

NGHIÊN CỨU TÁCH SULFAT TỪ NƯỚC ÓT BẰNG DUNG DỊCH CaCl_2

Hoàng Đông Nam, Lê Minh Tâm
 Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM
 (Bài nhận ngày 11 tháng 11 năm 2006)

TÓM TẮT: Bài báo này trình bày kết quả sử dụng phương pháp qui hoạch thực nghiệm nghiên cứu sự ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, thời gian phản ứng, nồng độ, tỉ lệ tác chất và tốc độ khuấy trộn... đến khả năng tách loại SO_4^{2-} trong nước ót bằng dung dịch CaCl_2 .

1. MỞ ĐẦU

Nước ót thu được trong công nghệ sản xuất muối biển chứa nhiều muối khoáng quan trọng như natri, kali, magie... Đặc biệt, magie được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như tổng hợp dược liệu, chế tạo vật liệu xây dựng, vật liệu chịu lửa cao cấp... Có thể thu hồi magie dưới dạng $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bằng phương pháp sữa vôi (trình bày trong một bài báo tiếp theo). Hạn chế của phương pháp này là sự hiện diện của ion SO_4^{2-} trong nước ót sẽ làm nhiễm bẩn sản phẩm do hiện tượng đồng kết tủa với canxi. Vì vậy, yêu cầu quan trọng để tạo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ có độ tinh khiết cao là phải loại bỏ triệt để sulfat hiện diện trong nước ót. [1, 2]

Phương pháp sử dụng dung dịch CaCl_2 để kết tủa SO_4^{2-} được lựa chọn nghiên cứu, sản phẩm phụ kiến của quá trình là thạch cao. Thạch cao có nhiều ứng dụng trong đời sống và trong kỹ thuật: thạch cao dùng làm khuôn trong công nghệ gốm sứ, y học, phụ gia điều chỉnh tốc độ đóng rắn cho xi măng Poóclăng; chất kết dính thạch cao được dùng nhiều trong xây dựng, các chi tiết kết cấu phức tạp, đúc tượng trong kiến trúc, mỹ thuật... Như vậy, qui trình sử dụng dung dịch CaCl_2 ngoài việc xử lý sulfat trong nước ót còn tạo thành một sản phẩm có giá trị kinh tế cao, đồng thời CaCl_2 là thành phần chính trong nước cái sau khi tách $\text{Mg}(\text{OH})_2$ bằng sữa vôi nên có thể hoàn lưu tạo chu trình, nâng cao hiệu quả kinh tế của quá trình và góp phần bảo vệ môi trường.

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu nghiên cứu quá trình tách loại sulfat là nước ót Ninh Thuận 30⁰Bé (bảng 1) và dung dịch CaCl_2 điều chế từ muối CaCl_2 rắn kỹ thuật (bảng 2).

Bảng 1: Thành phần hóa học nước ót Ninh Thuận 30⁰Bé

Thành phần	Mg^{2+} , (M)	Ca^{2+} , (M)	SO_4^{2-} , (g/l)	Cl^- , (M)
Nồng độ	1,25	$4,833 \cdot 10^{-3}$	90,25	4,79

Bảng 2: Thành phần tạp chất trong mẫu CaCl_2 rắn (quang phổ phát xạ hồ quang).

Thành phần	Si	Al	Mg	Fe	Ti	Cu	Na
% khối lượng	0,005	0,005	0,02	0,005	0,002	0,0005	0,03

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phản ứng giữa Ca^{2+} và SO_4^{2-} được nhìn nhận diễn ra với tốc độ chậm và cơ chế phức tạp [2, 4]. Có nhiều yếu tố tác động đến hiệu suất của quá trình như nhiệt độ, nồng độ, tỉ lệ tác chất, mức độ khuấy trộn, thời gian phản ứng... Nghiên cứu trên cơ sở thay đổi lần lượt từng

yếu tố, đồng thời cố định các yếu tố còn lại để nhận xét mức độ ảnh hưởng của chúng đến hiệu suất tách SO_4^{2-} . Từ đó chọn nghiên cứu mô hình thống kê thực nghiệm bậc 1 trên cơ sở các yếu tố chính, tối ưu hóa để tìm chế độ vận hành tối ưu.

