của mẫu được nâng lên đến 11. Ở điều kiện này, cân bằng trong Phương trình (4.6 – 48) chuyển về bên phải và khi đó NH₃ được chưng dễ dàng. N-NH₃ trong hơi được thu hồi như trong phương pháp chưng cất đã nói ở trên, và có thể dùng bất kỳ phương pháp nào đã miêu tả ở trên để xác định hàm lượng N-NH₃. Kết quả được tính tương tự như khi tính N-NH₃.

Nitrit nitrogen

Đôi khi N-NO₂ có trong nước thải sau xử lý ở nồng độ lớn hơn 1 mg/L. Nồng độ của nó trong nước mặt và nước ngầm thường nhỏ hơn 0,1 mg/L. Trong những trường hợp này phương pháp phương pháp so màu thường được sử dụng. Rất nhiều anion được xác định đồng thời trên cùng một mẫu bằng sắc ký ion, nhưng phương pháp so màu rẻ hơn và thích hợp khi mẫu chỉ chứa nitrite hay khi nồng độ nitrite rất thấp.

Phương pháp so màu mô phỏng từ phương pháp Griess – Ilosvay diazo hóa được sử dụng. Phương pháp này thực hiện bằng cách dùng hai chất chỉ thị hữu cơ: sulfanil-amid và N-(1 naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride. Phản ứng xảy ra như sau:



Trong điều kiện acid, ion nitrite như acid HNO_2 phản ứng với nhóm amino của sulfanilamide để hình thành muối diazonium, muối này kết hợp với N-(1 naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride để hình thành phẩm nhuộm có màu đỏ hơi hồng. Độ màu được tạo ra tỷ lệ trực tiếp với lượng N- NO_2 hiện diện trong mẫu. Độ màu của mẫu sẽ được xác định bằng cách so sánh với màu chuẩn hay bằng cách đo quang phổ kế. Việc xác định bằng cách đo quang phổ là thích hợp bởi khi so sánh màu bằng quan sát dễ gặp sai số và không chuẩn, ngoài ra phải chuẩn bị mẫu chuẩn mỗi khi tiến hành phân tích.

Nitrat nitrogen

Việc xác định N- NO_3 là một trong những phân tích khó có thể đạt được kết quả có độ chính xác cao. Trong những năm gần đây, nhiều phương pháp khác nhau đã được triển khai. Phương pháp quang phổ hấp thụ tử ngoại có thể được dùng để phân loại giúp cho quyết định có cần thiết pha loãng mẫu hay không và phương pháp phân tích nào nên được dùng. Các phương pháp dùng để phân loại và xác định được đề cập sau đây.

Phân loại bằng quang phổ hấp thụ tử ngoại. Nitrate trong nước hấp thụ bức xạ của tia tử ngoại ở bước sóng 220 nm. Phương pháp này khá nhạy nhưng đòi hỏi máy spectrophotometer có thể vận hành trong khoảng sóng tử ngoại. Bất kỳ chất nào mà hấp thụ bức xạ 220 nm sẽ gây cản trở trong thí nghiệm này, đó là các chất như nitrite, hexavalent chromium và nhiều hợp chất hữu cơ khác. Vì vậy, phương pháp này nói chung chỉ được dùng để phân loại, trong các phân loại khác phương pháp này cũng được sử dụng.

Phương pháp sắc ký ion. Khi nồng độ N-NO₃ lớn hơn 0,2 mg/L, phương pháp sắc ký ion rất thích hợp cho việc phân tích vì theo cách này nhiều cản trở thông thường trong phân tích nitrate có thể tránh được. Phương pháp này có thể chấp nhận việc phân tích đồng thời những anion khác trong mẫu. Sự bất lợi của phương pháp này là chi phí mua máy và bảo trì thiết bị.

Phương pháp điện cực nitrate. Điện cực nitrate là điện cực màng chất lỏng và có thể phát hiện N-NO₃ hiện diện ở nồng độ dưới 1 mg/L. Thuận lợi của phương pháp điện cực là một khi đã chỉnh máy (có đường chuẩn), việc phân tích nitrate rất nhanh. Cũng vậy, điện cực có sẵn được lắp vào để giám sát liên tục và kiểm soát tự động quá trình. Những bất lợi là nhiều ion thông thường như chloride và bicarbonate có thể gây trở ngại và điện cực không nhạy khi nồng độ nitrate giảm đột xuất nhiều lần.

4.6.12.4. Ứng dụng của số liệu nitơ

Hiện nay, việc xác định các chỉ tiêu nitơ trong nước cấp phần lớn liên quan đến việc khử trùng. Chỉ tiêu N-NH₃ được xác định để tính lượng N-NH₃ có trong nước, từ đó ước tính lượng chloride cần để đảm bảo lượng chlorine dư ở điểm dừng của quá trình khử trùng bằng clo và xác định khoảng tỷ lệ của monochloramines với dichloramines khi Cl dư kết hợp với N-NH₃. Chỉ tiêu nitrate được xác định nhằm đánh giá nước cấp có đạt tiêu chuẩn cấp cho sinh hoạt hay không nhằm tránh việc gây bệnh methemoglobinemia ở trẻ em.

Trong xử lý nước thải, các số liệu về nitơ cũng rất quan trọng. Bằng cách kiểm soát sự nitrate hóa, giá thành xử lý hiếu khí có thể được giữ ở mức thấp nhất. Chỉ tiêu N-NH₃ và N-hữu cơ được dùng trong việc xác

định lượng nitơ có trong nước thải có đáp ứng được cho quá trình xử lý sinh học hay không. Nếu lượng này không đủ, cần phải đưa thêm vào để đảm bảo chất dinh dưỡng cho các hoạt động của vi sinh vật.

Khi bùn thải được sử dụng làm chất phân bón, hàm lượng nitơ trong bùn chính là yếu tố xác định giá trị dinh dưỡng của nó.

Đối với các nguồn nước mặt (nguồn tiếp nhận), sự phát triển của tảo liên quan đến chất dinh dưỡng được đưa vào nguồn nước. Vì vậy, các dạng của nitơ phải được xem xét. Ngoài ra việc oxy hóa các dạng khử của nitơ được oxy hóa trong nước tự nhiên có ảnh hưởng đến lượng oxy hòa tan. Từ những lý do đó, các số liệu về nitơ là phần thông tin cần thiết cho các chương trình giám sát mức độ ô nhiễm của nguồn nước.

Câu hỏi ôn tập

1. Thảo luận về sự quan trọng của việc phân tích nitơ trong kiểm soát nước ô nhiễm. Dạng nào của nitơ thường xuyên có trong nước tự nhiên.
2. Quá trình chuyển hóa các hợp chất chứa nitơ trong nguồn nước xảy ra như thế nào?Viết các phương trình phản ứng.
3. Hãy trình bày các phương pháp xác định hàm lượng ammonia trong nước? Trình bày các yêu cầu đối với từng phương pháp?
4. Nguyên tắc của phương pháp Nessler, phương trình phản ứng? Khi mẫu có cặn lơ lửng, muốn sử dụng phương pháp Nessler phải qua các bước nào?
5. Ý nghĩa môi trường của các hợp chất chứa nitơ?
6. Phân tích những dạng khác nhau của nitơ được lấy từ 3 điểm trong dòng thải như sau:

Điểm m	Vị trí	DO (mg/l)	Nồng độ nitơ (mg/l)				
			N - hữu cơ	N – NH ₃	N – NO ₂ ⁻	N – NO ₃ ⁻	
1	Ngay tại điểm thải	7	3	4	0	0	
2	Phía dưới dòng km	5	2	1	2	1	3
3	Dưới dòng 10 km	0	1	0	0	0	2

Từ kiến thức cơ bản về chu trình nitơ, giải thích các biến đổi liên quan trong mỗi dạng Nitơ, giải thích việc giảm nitơ tổng trong dòng thải khi dịch chuyển từ điểm 1 đến điểm 3.

7. Anh (chị) có nghĩ rằng sẽ tìm thấy nồng độ cao của mỗi dạng nitơ dưới đây trong nước thải sinh hoạt ở đầu vào và đầu ra của hệ thống xử lý chất thải bằng phương pháp sinh học hiếu khí không? tại sao?

- a. N - hữu cơ
- b. N – NH_3
- c. N – NO_2^-
- d. N – NO_3^-

4.6.13. CLORIDE (Cl^-)

4.6.13.1. Khái niệm chung

Clorua có mặt trong tất cả các nguồn nước tự nhiên với nồng độ thay đổi trong dãy rất rộng. Nồng độ clorua thường tăng khi nồng độ khoáng chất tăng. Nguồn nước từ các vùng núi và cao nguyên thường có nồng độ clorua tương đối thấp, ngược lại nước sông và nước ngầm thường có khối lượng đáng kể clorua. Nước biển có lượng dư do bay hơi một phần của nước tự nhiên chảy vào biển và mức độ clorua rất cao. Clorua được đưa vào nước theo nhiều con đường. Khả năng hòa tan của nước hòa tan clorua của lớp đất bề mặt và các lớp đất sâu hơn. Nước bay hơi từ biển mang vào đất liền các giọt nước hoặc tinh thể muối nhỏ li ti kết quả do việc bay hơi từ các giọt nước. Các nguồn này cung cấp một cách đều đặn lượng clorua vào đất liền ở những nơi mà chúng rơi xuống. Nước biển tạo nguồn cung cấp cho sông và các con sông này lại chảy vào đất liền, đặc biệt là vào các con sông sâu hơn. Nước muối có tỷ trọng lớn hơn, chảy lên thượng lưu bên dưới lớp nước ngọt chảy về phía hạ lưu. Có sự xáo trộn đều đặn nước biển và nước ngọt. Tại sông Đồng Nai (trước khi có đập thủy điện Trị An) nước biển có thể lên đến trạm bơm Hóa An cung cấp nước thô cho nhà máy nước Thủ Đức, thành phố Hồ Chí Minh. Nước ngầm trong các khu vực tiếp xúc với đại dương là nằm cân bằng thủy tĩnh với nước biển. Bơm quá lượng nước ngầm tạo nên sự chênh lệch tổn thất thủy tĩnh với nước biển và nước biển sẽ xâm lấn vùng nước ngọt.

Hầu hết lượng nước sử dụng cho tưới tiêu đều bị mất đi do bay hơi để lại muối trong đất và nước còn lại. Lượng muối này phải được lấy đi để

tránh việc phá hủy khả năng trồng trọt của đất và kết quả nước tưới có hàm lượng muối cao khi chảy vào nguồn nước dẫn đến làm tăng nồng độ clorua của nước bề mặt, với các nguồn nước khác chảy vào.

Chất thải của con người, đặc biệt là nước tiểu, chứa clorua với khối lượng bằng với lượng clorua được tiêu thụ với thức ăn và nước. Khối lượng này trung bình khoảng 6 g clorua trong một ngày và làm tăng khối lượng clorua Cl^- trong nước thải đô thị khoảng 15 mg/L so với nguồn nước. Nhiều loại chất thải công nghiệp chứa một khối lượng đáng kể.

4.6.13.2. Ý nghĩa môi trường

Clorua ở nồng độ thích hợp không gây độc hại đến con người. Ở nồng độ trên 250 mg/L clorua làm nước có vị mặn làm cho nhiều người không chấp nhận. Vì lý do này, nồng độ clorua bị giới hạn là 250 mg/L đối với các nguồn cấp nước. Ở nhiều nơi trên thế giới, các nguồn cấp nước có nồng độ clorua đến 2.000 mg/L được sử dụng cho mục đích sinh hoạt mà không gây nên ảnh hưởng xấu khi hệ thống con người trở nên thích nghi với loại nước này.

