

# Bài giảng

## Nhựa trao đổi ion

—EEE—

TS. Lê Minh Đức

Bộ môn Công nghệ hoá học-khoa học vật liệu

Trường Đại học Bách Khoa Đà Nẵng

## Tài liệu tham khảo

1. Robert H. Perry, Don W. Green, James O. Maloney, *Perry's Chemical engineers Handbook*, Chapter 16 Adsorption and ion exchange, 1999
2. Ronald W. Rousseau, *Handbook of separation process technology*, 1987, chapter 13.
3. A. Tager, *Physical Chemistry of Polymer*, 1972
4. F.C Nachod, J. Schubert, *Ion Exchange resin*, 1956, Academic press inc.
5. Andrei A. Zagorodni, *Ion Exchange Materials Properties and Applications*, 2007

<b>1. Giới thiệu chung .....</b>	<b>1</b>
1.1. Lịch sử phát triển của vật liệu trao đổi ion	1
1.2. Các loại vật liệu trao đổi ion	1
1.2.1. Vật liệu tự nhiên	2
1.2.1.1. Loại vô cơ	2
1.2.1.2. Loại hữu cơ	2
1.2.1.3. Vật liệu biến tính	3
1.2.2. Vật liệu tổng hợp	3
1.2.2.1. Vật liệu vô cơ tổng hợp	3
1.2.2.2. Vật liệu hữu cơ tổng hợp	4
1.2.3. Vật liệu composite	5
1.2.4. Màng trao đổi ion	5
<b>2. Nhựa trao đổi ion .....</b>	<b>6</b>
2.1. Phân loại nhựa trao đổi	7
2.2. Một vài thuật ngữ sử dụng trong kỹ thuật trao đổi ion	8
2.3. Các phản ứng đặc trưng	9
2.4. Tổng hợp, tính chất hạt nhựa	9
2.4.1. Tổng hợp	9
2.4.2. Đánh giá dung lượng hoạt động của hạt nhựa	13
2.4.3. Độ xốp của nhựa	14
2.4.4. Nhựa có độ xốp vĩ mô	17
2.4.5. Nhiệt động của trao đổi ion	23
2.4.6. Độ chọn lọc	26
2.4.7. Động học quá trình trao đổi	34
<b>3. Thiết bị trao đổi ion .....</b>	<b>40</b>
3.1. Chu kỳ hoạt động của nhựa trao đổi	40
3.1.1. Rửa ngược	40
3.1.2. Tái sinh	40
3.1.3. Rửa	42
3.1.4. Hoạt động	43
3.2. Nguyên tắc thiết kế	44
3.3. Các loại thiết bị thông dụng	45

- 3.3.1. Loại tầng nhựa cố định (fixed bed) 45
- 3.3.2. Loại tầng động 47
- 3.3.3. Loại tầng sôi (fluidized bed) 49
- 3.3.4. Loại thùng khuấy (stirred tank) 53

## 1. Giới thiệu chung

### 1.1. Lịch sử phát triển của vật liệu trao đổi ion

-Trong Kinh thánh của người Hy Lạp cổ đã đề cập đến việc tách muối trong nước biển.

-Thế kỷ 19: ở Anh, có những tài liệu viết về hiện tượng trao đổi ion

-1850: Harry Thompson và John Way (nhà hoá nông) cho nước phân chứa nhiều amonium đi qua lớp đất sét. Amonium bị giữ lại trên lớp đất, Ca được tách ra. Người ta có được các nhận xét sau:

+Trao đổi ion trong đất liên quan đến sự trao đổi các ion tương ứng

+Một vài ion trao đổi nhanh hơn ion khác

+Silicat nhôm (aluminum silicate)  $Al_2SiO_5$  có tính chất trao đổi ion

+Quá trình trao đổi ion khác với quá trình hấp phụ vật lý

-1858: nhà hoá học người Đức chứng minh rằng phản ứng trao đổi ion trong đất là một quá trình thuận nghịch.

-1876: Lemberg cũng chứng minh được tính thuận nghịch

-Đầu thế kỷ 20: nhựa trao đổi ion được đưa vào các mục đích ứng dụng

-1905: Nhà hoá học người Đức ứng dụng vào làm mềm nước, sử dụng nhựa trao đổi cation.

-Gans: tổng hợp nhựa trao đổi cation sodium aluminosilicate – Ông gọi là zeolite. Tổng hợp zeolite năm 1913 do Permutit Company (Mỹ). cacbonate zeolite được sử dụng làm vật liệu trao đổi ion năm 1935.

-Nhựa trao đổi cation trùng hợp formadehyde, trao đổi anion (sản phẩm trùng hợp của polyamines and formaldehyde). Các sản phẩm này có thể tách loại tất các ion trong nước, nhưng nhựa anion không thể tách acid yếu của Si hoặc kiềm.

-Năm 1944, nhóm các nhà nghiên cứu của Mỹ, D' Alelio phát triển nhựa trao đổi cation - đồng trùng hợp của styrene và divinylbenzen. Nhựa anion loại này được phát triển năm 1948, có thể tách hoàn toàn các khoáng trong nước và được dùng rộng rãi cho đến ngày nay.

### 1.2. Các loại vật liệu trao đổi ion

Các loại vật liệu trao đổi ion được phân thành nhiều loại phụ thuộc vào các ứng dụng khác nhau.

Các loại vật liệu vô cơ được sử dụng khi yêu cầu về độ tinh khiết không cao lắm.

Để cải thiện độ bền vật lý của hạt nhựa, phương pháp gắn các loại vật liệu trao đổi ion vào một loại vật liệu khác (có thể vô cơ hoặc hữu cơ) được nghiên cứu và phát triển mạnh.

Vật liệu trao đổi cần: độ bền hoá, độ hoà tan thấp, chi phí thấp.

### *1.2.1. Vật liệu tự nhiên*

#### *1.2.1.1. Loại vô cơ*

Nhiều khoáng vô cơ trong thiên nhiên được sử dụng: sét (bentonite, kaolinite, illite), mica và zeolite (như analcrite, chabazite, sodalite và clinoptilolite) có tính chất trao đổi ion. Trong đó zeolite tự nhiên là loại vật liệu được sử dụng đầu tiên trong công nghệ trao đổi ion. Sét thường sử dụng làm chất độn, chất chôn lấp chất thải phóng xạ. Đất sét thường sử dụng trong các thiết bị gián đoạn, ít khi sử dụng cho hoạt động dạng cột vì có thể hạn chế dòng chảy qua cột.

Các loại aluminosilicate tự nhiên cũng thường được sử dụng trong xử lý nước thải. Nó hoạt động như là: vật liệu trao đổi ion và chất lọc đặc biệt.

Sét và zeolite thiên nhiên tuy được thay thế dần bởi các loại vật liệu tổng hợp song nó vẫn được dùng trong một số ứng dụng nào đấy do rẻ và sẵn có trong thiên nhiên. Một số nhược điểm của loại vật liệu này:

- Dung lượng trao đổi thấp
- Bền cơ thấp
- Kích thước lỗ xốp không khống chế được
- Các hạt sét có khuynh hướng tạo thành các hạt keo
- Khó gia công đúng kích thước theo yêu cầu
- Có thể bị phân huỷ trong môi trường acid hoặc kiềm

#### *1.2.1.2. Loại hữu cơ*

Một lượng lớn các chất hữu cơ có tính chất trao đổi ion như: polysaccharides (cellulose, algic acid, rơm, than bùn), proteins (như casein, keratin và collagen) và các loại than (như than bùn, than nâu). Mặc dù dung lượng hoạt động của các loại vật liệu này thấp nhưng vẫn được sử dụng rộng rãi do giá thành thấp. Các nhược điểm chính của loại vật liệu này:

- Dung lượng trao đổi thấp so với các loại vật liệu khác

- Trương nở lớn và dễ bị peptization
- Vật liệu cellulose và protein rất không bền với phóng xạ
- Cấu trúc vật lý kém
- Tính chất vật lý không đồng nhất
- Độ chọn lọc kém
- Không bền khi pH nằm ngoài dãy pH trung tính.

### 1.2.1.3. Vật liệu biến tính

Để cải thiện dung lượng trao đổi, độ chọn lọc một số vật liệu hữu cơ được biến tính. Ví dụ vật liệu trao đổi ion trên cơ sở cellulose được biến tính bằng cách đưa thêm vào nhóm phosphate, carbonic hoặc nhóm chức acid khác.

### 1.2.2. Vật liệu tổng hợp

#### 1.2.2.1. Vật liệu vô cơ tổng hợp

\*Zeolites là loại vật liệu vô cơ đầu tiên được sử dụng trên một quy mô lớn tách chất ô nhiễm phóng xạ trên một quy mô lớn. Zeolite là loại vật liệu trên cơ sở là aluminosilicate, có thể tổng hợp dưới dạng bột, hạt hoặc viên.

Ưu điểm của loại này là có thể thay đổi tính chất hoá học trong một khoảng rộng, kích thước lỗ xốp được khống chế, bền nhiệt.

Nhược điểm:

- Chi phí cao hơn so với loại có sẵn trong thiên nhiên
- Bền hoá học, bền trong các môi trường pH khắc nghiệt kém
- Dễ nứt, bền cơ học kém.

Độ chọn lọc và dung lượng của zeolite có thể phù hợp với các công nghệ có độ muối thấp. Nếu trong dòng thải có mặt các ion khác, các tâm hoạt động của zeolite bị các ion này chiếm giữ do đó sẽ giảm dung lượng hoạt động. Ví dụ khi có K, khả năng trao đổi của zeolite với Ce bị giảm đi. Trong dung dịch có nồng độ muối cao, dung lượng hoạt động của zeolite là rất nhỏ.

\*Các hợp chất của Ti, Si-Ti

Trong nhiều năm qua, oxide và hydro oxide của Ti được biết đến khả năng tách loại ion trong dung dịch. Năm 1955 ở UK và sau đó là Đức và Nhật sử dụng hydrous titanium oxide (HTiO) để tách uranium trong nước biển với quy mô lớn. Các nghiên

cứu tiếp theo chỉ ra rằng loại vật liệu này cũng có ái lực rất mạnh với ion kim loại actinium (Ac), Sr và với các ion có điện tích +2.

Các sản phẩm loại này đã trở thành thương phẩm của công ty SrTreat của Finland. Nó có hoạt lực cao trong môi trường kiềm ( $\text{pH} > 9$ ). Vật liệu này có thể sử dụng kết hợp với chất hấp thụ hexacyanoferrate (CsTreat).

**\*Hexacyanoferrates của các kim loại chuyển tiếp**

Trong nhiều thập kỷ qua, hợp chất loại này được biết như là chất có thể tách Ce trong dung dịch. Nhiều dạng khác nhau của loại vật liệu này được sử dụng để tách Ce. Ví dụ: Cobalt (II)-hexacyanoferrate (II).

*1.2.2.2. Vật liệu hữu cơ tổng hợp*

Ngày nay, nhóm lớn nhất trong loại vật liệu này là nhựa trao đổi ion dạng bột (5-150 $\mu\text{m}$ ) hay dạng hạt (0,5-2mm). Mạch hydro carbon phân bố ngẫu nhiên tạo nên một mạng lưới rất linh động. Trên mạch này có mang các điện tích cố định trên các vị trí khác nhau. Nhựa không tan do có các liên kết nối ngang. Lượng nối ngang sẽ ảnh hưởng đến kích thước hạt nhựa qua sàng, khả năng trương, chuyển động của các ion linh động, độ cứng và độ bền cơ học. Lượng nối ngang lớn, sẽ làm tăng độ cứng của nhựa, tăng độ bền cơ, ít lõm xóp và ít trương trong dung môi.

Khi vật liệu này ngâm trong dung môi hoặc trong nước, nó sẽ trương lên. Mức độ trương phụ thuộc vào đặc tính của cả dung môi và chính vật liệu, nó bị ảnh hưởng bởi các yếu tố sau: độ phân cực của dung môi, độ liên kết ngang, dung lượng trao đổi, độ solvat hoá mạnh hay yếu của nhóm cố định, kích thước solvat của các ion trao đổi, nồng độ dung dịch.

Ưu điểm nổi bật của loại vật liệu này: dung lượng trao đổi lớn, áp dụng rộng rãi, đa lĩnh vực, chi phí khá rẻ so với một vài loại vô cơ tổng hợp khác.

Các loại nhựa chính trong nhóm này là:

**\*Polystyrene divinylbenzene**

Là sản phẩm copolymer của styrene và DVB. Độ nối ngang được quyết định bởi lượng DVB. Nồng độ DVB thấp sẽ làm cho nhựa mềm, khả năng trương rất mạnh trong các dung môi.

Các nhóm chức cố định (nhóm đặc trưng) được gắn vào trong mạng lưới mạch polymer để tạo nên khả năng trao đổi ion. Ví dụ như nhóm  $-\text{SO}_3\text{H}$ , thường từ 8 đến 10



nhóm cho 10 vòng benzene.  $H^+$  sẽ là ion linh động (hay ion đối – counter ion) sẽ tham gia trao đổi với các cation trong dung dịch.

Khi gắn các nhóm  $-NH_3^+$  hay  $-N_2^+$  vào trong mạch polymer, nhựa trao đổi anion được tạo ra. Các ion đối sẽ là  $OH^-$ ,  $Cl^-$ .

#### **\*Phenolic**

Là sản phẩm trùng ngưng của phenol và formaldehyde với nhóm  $OH^-$  là nhóm đặc trưng, cố định trong mạch polymer, là loại nhựa trao đổi cation acid yếu. Để tăng cường độ acid cho nhựa, nhóm  $-SO_3H$  được gắn vào nhựa. Như vậy nhựa sẽ có hai chức năng - chứa cả nhóm acid mạnh  $-SO_3H$  và nhóm acid yếu  $-OH$ .

Sản phẩm đa trùng ngưng (polycondensation) của resorcinol-formaldehyde được sử dụng rộng rãi ở Ấn Độ để tác Cs.

Cũng có thể gắn thêm nhóm phosphoric acid vào mạch polymer để tăng khả năng làm việc của nhựa.

#### **\*Acrylic**

Là nhựa trao đổi ion acid yếu, có nhóm  $-COOH$  trong mạch. Là sản phẩm copolymer của acrylic hay methacrylic acid với DVB. Nhóm  $-COOH$  có khả năng tách muối thấp nhưng trong môi trường kiềm nó có ái lực mạnh với  $Ca^{2+}$  và các ion tương tự khác. Các nhóm acid khác có thể gắn vào nhựa như  $PO_3^{2-}$ ,  $PO_3^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ .

#### *1.2.3. Vật liệu composite*

Là loại vật liệu kết hợp một hay nhiều vật liệu TĐ ion với các loại vật liệu khác. Tạo ra các composite này sẽ làm tăng độ bền để có thể sử dụng trong cột. Zeolite tạo ra ở dạng hạt trên chất mang là aluminium oxide. Một loại khác được biết đến là phủ cupric ferric hexacyanoferrate trên sợi polyacrylic. Vật liệu này sử dụng để tách nước thải phóng xạ trong nhà máy nguyên tử.

Một loại composite khác là sự kết hợp vật liệu trao đổi vô cơ với magnetic  $Fe_3O_4$ . Do vậy sẽ dễ dàng tách loại ra khi đã bão hoà nhờ từ trường. Loại vật liệu này đã trở thành thương phẩm.

#### *1.2.4. Màng trao đổi ion*

Có hai loại màng trao đổi: đồng nhất (homogeneous) và không đồng nhất (heterogeneous).

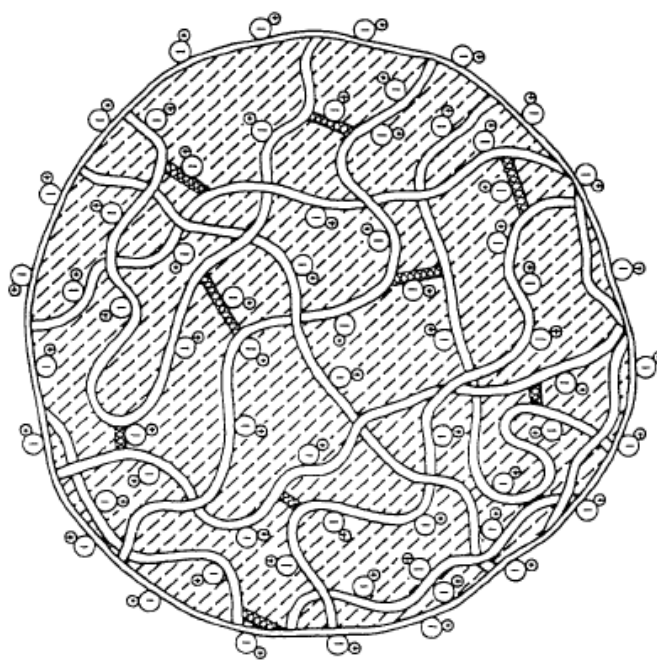
Màng không đồng nhất được tổng hợp bằng cách phân tán các loại vật liệu trao đổi (dạng hạt keo hoặc hạt rất mịn) trong nhựa nhiệt dẻo polyethylene, polystyrene hay

cao su tổng hợp. Sau đó đem cán, ép hoặc đùn để tạo ra các hình dạng khác nhau tùy thuộc vào yêu cầu sử dụng (dạng tấm, đĩa, băng dài). Các hạt trao đổi phải được tiếp xúc với. Khi các hạt này bong ra khỏi màng, độ bền cơ học của màng sẽ rất thấp. Thường thì hạt sẽ chiếm 50-70% trong thể tích màng.

Màng đồng nhất là sản phẩm trùng ngưng của sulphonated phenol và formaldehyde trong môi trường acid hay kiềm mạnh và được dát lên thủy ngân hoặc tấm benzen acid. Các thương phẩm được tổng hợp bằng: bay hơi dung dịch điện ly cao phân tử. Mặc dù không có nối ngang nhưng màng không tan trong nước. Trong phương pháp polymer gắn kết bằng phóng xạ gamma dùng để gắn styrenen hay styrene DVB lên màng polyethylene.

Nhược điểm của loại màng trao đổi: giá thành cao, độ bền cơ học hạn chế, trở kháng cao khi nồng độ dịch điện ly thấp, thấm thấu cao.

## 2. Nhựa trao đổi ion



- ⊖ FIXED NEGATIVELY CHARGED EXCHANGE SITE, i.e.,  $\text{SO}_3^-$
- ⊕ MOBILE, POSITIVELY CHARGED, EXCHANGEABLE CATION, i.e.,  $\text{Na}^+$
- POLYSTYRENE CHAIN
- ▬ DIVINYLBENZENE CROSS-LINK
- //// WATER OF HYDRATION

## 2.1. Phân loại nhựa trao đổi

Tính chất trao đổi của nhựa TĐ ion được quyết định bởi các nhóm đặc trưng trong sườn (khung) cao phân tử của nhựa và các ion linh động. Các nhóm này mang điện tích âm hoặc dương tạo cho nhựa có tính kiềm hoặc acid. Các nhóm đặc trưng trong ionit nối với các ion linh động có dấu ngược lại bằng *liên kết ion*. Các ion linh động này có khả năng trao đổi với các ion khác trong dung dịch.

### ▪ Nhựa trao đổi cation (cationit)

Là những chất có đặc trưng acid. Trong cấu tạo mạng lưới của nhựa có mang điện tích âm (nhóm đặc trưng mang điện tích âm) kèm theo nhóm đặc trưng có một cation linh động có khả năng trao đổi với các cation khác trong dung dịch.

Các ion linh động của cationit thường là H, thường được gọi là nhựa TĐ cation dạng H. Nếu thay H bằng Na, nhựa được gọi là Na-cationit

Các nhóm đặc trưng của cationit :  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$  (của phenol),  $\text{H}_2\text{PO}_3^-$

Các nhóm đặc trưng càng nhiều, khả năng trao đổi càng tăng, đồng thời, độ hoà tan trong nước của nhựa cũng tăng. Nếu tăng độ nối ngang trong cấu trúc của nhựa ionit thì khả năng trao đổi, độ hoà tan giảm nhưng độ trương sẽ tăng. Có hai loại cationit:

- Cationit acid mạnh: nhóm đặc trưng là  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}$

Có khả năng phân ly thành ion linh động, ít linh động trong tất cả các môi trường trung tính, kiềm, acid. Do đó khả năng trao đổi của chúng không bị ảnh hưởng bởi pH của dung dịch.

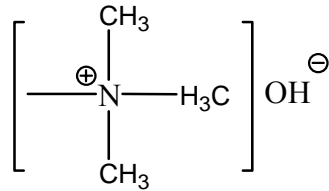
- Cationit acid yếu: nhóm đặc trưng  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$

Phân ly yếu trong môi trường acid, khả năng trao đổi phụ thuộc vào pH của môi trường. Trong môi trường kiềm, khả năng phân ly mạnh nên khả năng trao đổi lớn. Trong môi trường acid, khả năng phân ly thấp, dẫn đến khả năng trao đổi thấp.

### ▪ Nhựa trao đổi anion (anionit)

Các nhóm hoạt động mang điện tích dương, tạo cho anionit có tính kiềm, các anion linh động có thể trao đổi với các anion khác trong dung dịch. Nhóm đặc trưng: kiềm amin bậc 1, 2, 3, 4. Các anion linh động thường là  $\text{OH}$ ,  $\text{Cl}$ . . .

- Anionit kiềm mạnh: Nhóm đặc trưng là kiềm amin bậc 4



Nhóm OH dính vào nhờ lực tĩnh điện. Anionit kiềm mạnh có mức độ phân ly ion tốt trong tất cả các môi trường nên khả năng trao đổi của chúng không phụ thuộc pH của môi trường.

○ Anionit kiềm yếu: Nhóm đặc trưng là kiềm amin bậc 1  $-\text{NH}_2$ , bậc 2  $=\text{NH}$  và bậc  $\text{N}\equiv$ . Anionit kiềm yếu chỉ phân ly trong môi trường kiềm yếu.

## 2.2. Một vài thuật ngữ sử dụng trong kỹ thuật trao đổi ion

\*Khối lượng riêng của hạt nhựa (density of resin)

\*Độ bền cơ học (mechanical resistance)

\*Kích thước hạt nhựa (grain size)

\*Dung lượng tổng (total capacity): là lượng ion được trao đổi trong một đơn vị trọng lượng của nhựa

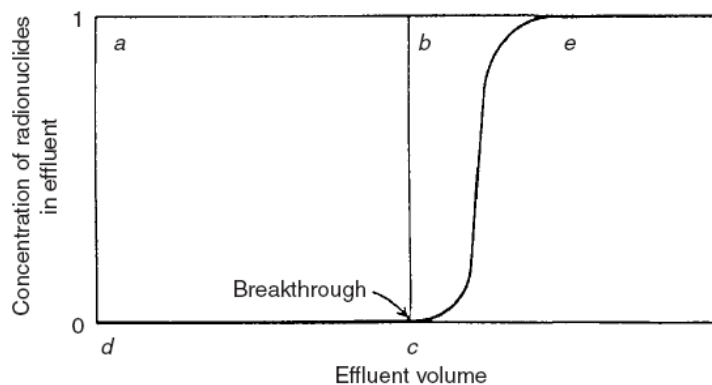
\* Khả năng tách muối (salt splitting): lượng ion Na bị hấp thụ bởi nhựa dạng H (hay lượng H đi ra khỏi nhựa) trong một đơn vị khối lượng hay một đơn vị thể tích.