Sản phẩm tạo thành được xác định thành phần hóa (quang phổ phát xạ hồ quang) để xem xét mức độ nhiễm bẩn tạp chất. Cấu trúc sản phẩm được nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen và phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA – Differential Thermal Analysis).

Hàm lượng SO_4^{2-} được xác định bằng phương pháp so màu [5] trên máy Genesis 20, bước sóng 450 nm, đường chuẩn xác định nồng độ SO_4^{2-} : $\text{ppm}(\text{SO}_4^{2-}) = 105,78A + 0,0677$; $R^2 = 0,9995$.

Hàm lượng Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- xác định bằng phương pháp chuẩn độ thể tích. [5]

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

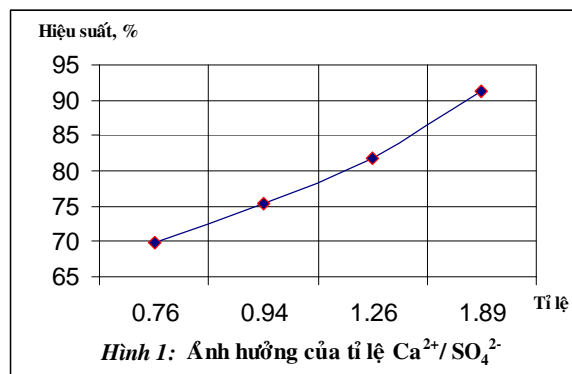
3.1. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố đến hiệu suất tách SO_4^{2-}

Thay đổi lần lượt từng yếu tố, cố định các yếu tố còn lại tương ứng với các chế độ sau:

Nhiệt độ ($t^\circ\text{C}$)	:40 $^\circ\text{C}$	Nồng độ SO_4^{2-}	:90,25 g/l
Tốc độ khuấy (w)	:300 v/ph	Nồng độ Ca^{2+}	:0,7125 M
Thời gian phản ứng (t)	:60 phút	Tỉ lệ đương lượng $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$:1,26

3.1.1 Ảnh hưởng của tỉ lệ tác chất $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$

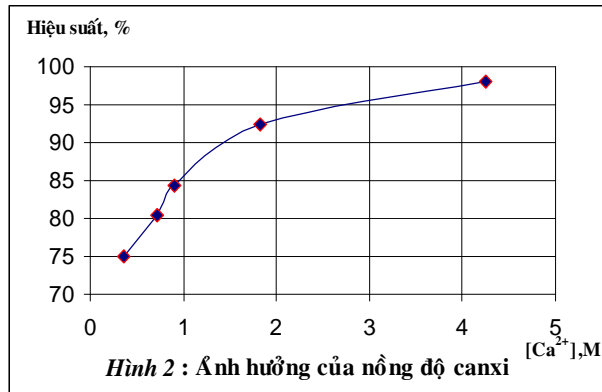
Tỉ lệ $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$	0,76	0,94	1,26	1,89
Hiệu suất, %	69,95	75,42	81,81	91,14



Nhận xét: Tỉ lệ tác chất là một yếu tố tác động mạnh đến khả năng tách loại SO_4^{2-} trong nước ót. Hiệu suất phản ứng tăng cùng với sự tăng của tỉ lệ $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$. Chọn tỉ lệ tác chất là một trong những yếu tố nghiên cứu qui hoạch thực nghiệm. Khoảng tỉ lệ khảo sát là: (1,26÷1,89)

3.1.2 Ảnh hưởng của nồng độ Ca^{2+}

Nồng độ Ca^{2+} , M	0,36	0,70	0,91	1,83	4,25
Hiệu suất, %	75,05	80,46	84,34	92,47	97,96