Trước khi phát triển các qui trình thí nghiệm vi khuẩn, các thí nghiệm hóa học cho clorua và cho nitơ ở các dạng khác nhau được phục vụ như cơ sở phát hiện sự ô nhiễm nước thải đối với nước ngầm. Thí nghiệm clorua có giá trị đặc biệt ở những vùng có mức độ clorua thấp. Việc khảo sát nồng độ clorua của nước ngầm thường được thực hiện và lập bản đồ trình bày mức độ bình thường. Với vị trí với mức độ clorua tương tự được nối với nhau bằng các đường và thu được các đường đồng mức clorua. Các bản đồ như vậy cho các thông tin tham khảo có giá trị đáng kể trong việc khảo sát vệ sinh ở những nơi có thể bị ô nhiễm do nước thải. Ngày nay, các thí nghiệm hóa học được thay thế một cách rộng rãi bằng các thí nghiệm vi khuẩn nhạy cảm hơn.

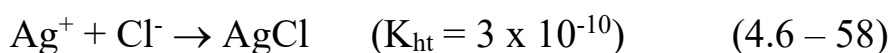
Nồng độ clorua của nước sử dụng cho tưới tiêu và cây trồng nông nghiệp được kiểm soát theo nồng độ muối tổng cộng của nước. Quá trình bay hơi dẫn đến việc tăng nồng độ clorua và muối ở vùng rễ của thực vật làm cho chúng khó hút nước do sự chênh lệch về áp suất thẩm thấu giữa nước bên ngoài và bên trong tế bào thực vật. Vì lý do này, nồng độ clorua và nồng độ muối tổng cộng bằng hoặc dưới tiêu chuẩn nước uống được xác định cho nước dùng trong tưới các loại cây trồng nhạy cảm với muối.

Clorua được sử dụng trong một số trường hợp như vi lượng trong thực tế kỹ thuật môi trường. Chúng không thuận tiện để sử dụng trong nhiều trường hợp vì khối lượng yêu cầu để sản sinh ra việc tăng clorua và vì khuynh hướng làm tăng dòng mật độ. Việc sử dụng chúng như các chất vi lượng đang được thay thế phần lớn bằng các thuốc nhuộm hữu cơ có thể được đo một cách chính xác ở khối lượng vi lượng. Trong nghiên cứu nước ngầm, ở những nơi tỷ lệ đất và nước rất cao, thuốc nhuộm hữu cơ dẫn đến hấp phụ đến mức độ đáng kể dù rằng chúng di chuyển chậm hơn so với nước. Ở đây, clorua hoặc có thể là các halogen ít phổ biến như brom, có thể còn là hữu dụng như chất vi lượng.

4.6.13.3. Các phương pháp xác định

Phương pháp Mohr (Argentometric)

Phương pháp Mohr sử dụng dung tích nitrate bạc để định phân và “Standard Methods” kiến nghị sử dụng dung tích 0,0141 N. Điều này tương ứng với dung tích N/71 hoặc trong mỗi một millilit dung dịch tương đương với 0,5 mg clorua. Dung dịch nitrate bạc có thể được chuẩn độ đối với dung dịch clorua tiêu chuẩn được chuẩn bị từ clorua natri tinh khiết. Trong định phân ion clorua kết tủa thành clorua bạc màu trắng.



Điểm kết thúc không thể phát hiện bằng mắt trừ khi chất chỉ thị màu trình diễn sự có mặt của một lượng dư Ag^+ có mặt. Chất chỉ thị thường được sử dụng là chromate kali, cho ion chromate. Khi nồng độ ion clorua tiến đến không, nồng độ ion bạc tăng lên đến mức độ tại đó tích hòa tan của chromate bạc dư và nó bắt đầu tạo thành kết tủa nâu đỏ.



Điều này được lấy như bằng chứng rằng tất cả các clorua đã bị kết tủa. Vi lượng dư của Ag^+ là cần thiết để tạo thành khối lượng nhìn thấy của Ag_2CrO_4 , sai số của chất chỉ thị hoặc màu kiểm chứng (blank) phải được xác định và được trừ đi từ tất cả các định phân (titrations).

Nhiều lưu ý phải được quan sát trong xác định này nếu kết quả chính xác phải được nhận:

1. Kích thước màu đồng nhất phải được sử dụng, khoảng 100 ml, để nồng độ ion để cần để chỉ thị điểm kết thúc sẽ là hằng số.
2. pH phải nằm trong khoảng 7 đến 8 vì Ag^+ bị kết tủa ở dạng AgOH tại pH cao và CrO_4^{2-} chuyển thành $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ở pH thấp.
3. Một lượng xác định chất chỉ thị phải được sử dụng để cho nồng độ nào đó của CrO_4^{2-} ; ngược lại Ag_2CrO_4 có thể tạo thành quá sớm hoặc không kịp thời.

Nếu dung dịch nitrate bạc được sử dụng để định phân chính xác là 0,0141 N, việc tính toán clorua cho trong “Standard methods” có thể được đơn giản như sau:

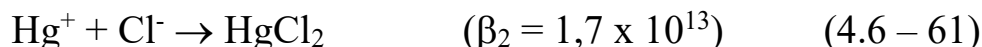
$$\text{Cl}^- (\text{mg/L}) = \frac{(\text{ml AgNO}_3 - \text{màu kiểm chứng}) \times 0,5 \times 1.000}{\text{ml mẫu}} \quad (4.6 - 60)$$

vì $0,0141 \times 35,45 = 0,5$

Đối với công tác kiểm tra, nó hầu như thuận tiện để chuẩn bị dung dịch nitrate bạc N/35,45 (0,0282 N), trong đó mỗi millilit tương đương với 1,0 mg Cl^- và số hằng 0,5 có thể loại bỏ từ tính toán.

Phương Pháp Nitrate Thủy Ngân

Phương pháp nitrate thủy ngân để xác định clorua sẽ ít ảnh hưởng hơn so với phương pháp Mohr vì việc định phân được thực hiện trong mẫu nước có pH được điều chỉnh đến giá trị khoảng 2,5. Dưới các điều kiện này, ion Hg^+ kết hợp với Cl^- để tạo thành phức HgCl_2 là chất hòa tan.



Vì vậy, làm cho việc phát hiện điểm kết thúc dễ dàng hơn so với qui trình Mohr. Khi nồng độ Cl^- tiến đến zero, nồng độ Hg^+ tăng đến mức độ tại đó nó trở thành đáng kể khi nitrate thủy ngân được thêm vào.

Diphenylcarbazone là chất chỉ thị được sử dụng để biểu thị lượng dư của các ion Hg^+ . Nó kết hợp với các ion Hg^+ để tạo thành màu đỏ tía (màu đỏ và màu lam trộn với nhau) rõ ràng. Việc hiệu chỉnh mẫu kiểm chứng

(mẫu trắng) là cần thiết với qui trình Mohr, mặc dù thường ít có ý nghĩa. Acid nitric được thêm vào chất chỉ thị để làm giảm pH của mẫu nước đến 2,5 và giá trị phải được duy trì đồng nhất trong các mẫu không biết, tiêu chuẩn và mẫu kiểm chứng. Chất chỉ thị pH, xylene cyanol FF có màu xanh tại pH 2,5 cũng được sử dụng và cải tiến điểm kết thúc bằng cách che màu yếu xuất hiện do diphenylcarbazone trong định phân.

“Standard Methods” kiến nghị rằng dung dịch nitrate thủy ngân 0,0141 N phải được sử dụng như chất định phân trong việc xác định clorua. Mỗi millilit dung dịch như vậy tương đương với 0,5 mg Cl⁻ và vì vậy kiến nghị trên làm như vậy liên quan đến việc tính toán với dung dịch có nồng độ tương tự của AgNO₃ cũng áp dụng trong trường hợp này. Việc sử dụng các dung dịch định phân nitrate thủy ngân có nồng độ N/35,45 (0,0282N) là thuận tiện cho việc xác định, vì mỗi millilit tương đương với 1,0 mg Cl⁻.

4.6.13.4. Ứng dụng số liệu clorua

Ở nhiều nơi, nồng độ clorua của nước tự nhiên là chỉ tiêu quan trọng trong việc lựa chọn nguồn cấp nước cho con người, công nghiệp và nông nghiệp. Ở những nơi, nước lợ phải được sử dụng cho mục đích sinh hoạt, khối lượng của clorua là yếu tố quan trọng trong việc xác định loại thiết bị khử muối phải được sử dụng. Việc xác định clorua được sử dụng để kiểm soát việc bơm nước ngầm từ các nơi có khả năng bị nước biển xâm nhập.

Ở những nơi, việc xả nước muối và chất thải công nghiệp chứa nồng độ clorua cao phải được kiểm soát để bảo vệ nguồn tiếp nhận, việc xác định clorua phục vụ như một ưu điểm tuyệt vời cho mục đích thành lập qui định.

Clorua ảnh hưởng đến việc xác định nhu cầu oxy hóa hóa học (COD). Việc hiệu chỉnh phải được thực hiện trên cơ sở khối lượng có mặt bằng việc bổ sung HgSO₄.

Clorua natri còn được sử dụng như nguyên tố vi lượng. Một trong những ứng dụng của nó là chất ô nhiễm dẫn đường trong các giếng. Nó thích hợp các mục đích như vậy vì năm lý do:

1. Sự có mặt của nó là không có khả năng phát hiện bằng mắt.

2. Nó là thành phần bình thường trong nước và không có ảnh hưởng độc hại.
3. Ion clorua không bị hấp phụ lên đất.
4. Nó không bị thay đổi hoặc ảnh hưởng về khối lượng do các quá trình sinh học.
5. Ion clorua dễ đo.

Câu hỏi ôn tập

1. Ý nghĩa môi trường của chloride (Cl^-)?
2. Nguyên tắc của phương pháp xác định Cl^- ? Nguyên tắc dựa trên cơ sở nào?
3. Kết quả của định phân Cl^- sẽ như thế nào khi thêm một lượng thừa chất chỉ thị chromate?

4.6.14. CLORINE (Cl_2)

4.6.14.1. Khái niệm chung

Lịch sử của các loại bệnh

Các bệnh tật lây lan đã là nguồn tai họa của con người từ thuở xa xưa. Cường độ xuất hiện của các loại bệnh tật ngày càng tăng do mật độ dân cư tăng lên. Với cuộc cách mạng công nghiệp, hấp dẫn người dân đến các vùng đô thị và sống trong điều kiện đông đúc, tần số của các bệnh dịch tăng lên. Mãi đến năm 1854 mới có những lý thuyết lớn liên quan đến nguyên nhân và cách thức truyền nhiễm nhưng không có sự đồng nhất chung về nguyên nhân gây bệnh. Khoa học về vi khuẩn theo đó xác định các bằng chứng phụ thuộc vẫn chưa ra đời.

Năm 1854 dịch tả Châu Âu xảy ra ở Luân Đôn. Qua việc nghiên cứu kỹ lưỡng ở hai người đàn ông John Snow và John York, nó được chứng minh rằng, cũng như bằng các phương tiện vào thời đó, nguồn nhiễm trùng là nước từ trạm bơm đường phố. Xa hơn nữa, người ta còn chứng minh được rằng các giếng nước bị nhiễm nước thải từ các đường ống thoát nước bị vỡ ngay bên cạnh và các đường ống này mang nước thải bị nhiễm trùng. Dịch trạm bơm đường phố là sự kiện quan trọng trong thực tế kỹ thuật sức khỏe cộng đồng, nó được thành lập không còn nghi ngờ rằng nước thải chính là

môi trường mang bệnh tả Châu Á, một trong những trận dịch lớn nhất của nhân loại.