\*Độ xốp (porosity)

\*Dung lượng trao đổi (exchange capacity): khối lượng ion giữ được trên một đơn vị thể tích vật liệu trao đổi.

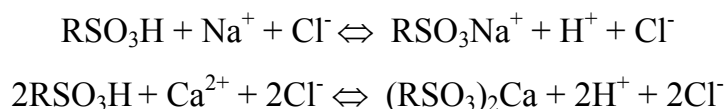
\*‘Ion leakage’: nồng độ của ion không mong muốn bị tách ra trong dung dịch xử lý.

\* Đường cong ‘Breakthrough’

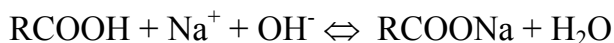


## 2.3. Các phản ứng đặc trưng

### ▪ Quá trình trao đổi với cationit



hoặc



Có thể xem đây là quá trình hoá học dị thể (lỏng-rắn). Mức độ ion hoá phụ thuộc bản chất hoá học của nhóm hoạt động, tính chất dung dịch bên ngoài

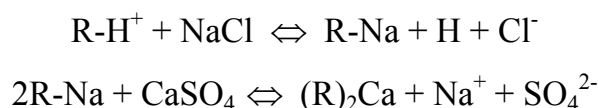
Ví dụ: nhóm sunfô: ion hoá tốt trong môi trường acid

-COOH, OH: trong môi trường acid ion hoá kém hơn

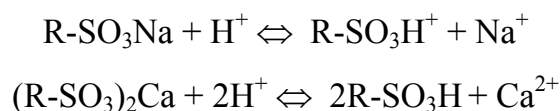
Cationit acid mạnh: mức độ phân ly không phụ thuộc pH

Cationit acid yếu: thay đổi dung tích trao đổi theo pH

Một đặc điểm khác: khi cationit trao đổi đạt đến bão hoà với cation này, thì có thể trao đổi với cation khác.



Sau khi bão hoà, cationit được tái sinh bằng acid

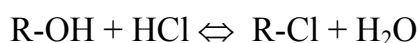


### ▪ Quá trình trao đổi của anionit

Anionit kiềm yếu (nhóm amin bậc 1, 2, 3): ion hoá khi pH < 7

Anion chứa amin bậc 4: ion hoá trong môi trường acid yếu, trung tính, kiềm.

Anionit kiềm mạnh có độ phân ly cao



### ▪ Quá trình tái sinh



Quá trình trao đổi ion là một quá trình thuận nghịch, phản ứng hoá học dị thể giữa các nhóm hoạt động của nhựa và các ion trong dung dịch. Quá trình trao đổi tuân theo định luật tác dụng khối lượng.

## 2.4. Tổng hợp, tính chất hạt nhựa

### 2.4.1. Tổng hợp

▪ **Nhựa phenolic (KY-1 Nga):**

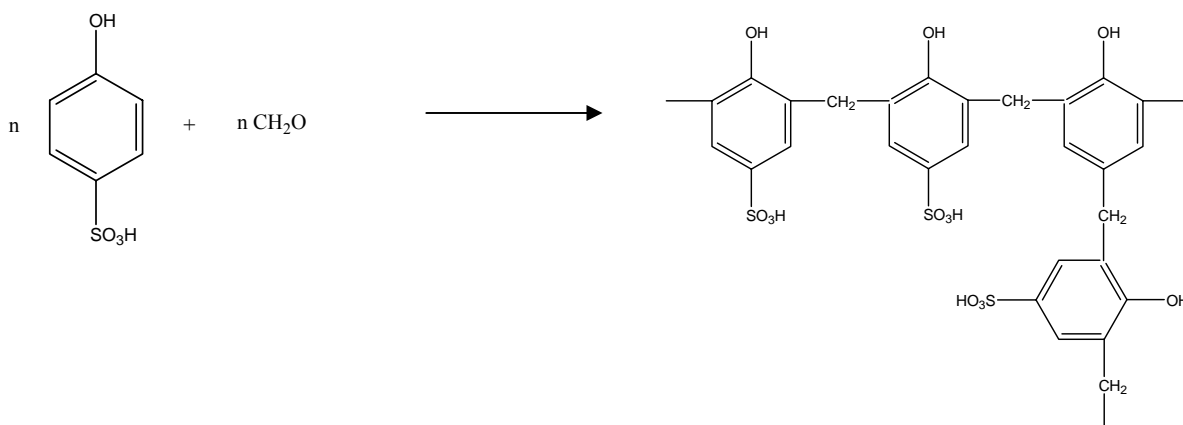
Chứa nhóm  $-\text{SO}_3\text{H}$ , và nhóm hydroxyl phenol. Có thể đi từ monomer sulfo phenol và formaldehyde hoặc điều chế nhựa phenol formaldehyde sau đó sulfo hoá bằng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đậm đặc.

Quá trình qua hai giai đoạn:

+Sulfo hoá phenol: không chế điều kiện để nhóm sulfo gắn vào vị trí para của phenol. Tiến hành ở nhiệt độ dưới  $110^\circ\text{C}$ , từ 10-13 giờ, sản phẩm nhận được ở dạng lỏng.

+Ngưng tụ với formaldehyde

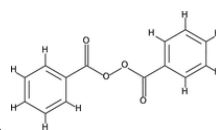
Thường 1 mol sulfo phenol thường lấy hơn 1 mol formaldehyde. Tiến hành trong điều kiện giống với tổng hợp nhựa phenol formaldehyde. Ngưng tụ xong đem sấy ở  $100-110^\circ\text{C}$ , trong thời gian 4-5 giờ. Sản phẩm nhận được có cấu tạo dạng lưới. Đem nghiền, rửa sạch acid thừa. Sàng lấy sản phẩm có kích thước 0,5 – 2 mm, có màu đen.  $D=1,0 - 1,2$ , độ ẩm 15 -20%.



▪ **Nhựa styrene-divinylbenzen (Ky-2 -Nga)**

Polymer hoá huyền phù styrene và divinylbenzen (DVB): ban đầu ở dạng lỏng, cho vào thùng phản ứng, nước. Chất hoạt động bề mặt giữ cho hệ được phân tán ổn định. Khuấy trộn, styrene/DVB hình thành từng khối lớn, tăng tốc độ khuấy, hạt nhỏ hơn được hình thành, tăng tốc độ khuấy đến khi kích thước hạt đạt yêu cầu khoảng 1

milimet. Tại điểm này, thêm benzoyl peroxide vào,



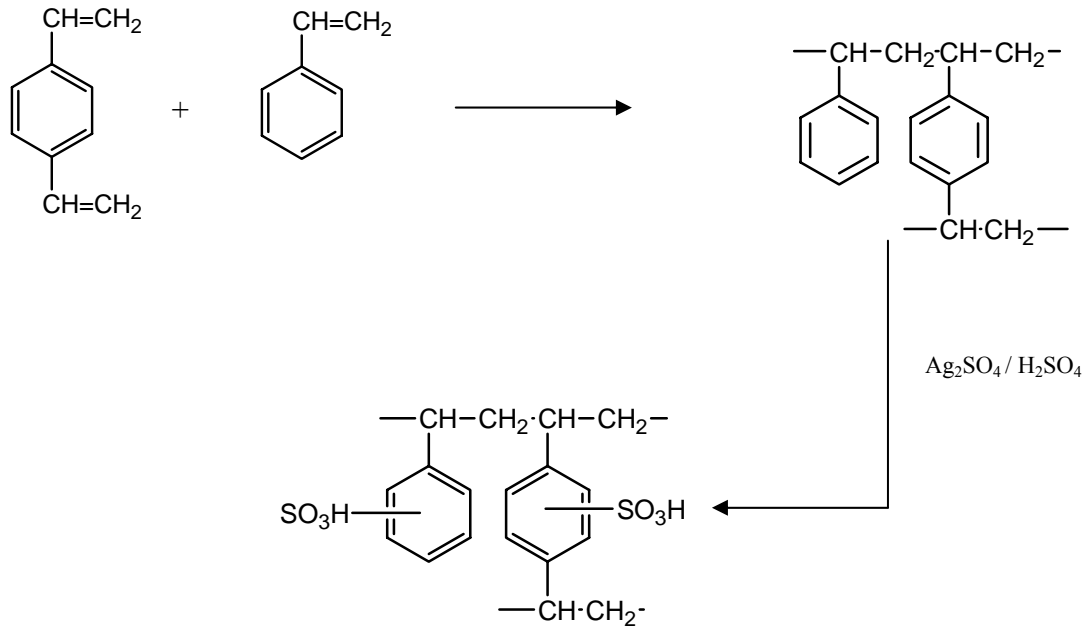
quá trình polymer hoá diễn ra và hình thành các hạt nhỏ. Divinylbenzen là tác nhân tạo nối ngang, làm cho hạt có độ cứng, không có styrene hạt nhựa có thể hoà tan trong nước.

Polystyrene-DVB cần có hoạt tính hoá học để sử dụng làm chất trao đổi ion. Các nhóm hoạt tính được gắn vào. Mỗi nhóm chức có một điện tích cố định, có thể cân bằng bởi điện tích đối tương ứng – có thể trao đổi với các ion cùng điện tích.

Nhựa cation acid mạnh được tạo ra khi xử lý hạt nhựa trong acid sunfuric đậm đặc (gọi là quá trình sunfonat hoá), nhóm sunfonic acid mang điện tích âm, bền. Quan trọng là các tâm mang điện này phân bố trên toàn bộ hạt. Quá trình trao đổi ion không phải là một quá trình bề mặt, hơn 99% khả năng trao đổi ion được nhận thấy bên trong hạt.

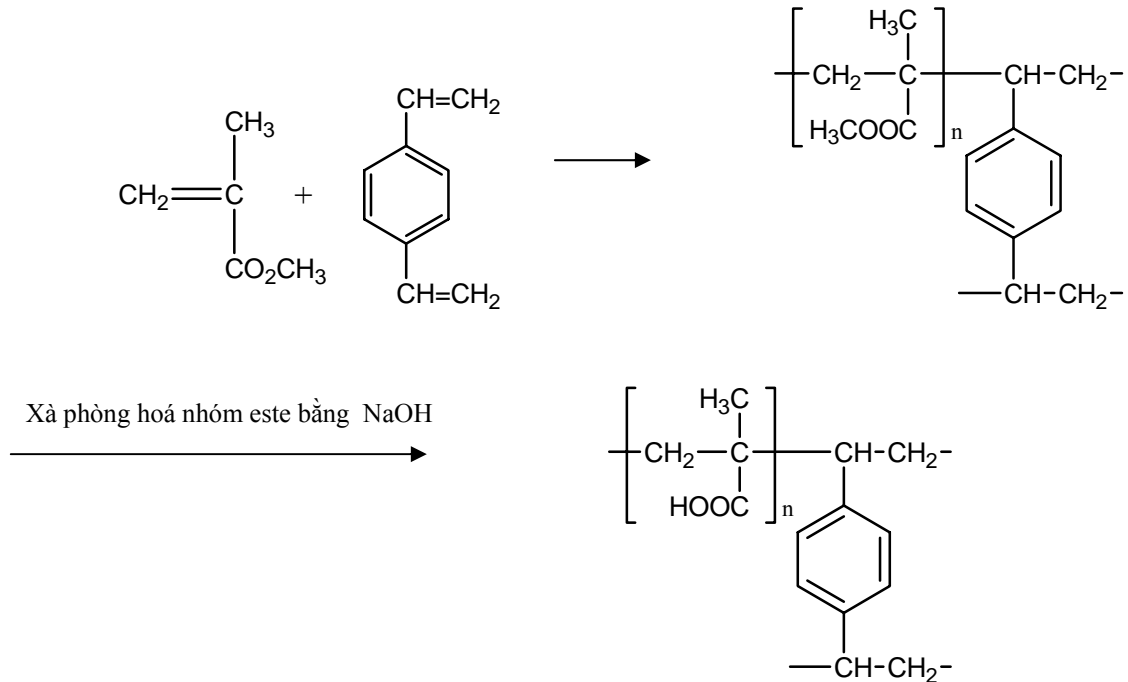
Nhựa anion kiềm mạnh được hoạt hoá qua hai giai đoạn: trước tiên chloromethyl hoá, sau đó amin hoá. Quá trình hai bước bắt đầu với cùng vật liệu styrene/DVB được dùng cho nhựa cation. Điểm khác biệt là lượng DVB được dùng ít hơn, làm cho hạt xốp hơn. Bước phản ứng đầu tiên là gắn nhóm chloromethyl vào mỗi vòng benzen trong cấu trúc của hạt. Nhựa chloromethyl trung gian này cần để phản ứng với amin trong quá trình amin hoá. Loại amin sử dụng sẽ xác định chức năng của nhựa. Amin thường dùng là trimethylamine (TMA), sẽ tạo ra nhựa trao đổi anion kiềm mạnh loại I. Sử dụng dimethylanolamine (DMEA) sẽ tạo ra nhựa anion loại 2.

Đồng trùng hợp styrene với divinylbenzene, sau đó sulfo hoá bằng  $H_2SO_4$  đậm đặc. Loại nhựa này có nhóm đặc trưng là  $-SO_3H$ , bền hoá học, bền cơ, bền nhiệt đến  $150^\circ C$ . Quá trình đồng trùng hợp tiến hành ở  $80^\circ C$ , trong 18 giờ, oxi hoá bằng  $H_2SO_4$  đậm đặc ở  $100^\circ C$ , trong 8 giờ,  $Ag_2SO_4$  làm xúc tác.



▪ **Catonit KB-4**

Đồng trùng hợp của methylmethacrylic (hoặc dạng muối) với divinylbenzene (10% so với cấu tử chính), có 1% peoxide benzoyl, đun nóng ở 60°C, trong 24h, sau đó xà phòng hoá bằng NaOH 2N, rửa và sấy.

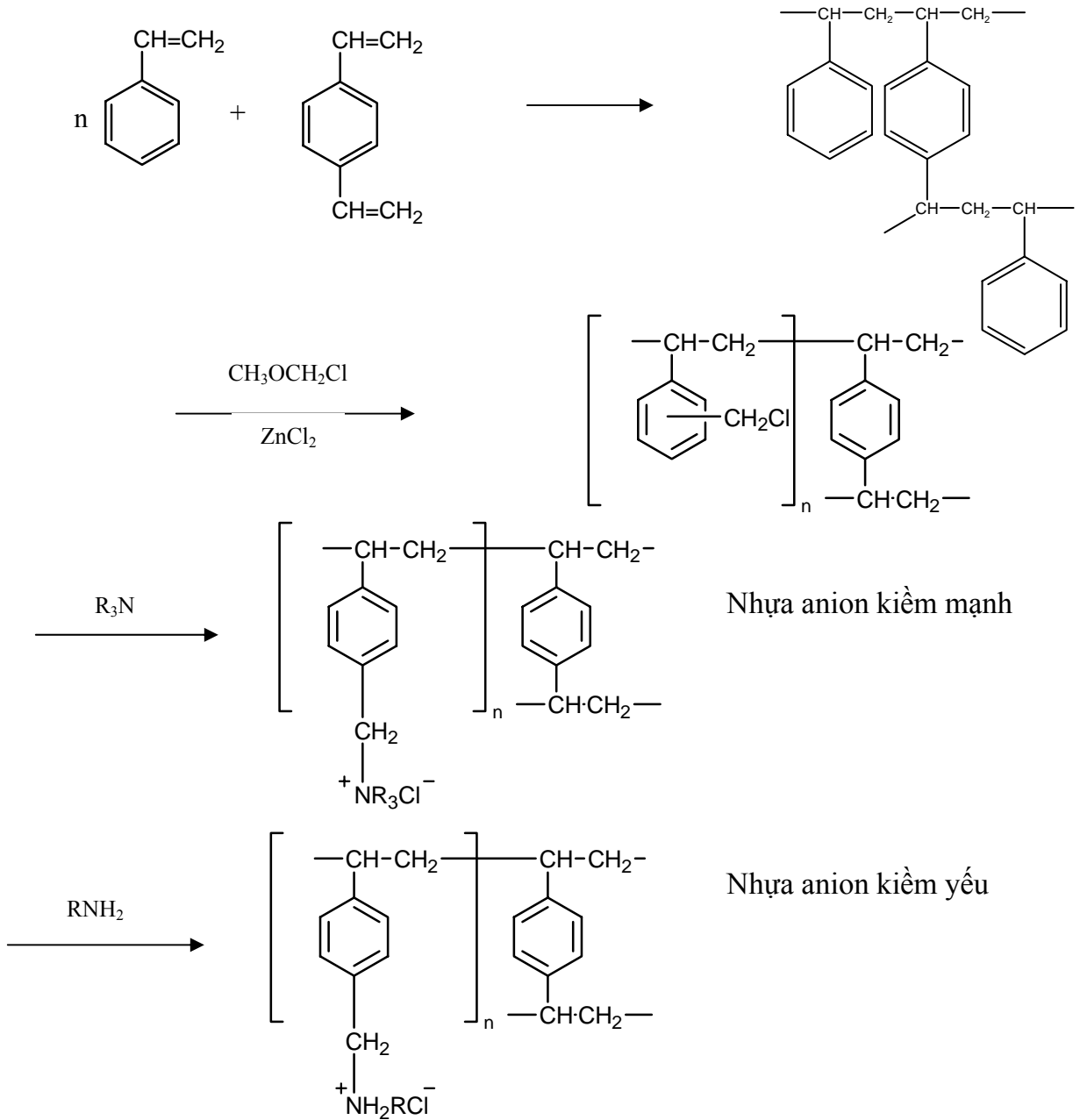


Loại nhựa này bền cơ học, bền hoá học, bền nhiệt so với các loại khác. Ở nhiệt độ 160-180°C, các nhóm cacboxyl không bị phân huỷ nên rất thuận lợi khi làm việc ở nhiệt độ cao, tính chất động học rất tốt.



### ▪ Anionit

Loại này chứa nhóm hoạt động kiềm amin bậc 4 ( $-N^+(CH_3)_3$ ). Tổng hợp bằng cách amin hoá đồng trùng hợp đã chloromethyl hoá của styrene và divinylbenzene



#### 2.4.2. Đánh giá dung lượng hoạt động của hạt nhựa

\*Phương pháp giải hấp: Dung lượng hoạt động ổn định của hạt nhựa xác định từ các giá trị: tổng lượng ion có thể trao đổi trong cột tại điểm cuối của 'breakthrough' và phần của mỗi loại ion trao đổi được giải hấp trong quá trình tái sinh.

Trong thực tế, cần tái sinh hoàn toàn với tác nhân tái sinh phù hợp. Cột được bảo hoà tại một điểm 'breakthrough' định trước. Từ các giá trị thể tích nhựa đã sử dụng, thể tích dung dịch xử lý, nồng độ các ion dung lượng cực đại tại điểm 'breakthrough'

được xác định. Sau đó cột được giải hấp với tác nhân tái sinh có nồng độ phù hợp cho đến hoàn toàn.

Vẽ mối quan hệ: % ion được tách loại - lượng tác nhân tái sinh đã sử dụng

$$Q = \frac{Q_s}{\frac{r_A}{x_A} + \frac{r_B}{x_B} + \dots}$$

Q là dung lượng hoạt động, Q<sub>s</sub> dung lượng tại 'breakthrough', r<sub>A</sub> tỷ lệ lượng ion A trên tổng lượng ion có thể trao đổi được, x<sub>A</sub> phần ion A bị giải hấp.

Để tính được % ion tách loại (hoặc ngược lại là % leakage) cần hoạt động ở trạng thái cân bằng để xác định ái lực tương đối của ion nghiên cứu.

$$C_A = \frac{C_B \cdot X_{RA}}{K \cdot X_{RB}}$$

C<sub>A</sub> nồng độ ion A trong dòng thải ra (leakage); K là hằng số cân bằng; X<sub>RA</sub> phần đương lượng của nhựa ở dạng A.

\*Phương pháp cột tuần hoàn

Cột được bão hoà với một dung dịch đã biết nồng độ, tốc độ và nồng độ của tác nhân tái sinh biết trước. Thông thường phải qua nhiều vòng hoạt động, tái sinh hạt nhựa có được dung lượng hoạt động và nồng độ ion trong dòng ra đạt trạng thái ổn định. Dung lượng hoạt động xác định: từ việc đo thể tích chất lỏng đã xử lý và nồng độ ion các cấu tử trong dung dịch tái sinh. Nồng độ ion (leakage) xác định ở cột ra.

### 2.4.3. Độ xốp của nhựa

Khả năng làm việc của 'nhựa bình thường' hay 'nhựa chuẩn' không chỉ phụ thuộc vào khả năng của ion linh động trao đổi với các ion trong dung dịch, mà còn khả năng của các ion thay thế khuếch tán sâu vào trong nhựa. Khi chất HT có nguồn gốc khoáng sử dụng, khả năng thâm nhập của các ion phụ thuộc vào độ xốp của chất HT và kích thước của ion thay thế. Với lỗ xốp nhỏ, ion lớn sẽ không có quá trình trao đổi ion.

Tương tự với các chất HT có nguồn gốc từ khoáng, người ta cũng sử dụng từ ĐỘ XÓP (porosity) khi sử dụng nhựa trao đổi ion.

Độ xốp của nhựa trao đổi ion có thể dự đoán bằng cách cho hấp thu hơi của một chất lỏng trơ hay hấp thu hơi N<sub>2</sub> ở nhiệt độ thấp. Các phương pháp này được sử dụng để đánh giá độ xốp – thường gọi là chất trao đổi ion chuẩn, là nhựa TĐ ion được

copolymer hoá bằng phương pháp thông thường của styrene hay monomer khác với tác nhân liên kết ngang như divinylbenzene. Người ta chỉ ra rằng: thể tích lỗ xốp tổng của nhựa TĐ ion với 2% divinylbenzene là  $0,004\text{cm}^3/\text{g}$ , 16% divinylbenzene là  $0,001\text{cm}^3/\text{g}$ . Giá trị này nhỏ hơn 10 lần đối với polymer mạch thẳng (tuyến tính) và nhỏ hơn 100 lần so với thể tích lỗ xốp tổng cộng của than xốp loại tốt. Diện tích bề mặt riêng của chất TĐ ion này khoảng  $0,1\text{ m}^2/\text{g}$ , với chất HT có nguồn gốc khoáng chất là  $600-800\text{ m}^2/\text{g}$ .

Dĩ nhiên, khả năng hấp thụ cao của nhựa tiêu chuẩn không liên quan gì đến độ xốp của nó. Chất TĐ ion này chỉ hấp thụ các ion nhỏ. Các ion lớn hơn như terramycin, penicillin và các hoạt chất sinh học khác có thể bị hấp thụ chỉ trong môi trường mà nó có thể trương. Trong trường hợp này, sẽ có mối quan hệ trực tiếp giữa khả năng hấp thụ của nhựa TĐ ion và độ trương trong môi trường (hình 20.2).