Khoa học vi khuẩn được xem xét xuất hiện khoảng năm 1870. Năm 1875 Robert Koch đã thành công trong việc nuôi cấy vi khuẩn gây nên bệnh than trên môi trường nuôi cấy tinh khiết. Có ý nghĩa hơn nữa, trong vài năm các loại sinh vật gây bệnh thương hàn (1884), dịch tả Châu Á (1883) và nhiều loại bệnh khác được nuôi cấy trên môi trường tinh khiết. Các phát triển này đã cho những bằng chứng tuyệt đối rằng nước là môi trường cho sự lan truyền các loại bệnh tật. Dịch tả ở Hamburg, Đức, năm 1892 là một sự kiện quan trọng khác trong sự hiểu biết liên quan các loại bệnh tật lan truyền qua nguồn nước. Trong thời kỳ dịch bệnh, sinh vật tả đã thường được tìm thấy trong nước sông dùng cho cấp nước. Dịch thương hàn tại Lausen, Thụy Sĩ, năm 1872 gây nên do bị nhiễm nước tuyết tan. Một điều đáng lưu ý là vì xa điểm ô nhiễm và ở khoảng cách đáng kể nên nước vận chuyển dưới đất không giải phóng được các sinh vật gây bệnh.

Lịch sử của việc khử trùng

Clo hóa nước cấp trong những trường hợp khẩn cấp là công việc thực tế từ những năm 1850. Với bằng chứng xác đáng trong tay cho thấy rằng các loại bệnh truyền nhiễm lan theo môi trường nước, việc xử lý khẩn cấp bằng hypochlorite trở thành tương đối phổ biến trong thời gian có dịch truyền nhiễm.

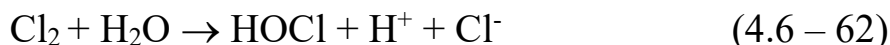
Không phải đến năm 1904, việc tiếp tục clo hóa cấp nước cộng đồng đã được cố gắng thực hiện ở Anh. Một thời gian ngắn sau đó, năm 1908, George A. Johnson bắt đầu xử lý nước ở nhà máy lọc nước Bubbly Creek tại Union Stock Yards, Chicago, bằng hypochlorite canxi. Năm 1909, tại thành phố Jersey, bang New Jersey bắt đầu xử lý bằng hypochlorite cho nhà máy cấp nước Booton. Đây là cố gắng thử nghiệm đầu tiên để clo hóa việc cấp nước công cộng tại Mỹ và đã dẫn đến việc đẩy nhanh quá trình khử trùng nước, việc quan tâm hàng đầu về sức khỏe cộng đồng. Từ đó đến nay, khử trùng nước cấp công cộng được sử dụng rộng rãi trong thực tế.

4.6.14.2. Hóa học của việc clo hóa

Chlorine được sử dụng dưới dạng clo tự do hoặc dưới dạng hypochlorite. Trong các dạng khác, chúng hoạt động như các chất oxy hóa và thường phát tán rất nhanh và khả năng khử trùng nhỏ được thực hiện cho đến khi lượng dư clo được cho vào nước.

Các phản ứng với nước

Clo phản ứng với nước tạo thành hypochlorous và hypochloric acid.



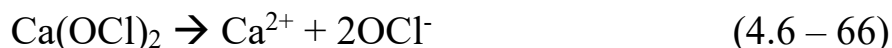
$$\frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{\text{Cl}_2} = 4 \times 10^{-4} \quad (\text{ở } 25^\circ\text{C}) \quad (4.6 - 63)$$

Trong dung dịch loãng và ở pH trên 4, cân bằng trình bày ở trên chuyển dịch mạnh sang phải và chỉ một lượng rất nhỏ Cl_2 còn lại trong dung dịch. Hypochlorous acid được tạo thành là một acid yếu và phân ly rất yếu khi pH thấp hơn 6.



$$\frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} = 2,7 \times 10^{-8} \quad (\text{ở } 20^\circ\text{C}) \quad (4.6 - 65)$$

Hypochlorite được dùng dưới dạng dung dịch của hypochlorite natri và hypochlorite canxi ở dạng rắn. Dạng dầu được sử dụng đại trà khi khối lượng lớn là cần thiết như trong việc khử trùng nước thải ở nơi cấp nước sẵn có hoặc ở nơi sản xuất từ dung dịch muối là khả thi. Hypochlorite natri được sử dụng rộng rãi trong điều kiện khối lượng giới hạn hoặc sử dụng gián đoạn. Cả hai hợp chất phân ly trong nước tạo thành ion hypochlorite như mô tả dưới đây:



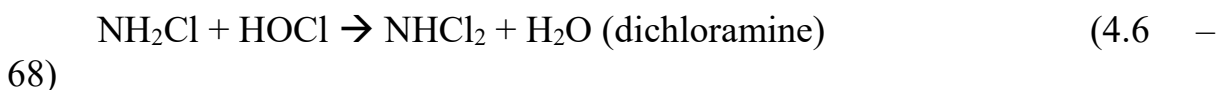
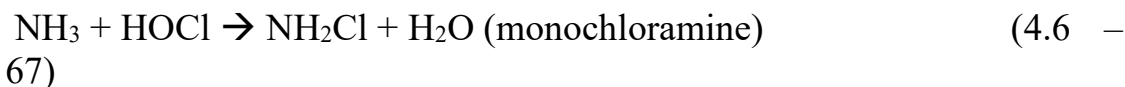
Ion này thành lập cân bằng cùng với ion hydro theo Phương trình (4.6 – 64). Vì vậy, có thể kết luận rằng cân bằng tương tự được hình thành trong nước không kể đến có bổ sung chlorine hoặc hypochlorite hay không. Sự khác nhau đáng kể là trong sự ảnh hưởng của pH và ảnh hưởng

của chúng lên khối lượng của OCl^- và HOCl tại điểm cân bằng. Chlorine hóa dẫn đến giảm pH, ngược lại hypochlorite dẫn đến tăng pH.

Các phản ứng với các chất nhiễm bẩn trong nước

Chlorine và acid hypochlorous phản ứng với nhiều chất khác nhau, bao gồm cả ammonia và các hợp chất của humic.

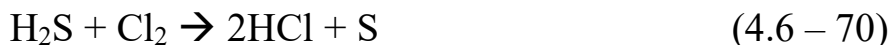
Các phản ứng với ammonia. Ion ammonia tồn tại cân bằng với ammonia và ion hydrogen. Khối lượng ammonia phản ứng với chlorine hoặc acid hypochlorous để tạo thành monochloramine, dichloramine và trichloramine phụ thuộc vào khối lượng của mỗi loại và vào pH:



Mono và dichloramine có khả năng khử trùng đáng kể và vì vậy nó thường được phân tích khi xác định lượng clo dư.

Các phản ứng khác. Clo kết hợp với nhiều chất khác nhau, đặc biệt là các chất khử. Nhiều phản ứng xảy ra rất nhanh, trong khi đó nhiều phản ứng xảy ra rất chậm. Các phản ứng làm phức tạp việc sử dụng chlorine cho mục đích khử trùng. Nhu cầu của clo cho quá trình clo hóa phải được thỏa mãn trước khi chlorine có mặt để thực hiện quá trình khử trùng. Chúng tạo thành rất nhiều chất hữu cơ bị clo hóa liên quan đến các vấn đề sức khỏe trong thời gian gần đây.

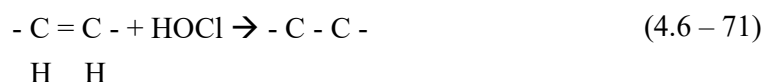
Phản ứng giữa hydrosulfide và chlorine sẽ phục vụ để mô tả loại phản ứng xuất hiện với chất khử:



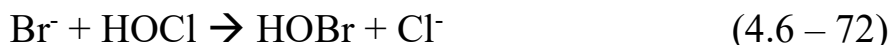
Clo có thể phản ứng với nhiều loại khác Fe^{2+} , Mn^{2+} và NO_2

Các hợp chất hữu cơ với cầu nối không bão hòa cũng sẽ thêm vào acid hypochlorous và tăng nhu cầu chlorine.

Cl OH



Clo cùng phản ứng với các halogen khác trong nước. Ví dụ, acid hypochlorous phản ứng với brom tạo thành acid hypobromous:



HOBr cũng là một chất khử trùng nhưng phản ứng nhanh hơn chlorine. Khi Bromide có mặt trong nước, chlorine hoạt động hơn vì lý do này. HOBr cũng phản ứng với chất hữu cơ.

Clo có thể phản ứng với phenol tạo thành mono-, di-, trichlorophenol gây vị và mùi cho nước. chlorine, cũng như acid hypobromous được tạo thành như trình bày ở trên, cũng phản ứng với các loại hợp chất humic có mặt trong nước cấp tạo thành nhiều loại sản phẩm halogen. Trong đó, trihalomethanes (THMs) là loại gây ung thư và qui định trong nước uống với tổng mức độ nhiễm đến 100 µg/l. Các loại TMHs chính được tạo thành là chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane và bromoform. Các loại brome hóa (brominated) là kết quả khi vi lượng của bromide có mặt trong nước bị clo hóa. Nghiên cứu tại 80 công ty cấp nước ở Mỹ cho thấy nồng độ trung bình của riêng chloroform tạo thành do việc khử trùng bằng clo là 21 µg/l và cao nhất là trên 300 µg/l. Hơn nữa, nhiều hợp chất halogen hóa được tạo thành trong quá trình clo hóa, một vài loại chưa được xác định. Vì quan tâm đến việc làm giảm nồng độ các hợp chất THMs, rất nhiều chất khử trùng khác đang được nghiên cứu để sử dụng. Tuy nhiên, lợi ích của việc khử trùng bằng clo là rất lớn, như đã thảo luận. Xa hơn nữa, đó là phương pháp khử trùng được nhận biết duy nhất với khả năng tạo nên đủ lượng bảo vệ trong hệ thống phân phối để tránh nhiễm khuẩn trở lại từ xiphone ngược hoặc các phần nối ống. Thêm vào đó, các chất khử trùng khác có những nhược điểm riêng của chúng và kinh nghiệm sử dụng chúng là rất bị giới hạn trong thời gian này. Trong khi việc khai thác sử dụng các chất khử trùng khác là đáng giá và cần phải được theo đuổi, thì các cố gắng theo hướng làm giảm các sản phẩm của các chất hữu cơ bị clo hóa từ clo cũng là điều cần thiết. Rất nhiều khả năng cải tiến đang tồn tại. Ví dụ, ozone có thể được sử dụng như chất khử trùng bậc nhất (sơ bộ) tại nhà máy xử lý nước, tiếp theo bằng việc bổ sung ammonia và clo hóa để tạo thành đủ lượng chloramine trong hệ thống phân phối nhằm bảo

vệ đường ống, những phản ứng với chất hữu cơ giảm đáng kể so với trường hợp clo tự do. Việc khử trùng với sự kết hợp của các chất có thể xác định đủ lượng chất khử trùng là khó khăn hơn cho các nhà phân tích.

4.6.14.3. Ý nghĩa của lượng clo dư khử trùng

Khử trùng là quá trình được thiết kế để diệt các loại vi sinh vật gây bệnh và nó không sản xuất ra nước tiệt trùng. Điều tổng quát này dùng cho việc khử trùng bằng clo, clo dioxyt và ozone. Hai yếu tố đặc biệt quan trọng đến quá trình khử trùng là: thời gian tiếp xúc và nồng độ chất khử trùng. Khi các yếu tố khác được giữ ổn định, phương trình diệt trùng có thể được biểu diễn như sau:

$$N = C^n \times t \quad (n > 0) \quad (4.7 - 73)$$

Điểm quan trọng nhất là đối với thời gian tiếp xúc lâu nồng độ chất khử trùng thấp là đủ và ngược lại khi thời gian tiếp xúc ngắn, nồng độ chất khử trùng phải cao.

Trong thực tế, chlorine, hypochlorous acid và hypochlorite ion được gọi là lượng đủ chlorine tự do. Chloramine gọi là lượng chlorine liên kết. Các nghiên cứu cho thấy, với lượng đủ chlorine tự do, ở pH thấp thích hợp cho việc tạo thành HOCl/OCl⁻, cho hiệu quả khử trùng cao hơn. Vì lý do này, đó là điều quan trọng để biết cả nồng độ và loại clo dư tự do hoạt động.

Tốc độ phản ứng giữa ammonia và hypochlorous acid thay đổi một cách đáng kể phụ thuộc vào pH và nhiệt độ. Tốc độ phản ứng xảy ra nhanh nhất tại pH 8,3 và giảm nhanh theo việc giảm hoặc tăng pH. Vì lý do này, clo dư tự do và liên kết thường xuất hiện sau thời gian tiếp xúc 10, 15, thậm chí sau 60 phút.

4.6.14.4. Các phương pháp xác định clo dư

Lượng dư clo tổng cộng

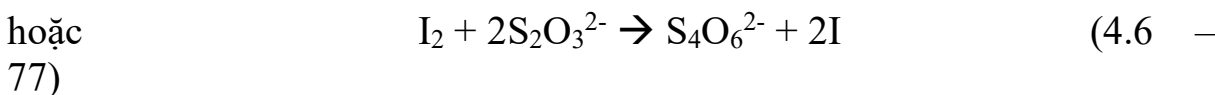
Tất cả các phương pháp đo lượng dư clo phụ thuộc vào khả năng oxy hóa của chúng; tiếp theo, sự có mặt của bất cứ các hóa chất oxy hóakhác

có thể ảnh hưởng đến thí nghiệm. Mangan với hóa trị trên 2 và nitrite là các chất ảnh hưởng thường gặp nhất.

Phương pháp iot – tinh bột. Phương pháp iot – tinh bột được quan tâm rất nhiều vì nó được sử dụng để kiểm soát quá trình clo hóa cho đến năm 1913 khi các thí nghiệm xen kẽ lần đầu tiên được triển khai. Phương pháp này vẫn còn được sử dụng và phụ thuộc vào khả năng oxy hóa của lượng dư clo tự do và liên kết để chuyển hóa ion iot thành iot tự do, các phản ứng được biểu diễn như sau:



Trong sự có mặt của tinh bột, iot có màu xanh nước biển được chấp nhận là chỉ thị của sự có mặt của clo dư nhưng tất nhiên, không phải là chỉ thị khối lượng của clo dư, trừ khi người ta có khả năng điều chỉnh cường độ của màu xanh nước biển. Phương pháp iot – tinh bột là phương tiện đo khối lượng clo dư tổng cộng nếu lượng iot giải phóng ra được định phân bằng dung dịch tiêu chuẩn của chất khử. Chất định phân thường được sử dụng là thiosulfate natri và điểm kết thúc được chỉ thị bằng việc biến mất màu xanh nước biển.



Phương pháp orthotolidine. Năm 1909 Phelps kiến nghị việc sử dụng orthotolidine vì chỉ thị màu cho lượng clo dư. Ellms và Hauser (1913) kết hợp việc sử dụng tiêu chuẩn màu và làm thành thí nghiệm khối lượng. Thời gian ngắn sau đó, các thiết bị sử dụng đĩa thủy tinh màu hoặc màu tiêu chuẩn lỏng, thích hợp với hiện trường cũng như trong phòng thí nghiệm, được triển khai. Việc đưa vào qui trình thí nghiệm đơn giản, cho phép kiểm soát chặt chẽ quá trình clo hóa, là yếu tố quan trọng trong việc chấp nhận rộng rãi clo hóa trong cấp nước. Tuy nhiên, phương pháp orthotolidine cho độ chính xác thấp so với các qui trình sẵn có khác và hiện nay orthotolidine được biết là hợp chất độc hại có khả năng gây ung thư.

Lượng dư clo và kết hợp

Với việc triển khai các kiến thức liên quan đến khả năng khử trùng của lượng clo dư tự do và liên kết, nó trở thành quan trọng để có cách phân biệt và đo chúng. Có nhiều phương pháp sẵn có và phương pháp được sử dụng rộng rãi nhất là phương pháp định phân cường độ dòng điện (amperometric) và DPD.

Phương pháp định phân cường độ dòng điện. Qui trình định phân oxy hóa khử là các phương pháp đầu tiên đo lượng clo dư tự do và kết hợp. Thiết bị được sử dụng để định phân như vậy là dụng cụ định phân cường độ dòng điện dựa trên nguyên tắc điện cực,... Nó chứa điện cực để thể hiện khi phản ứng cho việc định phân oxy hóa khử có liên quan kết thúc.

Oxyt Phenylarshine (C_6H_5AsO) là chất khử thường được sử dụng như chất định phân. Nó phản ứng với lượng clo dư tự do ở pH 6,5 đến 7,5 theo con đường định lượng. Phản ứng trở nên chậm chạp ở pH cao hơn 7,5. Cũng như vậy, chloramine bị khử ở pH thấp hơn 6,0 và làm ion iot có mặt trong dung dịch. chloramine oxy hóa ion iot thành iot tự do và oxyt Phenylarshine khử iot tự do, vì vậy xác định khối lượng chloramine có mặt. Bằng cách thực hiện việc định phân hai bậc, với pH được điều chỉnh khoảng 7 sau đó đến 4, có thể xác định một cách riêng biệt lượng clo dư tự do và lượng clo dư kết hợp. Ảnh hưởng của nitrate và các dạng oxy hóa của mangan được loại bỏ bằng cách thực hiện định phân ở pH cao hơn 3,5. Việc ước lượng riêng rẽ monochloramine và dichloramine có thể được làm qua việc nhận biết rằng cả hai loại chlorine tự do và monochloramine được đo đồng thời ở pH trung hòa nếu một khối lượng nhỏ iot. Vì vậy, lần định phân thứ ba cho phép ước tính ba loại clo dư. Qui trình định phân cường độ dòng điện không bị ảnh hưởng do độ màu hoặc độ đục và có ưu điểm đặc biệt trong việc đo lường clo dư của một vài loại nước thải.

Phương pháp DPD. Với phương pháp DPD, nguyên tắc là tương tự như phương pháp định phân cường độ dòng điện. Khi N, N-diethyl-p-phenylenediamine (DPD) được cho vào mẫu chứa clo dư tự do phản ứng tức thời xảy ra tạo thành màu đỏ. Nếu sau đó một khối lượng nhỏ iot được thêm vào mẫu nước, monochloramine phản ứng sẽ tạo thành iot, iot oxy hóa nhiều DPD hơn để tạo thành màu đỏ bổ sung. Nếu sau đó một lượng lớn iot được thêm vào, dichloramine sẽ phản ứng để tạo thành mẫu tiếp tục đỏ hơn. Bằng việc đo cường độ màu đỏ tạo thành trong dãy pH trung tính

từ 6,2 đến 6,5 sau mỗi một bước trên, lượng clo dư tự do, monochloramine và dichloramine có thể được xác định. Cường độ của màu đỏ tạo thành có thể được xác định bằng cả việc định phân với ion sắt ba cho đến khi màu đỏ biến mất, hoặc phân tích trực tiếp đo màu. Đây là qui trình dễ dàng trong sử dụng.

4.6.14.5. Ứng dụng số liệu nhu cầu clo và lượng dư khử trùng

Việc xác định nhu cầu clo của nước hoặc nước thải là điều quan trọng thiết kế. Nó phục vụ như số liệu cơ bản để xác định công suất của các thiết bị khử trùng được yêu cầu, khối lượng chất khử trùng cần thiết, loại thùng chứa để vận chuyển và tất cả các vấn đề để yêu cầu về bảo quản và lưu trữ.

Lượng dư chất khử trùng được sử dụng rộng rãi trong thực tế khử trùng để kiểm soát việc bổ sung chất khử trùng làm chắc chắn hiệu quả khử trùng mà không làm phí hóa chất. Chúng được sử dụng để kiểm soát việc khử trùng của nước thải sinh hoạt và công nghiệp và thường là tiêu chuẩn sẵn có để xác định xem các điều chỉnh đang tồn tại.

Câu hỏi ôn tập

1. Hãy so sánh ý nghĩa của lượng dư clo tự do và lượng dư chloramine trong thực tế xử lý nước?
2. Các yếu tố nào ảnh hưởng đến quá trình khử trùng bằng clo?
3. Trình bày các phương pháp xác định clo dư trong nước.
4. Bằng việc sử dụng các phương trình cân bằng thích hợp, hãy trình bày tại sao việc thêm clo dẫn đến việc giảm pH của nước, trong đó hypochlorite lại dẫn đến tăng pH.
5. Theo định luật Click, tốc độ diệt khuẩn bằng chất khử trùng tuân theo động học phản ứng bậc 1. Giả thiết rằng điều này là sự thật, hỏi thời gian tiếp xúc cần thiết là bao nhiêu để tiêu diệt 99% vi khuẩn với lượng dư clo là 0,1 mg/l, nếu 80% vi khuẩn bị diệt trong vòng 2 phút với lượng dư clo này?

4.6.15. CÁC CHỈ TIÊU VI SINH

Trong nước thiên nhiên còn có nhiều loại vi trùng, siêu vi trùng, rong tảo và các đơn bào. Chúng xâm nhập vào nước từ môi trường xung quanh hoặc sống và phát triển trong nước.

Các chỉ tiêu vi sinh vật:

Thực tế không thể xác định tất cả các loại vi sinh vật gây bệnh có trong nước vì rất phức tạp và tốn thời gian. Do vậy thường chỉ xem xét mẫu nước bị ô nhiễm bởi các vi trùng gây bệnh có trong phân người và động vật. Có 3 nhóm vi sinh chỉ thị ô nhiễm phân là:

- Nhóm Coliform đặc trưng là E. Coli
- Nhóm Streptococci đặc trưng là Streptococcus fecalis
- Nhóm Clostridca khử sunfit đặc trưng là Clostridium Perfringents

Trong ba nhóm vi sinh chỉ thị trên, thường dùng nhóm Coliform vì chúng là nhóm vi sinh quan trọng nhất (chiếm 80% số vi khuẩn) và có đầy đủ các tiêu chuẩn của loại vi sinh chỉ thị lý tưởng, dễ dàng được xác định hơn trong điều kiện thực địa so với các vi sinh khác.

Trong nhóm Coliform chia thành 2 loại:

- Fecal Coli (E.Coli) có nguồn gốc từ phân người và động vật thường sống trong ruột người và động vật có vú, chim. Nó gây các bệnh như viêm dạ dày, nhiễm khuẩn đường tiết niệu, ỉa chảy cấp tính.
- Non – fecal Coliform có thể đi vào nước từ các nguồn thực vật mục ruỗng và đất.

Vì vậy, có thể coi vi khuẩn E.Coli là vi khuẩn đặc trưng cho mức độ ô nhiễm nước do vi sinh vật gây bệnh. Theo TCVN thì đối với nước cấp cho sinh hoạt, chỉ số E.Coli yêu cầu phải nhỏ hơn 20.