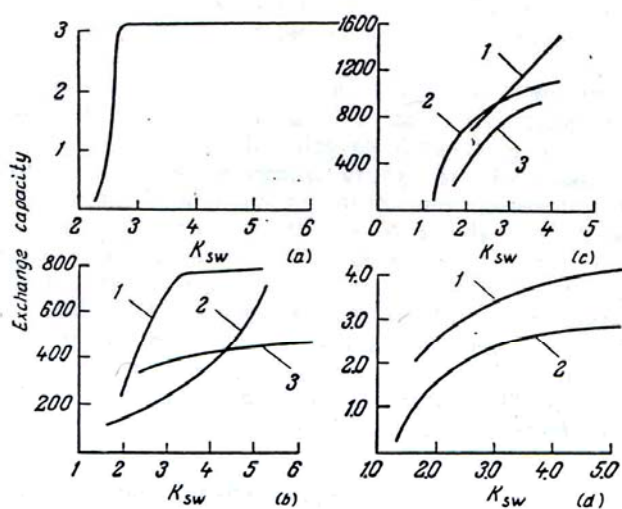


Fig. 20.2. Exchange capacity of ion exchangers with different swelling coefficients ( $K_{sw}$ ) with respect to antibiotics:

a—exchange capacity of amberlite IRA-400 anion exchanger with respect to penicillin; b—exchange capacity of carboxyl cation exchangers with respect to streptomycin: 1—KΦV; 2—KMT; 3—KMI; c—exchange capacity of sulpho resins with respect to aureomycin: 1—KΦV; 2—KHΦ; 3—CCΦ; d—exchange capacity of sulpho resins with respect to terramycin: 1—CCΦ; 2—CBС.

Hấp thụ ion chỉ diễn ra trong môi trường lỏng, vì vậy khả năng trương của nhựa trước tiên phụ thuộc vào khả năng hydrat hoá của các nhóm phân ly - xác định ái lực của nhựa trong nước. Độ hydrat hoá cao, nhựa trương tốt. Mức độ trương phụ thuộc vào ion trong dung dịch. Nếu khả năng hydrat của các ion thay thế nhỏ hơn độ hydrat

hoá của các ion bị thay thế, trong dung dịch muối hoặc acid đậm đặc hạt nhựa sẽ bị co lại do nước đi ra dung dịch.

Mức độ trương của hạt nhựa cũng phụ thuộc vào số lượng nối ngang trong polymer. Lượng nối ngang lớn, độ trương sẽ thấp. Định lượng mối quan hệ này rất khó vì định lượng chính xác nối ngang thường khó biết được (khó xác định phần nào trong polymer tham gia phản ứng, mặc dù hàm lượng chất tạo nối ngang biết được).

Trong khi trương, cấu trúc của hạt nhựa thay đổi đáng kể - giống như các chất HT không rắn điển hình, vì vậy với nhựa trao đổi ion xốp, cụm từ ‘độ xốp vi mô-microporosity’ và ‘độ xốp giữa các phân tử - intramolecular porosity’ không được sử dụng. Trong quá trình hấp thu trên nhựa TĐ, polymer trương, có nghĩa, nhựa là một dung dịch vi phân tử trong polymer liên kết ngang và khả năng hấp thu của nhựa có thể dự đoán từ độ trương. Độ trương cho ta dự đoán định lượng của tổng thể tích chiếm bởi chất lỏng vi phân tử trong polymer xốp. Thường thể tích này không quan trọng so với thể tích lỗ xốp tổng – thể tích này gấp hàng trăm lần. Trương có thể giảm độ bền của polymer và giảm thời gian sử dụng của hạt nhựa.

Với nhựa TĐ ion, cụm từ ‘khả năng thấm’ có thể dùng nhưng với một nghĩa đặc biệt.

Quá trình trao đổi ion có thể biểu diễn qua nhiều các giai đoạn:

- +Các ion thay thế di chuyển từ dung dịch đến bề mặt chất HT
- +Các ion thay thế di chuyển bên trong chất HT đến các tâm trao đổi
- +Phản ứng trao đổi (hoá học) – tính chất của phản ứng trao đổi
- +Các ion bị thay thế di chuyển từ tâm hấp thu trong chất HT đến bề mặt chất HT
- +Di chuyển của các ion bị thay thế từ bề mặt chất HT ra dung dịch.

Khả năng thấm của nhựa TĐ ion có thể xác định bởi giai đoạn 2 của quá trình, phụ thuộc vào giá trị hấp thu ion và hệ số khuếch tán, và sau đó là kích thước của ion khuếch tán và độ bền của môi trường. Hệ số khuếch tán của ion thay thế, bị thay thế, cũng như giai đoạn 2, 5 của quá trình, sẽ quyết định động học của quá trình. Lượng ion bị nhựa hấp thu phụ thuộc vào ái lực của ion đối với nhựa, độ trương và quyết định động học hay tĩnh học của trao đổi ion. Vì vậy, khả năng thấm của nhựa TĐ ion phụ thuộc vào động học, tĩnh học của trao đổi ion, cả hai đều phụ thuộc vào độ trương.

Khả năng trương của nhựa xác định khả năng chọn lọc. Nhựa trương nhiều có thể giữ lấy các ion kích thước khác nhau, có nghĩa độ chọn lọc kém. Nhựa có độ trương kém có khả năng hấp thu các ion nhỏ tốt hơn so với các ion lớn. Đây là nguyên tắc cơ bản của phương pháp 'lưới lọc trao đổi ion', theo cách này, các ion mang điện tích với các kích thước khác nhau sẽ bị tách ra. Ví dụ, sử dụng nhựa trao đổi có độ trương thấp sẽ tách được ion kim loại ra khỏi một hỗn hợp cao phân tử như protein - thường thì loại này không hấp thu. Tách các chất khoáng hoàn toàn khỏi streptomycin thực hiện bằng lưới ion. Anion có kích thước khác nhau cũng có thể được tách ra bằng cách tương tự.

Sử dụng lưới trao đổi ion theo các độ trương khác nhau, có thể tách các ion với kích thước gần nhau ra. Ví dụ, insulin có thể tách ra từ hỗn hợp các chất hữu cơ cao phân tử.

Các ion có kích thước rất lớn chỉ có thể bị hấp thu bởi nhựa trao đổi ion có độ trương tốt, quá trình hấp thu diễn ra trong toàn bộ chất HT. Nhựa TĐ có độ trương thấp và sự dày đặc của các nhóm phân ly có trong nhựa sẽ làm giảm khả năng hấp thu các ion hữu cơ (một phần các nhóm này bị các ion lớn cố định trong nhựa, các nhóm này không tham gia phản ứng trao đổi). Để tăng độ hấp thu các ion lớn nên sử dụng nhựa có khả năng hấp thu tổng cộng nhỏ (ví dụ như ion Na). Với mục đích này, nhựa chứa một lượng nhóm hydroxyl đủ lớn – làm tăng độ trương, các nhóm có khả năng trao đổi được sắp xếp một cách tương đối rộng rãi hơn (rarely). Điều này là cần thiết như nhựa carboxyphenol-formaldehyde.

#### 2.4.4. Nhựa có độ xốp vĩ mô

Các công trình nghiên cứu trong tổng hợp nhựa TĐ ion cố gắng tạo ra chất HT có độ xốp tương đương với than hoạt tính. Các nỗ lực đều thất bại khi cố gắng giảm độ nối ngang trong khung C của copolymer và sử dụng các loại monomer khác. Thay đổi cấu trúc của polymer bằng thay đổi điều kiện polymer hoá tỏ ra có kết quả tốt hơn.

Một trong các cách tạo khung C có độ xốp vĩ mô là đưa thêm các chất tạo bọt trong quá trình copolymer hoá các monomer – các chất này phân huỷ nhiệt, tạo sản phẩm khí. Tuy nhiên phương pháp chính để tạo độ xốp cho nhựa xốp vĩ mô là thêm một cấu tử thứ 3 – không tham gia vào phản ứng, dung môi tốt cho monomer và hoà tan polymer kém. Dẫn đến sản phẩm copolymer sẽ trương trong môi trường này. Các chất hay sử dụng trong copolymer hoá của styrene và divinylbenzene là n-heptane,

isooctane, các alcohols bậc cao. Sau khi copolymer hoá xong, trong dung dịch nước, có mặt các chất nhũ hoá, chất hoà tan sẽ chứa đựng trong copolymer xốp, được tách ra bằng chưng luyên. Sẽ tạo ra các lỗ xốp kích thước đủ lớn trong polymer.

Nhiều nghiên cứu cho rằng, cấu trúc và đặc tính của copolymer sản phẩm khác 'bộ khung' với nhựa trao đổi ion tiêu chuẩn. Copolymer tiêu chuẩn không màu, trong suốt, như thuỷ tinh; nhựa trao đổi ion loại mới được gọi là nhựa có độ liên kết ngang lớn hoặc có độ xốp vĩ mô là mờ đục, trắng như sữa, khối lượng riêng nhỏ (density), khối lượng dung dịch nhỏ (bulk mass), các tính chất cơ học và động học được cải thiện, bền hoá cao.

Nghiên cứu chi tiết độ xốp của loại nhựa mới này cho thấy rằng: diện tích bề mặt riêng lớn, thể tích xốp tổng cộng phụ thuộc tác nhân liên kết ngang và chất hoà tan sử dụng trong quá trình tổng hợp. Một yếu tố quan trọng khác là độ tinh khiết của monomer, đặc biệt là divinylbenzene. Thương phẩm m-divinylbenzene có khả năng phản ứng thấp hơn p-divinylbenzene, vì vậy mật độ nối ngang trong sản phẩm copolymer tổng hợp khi có divinylbenzene thương phẩm là thấp hơn mong muốn. Hình 20.3 chỉ ra sự phụ thuộc của diện tích bề mặt riêng của styrene/divinylbenzene tạo ra và lượng nối ngang khi lượng n-heptane khác nhau. Cho thấy rằng, ngay cả khi copolymer tổng hợp không có chất hoà tan (pha loãng) diện tích bề mặt riêng chỉ tăng một ít ngay cả khi hàm lượng divinylbenzene cao.

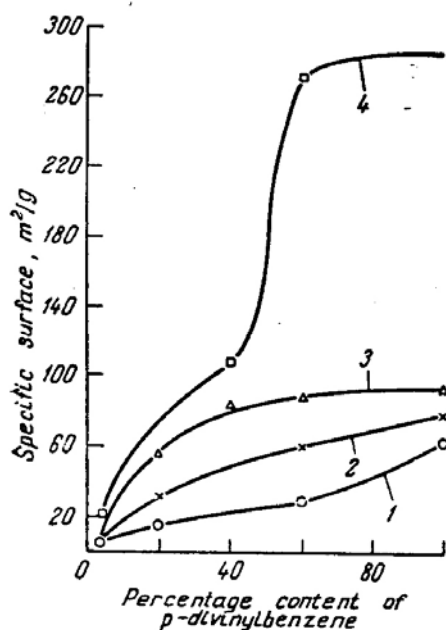


Fig. 20.3. Dependence of specific surface area of styrene/n-divinylbenzene copolymers on divinylbenzene content:

1—synthesized in the absence of diluent; 2—30 per cent n-heptane; 3—70 per cent n-heptane; 4—100 per cent n-heptane.

Hàm lượng tác nhân liên kết ngang đặc biệt ảnh hưởng rõ rệt đến độ xốp của copolymer khi lượng pha loãng tăng. Nếu diện tích bề mặt trong khoảng 10 – 100m<sup>2</sup>/g,

chất lượng của nhựa với giá trị này có thể đạt được khi tổng hợp với lượng lớn *n*-heptane và một lượng nhỏ hơn của divinylbenzene hoặc ngược lại, với lượng nhỏ *n*-heptane và lượng lớn divinylbenzene. Hình 20.4 làm rõ điều này. Diện tích bề mặt riêng tăng chỉ có thể khi sử dụng một lượng lớn chất pha loãng và tác nhân liên kết. Trong bảng 20.1, chỉ ra các số liệu về diện tích bề mặt riêng và thể tích lỗ xốp tổng của một vài copolymer được xác định bằng hấp thụ hơi hữu cơ và nitơ. Số liệu trong bảng này cho thấy, trong một vài trường hợp độ xốp nitơ (đo bằng hấp thụ khí nitơ) thấp hơn so với độ xốp methanol (đo bằng hấp thụ hơi methanol). Với các copolymer có độ xốp thấp, làm lạnh cũng ảnh hưởng đáng kể. Nhưng với các copolymer rắn chặt có diện tích bề mặt riêng lớn, làm lạnh không ảnh hưởng mấy đến khả năng sít chặt và độ xốp nitơ cao hơn độ xốp methanol.

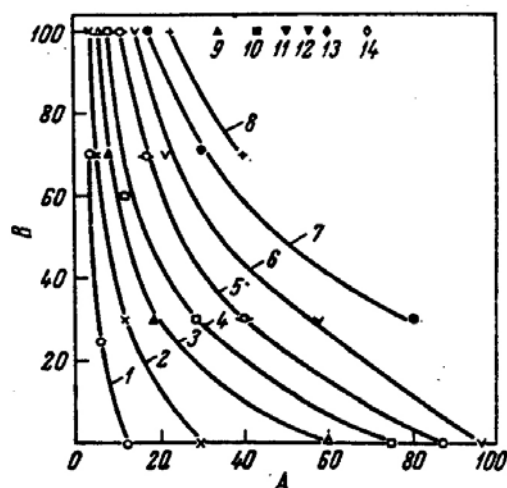


Fig. 20.4. Dependence of specific surface area of styrene/*n*-divinylbenzene copolymers on divinylbenzene and *n*-heptane content. (*A*—content of *n*-divinylbenzene in monomer mixture, *B*—amount of *n*-heptane added, per cent of monomer mixture):

1— $S_{sp} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 2— $20 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 3— $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 4— $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 5— $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 6— $60 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 7— $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 8— $80 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 9— $100 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 10— $120 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 11— $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 12— $250 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 13— $270 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 14— $280 \text{ m}^2/\text{g}$ .

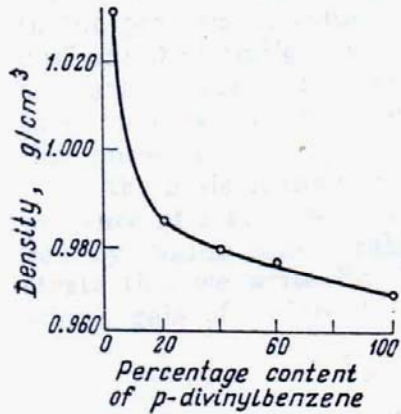


Fig. 20.5. Dependence of density of styrene/*n*-divinylbenzene copolymers synthesized in the presence of 70 per cent *n*-heptane, on divinylbenzene content.

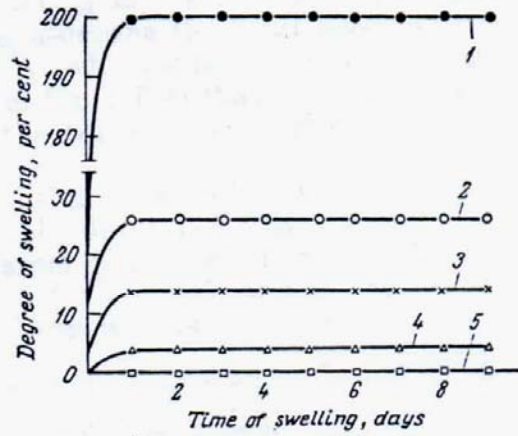


Fig. 20.6. Swelling of styrene/*n*-divinylbenzene copolymers (70 per cent *n*-heptane) in benzene: 1—4 per cent DVB; 2—20 per cent DVB; 3—40 per cent DVB; 4—60 per cent DVB; 5—100 per cent DVB.

TABLE 20.1. *Specific Surface Areas and Total Pore Volumes of Styrene/*n*-Divinylbenzene Copolymers. Diluent—*n*-Heptane*

Diluent content, %	<i>n</i> -Divinylbenzene content, %	Specific surface area, m <sup>2</sup> /g		Total pore volume, cm <sup>3</sup> /g
		methanol	nitrogen	
0	4	5.1	0	0.030
0	20	17.2	0	0.072
0	60	28.6	—	0.160
0	100	62.7	0	0.080
70	4	3.2	0	0.034
70	20	55.0	70.7	0.320
70	40	85.6	—	0.480
70	60	88.4	278.4	0.460
70	100	94.2	423.8	0.440

Nhựa TD ion độ xốp vĩ mô được tổng hợp với độ xốp nitơ khoảng 900m<sup>2</sup>/g, có nghĩa gần với than hoạt tính loại tốt nhất.

Tăng độ xốp cùng với tăng lượng tác nhân liên kết sẽ làm giảm khối lượng riêng của copolymer (hình 20.5). Tương tự, độ trương của copolymer trong toluene và các dung môi tương tự sẽ giảm tương ứng (hình 20.6). Điều này có thể nói lên việc tăng mật độ nối ngang, có nghĩa, là tăng nồng độ nối ngang trong copolymer khi tăng lượng tác nhân tạo nối ngang.



Vấn đề đặt ra: cấu trúc của copolymer đó như thế nào? Tại sao độ xốp tăng khi tăng nồng độ liên kết ngang? Vấn đề chưa rõ ràng này liên quan đến phương pháp tổng hợp copolymer - thường tiến hành trong dung dịch. Câu trả lời thường là: ảnh hưởng của bản chất dung môi và ái lực nhiệt động của nó với polymer.

Các kết quả thí nghiệm cho thấy với cùng một tỉ lệ dung môi-monomer trong hỗn hợp phản ứng, cùng một lượng tác nhân liên kết ngang độ xốp của copolymer tăng khi chất lượng dung môi thấp. Chứng tỏ có sự ảnh hưởng của bản chất dung môi lên hình dạng của mạch polymer và cấu thành mạch trong quá trình tổng hợp.

Quá trình polymer hoá không gian 3 chiều diễn ra trong dung dịch hình thành dạng gel, có nghĩa, trong hệ hai cấu tử sẽ tồn tại mạng lưới không gian mà dung môi được chứa trong đó. Trong trường hợp này, thực nghiệm đã chứng minh hệ sẽ không tách ra (macroseparation). Vì vậy gel sẽ tồn tại trong toàn bộ thể tích dung môi thêm vào và sau đó, dung môi bay hơi, thể tích đó tồn tại độc lập. Nếu mạng không gian 3 chiều của copolymer hình thành rắn chắc, ổn định trong quá trình bay hơi thì thể tích lỗ xốp sẽ đúng bằng thể tích của dung môi đã chiếm chỗ. Thực vậy, độ rắn chắc của mạng không gian phụ thuộc dung môi diễn ra quá trình phản ứng.

Nếu ái lực của dung môi đối với polymer cao, nghĩa khác là nếu dung môi rất tốt thì nó sẽ làm co giãn hệ và hệ trở nên đàn hồi. Gel hình thành trong một dung môi không tốt sẽ không đàn hồi mà sẽ đông cứng. Điều này sẽ ảnh hưởng đến sự co ngót diễn ra khi dung môi bay hơi. Gel đàn hồi sẽ co ngót nhiều hơn loại không đàn hồi.

Các thí nghiệm cho thấy, sự co ngót của mẫu khi có 20 % DVB và 93,5% thể tích toluene là 44%, trong khi đó mẫu tạo ra trong cùng điều kiện nhưng có mặt của n-decane chỉ là 9%. Điều này có nghĩa khi dung môi được tách khỏi gel đàn hồi, thể tích trống còn lại sẽ lớn hơn nhiều so với gel không đàn hồi.

Điều này được tính toán một cách định lượng với giả thiết toàn bộ dung môi được tách ra. Khi đó thể tích lỗ xốp ( $V_{por}$ ) sẽ bằng thể tích của dung môi ( $V_{sol}$ ) trừ đi biến đổi thể tích  $\Delta V$  của mẫu khi co ngót.

$$V_{por} = V_{sol} - \Delta V \quad (1)$$

Độ co ngót  $\alpha$  được định nghĩa là tỉ số thay đổi thể tích của gel với tổng thể tích - bằng tổng thể tích của polymer  $V_{pol}$  và dung môi  $V_{sol}$  (giả sử monomer được polymer hoá hoàn toàn và thể tích của polymer đúng bằng thể tích của monomer).

$$\alpha = \frac{\Delta V}{V_{pol} + V_{sol}} \quad (2)$$

Kết hợp lại ta có:

$$V_{por} = V_{sol} - \alpha (V_{pol} - V_{sol}) \quad (3)$$

Thể tích lỗ xốp tổng cộng :

$$W_o = \frac{V_{por}}{V_{pol}.d} = \frac{\frac{V_{sol}}{V_{pol}} - \alpha(1 + \frac{V_{sol}}{V_{pol}})}{d} \quad (4)$$

$d$  là khối lượng riêng của polymer

Trong công thức 5 thấy rằng thể tích lỗ xốp tổng của copolymer phụ thuộc vào lượng dung môi đã dùng và độ co ngót  $\alpha$ , mà nó lại phụ thuộc vào ái lực nhiệt động của dung môi với copolymer và phụ thuộc vào độ liên kết ngang.

Vì vậy, nếu chúng ta thay thế vào biểu thức 4, độ co ngót sẽ là 0,44 và 0,09. Với  $V_{sol}/V_{pol} = 0,93$  với mẫu tổng hợp khi có mặt toluene và n-decane thể tích lỗ xốp tổng sẽ là 0,07 và 0,81  $\text{cm}^2/\text{g}$ . Các số liệu này phù hợp với thực nghiệm. Vì vậy, với cùng một tỉ lệ polymer / dung môi, với dung môi càng kém, độ xốp càng cao.

Với cùng biểu thức đó, có thể thấy rằng: ngay cả khi có mặt dung môi tốt nhất độ xốp được cải thiện bằng cách tăng lượng dung môi nhiều hơn. Để thấy rõ, phương trình 3 sẽ biểu diễn với gel có độ co ngót  $\alpha'$  và  $\alpha''$ .

$$V_{por} = V'_{sol} - \alpha' (V_{pol} - V'_{sol})$$

$$V_{por} = V''_{sol} - \alpha'' (V_{pol} - V''_{sol})$$

Nếu độ xốp của các mẫu là như nhau thì

$$V'_{sol} - \alpha' (V_{pol} + V'_{sol}) = V''_{sol} - \alpha'' (V_{pol} + V''_{sol}) \quad (5)$$

hoặc

$$V'_{sol} = \frac{V''_{sol}(1 - \alpha'') - V_{pol}(\alpha'' - \alpha')}{1 - \alpha'} \quad (6)$$

$$\frac{V'_{sol}}{V''_{sol}} = \frac{(1 - \alpha'') - \frac{V_{pol}}{V''_{sol}}(\alpha'' - \alpha')}{1 - \alpha'} \quad (7)$$

Thay giá trị  $\alpha' = 0,44$  và  $\alpha'' = 0,09$  vào (7), sẽ tìm được tỉ số thể tích toluene và n-decane

$$\frac{V'_{sol}}{V''_{sol}} = 2,3$$

Vì vậy, để có cùng một giá trị thể tích lỗ xốp tổng khoảng  $0,820\text{cm}^2/\text{g}$  với 20% DVB trong hỗn hợp thì thể tích toluene sử dụng lớn gấp 2,3 lần thể tích n-decane. Kết quả này phù hợp với thực nghiệm của Millar –copolymer có được khi lượng toluene 200 -300% của monomer).