CHƯƠNG 5

CÁC VÒNG TUẦN HOÀN TRONG TỰ NHIÊN

Các chất hoá học và dinh dưỡng luôn luôn được trao đổi qua lại giữa sinh vật với môi trường. Trong mỗi hệ sinh thái hiện diện các nhóm sinh vật có sự biến dưỡng và nhu cầu dinh dưỡng bổ túc lẫn nhau, tạo ra sự quay vòng thường xuyên các nguyên tố cần thiết cho tế bào sống. Do đó có sự chuyển động tuần hoàn vật chất giữa sinh vật tự dưỡng và sinh vật dị dưỡng trong hệ sinh thái. Các loài khác nhau của mỗi nhóm sinh vật này tìm kiếm và hấp thu liên tục các chất tối cần thiết cho sự tăng trưởng, duy trì, sinh sản của chúng và loại ra môi trường các chất thải, cặn bã vô cơ và hữu cơ ít nhiều phức tạp.

Cho nên các nguyên tố C, H, O, P, S và khoảng 30 nguyên tố khác không ngừng được biến đổi thành chất sinh hóa glucid, lipid, protid... hoặc là được hấp thu dưới dạng ion vô cơ bởi sinh vật tự dưỡng, sau đó được sử dụng bởi sinh vật dị dưỡng và các vi sinh vật phân hủy. Các vi sinh vật này phân hủy các chất thải, các mảnh vụn thực vật và các xác chết thành các chất khoáng tan trong nước hay các chất khí trở về đất hoặc khí quyển.

Ở mức độ sinh quyển người ta sử dụng thuật ngữ chu trình sinh địa hóa để chỉ sự di chuyển tuần hoàn của các chất giữa môi trường vô sinh và sinh vật mà nhiều pha của chu trình diễn ra trong hệ sinh thái. Sự hiện diện của chu trình này làm cho sinh quyển có khả năng tự điều chỉnh, đảm bảo cho các sự trường tồn của các hệ sinh thái và sự giữ cân bằng các chất có trong mỗi môi trường. Vòng tuần hoàn của một nguyên tố trong phạm vi vỏ trái đất được xác định bởi các yếu tố sinh học, hóa học, vật lý và kỹ thuật

Các yếu tố sinh học bao gồm:

- Thành phần nguyên tố trong cấu trúc sinh khối
- Tính oxi hóa khử của nguyên tố trong hệ thống sinh học
- Mức độ hoạt hóa sinh học và tính đa dạng hóa sinh học của nguyên tố.
- Độ độc của nguyên tố và liên kết của chúng.

Các yếu tố hóa học bao gồm:

- Tính oxi hóa khử trong môi trường vô sinh
- Diễn biến của quá trình quang hóa
- Điều kiện tạo thành và độ bền của các liên kết hóa học.
- Khả năng tạo phức và độ phân ly hoặc trao đổi ion của một số hình thái hóa học quan trọng
- Độ hòa tan của các nguyên tố phổ biến.

Các yếu tố vật lý bao gồm

- Tính phổ biến của nguyên tố trong vỏ Trái đất
- Độ bay hơi của nguyên tố và liên kết vật lý của nó.
- Sự phân bố của nguyên tố trong các pha khác nhau
- Khả năng vận chuyển trong hệ thống sinh học và phi sinh học.

Các yếu tố kỹ thuật bao gồm:

- Nhu cầu sử dụng và mức độ sản xuất

- Khả năng ứng dụng của nguyên tố hay hợp chất
- Đặc tính kỹ thuật của các quá trình sản xuất, quá trình làm giàu và biến đổi nguyên tố.

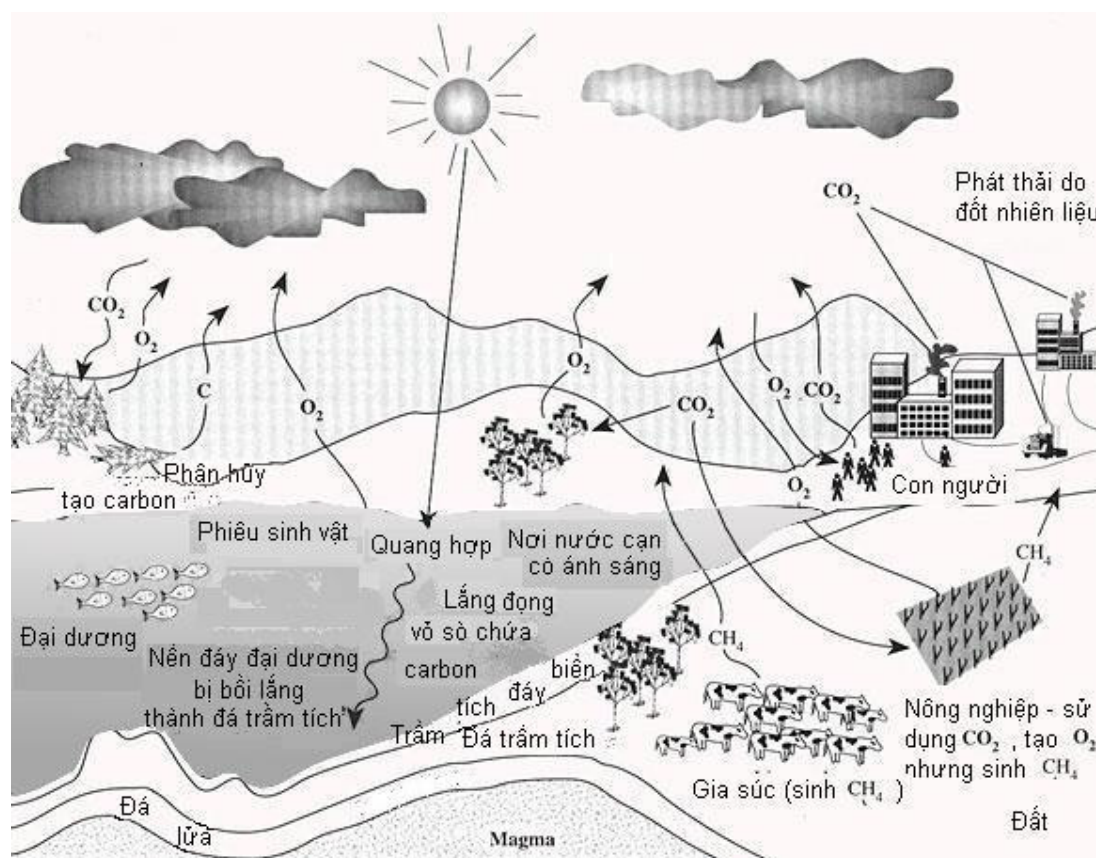
5.1. CHU TRÌNH CACBON

Cacbon tham gia trong tất cả các quá trình vận động của sinh quyển. Vòng tuần hoàn cacbon diễn tả điều kiện cơ bản đối với sự xuất hiện và phát triển sự sống trên Trái đất. Chu trình carbon thực hiện chủ yếu giữa khí CO₂ và sinh vật. Đó là chu trình hoàn bị nhất, bởi vì vận tốc rất lớn của CO₂ di chuyển qua các môi trường vô cơ và sinh vật qua mạng lưới thức ăn.

5.1.1. Giới thiệu chung về chu trình cacbon

Carbon là chất tạo sự sống hàng đầu. Cacbon trong khí quyển có đến 99% ở dạng CO₂ qua hòa tan và bốc hơi với thủy quyển và qua hô hấp bởi động vật, khoáng hóa, đốt (nguồn sinh CO₂) và sự tiêu thụ CO₂ chủ yếu do quá trình tổng hợp quang học (nguồn giảm CO₂) hình thành cân bằng CO₂.

CO₂ hiện diện trong thiên nhiên dưới hai dạng khoáng chủ yếu. Ở trạng thái carbonate là đá vôi, tạo nên các quặng khổng lồ ở một số nơi của thạch quyển. Dạng thứ hai ở thể khí, CO₂ là dạng di động của carbon vô cơ. Khí quyển chỉ chứa 340 ppm CO₂ nhưng do vận tốc trao đổi của nó mà thực vật tự dưỡng đảm bảo sản lượng sơ cấp cho sinh quyển. Sản lượng này được ước lượng là 164 tỉ tấn chất hữu cơ mỗi năm (Whittaker và 1975 in Ramade, 1984). Số lượng này tương đương với hàng chục tỉ tấn CO₂ được cố định hằng năm bởi quang hợp. Đại dương hấp thụ CO₂ từ khí quyển và trả lại CO₂ dưới các dạng khác vào khí quyển. Hàm lượng CO₂ hoà tan trong nước tương đương 50 lần tổng khối lượng CO₂ của khí quyển. Sinh khối trong đại dương gồm những vi sinh vật có đời sống ngắn ngủi và hàm lượng cacbon trong chúng được biến đổi thành các hợp chất cacbon vô cơ hòa tan sau khi chết. Do việc tạo thành và lắng kết tủa của các muối cacbonat (CO₃²⁻) mà một khối lượng đáng kể cacbon được giữ lại dưới đáy biển.

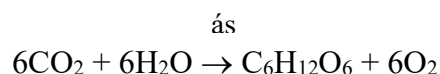


Hình 5.1. Vòng tuần hoàn cacbon.

5.1.2. Hóa học của vòng tuần hoàn cacbon

5.1.2.1. Quá trình tổng hợp quang hóa

Phản ứng tổng hợp của quá trình quang hóa được mô tả như sau:

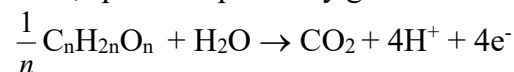


Đó là kết quả của một phản ứng dây chuyền từ 3 quá trình: quang hóa, phân ly nước và hấp thụ CO₂.

5.1.2.2. Quá trình phân hủy sinh khối

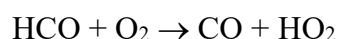
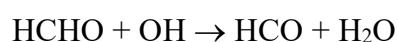
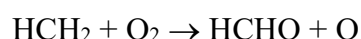
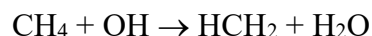
Vòng tuần hoàn cacbon sinh học thực chất có thể nói là vòng tuần hoàn của CO₂. Dưới những điều kiện của môi trường oxi hóa thì tất cả các chất hữu cơ biến đổi thành CO₂ do các VSV dị thể có thể phân hủy các chất này. Trong quá trình phân hủy có xảy ra quá trình nhận các chất dinh dưỡng và tạo thành năng lượng do hô hấp (đồng hóa và dị hóa).

Ví dụ quá trình phân hủy glucoza có dạng tổng quát:

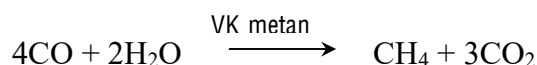
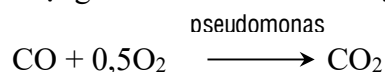


5.1.2.3. Chu kì metan – cacbonic ($CH_4 - CO_2$)

Metan và cacbonic là những chất đại diện đơn giản nhất của cacbon với hóa trị của cacbon từ -4 đến +4. Metan được sử dụng trong sinh quyển như là nguồn năng lượng và nguồn cacbon đối với vi khuẩn và được oxi hóa thành CO_2 . Lượng metan của khí quyển chiếm khoảng 1% tổng lượng cacbon trong khí quyển (hơn 80% chủ yếu có nguồn gốc sinh học). Bên cạnh việc oxi hóa bằng vi sinh thiệt việc oxi hóa metan ở tầng đối lưu là sự oxi hóa bởi các gốc có xúc tác quang học qua bước trung gian tạo thành H_2CO và CO thành CO_2 . Đây là nguồn giảm CH_4 một cách đáng kể trong khí quyển và quá trình xảy ra như sau:



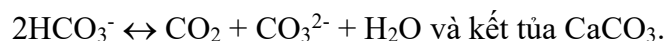
Bên cạnh quá trình oxi hóa quang học ở tầng đối lưu còn có những biến đổi sinh hóa trong lòng đất, dưới tác dụng của các vi khuẩn yếm khí cũng tạo ra CO_2 , rồi sau đó nhờ tác động của một số vi khuẩn lại tạo CO_2 và CH_4 :



5.1.3. Con người và vòng tuần hoàn cacbon

Hiện nay khoảng 10% các nguồn cacbon chuyển hóa là có nguồn gốc do các hoạt động con người. Nguồn gốc chính là quá trình khai thác, biến đổi các nhiên liệu chứa cacbon để sử dụng làm năng lượng và nguyên liệu.

Hàng năm, con người thải vào khí quyển 2500 triệu tấn CO_2 /năm, chiếm 0,3% tổng lượng CO_2 trong khí quyển đã tạo nên 1 lớp màn kính bao quanh Trái đất, dẫn tới việc làm nóng trái đất và ngăn không cho các tia nhiệt từ trái đất phản xạ trở lại vũ trụ. Quá trình tạo thành và tiêu thụ CO_2 thay đổi ảnh hưởng tới 1 loạt các cân bằng tiếp theo đó. Hàm lượng CO_2 trong khí quyển sẽ làm giảm pH trong nước mưa và dẫn tới việc phong hóa các đá cacbonat. Việc giảm pH trong nước biển sẽ dẫn tới sự chuyển hóa các photphat và ion kim loại trong nước. Tiếp theo đó việc tiêu thụ CO_2 tổng hợp quang học trong nước ở điều kiện khuếch tán CO_2 chậm sẽ dẫn tới sự chuyển dịch cân bằng:



Bên cạnh những chuyển hóa có tính toàn cầu của các hợp chất cacbon đơn giản do các hoạt động nhân tạo, còn có ảnh hưởng mang tính khu vực lên vòng tuần hoàn cacbon và những cơ chế hóa sinh xác định chúng. Nhiều chất hữu cơ sản xuất bằng phương pháp tổng hợp như các chất cao phân tử, chất đốt, dầu, thuốc trừ sâu... đã ảnh hưởng tới vòng

tuần hoàn cacbon, dẫn tới những biến đổi bên trong hệ thống sinh thái và bắt buộc con người phải có biện pháp ngăn chặn chúng.

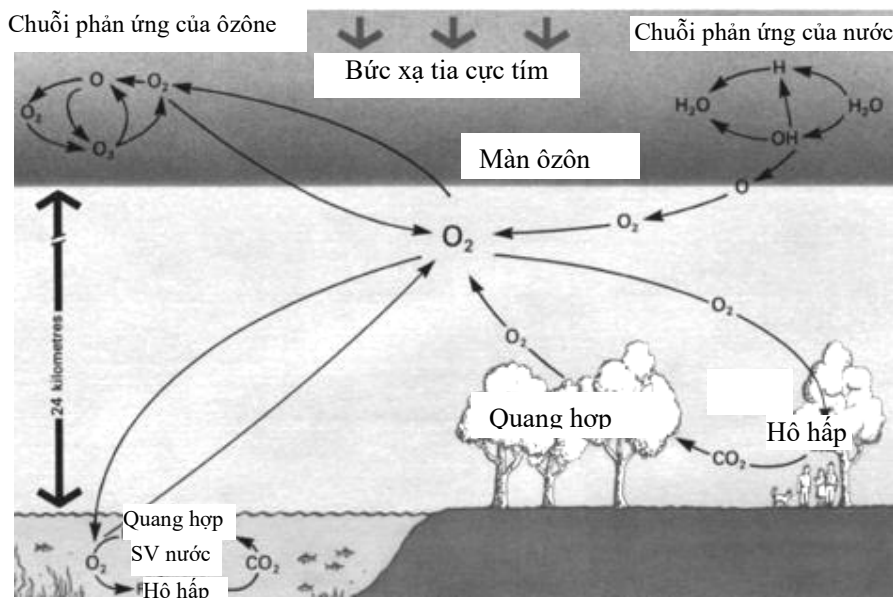
5.2. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA OXI

5.2.1. Nguồn oxi trong môi trường

Oxygen là chất cấu tạo chính của sự sống. Cơ thể con người chứa 62,8% oxy và 19,4% carbon. Hàm lượng oxy trong khí quyển tương đối lớn hơn so với các khí khác (21%). Oxi tham gia trong những phản ứng hình thành và phát triển các tế bào động thực vật cùng các phản ứng với H_2O , CO_2 , đặc biệt là các phản ứng hiệu khí.

5.2.2. Vòng tuần hoàn oxy

Chu trình O_2 rất phức tạp, vì nó có thể kết hợp với các chất khác dưới nhiều dạng khác nhau. Do đó có rất nhiều chu trình ngoại vi giữa khí quyển, sinh quyển và thủy quyển. O_2 khí quyển và các nham thạch (trầm tích vôi và các quặng mỏ sắt ...) có nguồn gốc sinh vật. O_2 không có trong khí quyển nguyên thủy của trái đất. Chính các sinh vật tự dưỡng tạo ra O_2 và các ion sắt. Sự tạo thành màng ozon xảy ra khi nồng độ O_2 khoảng 1% nồng độ ngày nay. O_2 phân tử có thể từ sự phân ly nước ở thượng tầng khí quyển dưới ảnh hưởng của bức xạ giàu năng lượng. Nhưng O_2 khí quyển có nguồn gốc từ sinh vật là chính. Do đó O_2 được thực hiện chủ yếu giữa khí quyển và sinh vật. Chu trình O_2 và CO_2 là đối nghịch với nhau. Quá trình tổng hợp quang học và hô hấp là cơ chế chủ yếu của vòng tuần hoàn oxy.



Hình 5.2. Vòng tuần hoàn Oxy

Sự tiêu thụ O_2 khí quyển và sự tạo ra O_2 bởi sinh vật sản xuất khá nhanh. Người ta ước tính là tất cả O_2 trong khí quyển đổi mới 2000 năm một lần. Trong khi đó cần phải đến 2 triệu năm để tất cả các phân tử nước của thủy quyển được quang phân ly và tái tổng hợp bởi các sinh vật. Còn CO_2 khí quyển chỉ cần 300 năm để đổi mới hoàn toàn. Nếu

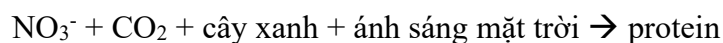
không có hoạt động của con người, quang hợp và hô hấp rất thăng bằng nhau: oxygen không đổi về số lượng.

5.3. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA NITƠ

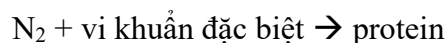
5.3.1. Giới thiệu chu trình nitơ

Nitơ tạo thành hàng loạt các hợp chất vô cơ và hữu cơ quan trọng trong khí quyển, thủy quyển, địa quyển và sinh quyển qua các phản ứng hóa học. Hóa học của vòng tuần hoàn nitơ mô tả sự biến đổi của các liên kết nitơ trong thực vật, sự hình thành lại của nitơ trong khí quyển từ nitrat (khử nitrat) cũng như một số nguyên tố khác trong môi trường.

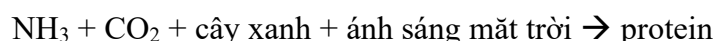
Chu trình Nitơ biểu diễn mối quan hệ giữa các dạng hợp chất của nitơ và các biến đổi giữa chúng trong tự nhiên được trình bày trong Hình 5.3. Từ chu trình cho thấy khí quyển là nguồn cung cấp nitơ chính, từ đó nitơ luôn được lấy đi do các hoạt động của sự phóng điện tích và sự ổn định nitơ của vi khuẩn. Trong suốt quá trình phóng điện tích (sấm chớp) do dông bão, một lượng lớn nitơ được oxy hóa thành N_2O_5 và chất này kết hợp với nước tạo thành HNO_3 theo mưa đi vào trái đất. Nitrate cũng được tạo ra bằng cách oxy hóa trực tiếp nitơ hoặc NH_3 trong phân bón. Nitrate cung cấp chất dinh dưỡng cho đời sống thực vật và được biến đổi thành protein.



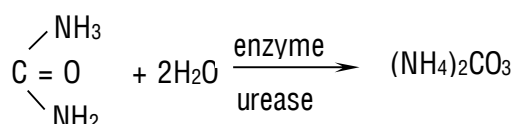
N_2 trong khí quyển cũng được biến đổi thành protein bởi quá trình ổn định nitơ của vi khuẩn.



Ngoài ra NH_3 và những muối amon (NH_4^+) được thêm vào đất để cung cấp nitơ cho cây trồng. Bằng quá trình quang hợp, thực vật sử dụng nitơ để tạo ra protein như phản ứng sau:

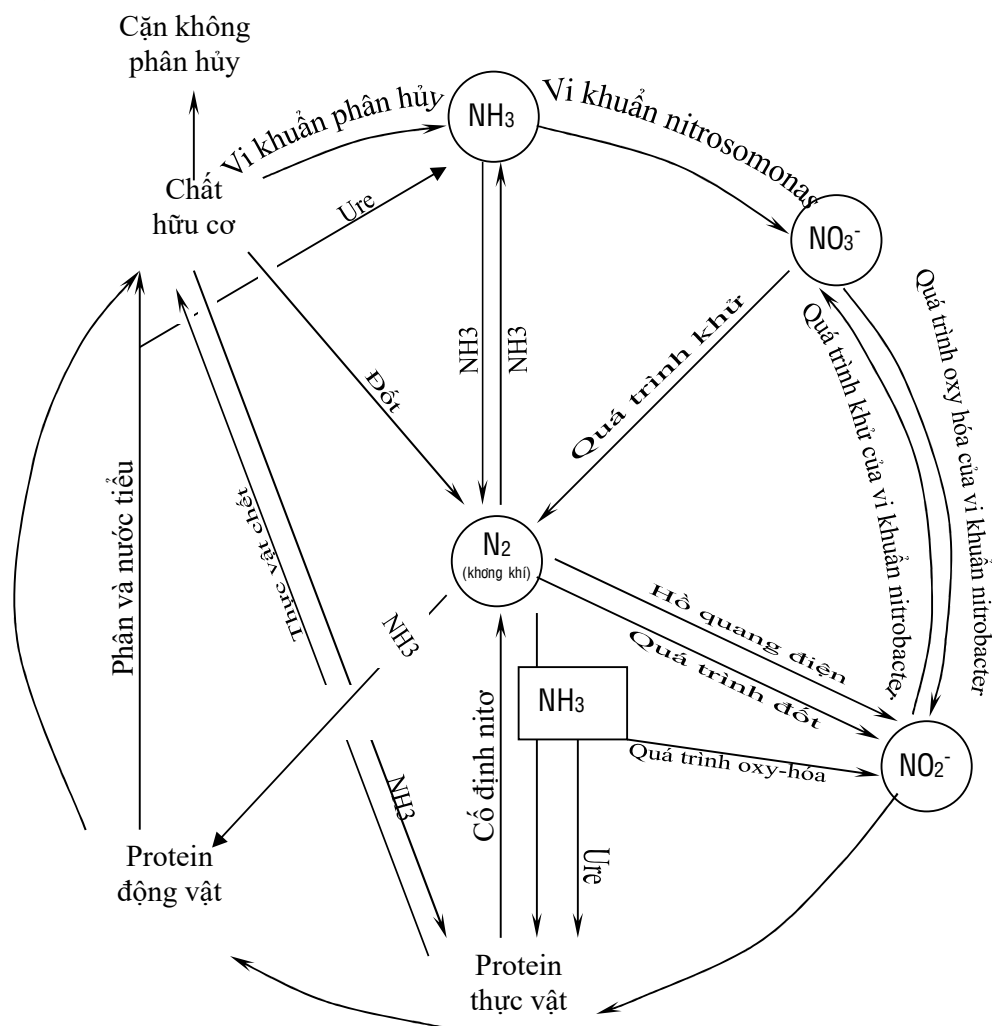


Urea là một trong những hợp chất ammonium phổ biến thường được sử dụng vì sự chuyển hóa của nó chuyển thành NH_3 chậm. Động vật (trừ những loài nhai lại) và con người không thể tạo ra protein từ khí quyển hoặc từ hợp chất vô cơ, mà nguồn cung cấp protein chủ yếu là từ protein của thực vật và động vật ăn cỏ. Đối với động vật nhai lại, do cấu tạo phức tạp của dạ dày, chúng có thể tạo ra một phần protein cần thiết từ hợp chất carbohydrate và urea qua hoạt động của vi khuẩn. Trong cơ thể động vật, phần lớn protein được dùng để phát triển cơ bắp và phục hồi cơ bắp. Một số có thể được dùng cho mục đích năng lượng. Trong suốt đời sống của động thực vật, những hợp chất chứa nitơ luôn có trong chất thải của cơ thể. Nước tiểu chứa nitơ do cơ chế phân hủy protein mà có. Trong nước tiểu, nitơ tồn tại phần lớn ở dạng urea và urea được thủy phân khá nhanh bởi enzyme urease thành ammonium carbonate như phản ứng sau:



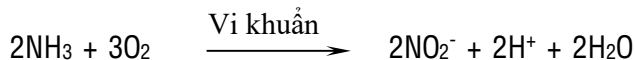
Có thể thấy rõ, phân động vật chứa một lượng protein không tiêu hóa (phân hủy) được. Protein trong phân và trong xác chết động thực vật, dưới tác động của vi khuẩn dị dưỡng trong điều kiện hiếu khí hoặc kỵ khí, được biến đổi thành NH_3 .

Protein (N hữu cơ) + vi khuẩn → NH_3



Hình 5.3. Chu trình Nitrogen

Ngoài ra một số hợp chất nitơ không phân hủy được trở thành cặn không phân hủy, những chất này thường bắt gặp trong thành phần cặn của nước, bể lắng hay là mùn trong đất. Thực vật có thể dùng trực tiếp NH_3 , được tạo thành do hoạt động của vi khuẩn lên men ure và protein, để tạo ra protein thực vật. Nếu lượng NH_3 tạo ra vượt quá mức yêu cầu của thực vật, lượng dư này được oxy hóa bởi vi khuẩn nitrat hóa tự dưỡng. Nhóm nitrosomonas, được biết như là nhóm tạo nitrite, biến đổi NH_3 thành nitrite và nhận nguồn năng lượng từ sự oxy hóa này để cung cấp cho các hoạt động sống khác



Nitrite được oxy hóa bởi nhóm vi khuẩn nitrat hóa (nhóm Nitrobacter), và nitrobacter cũng được gọi là nhóm tạo nitrate



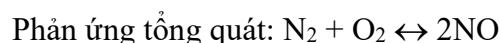
Nitrate được tạo thành như là chất dinh dưỡng cho cây trồng. Khi lượng nitrate sinh ra vượt quá mức cần thiết của đời sống cây trồng (thực vật), nó sẽ đi vào nước thấm qua đất bởi vì đất không có khả năng giữ nitrate, và gây ra nồng độ NO_3^- cao trong nước ngầm.

Trong điều kiện kỵ khí, cả nitrate và nitrite đều bị khử bởi quá trình gọi là denitrification (nitơ hóa hay khử nitrate). Có thể dự đoán quá trình như sau, đầu tiên nitrate được khử thành nitrite và sau đó quá trình nitrite xảy ra. Hầu hết nitrite bị khử thành N_2 , nhưng có một số vi khuẩn chỉ khử nitrite thành NH_3 . Khi trong đất tồn tại điều kiện kỵ khí, quá trình khử nitrate này sẽ làm mất mát lượng lớn chất dinh dưỡng trong đất. Trong những hệ thống xử lý nước thải bằng bùn hoạt tính, khi thời gian lưu của bùn trong bể lắng đợt hai quá dài và trong nước có sự hiện diện của nitrate, hiện tượng bùn nổi tại bể lắng hai có thể xảy ra do quá trình khử nitrate thành N_2 .

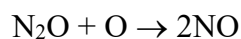
5.3.2. Hóa học của vòng tuần hoàn nitơ

5.3.2.1. Việc tạo thành và phản ứng của các hợp chất nitơ trong khí quyển

Hóa học khí quyển của nitơ trước hết là của các oxyt NO và NO_2 , mà nồng độ của chúng được xác định qua cân bằng ổn định quang hóa. NO và NO_2 xuất hiện do kết quả của quá trình phân hủy nhiệt các phân tử nitơ với tác nhân tham gia phản ứng là các gốc hóa học theo chuỗi phản ứng sau:

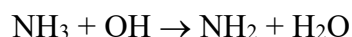


Quá trình tạo thành NO chịu ảnh hưởng mạnh của nhiệt độ phản ứng, thời gian lưu và áp suất riêng phần của oxy. Tiếp theo NO xuất hiện trong quá trình oxi hóa ở tầng bình lưu của khí N_2O do nguyên tử oxy. Quá trình phân ly N_2O ở tầng bình lưu được mô tả bằng phương trình:



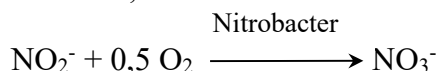
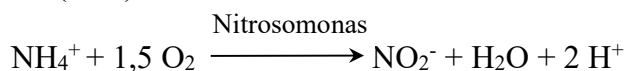
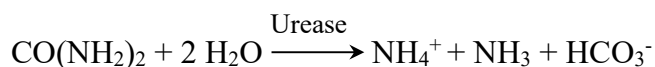
Đây chính là quá trình tạo ra NO và tiêu thụ O nguyên tử, nguồn gốc dẫn đến quá trình phân hủy và tạo thành ozôn trong khí quyển.

Amoniắc (NH_3) là một trong những hợp chất nitơ có trong khí quyển. Khoảng 80% NH_3 được sử dụng để tham gia phản ứng trung hòa các axit trong khí quyển và sau 1 thời gian do quá trình ẩm ướt sẽ trở thành NH_4^+ và quay trở về mặt đất. Một phần nhỏ (dưới 5%) nằm dưới dạng các hợp chất oxi hóa. NH_3 và liên kết N-H tham gia phản ứng với gốc OH trong khí quyển theo phương trình sau:



5.3.2.2. Các phản ứng của hợp chất nitơ trong thủy quyển và sinh quyển

Nhiều hợp chất nitơ hòa tan trong nước đã dẫn tới sự tăng nồng độ các hợp chất nitơ trong nước bề mặt. Những phản ứng quan trọng liên kết nitơ trong thủy quyển và ở bề mặt trái đất là những phản ứng thủy phân urê bởi xúc tác enzym urê và oxi hóa NH_4^+ qua bậc nitrit thành nitrat theo phương trình sau:



5.3.3. Vi sinh vật cố định nitơ

Vi khuẩn và thanh tảo cố định đạm biến nitơ thành nitrat hoà tan. Nitrat sẽ đi vào đất hay nước nơi chúng được thực vật sử dụng. Xác bã động thực vật và các chất thải của chúng sẽ được các vi khuẩn phân giải. Khi đó các hợp chất chứa nitơ sẽ biến thành amoniac, NH_3 , (amoniac còn được sinh ra do núi lửa). Vi khuẩn nitrat hóa (Nitrosomonas) biến amoniac thành nitrit, NO_2^- ; rồi được một loại vi khuẩn khác (Nitrobacter) biến thành nitrat, NO_3^- . Vi khuẩn khử đạm (Pseudomonas) trả lại nitơ cho khí quyển.

Vi khuẩn cố định đạm có thể sống tự do hay cộng sinh. Các loài tự do như *Azotobacter* (hiếu khí) và *Clostridium* (hiếm khí) hay tự dưỡng như *Rhodospirillum*. Vi khuẩn cộng sinh với cây đậu là các sinh vật cố định đạm mạnh nhất; thuộc giống *Rhizobium* có thể cố định nitơ khí quyển nhờ một hệ thống biến dưỡng phức tạp có chứa molybdene như là chất xúc tác và một huyết sắc tố (hemoglobine), một hiện tượng ngoại lệ trong giới thực vật. Trong môi trường nước, cũng có nhiều vi khuẩn cố định đạm, nhưng vai trò của chúng ít quan trọng hơn các thanh tảo, như *Anabaena*, *Nostoc*, *Trichodesmum*...

5.4. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA LƯU HUỖNH

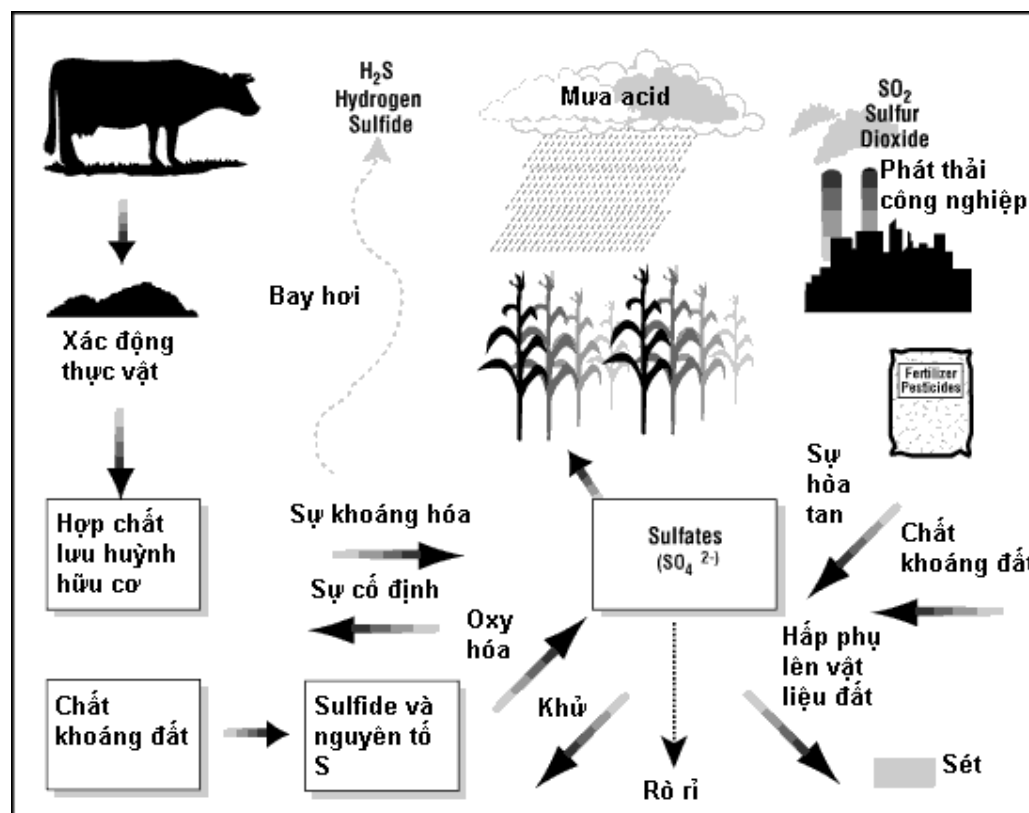
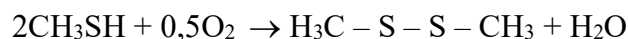
Sau oxy, thì lưu huỳnh là nguyên tố quan trọng nhất đối với các hợp chất trên Trái đất. Lưu huỳnh là thành phần cần thiết trong hệ thống tuần hoàn của sự sống. Mặc dù có sự hiện diện của nhiều hợp chất dạng khí của lưu huỳnh, như H_2S , SO_2 ,... phần lớn chu trình này có tính chất trầm tích và thực hiện giữa nước và đất.