Dựa trên phương trình 4, ảnh hưởng của lượng dung môi đến thể tích lỗ xốp tổng với cùng một mức độ liên kết ngang, có nghĩa, cùng độ co ngót, được biểu diễn. Với mục đích này, chúng ta viết phương trình:

$$W_0 = \frac{\frac{V_{sol}}{V_{pol}} - (1 - \alpha) - \alpha}{d} \quad (8)$$

Rõ ràng, trong phương trình 8, với cùng các điều kiện, thể tích lỗ xốp tổng cộng sẽ tăng khi tăng lượng dung môi  $V_{sol}$  trong hỗn hợp phản ứng.

Nhựa có độ xốp vĩ mô được đặc trưng bởi phân bố thể tích lỗ xốp theo bán kính. Bán kính của lỗ xốp của nhựa TĐ ion và bộ khung của nó từ 100 đến  $100\text{A}^\circ$ , trong một vài trường hợp có thể đến  $100\ 000\text{A}^\circ$ .

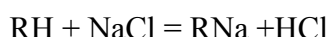
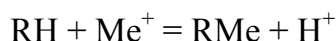
Nhựa trao đổi có độ xốp vĩ mô không thể thay thế nhựa thông thường (tiêu chuẩn). Cả hai loại đều có ứng dụng riêng biệt. Tuy vậy, nhựa này có những tính chất đặc biệt. Độ xốp cao làm cho sự khuếch tán các tác nhân phản ứng dễ dàng và vì tính chất này nhiều nhóm chức có thể phân ly được đưa vào trong nhựa để tăng khả năng trao đổi. Nhựa xốp vĩ mô có thể được dùng để hấp thu các ion trong môi trường mà trong môi trường đó nó không trương, đặc biệt trong môi trường nước. Nó làm tăng độ bền cơ, và cấu trúc của nó không thay đổi khi sấy. Khi dùng nhựa xốp vĩ mô, các ion kháng sinh, các hạt keo có kích thước lớn có thể bị tách ra

Để tách hạt, kích thước lỗ xốp cần lớn hơn gấp 65 lần so với kích thước hạt.

Có thể nói rằng, yếu tố quyết định trong tổng hợp các loại nhựa mới là các phương pháp thay đổi cấu trúc. Để có nhựa TĐ ion với các tính chất đó, cần thiết phải biết được đặc tính cấu trúc của polymer và bản chất của tương tác của nó với các dung môi.

#### 2.4.5. Nhiệt động của trao đổi ion

Phản ứng trao đổi trên nhựa cation ở dạng acid được viết bằng các phương trình đơn giản:



Hằng số cân bằng :

$$K = \frac{a_{\text{RNa}} \cdot a_{\text{HCl}}}{a_{\text{RH}} \cdot a_{\text{NaCl}}} \quad (9)$$

Ở đây  $a_{\text{RH}}$ ,  $a_{\text{RNa}}$ : hoạt độ của ion hydrogen và Na trong nhựa  
 $a_{\text{NaCl}}$  và  $a_{\text{HCl}}$ : hoạt độ của NaCl và HCl trong dung dịch

Một khó khăn trong việc xác định hằng số cân bằng là cần phải tính toán chính xác không chỉ hệ số hoạt độ của các muối trong dung dịch mà còn của các muối trong dung dịch thu được từ quá trình trao đổi ion, có nghĩa, hoạt độ  $a_{\text{NaCl}}$  trong dung dịch HCl. Hoạt độ của ion trong nhựa cũng rất khó xác định.

Ngoài ra lý thuyết của trao đổi ion phải tính đến sự trương của nhựa. Trong trường hợp này nhựa trương được xem như là màng thấm thấu, dung môi thấm thấu qua, tăng thể tích của nhựa. Công để chuyển 1 mole nước từ dung dịch vào nhựa sẽ bằng sự thay đổi năng lượng tự do Gibbs riêng phần  $\Delta\mu_i = \pi\Delta V$

$$RT \ln \frac{\bar{a}_1 \cdot a_2}{a_1 \cdot \bar{a}_2} = \pi(V_2 - V_1) \quad (10)$$

$a_1, a_2$ : hoạt độ của ion trao đổi trong dung dịch

$\bar{a}_1, \bar{a}_2$ : hoạt độ của ion trong nhựa trao đổi

$\pi$ : áp suất thẩm thấu hay áp suất trương

$V_1, V_2$ : thể tích riêng của ion trong chất trao đổi

Phương trình 10 áp dụng với sự trao đổi của các ion có tính chất gần nhau và không tính đến khả năng thay đổi độ trương trong quá trình trao đổi. Trao đổi một ion này với ion khác trong chất trao đổi ion có thể gây ra sự thay đổi thể tích. Theo Bresler và Samsonov, trao đổi ion trên nhựa trao đổi có thể trương được đặc trưng nhiệt động học là sự thay đổi năng lượng tự do khi dòng ion  $A_1$  từ dung dịch đi vào chất trao đổi, đồng thời dòng ion  $A_2$  đi vào dung dịch và chuyển dung môi từ dung dịch đến nhựa trao đổi hoặc ngược lại. Trao đổi ion được mô tả bằng phương trình:

$$\frac{1}{Z_1} A_1 + \frac{1}{Z_2} \bar{A}_2 + n_s \bar{S} \Leftrightarrow \frac{1}{Z_1} \bar{A}_1 + \frac{1}{Z_2} A_2 + n_s S \quad (11)$$

Ở đây:

$A_1, A_2$ : ion trong dung dịch

$\bar{A}_1, \bar{A}_2$ : ion bị hấp thu bởi chất trao đổi ion

$Z_1, Z_2$ : điện tích ion

$n_s$ : số mole dung môi chuyển qua khi 1 mg đương lượng ion trao đổi

$S, \bar{S}$ : dung môi trong dung dịch và chất trao đổi ion

Biến thiên năng lượng tự do Gibbs trong quá trình trao đổi bằng:

$$\Delta G = \frac{1}{Z_1} \bar{\mu}_1 + \frac{1}{Z_2} \mu_2 - \frac{1}{Z_1} \mu_1 - \frac{1}{Z_2} \bar{\mu}_2 + n_s \Delta G_s \quad (12)$$

$\mu_1, \bar{\mu}_1, \mu_2, \bar{\mu}_2$ : hoá thế của ion trong dung dịch và trong chất trao đổi ion

$\Delta G$ : thay đổi năng lượng tự do Gibbs trong cùng với quá trình trao đổi dung môi

Theo phương trình:  $\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$

$$\Delta G = \frac{1}{Z_1} \bar{\mu}_1^o + \frac{1}{Z_1} RT \ln \bar{a}_1 + \frac{1}{Z_2} \mu_2^o + \frac{1}{Z_2} RT \ln a_2 - \frac{1}{Z_1} \mu_1^o - \frac{1}{Z_1} RT \ln a_1 - \frac{1}{Z_2} \bar{\mu}_2^o - \frac{1}{Z_2} RT \ln \bar{a}_2 + n_s \Delta G_s$$

13

Tại cân bằng,  $\Delta G=0$ , phương trình trở thành

$$\frac{1}{Z_1} RT \ln \bar{a}_1 + \frac{1}{Z_2} RT \ln a_2 = \frac{1}{Z_1} RT \ln a_1 + \frac{1}{Z_2} RT \ln \bar{a}_2 - n_s \Delta G_s + r$$

$r$ : là một hằng số sẽ bằng tổng hoá thế của các ion trao đổi ở điều kiện tiêu chuẩn.

Khi chia cả hai vế cho  $RT$ , ta có

$$\frac{1}{Z_1} RT \ln \bar{a}_1 + \frac{1}{Z_2} RT \ln a_2 = \frac{1}{Z_1} RT \ln a_1 + \frac{1}{Z_2} RT \ln \bar{a}_2 - \frac{n_s \Delta G_s}{RT} + \frac{r}{RT}$$

$$\frac{a_1^{-1/Z_1} a_2^{1/Z_2}}{a_1^{1/Z_1} \bar{a}_2^{1/Z_2}} = e^{\frac{r - n_s \Delta G_s}{RT}} \quad (14)$$

Đại lượng  $e^{\frac{r - n_s \Delta G_s}{RT}} = K$  được gọi là hằng số trao đổi.

Với các dung dịch loãng hoạt độ được thay bằng nồng độ. Phương trình 14 trở thành

$$\frac{m_1^{1/Z_1}}{m_2^{1/Z_2}} = K \frac{c_1^{1/Z_1}}{c_2^{1/Z_2}} \quad (15)$$

$m_1, m_2$ : số ion được hấp thu

$c_1, c_2$ : nồng độ của ion trong dung dịch

#### 2.4.6. Độ chọn lọc

Cân bằng trao đổi ion trong nhựa trao đổi phụ thuộc nhiều vào loại nhóm chức và độ nổi ngang. Độ nổi ngang xác định độ chặt của cấu trúc mạng lưới và như thế sẽ ảnh hưởng đến độ xốp. Độ nổi ngang không thể đo trực tiếp và hiếm khi đồng nhất.

Độ nổi ngang thay đổi từ vỏ ngoài đến tâm của hạt. Các loại nhựa mới thường có cấu trúc chặt, sắp xếp trật tự và thường được gọi là vật liệu có độ xốp vĩ mô hoặc xốp đồng nhất (macroreticular or isoporous materials). Loại nhựa này có cấu trúc các hình cầu vĩ mô, có độ nổi ngang cao.

Các tính chất quan trọng của vật liệu trao đổi ion là:

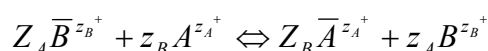
-Bảo toàn điện tích (a) trao đổi ion theo đúng tỷ lệ lượng (b) dung tích phụ thuộc vào bản chất của ion đối.

-Trao đổi ion là một quá trình thuận nghịch

-Tốc độ khuếch tán trong hạt hay xung quanh màng thường không chế tốc độ trao đổi ion.

Với hệ hai cấu tử

Biểu thức cân bằng trao đổi ion thường được triển khai từ qui luật tác dụng khối lượng hay lý thuyết màng Donnan. Xét sự trao đổi cation A và B giữa nhựa cation và dung dịch không chứa loại cation nào khác. Giả thiết rằng, vật liệu trao đổi ở dạng B, dung dịch chứa cation A. Biểu thức trao đổi có thể được viết



Dấu gạch phía trên ký hiệu với các loại ion trong pha nhựa,  $z_A^+, z_B^+$  là hoá trị và điện tích của ion đối A và B. Hằng số cân bằng nhiệt động  $K_a$  được biểu diễn:

$$K_a = \frac{(\bar{a}_A)^{z_B} \cdot (a_B)^{z_A}}{(\bar{a}_B)^{z_A} \cdot (a_A)^{z_B}}$$

Một khó khăn lớn gặp phải là các hệ số hoạt độ, hoạt độ của nhựa. Trong thực tế áp dụng thường giả thiết rằng hệ số hoạt độ của pha lỏng bằng 1, điều này rất đúng khi dung dịch loãng. Vì vậy, hệ số hoạt độ của pha nhựa thường được kết hợp trong hằng số cân bằng  $K_a$ , để đưa ra hằng số chọn lựa  $K_c$ .

$$(Kc)_B^A = \frac{(\bar{C}_A)^{z_B} \cdot (C_B)^{z_A}}{(\bar{C}_B)^{z_A} \cdot (C_A)^{z_B}}$$

Thường người ta sử dụng phân ion đương lượng để biểu diễn nồng độ trong dung dịch và pha rắn. Vì vậy, hệ hai cá tử trở thành

$$(K_c)_B^A \left(\frac{\bar{C}}{C}\right)^{z_A - z_B} = \frac{(y_A)^{z_B} \cdot (x_B)^{z_A}}{(y_B)^{z_A} \cdot (x_A)^{z_B}}$$

Hệ số phân bố  $m_A$  được xác định

$$m_A = \frac{\bar{C}_A}{C_A} = \frac{y_A \bar{C}}{x_A C}$$

Hệ số tách  $\alpha$  được định nghĩa

$$\alpha_B^A = \frac{y_A/x_A}{y_B/x_B} = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A}$$

Trao đổi ion hoá trị 1: có nghĩa  $z_A = z_B = 1$ , hệ số chọn lọc trở thành

$$(K_c)_B^A = \frac{y_A \cdot x_B}{y_B \cdot x_A} = \frac{y_A(1-x_A)}{x_A(1-y_A)} = \alpha_B^A$$

Đồ thị đặc trưng của  $K_c$  thể hiện ở hình 13.1-1

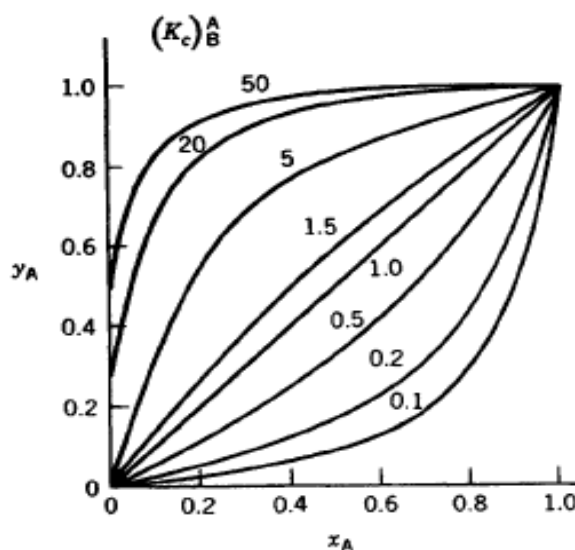


FIGURE 13.1-1 Equilibrium plot for univalent-univalent exchange.

Nếu  $K_c > 1$ , hạt A ưu tiên trao đổi, lực hút trở rõ rệt khi  $K_c$  tăng. Nếu  $K_c < 1$  hạt A ít ưu tiên hơn hạt B. Độ chọn lọc của nhựa trao đổi ion bị ảnh hưởng khá lớn bởi độ nổi ngang. Nhựa có độ xốp cao, ít nổi ngang sẽ giảm độ chọn lọc với ion nhỏ này so với ion khác. Tăng độ nổi ngang, độ chọn lọc tăng (bảng 13.1-3).

**TABLE 13.1-1 Calculated Values of  $K_c$  for Sodium-Hydrogen Exchange for Sulfonated Polystyrene-DVB**

DVB (%)	$K_c$ Calculated	$K_c$ Observed
2	1.18	1.06
5	1.49	1.25
10	2.2	1.75
17	3.2	2.6

Source: Reichenberg et al.<sup>4</sup>

Gregor chỉ ra rằng độ trương của nhựa trong quá trình trao đổi là kết quả của quá trình thẩm thấu, áp suất thẩm thấu của gel có được do sức căng của cấu trúc nhựa. Với điều kiện cùng hoá trị, ion hydrat lớn sẽ ít thuận lợi vì nó cần phải giãn mạng lưới ra. Bảng 13.1-1 và 13.1-2 thể hiện các giá trị  $K_c$  như một hàm của độ nổi ngang của trao đổi Na và H. Tăng độ chọn lựa khi tăng độ nổi ngang có thể dự đoán từ lý thuyết.

**TABLE 13.1-2 Calculated Values of  $K_c$  for Sodium-Hydrogen Exchange for Varying Degrees of Saturation**

DVB (%)	Fractional Saturation with Sodium	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
2	$K_c$ (calc.)	1.18	1.23	1.27	1.29	1.31
	$K_c$ (obs.)	1.06	1.10	1.11	1.14	1.16
5	$K_c$ (calc.)	1.49	1.59	1.68	1.77	1.86
	$K_c$ (obs.)	1.25	1.40	1.45	1.41	1.29

Source: Gluekauf and Duncan.<sup>5</sup>

**TABLE 13.1-3 Selectivity ( $K_s$ ) Scale for Univalent Ions in Sulfonic Acid Resins Using the Lithium Ion as Reference**

	4% DVB	8% DVB	16% DVB
Li	1.00	1.00	1.00
H	1.32	1.27	1.47
Na	1.58	1.98	2.37
NH <sub>4</sub>	1.90	2.55	3.34
K	2.27	2.90	4.50
Rb	2.46	3.16	4.62
Cs	2.67	3.25	4.66
Ag	4.73	8.51	22.9
Tl	6.71	12.4	28.5

Source: Bonner and Smith.<sup>6</sup>

Bonner và Smith đưa ra độ chọn lựa của các ion hoá trị 1 lấy Li làm chuẩn so sánh. Thang chọn lựa (bảng 13.1-3) lấy cơ sở trên tham số  $K_a$  và tương đương chỉ ra độ chọn lựa cải thiện khi giảm kích thước của ion hydrat và tăng độ nổi ngang.



Trao đổi giữa ion hoá trị 1 và ion hoá trị 2

Lúc này  $z_A=2, z_B=1$ , biểu thức hệ số chọn lựa trở thành

$$(K_c)_B^A \left(\frac{\bar{C}}{C}\right) = \frac{y_A(1-x_A)^2}{x_A(1-y_A)^2}$$

Quan hệ giữa  $y_A$  và  $x_A$  trở nên phụ thuộc nhiều vào  $C$ , nồng độ pha lỏng. Giản đồ cân bằng thể hiện ở hình 13.1-2. Rõ ràng, độ ưu tiên của A tăng nhiều khi nồng độ dung dịch giảm. Tăng nồng độ dẫn đến làm giảm độ chọn lựa của ion hoá trị 2 so với ion hoá trị 1.

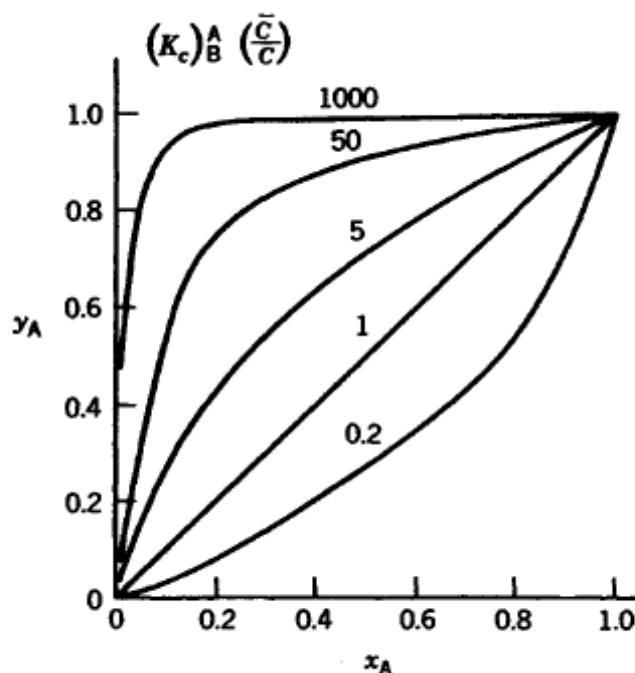


FIGURE 13.1-2 Equilibrium plot for divalent-univalent exchange.

Thang chọn lọc của ion hoá trị 2 được cho ở bảng 13.1-4. Giá trị của đơn vị lấy theo ion Li. Bonner và Smith hiệu chỉnh giá trị hằng số cân bằng với giả sử các hệ số hoạt độ bằng sử dụng phương pháp phát triển của Argersinger và Davidson.

$$\log K_a = \int_0^1 \log \left( K_c \frac{\gamma_B}{\gamma_A} \right) d\bar{C}_A$$

Phương trình Gibbs-Duhem.

Trao đổi anion:

Các giá trị mở rộng của hệ số chọn lọc với nhựa anion kiềm mạnh của loại amonium bậc 4 được cho ở bảng (của Baunman và Wheaton, Kunin và McGarvey, Grogor và đồng nghiệp). Gregor và đồng nghiệp chỉ ra hai loại ion: loại ít thay đổi hệ

số chọn lựa theo thành phần và loại phụ thuộc thành phần. Loại phụ thuộc thành phần được cho là hình thành cluster trong pha nhựa trong khi đó loại không phụ thuộc thì phân bố ngẫu nhiên tại cân bằng.

**TABLE 13.1-4 Selectivity ( $K_j$ ) Scale for Divalent Cations in Sulfonic Acid Resins Using the Lithium Ion as Reference**

	4% DVB	8% DVB	16% DVB
UO <sub>2</sub>	2.36	2.45	3.34
Mg	2.95	3.29	3.51
Zn	3.13	3.47	3.78
Co	3.23	3.74	3.81
Cu	3.29	3.85	4.46
Cd	3.37	3.88	4.95
Ni	3.45	3.93	4.06
Ca	4.15	5.16	7.27
Sr	4.70	6.51	10.1
Pd	6.56	9.91	18.0
Ba	7.47	11.5	20.8

Source: Bonner and Smith.<sup>6</sup>

Trao đổi ion nhiều cấu tử

Về lý thuyết, trao đổi ion nhiều cấu tử là rất phức tạp, đặc biệt nếu các ion có hoá trị khác nhau. Cân bằng trao đổi của các ion cùng hoá trị là đơn giản vì chúng ta giả sử rằng hệ số chọn lựa hay thừa số tách là hằng số trên cả dãy nồng độ ion.

Xét hai cấu tử  $i$  và  $j$ , thừa số tách được định nghĩa

$$\alpha_j^i = \frac{y_i \cdot x_j}{x_i \cdot y_j}$$

(ngay cả các ion khác hoá trị, giả sử  $\alpha$  là hằng số cũng có thể chấp nhận được). Nếu tổng số ion trao đổi được là  $n$ , thì sẽ có  $n-1$  phương trình độc lập. Để tìm các nồng độ pha lỏng từ các nồng độ pha rắn, phương trình trên có thể được kết hợp thành

$$x_i = \frac{y_i}{\sum_j \alpha_j^i y_j} = \frac{\alpha_k^i y_i}{\sum_j \alpha_j^i y_j}$$

Giả sử được áp dụng cho tất cả các cấu tử,  $k$  ký hiệu cho cấu tử được chọn tùy ý,  $\alpha_i^i, \alpha_j^j, \alpha_k^k$  là bằng 1. Biểu thức tương tự có được biểu diễn  $y_i$  theo  $x$ :

$$y_i = \frac{x_i}{\sum_j \alpha_k^j x_j} = \frac{\alpha_k^i x_i}{\sum_j \alpha_k^j x_j}$$

Nếu  $x_i$  là hằng số,  $y_j$  là hàm tuyến tính của các giá trị  $y$  khác. Tương tự, nếu  $y_i$  là hằng số,  $x_j$  trở thành một hàm tuyến tính theo các giá trị khác của  $x$ . Xem xét hệ 3 cấu tử A, B và C. Giả sử các ion là hoá trị 1, thì  $(K_c)_B^A = \alpha_B^A$ ,  $(K_c)_C^B = \alpha_C^B$ ,  $(K_c)_A^C = \alpha_A^C$ . Từ đó

$$\alpha_B^A \alpha_C^B \alpha_A^C = 1$$

Cân bằng hệ 3 cấu tử có thể biểu diễn trên giản đồ tam giác. Đường kẻ ngang dọc đều đặn của giản đồ thể hiện thành phần của một trong các pha (thường là pha rắn): thành phần của pha khác có được bằng một nhóm các đường vòng quanh., mỗi đường tương ứng với nồng độ của các cấu tử. Hình 13.1-3 giản đồ tam giác cho hệ giả thiết có  $\alpha_B^A = 2$ ,  $\alpha_C^B = 2$ .