5.4.1. Giới thiệu chung vòng tuần hoàn lưu huỳnh

Sự phát sinh của các hợp chất lưu huỳnh trong khí quyển là do những hoạt động nhân tạo, hóa sinh và hóa địa. Do hoạt động của núi lửa dưới những dao động mạnh về địa hình và nhiệt độ, hàng năm có khoảng từ 2 ÷ 3 triệu tấn lưu huỳnh dưới dạng SO_2 đi vào khí quyển. Do hoạt động nhân tạo mà hàng năm có khoảng 75 ÷ 80 triệu tấn SO_2

được phát xạ vào khí quyển, trong đó 90% SO₂ đi vào khí quyển là do quá trình sản xuất năng lượng khi đốt các nhiên liệu gốc cacbon. Hàng năm, quá trình luyện quặng sunfit thải vào khí quyển 6 triệu tấn lưu huỳnh và sản xuất H₂SO₄ thải 0,5 triệu tấn lưu huỳnh dưới dạng SO₂ vào khí quyển.

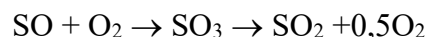
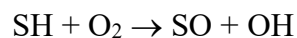
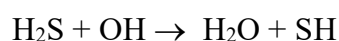
Do kết quả của quá trình phân hủy và biến đổi vi sinh mà các hợp chất lưu huỳnh dạng khí với hóa trị thấp H₂S, CS₂, (CH₃)₂S...đi vào khí quyển. Ngoài ra trong môi trường còn có các hợp chất lưu huỳnh dạng metylmercaptan và dimethylsunfit do quá trình oxi hóa mercaptan tạo thành:

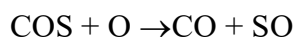
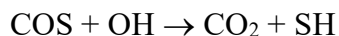
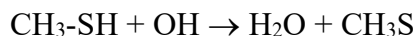
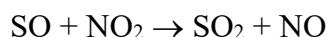


Hình 5.4. Chu trình lưu huỳnh

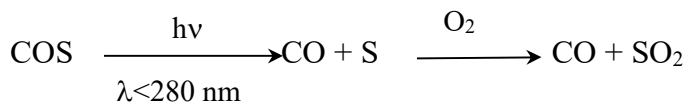
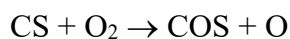
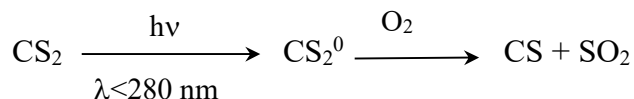
5.4.2. Hóa học của vòng tuần hoàn lưu huỳnh

Các hợp chất của lưu huỳnh có hóa trị 2 sẽ tác dụng với một số chất trong khí quyển như gốc OH hay oxi nguyên tử qua một số phản ứng trung gian và cuối cùng tạo thành SO₂.



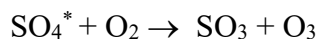
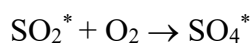
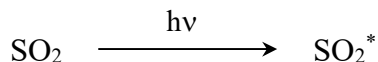


Đối với sự phân hủy của CS₂ hoặc COS thì các phản ứng oxi hóa dưới tác dụng của các tia được tiến hành như sau:

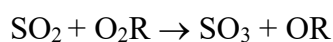
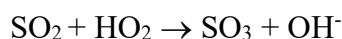


Thời gian lưu của CS₂ và COS tương đối lớn, như vậy hai loại khí này có thể lên tới tầng bình lưu và ở đó nó được phân hủy do oxi hóa và tạo thành lớp sunfat ở độ cao 18 km. Thời gian lưu của SO₂ trong khí quyển được xác định bởi những phản ứng oxi hóa thành H₂SO₄ hoặc sunfat. Quá trình oxi hóa của S⁺⁴ trong khí quyển có thể theo những cơ chế sau:

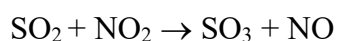
- Oxi hóa các phân tử SO₂ với xúc tác quang hóa:

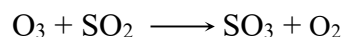
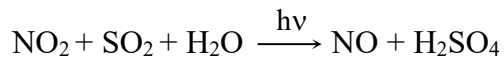
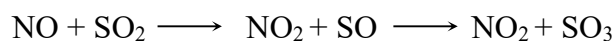


- Oxi hóa bởi các gốc hydroxyl, hydroperoxyt và alkyperoxyt



- Oxi hóa bởi oxyt nitơ hoặc ôzôn



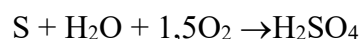
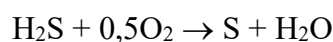


Người ta cho rằng quá trình oxi hóa bởi NO_2 có hằng số tốc độ phản ứng rất nhỏ nên ít có ý nghĩa đối với sự giảm SO_2 trong tầng đối lưu.

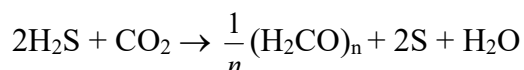
5.4.3. Vòng tuần hoàn sinh học của lưu huỳnh

Hàng loạt các vi khuẩn yếm khí sử dụng sunfat dưới những điều kiện hiếm khí như là chất nhận điện tử và chuyển hóa sunfat thành H_2S . H_2S tạo thành là chất độc đối với hệ hô hấp và sự tồn tại oxi trong nước. Các chất hữu cơ chứa lưu huỳnh được tạo thành do quá trình khử sunfat và các chất này lại phân hủy do quá trình phân hủy hiếu khí thành sunfat hoặc quá trình thối rữa yếm khí thành H_2S .

Quá trình oxi hóa sinh học của H_2S thành S và SO_4^{2-} có thể thực hiện được nhờ quá trình tổng hợp hóa học hoặc tổng hợp sinh học.



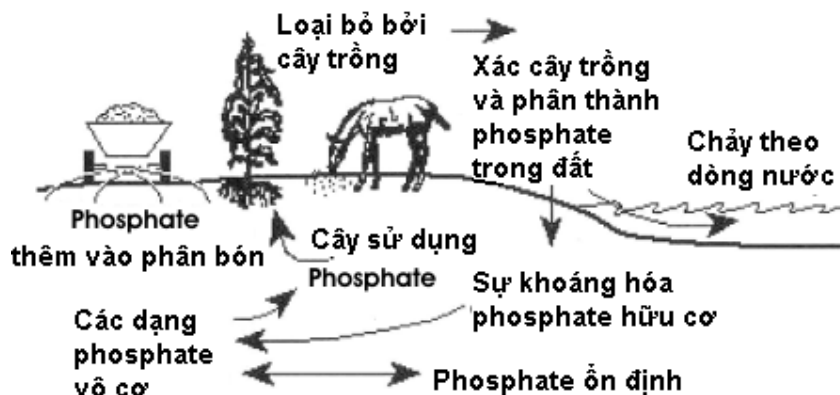
Các vi khuẩn quang hợp (vi khuẩn chứa lưu huỳnh) dùng năng lượng mặt trời để tạo ra các hợp chất cacbonhydro của quá trình tổng hợp quang học:



Lượng lưu huỳnh sinh ra lại bị giảm đi qua phản ứng sinh học $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$, nên quá trình tạo thành các hợp chất hữu cơ có thể xảy ra liên tục. Tại một khu vực nào đó các phản ứng không liên tục thì ở đó sẽ dư thừa lưu huỳnh và là nguyên nhân tạo nên các nguồn tích lũy lưu huỳnh.

5.5. VÒNG TUẦN HOÀN CỦA PHOTPHO

Vòng tuần hoàn phosphor



Source: Busman et al., 1997.

Hình 5.5. Chu trình photpho.

P là chất cấu tạo của chất sống, tạo thành các nucleotid hay các phosphatidyllipid chẳng hạn. Dữ trữ P cần thiết cho sinh vật thì hoàn toàn ở trong thạch quyển. Nguồn chính của P vô cơ là các nham thạch như apatit và các mỏ phosphat trầm tích như phosphorit. P vô cơ là chất hiếm trong sinh quyển, chỉ khoảng 1% mà thôi, cho nên có khuynh hướng là nhân tố hạn chế chủ yếu của nhiều hệ sinh thái. P vô cơ này đi vào chu trình bởi sự rửa trôi và sự hòa tan trong nước lục địa. Do đó nó xâm nhập hệ sinh thái đất liền và được hấp thu bởi thực vật và đi vào mạng lưới thức ăn. Sau đó phosphat hữu cơ được chứa trong xác bã và chất thải sinh vật. Chúng sẽ bị các vi sinh vật sử dụng và biến thành phosphat vô cơ, được tái sử dụng bởi thực vật xanh và các vi sinh vật tự dưỡng khác.

Lượng photphat trong hệ sinh thái nước và sinh vật trên cạn không đủ cung cấp dinh dưỡng cho các thực vật. Sự thiếu hụt này được bổ sung bởi các hoạt động nhân tạo như việc sản xuất các phân bón photphat từ các quặng photphat (NPK, superphotphat...). Lượng photphat dư trong phân bón được thấm qua đất, qua sông, ra biển và lắng lại ở đó. Trong nước mưa nồng độ photpho có từ $10 \div 100 \text{ mg/m}^3$ (do bụi, muối biển bốc hơi, các quá trình có nhiệt độ cao và quá trình chuyển hóa photpho trong khí quyển).

Chu trình P ở đất liền được xảy ra một cách tối ưu với sự thất thoát tối thiểu của P. Điều này không có ở biển, bởi vì sự trầm tích liên tục của các chất hữu cơ như xác cá giàu P. Các mảnh vụn này không được sử dụng và tích tụ ở đáy biển. Nếu các trầm tích này ở vùng ven bờ thì có thể được trở lại chu trình sau khi được khoáng hóa. Còn ở đáy biển sâu thì chúng không được tái sử dụng. Chu trình P do đó không hoàn chỉnh, P trở thành nhân tố hạn chế cho hệ sinh thái lục địa.

Câu hỏi ôn tập

1. Mô tả vòng tuần hoàn cacbon. Vòng tuần hoàn cacbon có ý nghĩa như thế nào trong quá trình vận động của sinh quyển? Viết các phương trình phản ứng minh học cho các quá trình hóa học của vòng tuần hoàn cacbon.
2. Trình bày mối quan hệ giữa con người và vòng tuần hoàn cacbon?

3. Hãy cho biết các nguồn nitơ chính trong môi trường và các dạng tồn tại của chúng. Viết các phương trình phản ứng minh họa cho quá trình cố định nitơ nhờ vi sinh vật.
4. Vẽ hình và mô tả chu trình nitơ.
5. Dựa vào vòng tuần hoàn oxi, hãy cho biết vai trò của oxi đối với sự sống trên Trái đất. Trình bày mối liên hệ giữa vòng tuần hoàn cacbon và vòng tuần hoàn oxi.
6. Mô tả vòng tuần hoàn lưu huỳnh. Viết các phương trình phản ứng minh họa mối liên hệ giữa các hợp chất của lưu huỳnh và khí quyển.