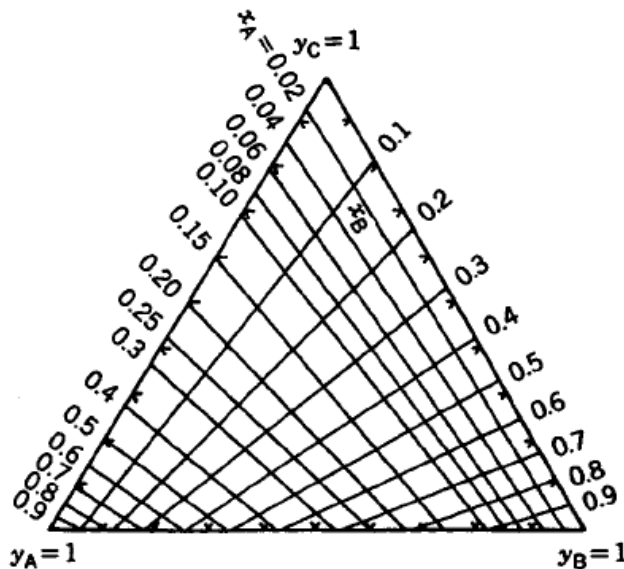


FIGURE 13.1-3 Graphical representation of ternary constant-separation-factor isotherm  $\alpha_C^B = 4$ ,  $\alpha_B^A = 2$ .

Đường quanh (trường hợp này là đường thẳng) với  $x_A=0,1$  có được bằng nối điểm cắt của nó với đường  $y_B=0$ ,  $y_C=0$ . Các điểm cắt có được từ giản đồ cân bằng hai cấu tử A-C và A-B. Với hệ hoá trị 1 và 2, thừa số tách ( $\alpha_B^A$ ) thay đổi theo thành phần. Vì vậy, ảnh hưởng của nồng độ phải tính đến khi biểu diễn các số liệu cân bằng. Trong trường hợp như thế, cũng có thể vẽ giản đồ bậc 3 tương ứng và một ví dụ của thừa số tách biến thiên, cân bằng thể hiện trên hình 13.1-4. Đường viền bây giờ là đường cong do vậy với một thừa số tách biến thiên hệ có thể được xem như là một hệ thừa số

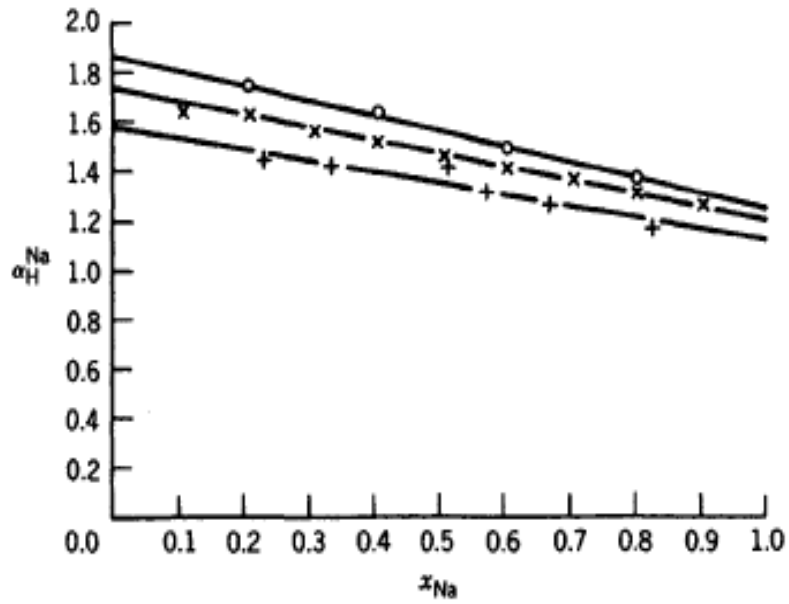


FIGURE 13.1-5 The effect of solution concentration on the separation factor in the  $Na^+ - H^+$  system. For the 8% DVB resin;  $\circ$ , 0.01 N  $Cl^-$ ;  $\times$ , 0.1 N  $Cl^-$ ; and  $+$ , 1.0 N  $Cl^-$ .

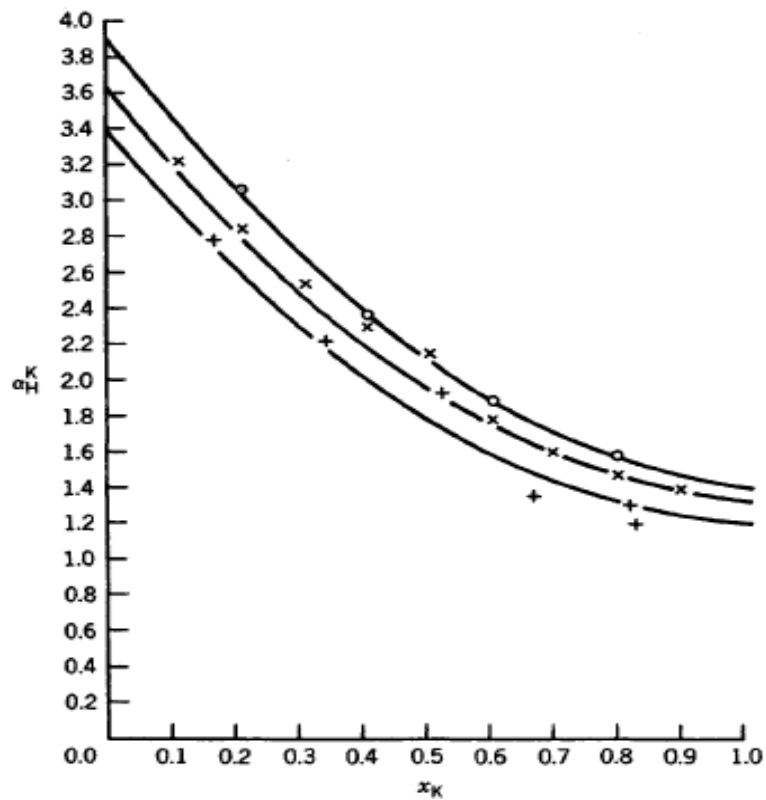


FIGURE 13.1-6 The effect of solution concentration on the separation factor in the  $K - H$  system. For the 8% DVB resin;  $\circ$ , 0.01 N  $Cl^-$ ;  $\times$ , 0.1 N  $Cl^-$ ; and  $+$ , 1.0 N  $Cl^-$ .

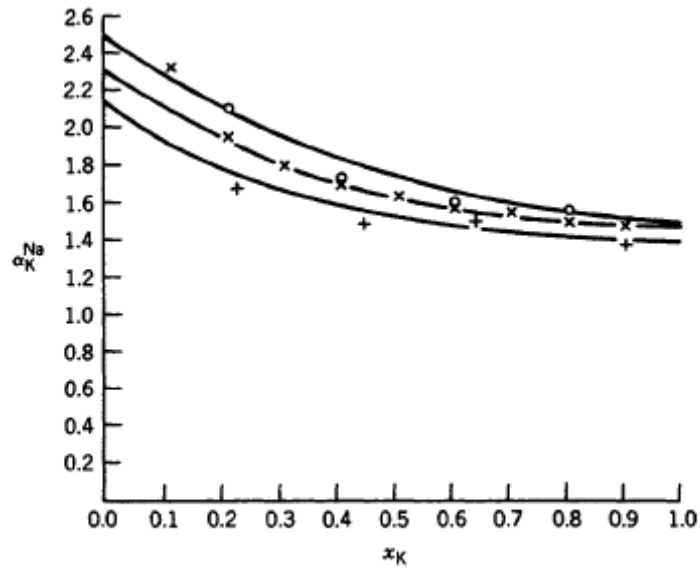


FIGURE 13.1-7 The effect of solution concentration on the separation factor in the  $K^+-Na^+$  system. For the 8% DVB resin:  $\circ$ , 0.01  $N Cl^-$ ;  $\times$ , 0.1  $N Cl^-$ ;  $+$ , 1.0  $N Cl^-$ .

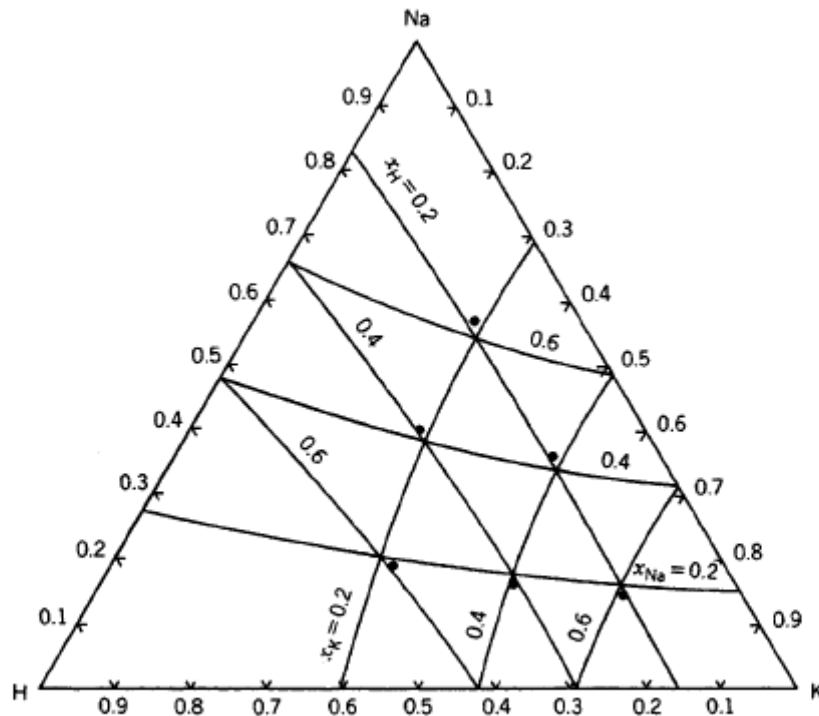


FIGURE 13.1-8 Ternary equilibria for the system  $H^+-Na^+-K^+$ : 1.0  $N Cl^-$ , 8% DVB resin. The curves are estimated from binary data and solid circles ( $\bullet$ ) represent experimental points.

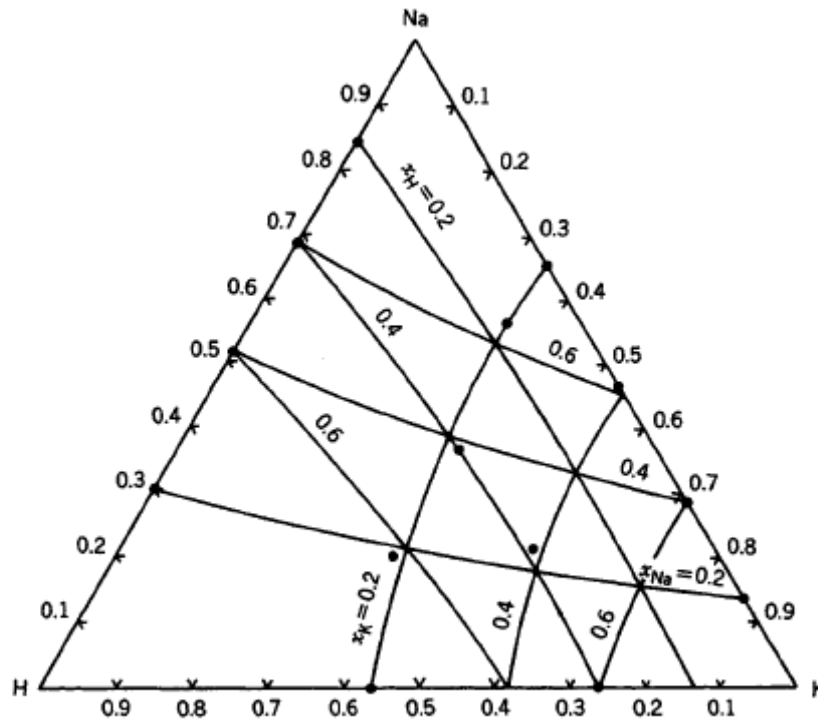


FIGURE 13.1-9 Ternary equilibria for the system  $H^+ - Na^+ - K^+ : 0.01 N Cl^-$ , 8% DVB resin. The curves are estimated from binary data and the solid circles (●) represent experimental points.

#### 2.4.7. Động học quá trình trao đổi

Động học của quá trình trao đổi ion được chia làm 5 bước

1. Khuếch tán của ion đối qua lớp dung dịch đến bề mặt chất trao đổi ion
2. Khuếch tán ion đối trong pha rắn
3. Phản ứng hoá học giữ ion đối với chất trao đổi
4. Khuếch tán của ion đã bị thay thế ra khỏi chất trao đổi
5. Khuếch tán bị trao đổi từ bề mặt chất trao đổi vào dung dịch

Bước 4 và 5 là ngược lại với bước 1 và 2. Động học của quá trình được quy định hoặc cơ chế khuếch tán hoặc cơ chế trao đổi chất phụ thuộc vào bước nào chậm nhất. Nhìn chung, khuếch tán của ion trong dung dịch bên ngoài được gọi là Không chế khuếch tán màng (film diffusion control). Khái niệm này rất cần thiết trong thủy động học. Sự khuếch tán hay vận chuyển ion trong pha trao đổi được gọi Không chế khuếch tán hạt. Phản ứng hoá học tại các tâm trao đổi có thể là tốc độ không chế quá trình trong một vài trường hợp cụ thể.

### Quá trình khuếch tán

Nhấn mạnh rằng: động học khuếch tán đơn giản là trường hợp lý tưởng của trao đổi ion. Chỉ cần nhắc cẩn thận với các hệ tái phân bố đồng vị với các điều kiện biên được biết. Thông thường, giả thiết rằng hạt trao đổi ion là hình cầu và kích thước đồng nhất. Trong trường hợp này, quá trình khuếch tán tuân theo định luật Fick 1

$$J_i = D \text{ grad } C_i$$

$J_i$  là dòng khuếch tán hạt  $i$  có nồng độ  $C_i$ ,  $D$  là hệ số khuếch tán. Helfferich đã giải quyết vấn đề tốc độ trao đổi dựa trên định luật cơ bản này.

Bản chất của bước quyết định tốc độ được dự đoán khi sử dụng các điều kiện đơn giản của Helfferich

$$\frac{\overline{CD\delta}}{CDr_0} (5 + 2\alpha_B^A) \ll 1$$

Không chế khuếch tán hạt

$$\frac{\overline{CD\delta}}{CDr_0} (5 + 2\alpha_B^A) \gg 1$$

Không chế khuếch tán hạt

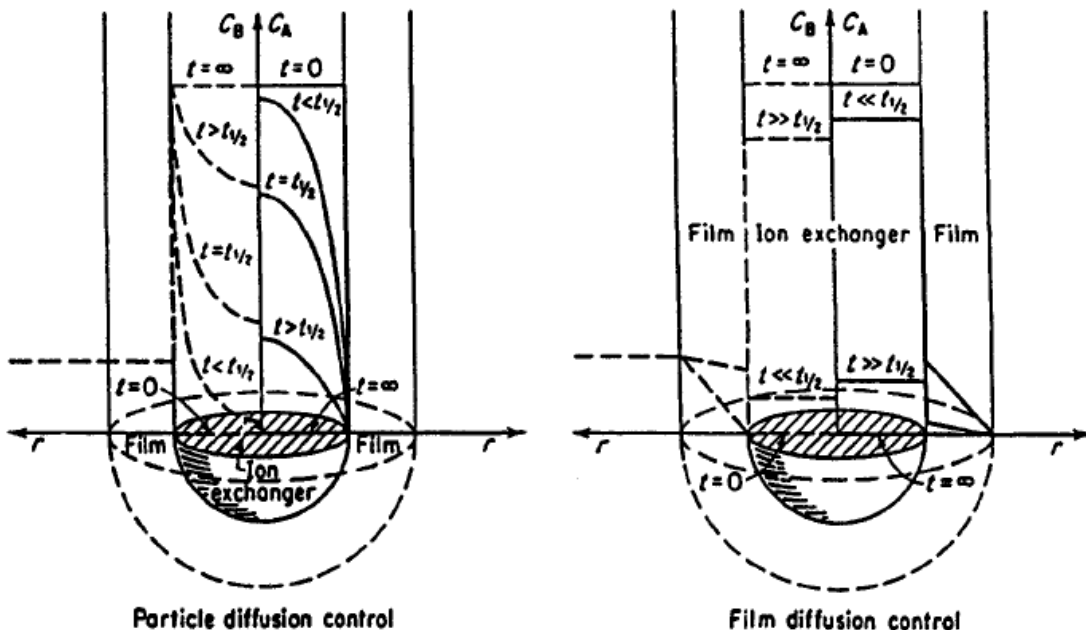


FIGURE 13.1-10 Radial concentration profiles for ideal particle diffusion control and ideal film diffusion control (schematic). The right sides of the diagrams show the profiles of species A (initially in the ion exchanger) and the left sides those of species B (initially in the solution). The various curves are for different contact times. Figure reproduced from F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962. Available from University Microfilms International, Ann Arbor, MI.

Nếu khuếch tán màng nhanh hơn nhiều so với khuếch tán trong hạt trao đổi ion thì chênh lệch nồng độ trong màng lỏng giảm ngay (hình). Biến thiên nồng độ trong chất trao đổi và khuếch tán hạt là bước khống chế tốc độ. Về mặt định lượng, khuếch tán hạt là rất phức tạp vì pha rắn bên trong chỉ một phần sẵn có như là môi trường khuếch tán. Phần lớn phía bên trong hạt là mạng lưới của chất trao đổi và dẫn đến có sự che chắn về không gian, đường khuếch tán trở nên ngoằn ngoèo. Ngoài ra, sự di chuyển của các ion đối bị giữ lại trong một mạng lưới các nhóm ion cố định trên mạng của chất trao đổi. Vì thế, che chắn không gian và tương tác ion sẽ dẫn đến động học khuếch tán chậm hơn bên trong hạt.

Trong điều kiện thể tích rất lớn, phản thay đổi hay sự đạt được cân bằng được biểu diễn

$$X = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\bar{D}\pi^2 n^2 t}{r_0^2}\right)$$

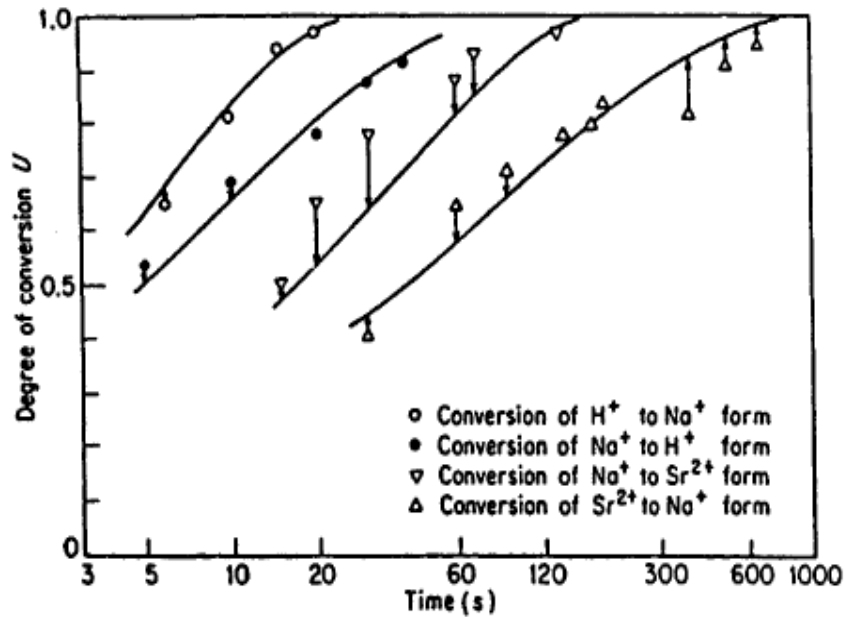
Thực tế, ion khuếch tán có độ linh động khác nhau. Lúc này, định luật Fick được thay bằng phương trình Nernst-Planck - động học khuếch tán màng và hạt trong hệ lý tưởng được biểu diễn

$$J_i = -D_i \left( \text{grad } C_i + \frac{z_i C_i F}{RT} \text{grad } \phi \right)$$

Ở đây,  $\phi$  là điện thế. Lý thuyết Nernst-Planck dự đoán tốc độ thuận, nghịch của trao đổi ion khác nhau đáng kể khi linh động của ion đối khác nhau (hình). Đặc tính nổi bật này là thể hiện trên đường cong nồng độ bên trong hạt. Nếu một phần ion có trong hạt là nhanh hơn, thì biên dịch chuyển hướng về tâm của hạt. Vì vậy, trong trường hợp này, nồng độ của ion chuyển động nhanh là rất nhỏ ở vỏ ngoài và cao ở tâm của hạt. Do đó, hệ số khuếch tán giảm theo hướng về tâm của hạt và đường lè chuyển đổi nhanh chóng. Tính chất này tương tự với mô hình liên tục lớp vỏ hoặc khuếch tán lớp cho các hạt tương tác.

Động học phản ứng hoá học: khả năng phản ứng hóa học giữa ion đối và các tâm trao đổi cố định được nhận biết như là một trong những cơ chế chung của trao đổi ion trong những điều kiện nào đó.





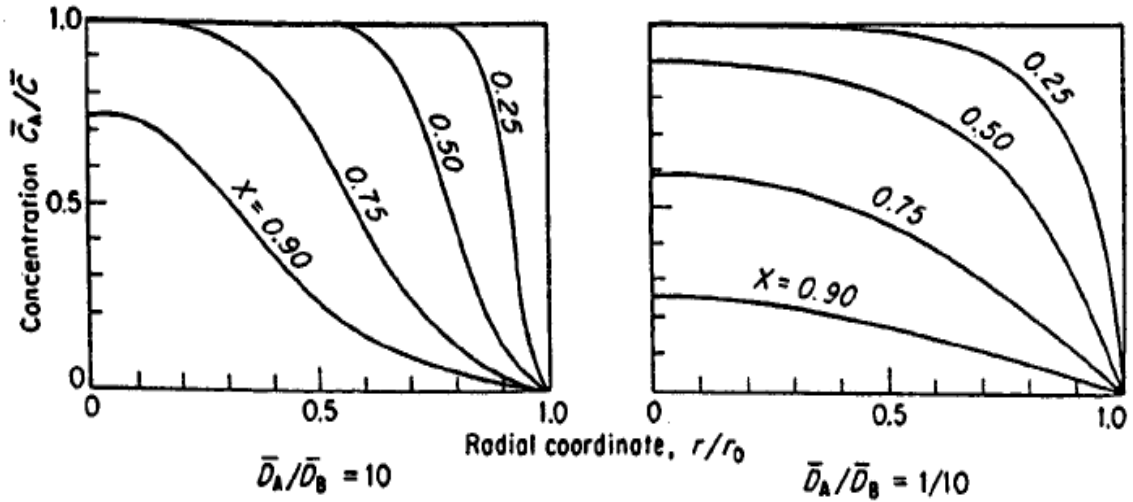
**FIGURE 13.1-11** Comparisons of forward and reverse exchange rates of two given counterions. The exchange is faster when the faster ion ( $H^+$  in  $H^+-Na^+$  exchange,  $Na^+$  in  $Na^+-Sr^{2+}$  exchange) is initially in the resin. Figure reproduced from F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962. Available from University Microfilms International, Ann Arbor, MI.

Bước không chế tốc độ không còn là quá trình khuếch tán như bình thường mà là động học phản ứng hoá học. Tốc độ trao đổi ion được quy định bởi hằng số tốc độ của phản ứng hoá học tương ứng. Các định luật cơ bản của động học có thể được sử dụng.

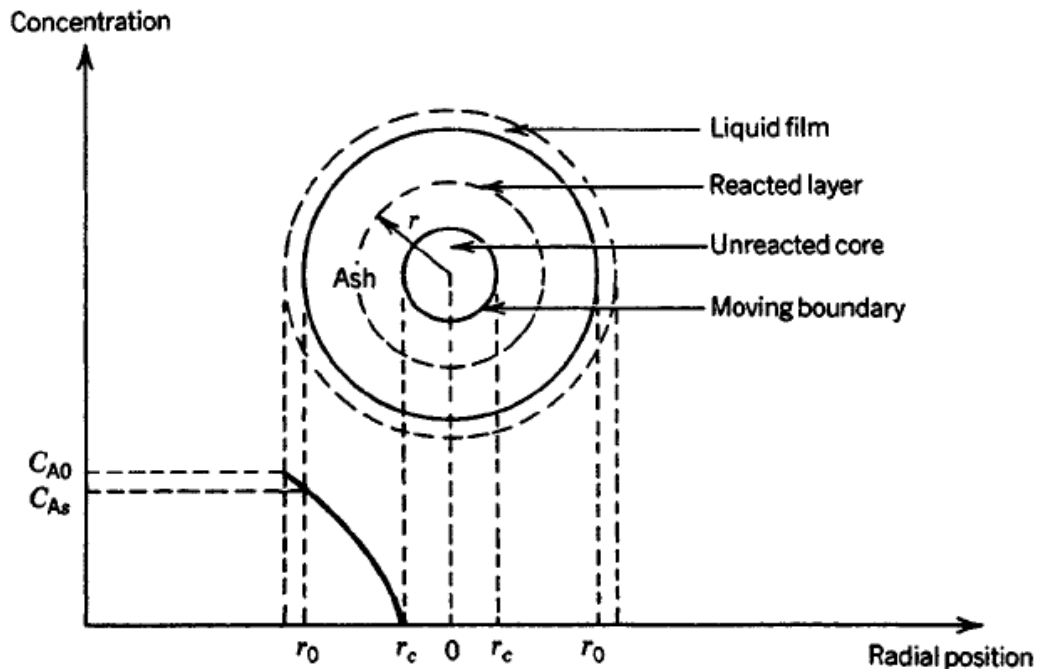
Động học phản ứng đồng nhất: quy luật được mô tả bằng phản ứng hoá học bậc 2, 2 phân tử có thể được xem là tương tự với quá trình trao đổi ion. Mặc dù trao đổi ion liên quan đến hệ không đồng nhất, động học hoá học đồng nhất có thể áp dụng với giả thiết pha trao đổi là một chất phản ứng tan hoàn toàn. Tốc độ trao đổi được biểu diễn:

$$\frac{dC}{dt} = k_2(\bar{C}_A - C)(C_B - C)$$

$$t = \frac{1}{k_2(\bar{C}_A - C_B)} \ln \frac{C_B(\bar{C}_A - C)}{C_A(C_B - C)}$$



**FIGURE 13.1-12** Radial concentration profiles in particle-diffusion-controlled ion exchange with ions of differing mobility. Figure reproduced from F. Helfferich, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 1962. Available from University Microfilms International, Ann Arbor, MI.



**FIGURE 13.1-13** Schematic diagram of a partially reacted ion-exchanger bead.

Với  $C_A, C_B$  là nồng độ ban đầu của ion đối trong vật trao đổi và dung dịch ngoài. Hệ số  $k_2$  là hằng số tốc độ bậc 2 và  $C$  đặc trưng cho nồng độ ion bên ngoài của ion đối có nguồn gốc từ pha rắn tại thời điểm  $t$ . Phương trình trên được viết lại:

$$t = \frac{1}{k_2(\bar{C}_A - C_B)} \ln \left[ \frac{C_B(1 - X)}{\bar{C}_A(C_B/\bar{C}_A - X)} \right]$$

Chú ý: không có sự biến thiên nồng độ trong chất trao đổi ion và không phụ thuộc kích thước hạt.

Hệ phản ứng dị thể: Các phương trình toán sẽ hoàn toàn khác nếu chất trao đổi ion là ở pha rắn. Các mô hình là tương tự với các mô hình phát triển cho các phản ứng trong pha rắn. Mô hình động học được sử dụng rất phù hợp trong một số quá trình trao đổi ion nào đó.

Mô hình 'shell progressive' hay 'shrinking-core' giả thiết rằng chất phản ứng rắn chứa ion đối A chuyển vào hạt trao đổi hình cầu trước tiên. Phản ứng giữa ion đối và các tâm trao đổi diễn ra trong vỏ hay lớp và tạo ra lớp sản phẩm rắn được gọi là lớp xỉ (ash). Ban đầu phản ứng diễn ra trên bề mặt ngoài của hạt, lớp biên giữa tâm phản ứng và tâm không phản ứng dịch chuyển dần dần vào bên trong hạt, để lại phía sau một lớp phủ của các chất đã phản ứng. Trong suốt quá trình này, biên giới phản ứng rõ rệt di chuyển vào bên trong được hình thành, tạo nên một vùng không phản ứng, co lại theo thời gian.

Theo cơ chế 'shell progressive' có thể áp dụng cho một số quá trình nào đó. Bắt kỳ 3 bước tiếp theo nào, khuếch tán màng, khuếch tán lớp xỉ (ash) và không chế phản ứng hoá học có thể quyết định tốc độ, phụ thuộc vào điều kiện ban đầu. Các mối quan hệ sau được xác lập trong những điều kiện cụ thể

#### ***Liquid Film Diffusion Control***

$$t = \frac{ar_0 C_{s0}}{3C_{A0}k_{mA}} X$$

#### ***Ash-Layer Diffusion Control***

$$t = \frac{ar_0^2 C_{s0}}{D_r C_{A0}} \left[ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} (1 - X)^{2/3} - \frac{1}{3} X \right]$$

#### ***Chemical Reaction Control***

$$t = \frac{r_0}{C_{A0}k_r} [1 - (1 - X)^{1/3}]$$

Chú ý: các kết quả trên gắn với các trường hợp chất phản ứng pha lỏng thừa nhiều. Tuy nhiên, nhiều tác giả khác có được các kết quả trên với các hướng tiếp cận khác nhau.

### 3. Thiết bị trao đổi ion

#### 3.1. Chu kỳ hoạt động của nhựa trao đổi

##### 3.1.1. Rửa ngược

Đây là bước đầu tiên cần thiết chuẩn bị cho quá trình tái sinh hạt nhựa (đã sử dụng hết hoặc bảo hoà). Dòng rửa đi từ dưới lên.

Tác động vật lý của rửa ngược:

- Tầng vật liệu được toi xốp hơn, giãn ra, sắp xếp lại làm cho dòng chất lỏng đi từ trên xuống sẽ được phân bố đồng đều hơn khi hoạt động trở lại.

- Cặn bẩn được rửa sạch khỏi thiết bị

- Các ion được phân bố đồng đều hơn trong toàn bộ tầng nhựa

Khối lượng riêng của hạt nhựa, kích thước hạt, độ nhớt của dung dịch ảnh hưởng đến khả năng làm sạch hạt nhựa bằng quá trình rửa ngược, đưa các tạp chất lơ lửng thải ra ngoài. Thông thường, nước được dùng để rửa ngược vì sử dụng một lượng lớn, rẻ tiền.

Trong một điều kiện nào đó, hoạt động như một máy lọc các chất rắn lơ lửng. Khi làm mềm nước đã xử lý bằng vôi, lớp kết tủa có thể hình thành trên tầng nhựa trao đổi. Quá trình rửa là cần thiết. Có thể dùng khí nén để phá vỡ lớp kết tủa này trước khi rửa ngược. Đôi khi người ta sử dụng các hoá chất để khống chế sự hình thành các khối kết tủa này.

##### 3.1.2. Tái sinh

Sau rửa ngược là quá trình tái sinh. Tác nhân tái sinh (TNTS) sử dụng phụ thuộc vào loại nhựa và loại ion sẽ trao đổi. Nhựa anion được tái sinh bởi dung dịch NaOH hoặc  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tái sinh:

- Loại nhựa và lượng nổi ngang.
- Loại tác nhân tái sinh.
- Thành phần của tầng nhựa sau khi hoạt động.
- Tốc độ chảy
- Nhiệt độ
- Độ tinh khiết của TNTS
- Nồng độ của TNTS
- Thời gian tiếp xúc

- Lượng TNTS sử dụng

Nếu tác nhân tái sinh là đơn hoá trị, thì nồng độ của nó ít ảnh hưởng đến quá trình giải hấp của các ion đơn hoá trị. Nếu thể tích của TNTS không đủ để tiếp xúc tốt, quy luật này sẽ bị phá vỡ.

Khi tăng nồng độ TNTS có thể cải thiện được khả năng giải hấp các ion hoá trị 2. Nồng độ TNTS thông thường 2-30%, hay dùng nhất là 5-10%. Trong một vài trường hợp, kết tủa có thể làm tắt nghẽn tầng hạt nhựa.

Ví dụ: giải hấp Ca từ nhựa trao đổi cation bằng  $H_2SO_4$ . Kết tủa  $CaSO_4$  có thể được tháo đi khi hoạt động gián đoạn. Dùng nồng độ TNTS loãng ban đầu, sau đó tăng dần đến cuối quá trình giải hấp.

Các ion khác nhau, mức độ gắn vào nhựa cũng khác nhau do đó khả năng giải hấp cũng khác nhau. Cuối quá trình, các ion khó giải hấp sẽ bị giữ lại trong tầng nhựa, các ion dễ giải hấp sẽ bị rửa sạch nước rửa ngược. Độ tinh khiết của TNTS cũng được chú ý.

Ví dụ: Cl có ái lực mạnh với nhựa anion kiềm mạnh loại 1. Dùng NaOH (tái sinh) có chứa một lượng Cl đáng kể sẽ không tốt vì sự giải hấp không hoàn toàn Cl sẽ làm giảm khả năng làm việc của hạt nhựa.

Tốc độ chảy của TNTS là một nhân tố rất quan trọng. Thời gian tiếp xúc phải đảm bảo để tái sinh đạt cực đại. Thời gian phụ thuộc vào từng loại nhựa, loại ion cần tách.

Ví dụ: nhựa cation polystyrene đã sulfonat hoá, có 8% nổi ngang, tái sinh 30 phút bằng dung dịch tương ứng. Cùng loại nhựa này, lượng nổi ngang là 12% thì phải cần đến 60 phút.

Các anion  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  dễ dàng bị giải hấp ra khỏi nhựa kiềm mạnh.  $SiO_2$  tách khó hơn, thời gian tiếp xúc là 90 phút để tái sinh một lượng tương đương. Trong lúc đó chỉ cần 30 phút đối với các ion khác. Trong trường hợp đặc biệt cần lưu ý khi tái sinh nhựa cation bằng  $H_2SO_4$ . Khi dòng chảy rất nhỏ, hoặc nồng độ TNTS quá lớn,  $CaSO_4$  sẽ tạo ra, bịt kín tầng nhựa. Khắc phục bằng cách tăng dòng chảy hoặc giảm nồng độ  $H_2SO_4$ .

Mức độ giải hấp sẽ quyết định hiệu suất tái sinh và cũng như khả năng làm việc của hạt nhựa. Nếu TNTS sử dụng đúng, đầy đủ, các ion có thể trao đổi sẽ bị giải hấp từ nhựa và nhựa TĐ khôi phục lại khả năng làm việc. Việc này chi phí cao, ít sử dụng

trong công nghiệp. Tái sinh thường diễn ra với một mức độ nhất định, chỉ một phần dung lượng của hạt nhựa được sử dụng. Cần xem xét vấn đề kinh tế lẫn vận hành.

Có thể tăng hiệu quả tái sinh bằng các tái sử dụng hoặc tuần hoàn trở lại TNTS. Điều này có thể áp dụng với HCl cho việc tái sinh nhựa TĐ cation vì không có kết tủa sinh ra. Để thực hiện tuần hoàn, TNTS được chia làm hai phần:

-Phần TNTS đã dùng 1 lần: cho chảy qua nhựa trao đổi ion trước tiên. Dòng ra được bỏ đi.

-Phần TNTS thứ 2 là sạch được thu hồi lại, sau khi chạy qua nhựa TĐ và tuần hoàn như là phần TNTS đầu tiên cho vòng tiếp theo.

Cách này cải thiện đáng kể hiệu quả sử dụng chất tái sinh. Số vòng tuần hoàn có thể tăng nếu trên đường cong giải hấp tác nhân tái sinh vẫn còn tốt. Dòng ion đi ra khỏi nhựa trong suốt chu trình làm việc phụ thuộc vào mức độ tái sinh sau khi nhựa đã bão hoà. Các ion có liên kết với nhựa yếu sẽ nằm phía dưới của lớp nhựa và tạo thành một dòng đi ra. Trong thực tế khi xử lý nước, ion Na đi ra khỏi nhựa cation, silica ( $\text{SiO}_2$ ) từ nhựa anion kiềm mạnh. Sự giải hấp hoàn toàn các ion này trong quá trình tái sinh càng phức tạp, thì dòng ion đi ra khỏi nhựa sẽ càng nhỏ trong chu kỳ vận hành. Dòng ion này không là hằng số trong quá trình vận hành vì Na còn đọng lại ở đáy thiết bị trong quá trình tái sinh và bị giải hấp bởi acid được hình thành trong quá trình làm việc. Sau khi Na bị giải hấp hết, dòng ion là nhỏ nhất. Khi Na bắt đầu xuất hiện ở đáy thùng, dòng lại tăng. Dòng thải ra có thể duy trì ổn định hơn bởi rửa ngược sau khi tái sinh hơn là trước tái sinh. Thành phần của tầng sẽ đồng đều hơn, sự dao động của chất lượng dòng ra sẽ giảm bớt.

### 3.1.3. Rửa

Sau khi tái sinh, tầng nhựa cần được rửa sạch các tác nhân tái sinh. Giai đoạn đầu của rửa là mở rộng pha tái sinh vì lớp nhựa trao đổi vẫn còn tiếp xúc với tác nhân tái sinh. Với lý do này, tốc độ rửa không lớn hơn tốc độ của quá trình tái sinh. Sự thay thế của chất tái sinh không được ngăn cản hay hạn chế trong suốt quá trình tái sinh và rửa; đặc biệt khi dùng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vì  $\text{CaSO}_4$  có thể kết tủa. Sau khi tác nhân tái sinh được tháo ra, tốc độ rửa có thể tăng để giảm thời gian rửa. Cuối quá trình rửa, chất lượng dòng thải ra được cải thiện cho đến khi tất cả tác nhân tái sinh thừa bị rửa ra hết lớp nhựa. Tốc độ dòng rửa cuối cùng thường là bằng với tốc độ dòng chảy làm việc (operating flow rate). Khi chất lượng đòi hỏi cao hơn, cần thiết sử dụng thể tích rửa lớn hơn để có

thể tuần hoàn nước rửa và đưa trở lại dòng vào. Giảm lượng nước rửa có thể thực hiện được và điều này rất quan trọng khi phải xử lý một lượng lớn nước. Trong thực tế, thời gian dừng có thể giảm, tuy vậy, có thể dẫn đến sự tăng lượng nước rửa.

Lượng nước rửa cần dùng cho nhựa styrene là 50 gal/ft<sup>3</sup>. Nhựa TĐ anion cần một lượng nước rửa ít hơn 50 gal/ft<sup>3</sup> đối với nhựa bậc 4 mới hay loại kiềm mạnh, hoặc lớn hơn 300 – 400 gal/ft<sup>3</sup> tùy thuộc loại nhựa, tác nhân tái sinh và điều kiện của nhựa.

Nhựa anion kiềm yếu cần lượng nước rửa nhiều hơn loại kiềm mạnh, khi sản phẩm kiềm mạnh kém chất lượng, lượng nước rửa tăng khi có mặt nhóm kiềm yếu. Loại nước rửa cũng thay đổi tùy theo ứng dụng khác nhau.

Đối với nước làm mềm, khử ion, nước thô thường thích hợp với nhựa cation. Nước thô không nên sử dụng với nhựa anion vì có thể xuất hiện kết tủa CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>.

Nước mềm hay nước thải ra sau vòng hydro đáp ứng yêu cầu. Trong một số trường hợp mong muốn sử dụng nước khử ion.

#### 3.1.4. Hoạt động

Sau khi rửa, nhựa có thể bắt đầu làm việc. Việc này cũng được gọi là ' sự tháo cặn' vì khả năng tái sinh của nhựa đã hết trong suốt quá trình này. Khi xử lý nước chất thải cặn thường dùng để rửa tầng nhựa sau khi tái sinh. Sau một khoảng thời gian, dòng nước ra được chuyển từ dòng thải sang dòng sử dụng và quá trình làm việc bắt đầu. Khi xử lý một chất lỏng, sự pha loãng cần được hạn chế. Thực hiện bằng cách: tháo nước rửa xuống mức tầng nhựa trước khi cho chất lỏng xử lý vào. Chất lỏng này sẽ bị pha loãng bởi nước chiếm trong các khoảng trống của tầng hạt nhựa, khi nồng độ chất lỏng trong nước giải hấp đủ cao, dung dịch được chuyển từ nước thải sang nước thu hồi. Quá trình này gọi là 'làm ngọt'. Cuối cùng, chu kỳ 'thải ra', rửa sạch chất lỏng quá trình ra khỏi tầng nhựa trao đổi, việc này 'đóng việc làm ngọt'.

Chất lỏng quá trình có thể bị pha loãng bởi nước chiếm trong tầng nhựa và trong thiết bị; việc pha loãng có thể gây ra sự dehydrate hoá của nhựa do chất lỏng quá trình nếu đậm đặc. Khi mất nước hạt nhựa co lại có thể gây rắc rối khi vận hành thiết bị cũng như có thể phá vỡ hạt nhựa. Thường nhựa được tái hydrate hoá ở dạng huyền phù, các hạt nhựa có thể nở ra tự do không bị chèn ép của các hạt khác. Sự trương lên, co lại của hạt nhựa có thể diễn ra trong quá trình tái sinh. Tốc độ trương của hạt cần giảm thiểu để tránh phá vỡ hạt.

Tốc độ dòng chảy hoạt động trong cột trao đổi phụ thuộc vào độ nhớt của dung dịch xử lý, tốc độ trao đổi, nồng độ chất lơ lửng. Với nhựa cation dung lượng lớn, và nhựa anion kiềm mạnh tốc độ trao đổi rất lớn, có thể kết thúc với chiều dày của lớp nhựa từ 3 đến 4 inch, 2gpm/ft<sup>3</sup>. Độ trao đổi này sẽ thay đổi, các con số này dùng để đặc trưng. Với nhựa anion kiềm yếu, dải trao đổi sẽ rộng hơn và loại này rất nhạy với dòng chảy. Độ nhạy này tạo ra sự thay đổi lớn về khả năng trao đổi của nhựa với các tốc độ dòng chảy khác nhau.

Áp suất trên tầng trao đổi cũng thay đổi theo dòng chảy. Nhiệt độ, độ nhớt, của dung dịch xử lý. Áp suất rơi cũng bị ảnh hưởng bởi các chất rắn lơ lửng. Tầng nhựa bị đóng chặt lại có thể do chất rắn lơ lửng khi áp suất dư lớn. Áp suất rơi lớn có thể phá vỡ hạt nhựa. Điều này thường xảy ra khi nhựa TĐ ion có liên kết ngang yếu làm việc ở tốc độ dòng chảy lớn. Nhựa nở ra trong quá trình tháo cạn, áp suất rơi tăng trong vòng làm việc. Dưới áp suất lớn, nhựa bị vỡ ra gây nên mất mát nhựa.

Trong vòng tháo cạn, hình thành các khe rãnh. Điều này gây ra do các chất lơ lửng trong dung dịch xử lý. Tầng nhựa trao đổi sẽ lọc các chất rắn lơ lửng, tích tụ phía trên của tầng nhựa. Khi nứt ra, tạo thành các khe xuyên qua lớp nhựa, ít bị cản trở. Bình thường tầng nhựa bị nén chặt ở tâm trong chu kỳ tháo cạn. Nhựa bị kéo về phía tâm, nước sẽ chảy xuống theo thành thiết bị. Với đường đi bị ngăn lại, phần tầng hạt nhựa bị tháo cạn nhanh chóng, cản trở dung dịch cần xử lý, nhựa bị phá vỡ nhanh chóng.

Thiết kế tầng trao đổi ion có ảnh hưởng lớn đến kết quả của quá trình trao đổi. Phân bố hợp lý dòng vào là cần thiết để ngăn cản các ảnh hưởng lên phần trên của tầng nhựa trong quá trình làm việc. Sự phân bố dòng ra cũng không kém phần quan trọng vì dung dịch cần xử lý phải chảy qua hết tầng nhựa và hiệu suất trao đổi phải cao nhất.

Phân bố tác nhân tái sinh trên toàn bộ bề mặt nhựa cũng quan trọng để đảm bảo sử dụng tối đa hạt nhựa và chất tái sinh.

### **3.2. Nguyên tắc thiết kế**

Yếu tố quan trọng trong thiết kế phân xưởng trao đổi ion là cấu hình của hạt nhựa khi nó tương tác với dung dịch. Lúc trước, tầng nhựa cố định được xem là tốt nhất, bây giờ ta có thể lựa chọn các công nghệ hiện đại hơn như: giữa tầng tĩnh, tầng đệm động, tầng sôi và thùng có khuấy trộn. Lượng chất rắn lơ lửng trong dịch cấp vào có thể quyết định các khả năng chọn lựa. Nhựa tầng đệm hoạt động như bộ lọc hiệu quả, nó



nhanh chóng bị tắt nếu có chất rắn lơ lửng, trong khi đó tầng sôi có thể hoạt động khi nồng độ chất rắn mịn đến vài trăm phần triệu. Thùng quay có thể hoạt động với lượng bùn chứa 20% chất rắn trong đó, không có hạt nào lớn hơn hạt nhựa.

Quy mô của phân xưởng cũng là một yếu tố cần xem xét khi thiết kế. Với quy mô rất nhỏ, có thể thiết kế loại tầng cố định với hệ số an toàn cao để đơn giản trong vận hành, không nhiều thiết bị khác. Ngoài ra, sử dụng trao đổi ion dòng liên tục có thể giảm đáng kể chi phí đầu tư với các phân xưởng lớn.

Các yếu tố trên kết hợp với tốc độ dòng chảy cao trong tầng nhựa đệm có thể tăng tốc độ phản ứng. Nói chung, các dung dịch loãng, trong được xử lý với tầng cố định hoặc tầng đệm động, các chất lỏng đục hoặc bùn loãng thường được xử lý bởi thùng quay hay tầng sôi.

### **3.3. Các loại thiết bị thông dụng**

#### *3.3.1. Loại tầng nhựa cố định (fixed bed)*

Loại tầng cố định đơn giản nhất được thể hiện trên hình, được sử dụng trong một nhà máy xử lý nước hiện đại. Thùng được thiết kế có hai đầu hình đĩa, chịu áp lực, có thêm các cửa công tác. Vật liệu là các loại thép với lớp lót cao su hoặc nhựa. Thép chống rỉ cũng hay sử dụng. Có thể chế tạo bằng thùng (kích thước nhỏ) bằng vật liệu composite. Chiều cao của tầng nhựa ít khi lớn hơn 1 m, nhưng phải để phần trên kể từ bề mặt trên của lớp nhựa khoảng 1m để nhựa giãn trong quá trình sôi làm sạch cặn bẩn.

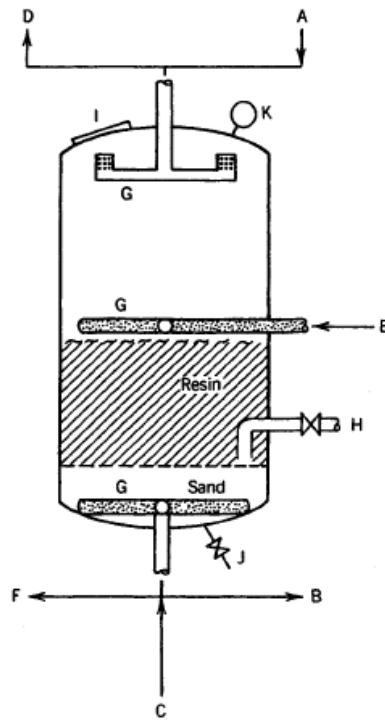


FIGURE 13.3-3 Typical fixed bed. A, feed; B, effluent; C, backwash supply; D, backwash overflow to resin trap; E, eluant supply; F, spent eluant; G, distributor manifolds; H, resin removal line; I, access hole; J, drain; K, pressure gage and vent.

Hướng chuyển động của dung dịch thường là từ trên xuống, nhựa như là một tầng đệm, giữa các hạt không có sự chuyển động tương đối. Tầng nhựa được đỡ bằng nhiều cách khác nhau. Cách đơn giản nhất là đổ đầy cát vào phần đáy của thùng, các ống phân phối được chôn trong lớp cát này. Điều này có thể gặp rắc rối khi chất lỏng chiếm các khoảng trống trong lớp cát sẽ tạo ra sự trộn lẫn hạt nhựa và cát sau vài chu trình làm việc. Để khắc phục, có thể dùng một tấm sàn, có đục lỗ, các chén phân phối (distributor cups) được bắt chặt vào đáy. Cấu tạo này tất nhiên đắt tiền hơn. Với cấu tạo này, toàn bộ áp lực sẽ tác động tập trung vào tầng nhựa trong quá trình chảy.

Tái sinh nhựa có thể thực hiện trong cùng thùng này, thực hiện dòng từ trên xuống với cùng hệ phân phối này. Tuy nhiên, hiệu quả sẽ cao khi dùng dòng tái sinh ngược chiều. Dòng tác nhân giải hấp từ dưới đi lên xuyên qua tầng nhựa, tầng nhựa được giữ không được sôi lên. Nhiều cách để giữ tầng nhựa không sôi lên là sử dụng ống thu có nhiều lỗ đặt ngay sát trên bề mặt tầng nhựa và thay cao su vào phía dưới hoặc trên tầng hoặc chôn vào trong nhựa để tránh sự chuyển động khi chất lỏng đi ngược lên trên.

Trong quá trình làm việc, bề mặt trên của nhựa hoạt động như lớp lọc hiệu quả với các hạt nhỏ mịn trong dòng cấp vào. Cần thiết phải rửa ngược hoặc làm sôi tầng

nhựa bằng nước sạch để tách các chất rắn này thải ra ngoài cuối một chu kỳ làm việc. Sử dụng hệ phân phối dòng ở đáy và ống thu ở nắp trên thùng.

Một kỹ thuật thông thường dùng để làm sạch nước là sử dụng tầng hỗn hợp của nhựa trao đổi cation và anion, thường thì hai tầng anion và cation tách riêng nhau ra. Sử dụng cột nhựa hỗn hợp như thế có thể đạt được độ tạp chất rất thấp. Việc tái sinh các cột nhựa này thực hiện với các loại nhựa trao đổi anion và cation có khối lượng riêng khác nhau. Sau khi tầng nhựa được làm sôi lên bằng nước, nhựa anion sẽ hình thành một lớp riêng biệt trên mặt của nhựa cation. Hai lớp được lắng xuống và được tái sinh lần lượt qua các bước

+Trước tiên dung dịch kiềm được cho chảy từ trên xuống từ hệ thống phân phối được đặt ngay sát trên tầng nhựa và được lấy ra bằng ống phân phối đặt gần bề mặt phân chia của hai lớp.

+Tiếp đến, rửa nhanh để loại kiềm và tác nhân tái sinh acid được cho vào tại lớp phân chia và lấy ra ở dưới tầng nhựa.

+Tầng nhựa được khuấy trộn bằng không khí sau khi rửa sạch acid thừa.

Cần ít nhất hai tầng nhựa cố định để hoạt động làm sạch nước được liên tục, nhưng thường được dùng trong quá trình thu hồi. Điều này cho phép áp suất tổng luôn ở dưới mức cho phép, mỗi tầng hoạt động tối đa trước khi tái sinh. Quá trình được điều khiển tự động qua nhiều chu kỳ làm việc và không chế tốc độ dòng cấp vào ở một tốc độ tính toán trước. Cần đến 6 van tự động đóng mở để điều khiển (tự động) hoàn toàn hoạt động của 1 thùng.

### 3.3.2. Loại tầng động

Loại hoạt động bán liên tục được sử dụng là thùng có tầng đệm, động, ngược chiều. Thủy lực được dùng để chuyển tầng, piston hoặc bơm dùng để vận chuyển nước. Nhiều thiết kế khác nhau được đề nghị nhưng chỉ có hai loại trở thành thương phẩm: kỹ thuật Higgins và của Porter (thiết kế, Asahi Chemical Company of Japan phát triển). Chu kỳ Higgins được phát triển bởi I.R.Higgins và Roberts ở Oak Ridge vào năm 1954, được mô tả trên hình

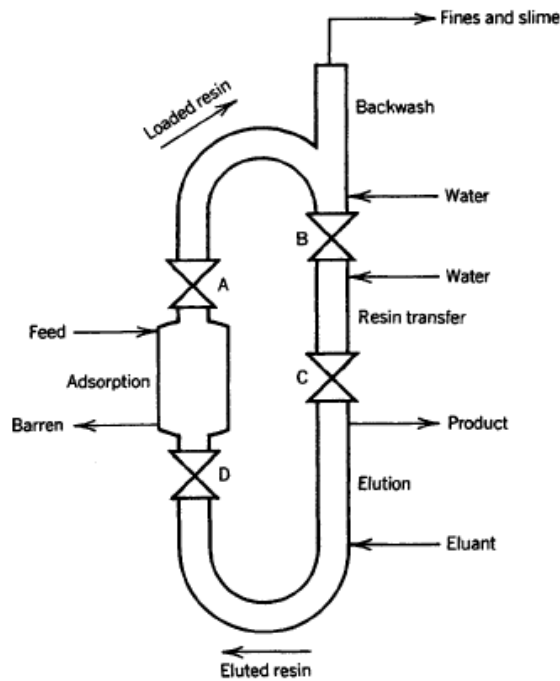
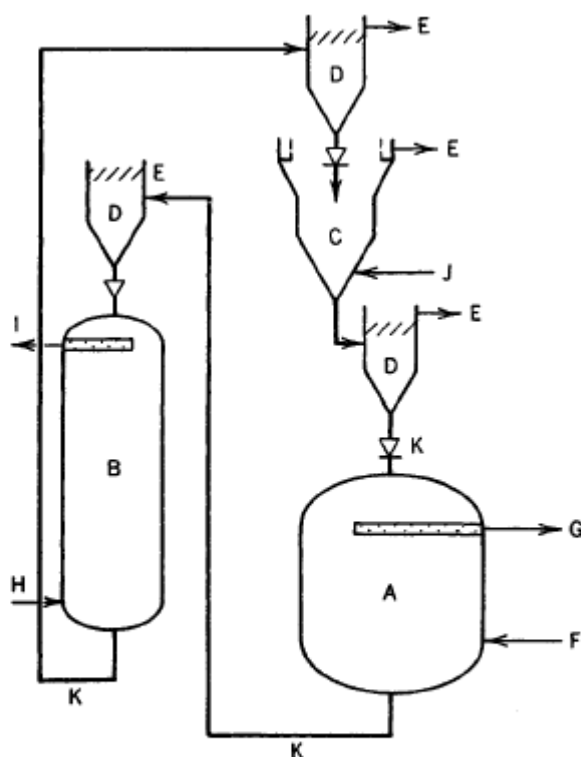


FIGURE 13.3-4 Higgins moving packed bed.

Hình thể hiện sơ đồ của thiết kế với phân tích hoặc xử lý, chất lỏng chính được cấp từ trên xuống. Phần này được nối với một ống có đường kính lớn, tạo thành một vòng làm việc liên tục, nhựa chuyển động tăng dần trong suốt quá trình trao đổi. Như vậy sẽ hình thành một dòng các hạt nhựa: tách, rửa ngược, tái sinh, rửa và lại tách. Trong quá trình làm việc bình thường, nhựa sẽ hình thành như một lớp đệm khi ở giai đoạn tách và tái sinh, các van A, B, C và D sẽ điều khiển để hoạt động này được độc lập với các công đoạn khác. Trong khi nhựa chuyển động, dòng chất lỏng bên ngoài bị chặn lại, các van A, C và D mở ra, cho phép nhựa chuyển động nhanh dần do nước chiếm chỗ. Khi van A, C và D đóng, bùn nhựa được rửa ngược trước khi mở van B để có thể lắng trong phần rung.

Một ý tưởng do R. Porter đưa ra năm 1956 theo thiết kế của Asahi. Ý tưởng này được Công ty phát triển để thu hồi Cu trong dòng thải của công nghệ sản xuất sợi, hệ thống được phát triển rộng ra trên quy mô thế giới để xử lý nước.



**FIGURE 13.3-5** Asahi moving packed bed. A, adsorption section; B, elution section; C, fluidized resin backwash; D, resin collection hoppers with screen top and nonreturn valve outlet for resin; E, transfer and backwash water overflow; F, feed; G, barren effluent; H, eluant; I, eluate product; J, backwash supply; K, resin flow.

Phần chiết hay xử lý gồm tầng đệm với dòng chảy từ dưới lên, nó sẽ đẩy tầng nhựa lên phía trên của thùng trong quá trình làm việc. Cuối một chu kỳ làm việc, dòng cấp được tắt đi và nhựa lại rơi xuống đáy thùng, kéo nhựa đã được tái sinh vào trên đỉnh tháp nhờ van một chiều. Khi dòng cấp vào bắt đầu trở lại, phần nhựa phía trên hệ phân phối dòng vào lại bị đẩy lên phía trên, phần dưới bị đẩy ra phía dưới, ra khỏi thùng, chuyển lên đỉnh của cột - tại đây nó bị làm sôi lên để tách các hạt nhỏ mịn. Nhựa lắng xuống phía đáy của cột rửa ngược được cấp vào thùng tái sinh-hoạt động giống như cột trích.

Cả hai loại thiết kế này làm việc bình thường với tầng nhựa đệm mỏng hơn tầng nhựa bình thường. Có thể làm việc ở tốc độ chảy rất cao, nên thùng nhỏ hơn thiết kế bình thường.

### 3.3.3. Loại tầng sôi (fluidized bed)

Tầng nhựa sôi thường được sử dụng để rửa ngược trong quá trình trao đổi ion. Tầng sôi như là một phương pháp để tiếp xúc hạt rắn với lỏng được áp dụng từ những năm 40, 50.

Khí các hạt sôi lên, khối lượng riêng của hạt chỉ lớn hơn của chất lỏng một ít sẽ không tạo ra các bọt khí lớn có các đặc trưng sôi với khí; tuy nhiên xảy ra hiện tượng sôi khác như vận chuyển của hạt và giãn của tầng nhựa.

Một vài thiết kế khác sử dụng tầng sôi để tăng tiếp xúc giữa lỏng và hạt nhựa đã trình bày trong tạp chí và đã triển khai trong phòng thí nghiệm dạng pilot. Một vấn đề chính của các ý tưởng này là nhựa chuyển ngược dòng với chất lỏng theo cách này có thể khống chế tốc độ dòng nhựa và nhựa trong tầng. Thuận lợi của tầng sôi là tầng không lọc các hạt nhựa nhỏ mịn nhưng cho phép nó ra theo sản phẩm lỏng. Cũng như, khí không tích lũy trong tầng sôi. Một thuận lợi khác là áp suất rơi trên tầng đệm có thể bỏ qua, nhưng điều này không đúng khi sử dụng vận tốc lỏng nhỏ hơn nhiều – làm cho phân xưởng sẽ phải lớn hơn.

Thiết kế đầu tiên trên nguyên lý tầng sôi để tiếp xúc nhựa với dung dịch được Dorr Company (chất làm mềm Dorrco) đề nghị. Dùng một cột chứa nhiều khay, trên đó nhựa sẽ sôi lên. Chất lỏng đi từ dưới lên, qua lớp nhựa, nhựa bị kéo đi qua các tầng, cấp vào khay phía trên như một bơm tia chất lỏng (chạy bằng nước sản phẩm). Vận chuyển nhựa từ cột trích ly đến tái sinh bằng bơm tia chất lỏng.

Một nguyên tắc hoạt động khác được Cloete và Streat; George cùng đồng nghiệp của Phòng Mỏ địa chất – USA đề nghị. Kỹ thuật này dựa trên nguyên tắc chia cắt dòng lỏng theo chu kỳ nhờ vào một loạt tầng sôi, cho phép tầng nhựa đọng lại trên các khay. Toàn bộ lượng trong cột được chảy bằng trọng lực hoặc bơm ngược chiều khoảng vài trăm milimet; cách vận hành này làm cho một phần nhựa tầng được vận chuyển đồng thời xuống tầng phía dưới. Khi dòng chảy từ dưới lên được bắt đầu trở lại, loạt tầng sôi được tái thiết lập. Có nhiều ý tưởng khác được đưa ra, ví dụ như đề nghị của McNeill và đồng nghiệp khi sử dụng xung thấp để tạo ra dòng nhựa chảy, và Levin (năm 1995, Viện thủy luyện quốc gia ở Johannesburg, Nam Phi) đề nghị dòng chất lỏng dùng để tạo dòng nhựa ngược chiều bằng sa lắng. Nguyên lý của Cloete-Streat được mô tả ở hình 13.3-6.

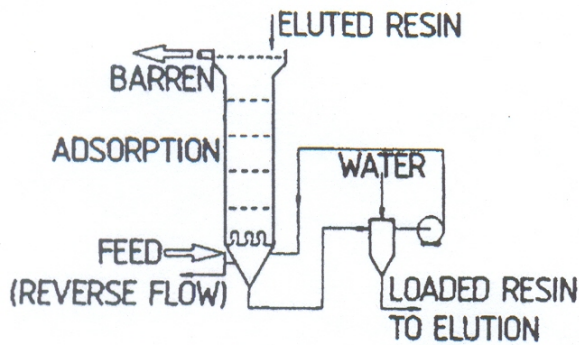


FIGURE 13.3-6 Cloete-Streat fluidized bed.

Trên nguyên tắc này, uranium được thu hồi từ nước thải loãng. Dịch cấp vào chứa 200ppm uranium chảy ngược qua cột có đường kính 4,85m, tốc độ  $332\text{m}^3/\text{h}$ , khoảng thời gian chảy trước là 4,5h. Cuối mỗi chu kỳ, dòng cấp vào được dừng lại để lắng trong 5 min và sau đó lại chuyển ngược trở lại trong 5 min, trong thời gian này, mức đỉnh giảm xuống 400mm và khoảng  $6,3\text{ m}^3$  nhựa được vận chuyển xuống phía dưới giữa mỗi tầng trong tổng số 12 tầng. Dòng chảy trước lại được bắt đầu và  $6,3\text{m}^3$  bùn nhựa trong đáy hình côn của cột được vận chuyển qua cột tái sinh bằng bơm. Vì vậy, dòng chảy trung bình của dịch rỉ (leach) là  $320\text{m}^3/\text{h}$  và nhựa là  $1,35\text{ m}^3/\text{h}$ . Mỗi khay chứa  $9,25\text{ m}^3$  nhựa tầng sôi, gián gấp đôi so với mức lắng của nó do vận tốc dòng cấp bề mặt là  $18\text{m}/\text{h}$ , được phân bố qua 1945 lỗ đường kính 12mm nằm trong khay, tạo ra một diện tích mở bằng 1,2% diện tích khay.

Nhà máy đầu tiên được xây dựng ở Germiston, Nam phi để tách Zn và Fe từ HCl đã dùng cho tẩy rửa. Nhiều thiết bị lớn hơn được xây dựng ở Nam phi để thu hồi uranium ở các mỏ: Randfontein Estates, Blyvoõuitzicht, Chemwes, Harmony và Vaal Reefs. Cùng loại thiết bị với đường kính cột là 3m có thể thu hồi vàng vết từ  $528\text{m}^3/\text{h}$  nước thải mỏ tại mỏ vàng Welkom ở Nam Phi, sử dụng than hoạt tính thay cho nhựa trao đổi ion. Dòng cấp vào chứa 30ppb vàng, thu hồi khoảng 5kg vàng mỗi tháng.

Các nghiên cứu nguyên lý cơ bản về công nghệ được tiến hành ở Đại học Hoàng Gia, Anh (Imperial College). Hình 13.3.7 thể hiện nguyên tắc cơ bản của nhà máy

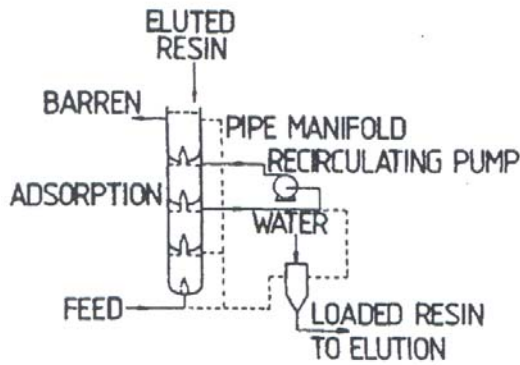


FIGURE 13.3-7 Himsley fluidized bed.

Dòng lỏng chảy liên tục từ dưới lên qua nhiều tầng trong cột. Một trong các tầng là tầng nhựa sôi. Các mẻ nhựa được chuyển nối tiếp nhau từ trên xuống bằng đảo nghịch dòng chảy từ tầng này sang tầng khác một cách chọn lọc. Tầng được lựa chọn để vận chuyển bị tụt xuống do chuyển dòng chảy, và sau đó thay thế nhựa đi xuống trong tầng trống phía dưới. Mỗi mẻ nhựa trong đáy cột chuyển lên đỉnh cột của tái sinh. Khay được thiết kế khác thường vì chỉ có 1 loại phân bố như hình 13.3-7. Sự chuyển ngược dòng từ tầng này sang tầng khác cần các có các van với bơm mà công suất của nó lớn hơn bơm cấp. Các màng chắn hay cốc phân phối ở mỗi tầng ngăn sự tắc nghẽn qua bơm vận chuyển.

Porter thiết kế đặc biệt với tốc độ dòng rất lớn, hoạt động ngoài trời là các thùng lớn có nắp mở được sắp xếp theo tầng. Với các thiết kế cũ, dung dịch chảy từ tầng này sang tầng khác bằng bơm, các thùng làm bằng xi măng, hình chữ nhật. Các thùng loại mới là thép có lót cao su, các thùng được đặt thấp dần nên dòng chảy sẽ theo trong lượng. Dòng lỏng chảy liên tục, vào thùng ở ống phân phối có lỗ, đặt ở vị trí thấp, dòng chảy tràn qua các chắn ở trên đỉnh và cuối cùng chảy qua màng chắn để thu lại một ít nhựa đã vào. Nhựa được chuyển gián đoạn từ tầng này sang tầng kế tiếp từ dưới lên, khi trống, bằng cách sử dụng không khí, nó sẽ kéo xuống gần cuối mỗi tầng và tuần hoàn bùn nhựa, và dung dịch vào trong tầng từ dưới lên. Nhựa cho vào gián đoạn ở tầng cấp liệu, mô tả ở hình 13.3-8.



## Ion Exchange

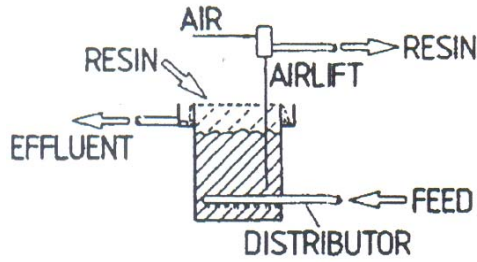


FIGURE 13.3-8 Porter fluidized bed.

Thiết kế lớn nhất được thực hiện ở nhà máy uranium Rossing, Tây nam châu phi (Namibia). Các tầng là các thùng hình chữ nhật làm bằng bê tông lót cao su, cao 3,8m với kích thước dự trữ là 6,2m. Có 4 dòng song song, với tổng năng suất 3600m<sup>3</sup>/h, đi qua 5 tầng đặt so le nhau, tốc độ bề mặt là 23m/h. Nhựa trong mỗi tầng là 26m<sup>3</sup>, tổng lượng nhựa sử dụng là 914m<sup>3</sup>.

## 3.3.4. Loại thùng khuấy (stirred tank)

Phản ứng của nhựa với dung dịch trong một cái cốc có khuấy trộn hay được thực hiện trong phòng thí nghiệm để khảo sát động học của phản ứng. Khi áp dụng trong quy mô của một nhà máy, sẽ gặp những rắc rối sau:

- Khuấy với tốc độ vừa phải để tránh mài mòn nhựa
- Thùng trong dây chuyền phải có hiệu suất chuyển hoá cao
- Nồng độ nhựa trong huyền phù phải thấp

Với kỹ thuật này, ứng dụng chính là trong hệ mà dòng lỏng cấp vào chứa chất rắn nhỏ mịn có thể làm tắt tầng cố định hay có thể đẩy nhựa nổi ra khỏi tầng sôi do khối lượng riêng hay độ nhớt của chất lỏng. Công nghệ này được sử dụng thu hồi uranium từ quặng có thành phần khoáng sét cao. Các khoáng này tạo ra một khối nhão làm chi phí lọc cao lên và vì vậy nảy sinh ra bài toán tách kim loại hoà tan trực tiếp từ dịch rỉ (leach pulp). Các nhà máy ở Mỹ trong những năm 50, hoạt động trên nguyên lý này và được gọi là kiểu nhựa trong bùn (resin-in-pulp-RIP). Phương pháp khuấy trộn có lẽ đơn giản nhất là sục khí vào đáy thùng trộn.

Một ví dụ điển hình thể hiện trên hình 13.3-9.

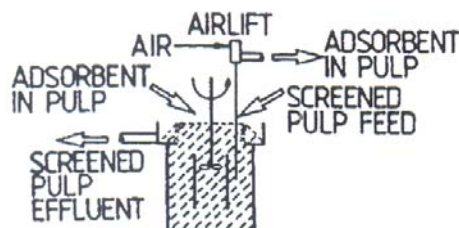


FIGURE 13.3-9 Stirred-tank resin-in-pulp process: similar technology is used for adsorption with activated carbon

Khí sẽ nâng bùn lên đến một sàng rung, ở tầng trên và dòng khí hoạt động liên tục tạo làm cho dòng nhựa chuyển động ngược chiều với dòng dịch quặng (pulp: quặng nghiền nhỏ trong nước). Thiết bị đơn giản này sử dụng thu hồi vàng từ nước quặng sau khi chiết (leach pulp) bằng than hoạt tính kích thước 2-4mm. Công nghệ này được ưa thích để tách vàng ở một số nhà máy mới của Mỹ, Canada, Úc, Nam phi.

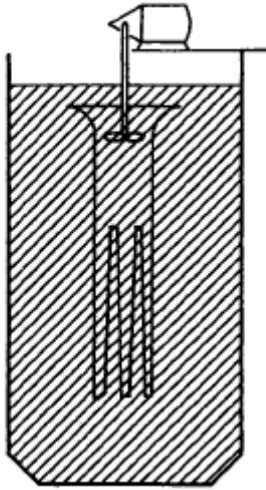
Sơ đồ công nghệ đơn giản trong nhà máy tinh chế vàng gồm những thiết bị đơn giản sử dụng RIP, nhưng thiết bị có điểm khác biệt cơ bản là giải hấp vàng dưới áp suất và tái sinh than trong lò nung 600-700°C.

Vấn đề chính trong thiết kế hoạt động theo nguyên lý RIP là phải có những màng để có thể tách nhựa (hoặc than hoạt tính) trong dung dịch quặng chảy tràn của mỗi thùng và cuối cùng đến dòng thải. Điều này không chỉ gây tắc do cặn mà còn làm hỏng thiết bị và mài mòn hạt nhựa khi rung động. Carman và Read thí nghiệm trên một thiết bị pilot cố gắng làm nổi các hạt nhựa trong dung dịch quặng với mong muốn phát triển công nghệ RIP không có lưới lọc để thu hồi vàng và uranium.

Ý tưởng mới phát triển: chuyên tầng sôi của nhựa nổi trong thiết bị nước rỉ, gọi là nhựa trong nước rỉ (resin-in-leach) RELIX. Ý tưởng mới này không thành công khi áp dụng trên quy mô lớn do vậy, phát triển chỉ tập trung vào để đạt được năng suất cao với mài mòn thấp nhất bằng các tấm lưới.

Một dạng lưới được áp dụng rộng rãi ở Nam Phi trong các nhà máy trao đổi ion là DSM (Dutch Sate Mines), lưới với dây có tiết diện hình chữ nhật. Các thiết bị này đòi hỏi áp suất tĩnh thấp, không di chuyển, gắn chắc chắn. Một loại khác do Laxen và đồng nghiệp đề nghị, cũng tương tự với kiểu của Shoemaker. Cả hai thiết kế lưới chảy tràn đặt chìm dưới bề mặt của dung dịch quặng và dòng chảy tiếp tuyến vải màng lọc. Laxen và cộng sự đạt được hiệu ứng này bằng cách bơm khí qua màng, với tấm chắn sau màng dòng chảy rung động được tạo ra bởi các bóng khí; trong kiểu của Shoemaker các ảnh hưởng tương tự cũng được tạo ra khi đưa xung để khuấy trộn. Tốc độ dòng dung dịch quặng qua màng với tốc độ bề mặt là 120m/h có thể đạt được trong thực tế trong thiết kế của Laxen và đồng sự. Arden và đồng sự đã sử dụng xung thấp để làm sạch màng trong thiết kế kiểu RIP. Sử dụng khí để khuấy trộn trong dung dịch quặng được áp dụng trong công nghiệp khoáng sản. Năng lượng dùng cho khuấy trộn giảm so với khuấy cơ học - thường hiệu quả hơn nhưng chi phí tăng. Hình 13.3-10,

một kiểu nhà máy thu hồi vàng từ nước rỉ của dung dịch quặng Nhà máy sử dụng thiết bị khuấy trộn ống có dự trữ để khởi động sau khi tắt.

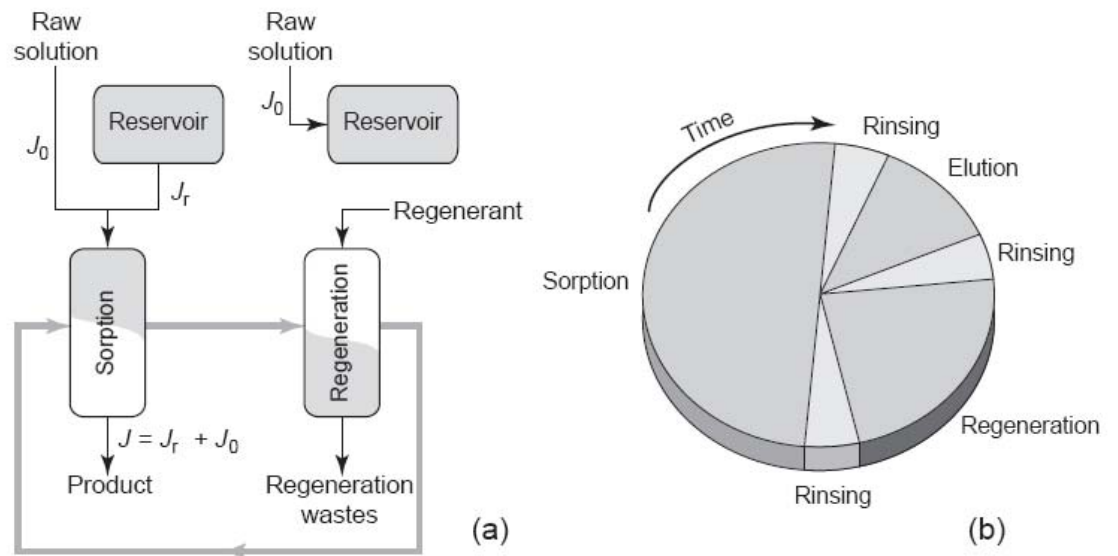


**FIGURE 13.3-10** Stirred tank for adsorbent-in-pulp process with resuspension slots in draft tube. Figure reproduced from J. Y. Oldshue, *Fluid Mixing Technology*, McGraw-Hill, New York, 1983.

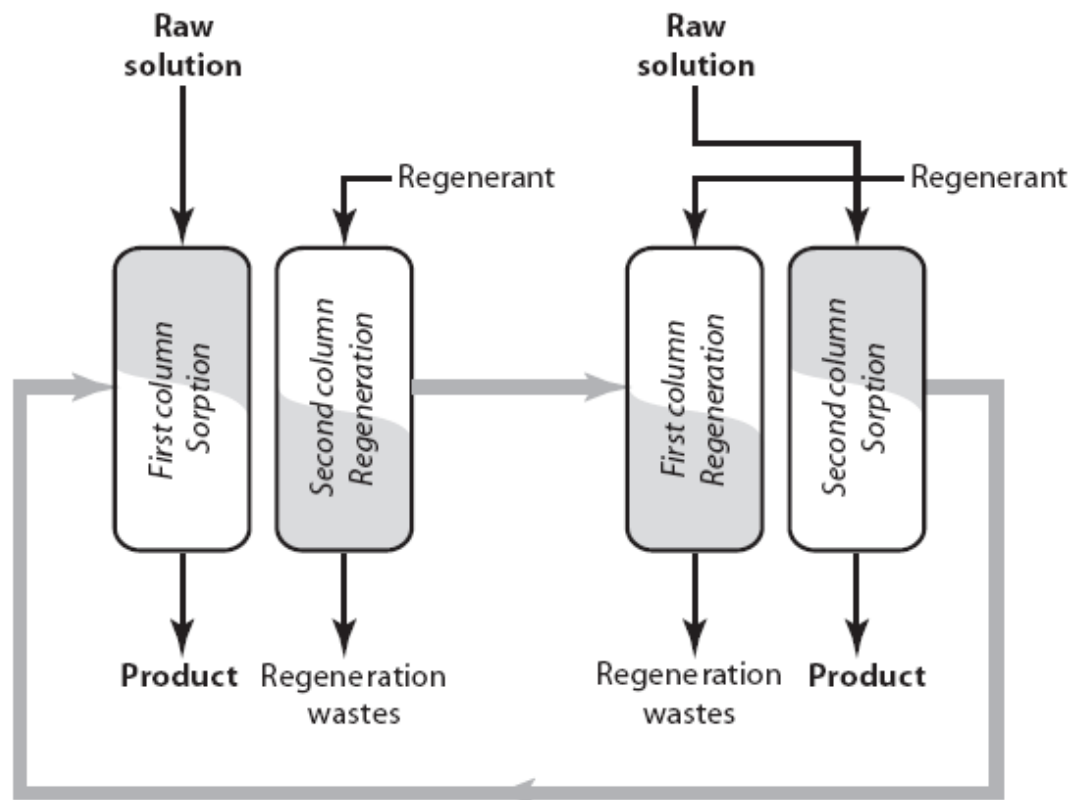
The slots cut into the draft tube follow a suggestion from Australia. Cánh khuấy được hàn vào phần trên của ống để đảm bảo mức trên của dịch quặng sa lắng.

Thiết kế khuấy cơ học dựa trên tính toán năng lượng cần thiết đủ làm lơ lửng các hạt rắn trong thùng. Các giá trị này đã có sẵn đối với mỗi loại cánh khuấy song không mấy tin cậy, đôi khi cho kết quả trái ngược nhau. Các ảnh hưởng của khuấy trộn lên tốc độ mài mòn của nhựa hay carbon phải được xem xét cẩn thận.

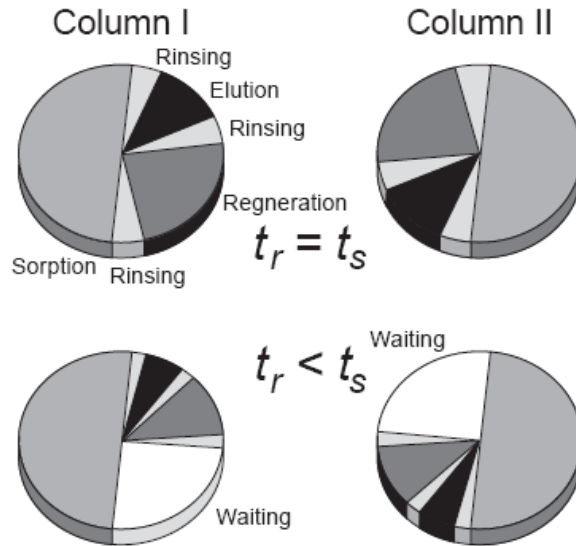
## Phụ lục



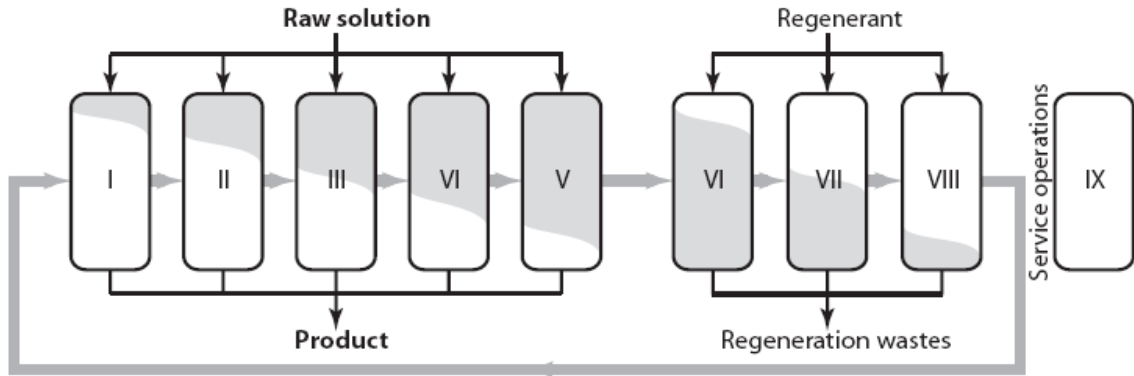
**Fig. 14.1.** Scheme of a single-column process (a) and the time distribution diagram for its stages (b). Left column of panel (a) corresponds to treatment of the stream (sorption). Right column illustrates all other operations. The panel (b) presents the diagram for case of equal fluxes,  $J_r = J_0$ , i.e. equal time spent for the sorption and other operations,  $t_r = t_s$ .



**Fig. 14.2.** Two-column scheme of stream treatment.



**Fig. 14.3.** Time distribution of two-column processes with different ratio between  $t_r$  and  $t_s$ . The time direction is clockwise.



**Fig. 14.4.** A nine-column scheme of stream treatment. For simplicity, the scheme does not include rinsing steps. Elution and regeneration are combined for the same reason. The stream treatment step is performed simultaneously with five columns (columns I–V); regeneration step is performed with three columns (VI–VIII). One column is excluded from the operation cycle to undergo service operations such as reparation, replacement of the exchanger, etc.

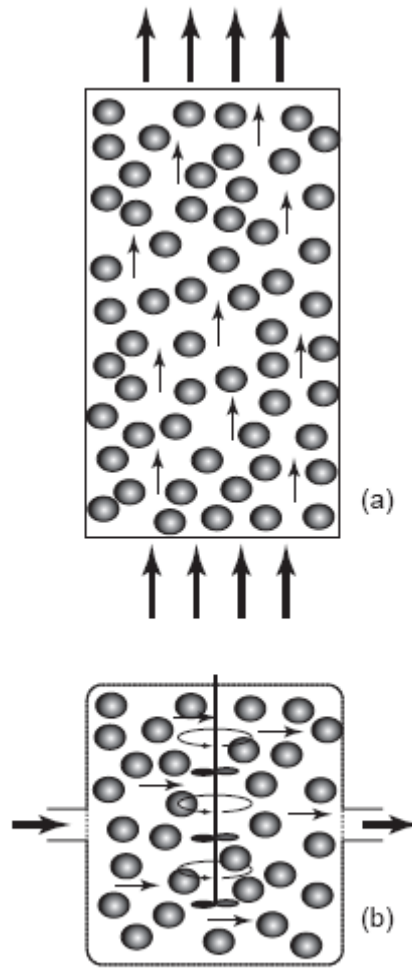


Fig. 14.5. Two simplest fluidised bed systems: (a) ion exchange column with fluidised bed; sorption front is formed but can be distorted by the longitudinal mixing; (b) continuous batch reactor; the bed is fluidised by a stirrer; no sorption front can be formed.

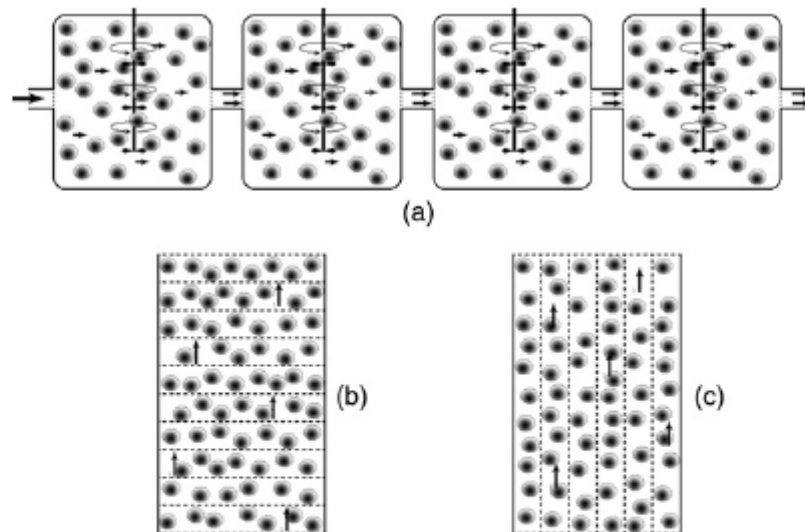
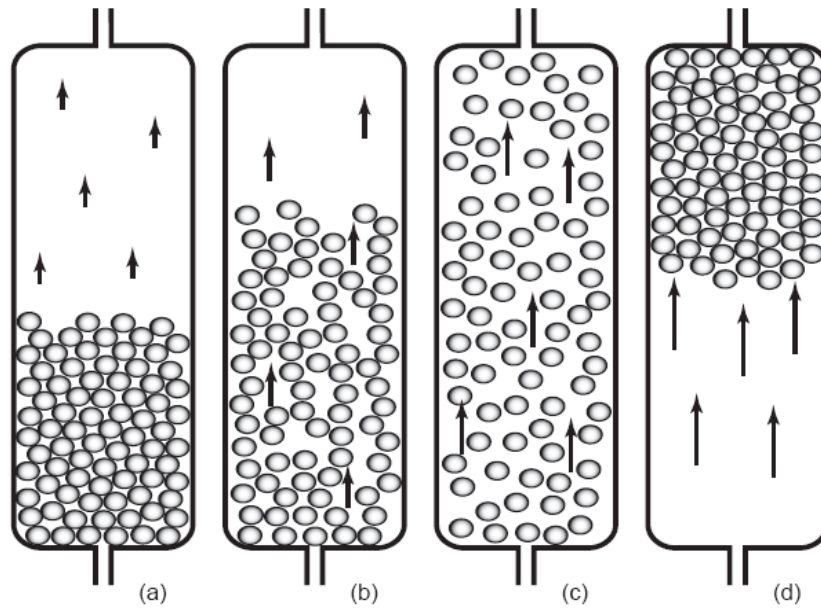
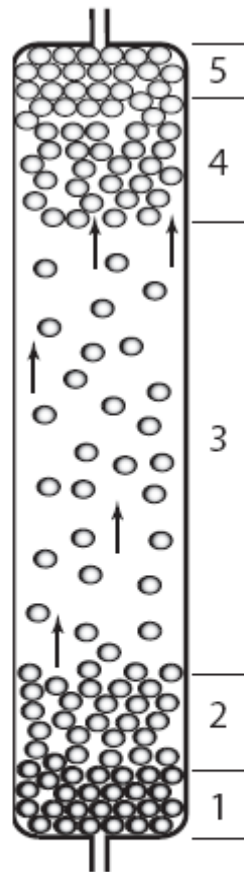


Fig. 14.6. Fluidised bed reactors with reduced longitudinal mixing: (a) series of batch reactors consequently linked with each other. Such a system can be considered as one "pseudo-column". (b) column divided with perforated plates that protect the column content from longitudinal mixing. The principle is similar to the system of batch reactors but one column can have many more "compartments" than the series of batch reactors in (a). (c) column separated with vertical baffles simulating a set of small-diameter columns working in parallel. The front distortion is reduced because the axial movements of the beads are inversely interrelated with the column diameter.



**Fig. 14.8.** Formation of different types of beds dependent on the down-up flow rate of the solution. (a) Packed bed (low flow rate); (b) expanded bed (increased flow rate); (c) fluidised bed (flow rate high enough to suspend beads); (d) undesirable formation of packed bed at the top of the column (very high flow rate).



**Fig. 14.9.** Disintegration of a bed consisting of beads with inhomogeneous density and/or hydrodynamic shape. The scheme is formally divided into five regions: packed bed at the bottom of the column (1), expanded bed (2), fluidised bed in the middle of the column (3), the bed with expanded-like properties that can be formed under the upper packed bed (4), undesirable packed bed at the top of the column (5). Please note that the density of beads in the fluidised region is very low and, thus, this part of the column cannot perform as a shorter fluidised bed of desirable properties.

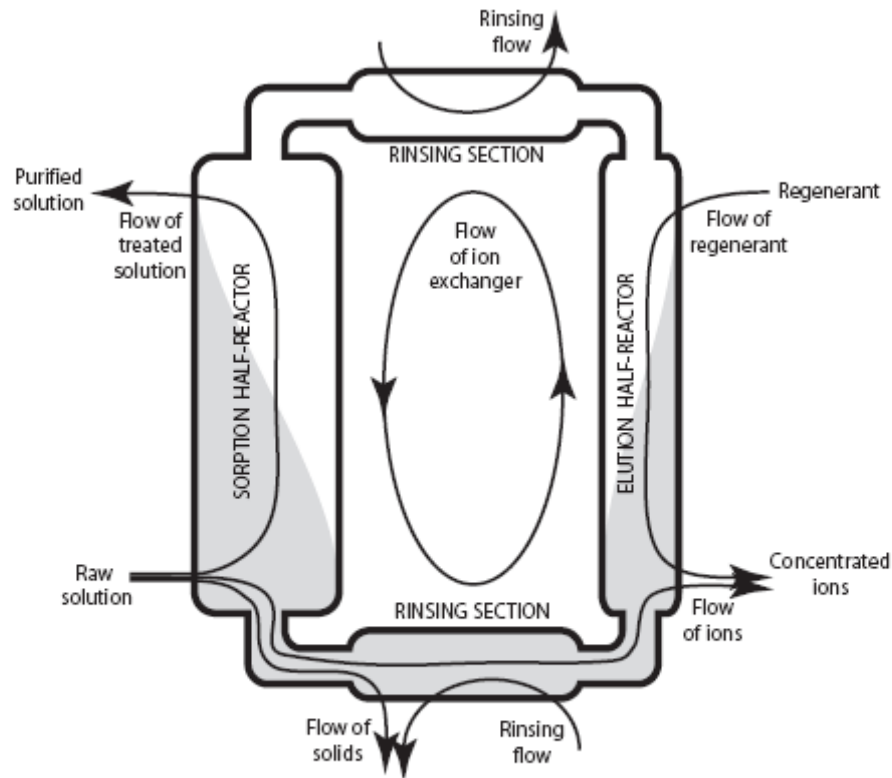


Fig. 14.10. Scheme of the moving bed process. The grey background indicates the exchanger loaded with target ions; the white background corresponds to regenerated material.

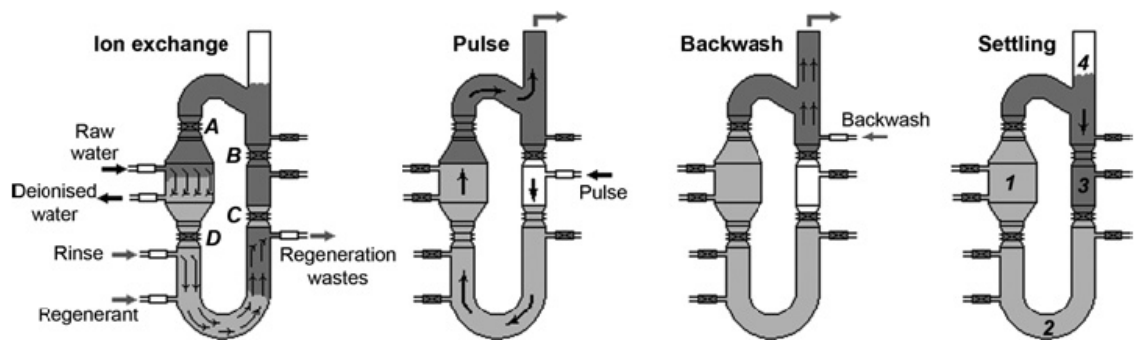


Fig. 14.11. Water deionisation with *Higgins contactor*. The contactor consists of four parts connected with large-diameter pipe-work: deionisation section (1), regeneration section (2), propulsion section (3), and expansion section (4). Sections are separated by valves A, B, C, and D. Valves controlling the liquid flows are not numbered. Light-grey background indicates a fresh ion exchanger; dark-grey background indicates an exchanger loaded with ions. All ion exchange processes take place during the first stage (left panel). A strong pulse of water provides the exchanger with stepwise motion at the pulse step.