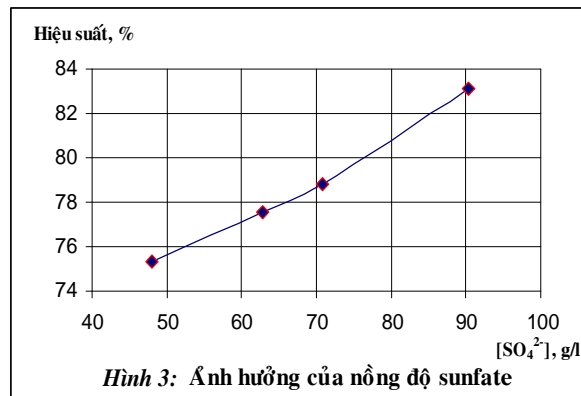
Hình 2 : Ảnh hưởng của nồng độ canxi

Nhận xét: Nồng độ Ca^{2+} ảnh hưởng rất mạnh đến hiệu suất tách loại SO_4^{2-} từ nước ót. Chọn nồng độ Ca^{2+} là một yếu tố nghiên cứu qui hoạch.

Khoảng $[Ca^{2+}]$ khảo sát là: (0,70÷4,25 M).

3.1.3 Ảnh hưởng của nồng độ SO_4^{2-}

Nồng độ SO_4^{2-} , g/l	48,03	62,84	70,78	90,25
Hiệu suất, %	75,37	77,53	78,83	83,09

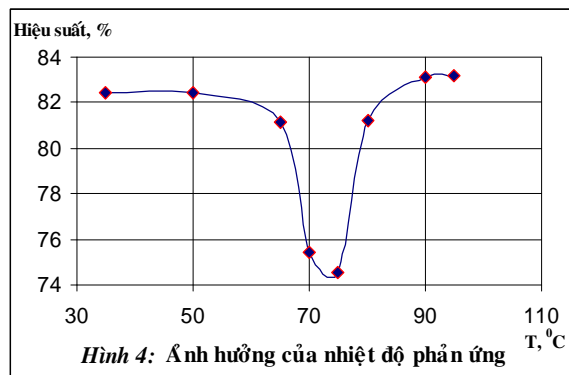


Hình 3: Ảnh hưởng của nồng độ sunfate

Nhận xét: Nồng độ SO_4^{2-} cũng là yếu tố tác động mạnh đến hàm đáp ứng. Chọn khoảng nồng độ SO_4^{2-} nghiên cứu là (72,20 ÷ 90,25 g/l)

3.1.4 Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Nhiệt độ, °C	35	50	65	70	75	80	90	95
Hiệu suất, %	82,43	82,43	81,12	75,42	74,53	81,19	83,09	83,25



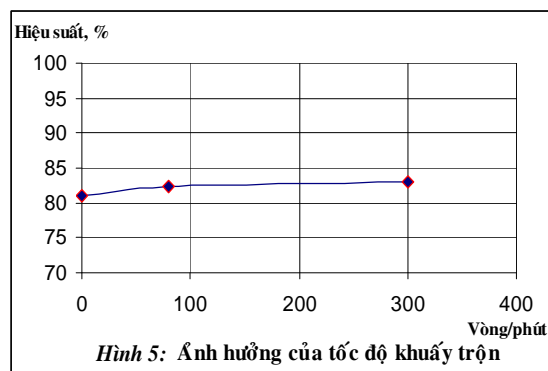
Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Nhận xét: Khi nhiệt độ phản ứng ở khoảng 65⁰C trở lên, sản phẩm tạo thành ở dạng CaSO₄ khan. Dạng này không có giá trị kinh tế vì không có khả năng đóng rắn khi hóa hợp với nước [2]. Mặt khác ở nhiệt độ cao, hiệu suất xử lý SO₄²⁻ thay đổi không đáng kể so với vùng nhiệt độ thấp. Ngoài ra quá trình sản xuất ở qui mô công nghiệp nếu tiến hành ở nhiệt độ cao sẽ bị hạn chế bởi chi phí năng lượng và thiết bị.

Cố định nhiệt độ trong các thí nghiệm qui hoạch, chọn nhiệt độ khảo sát là 40⁰C

3.1.5 Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn

Tốc độ khuấy, v/ph	0	80	300
Hiệu suất, %	81,12	82,43	83,09

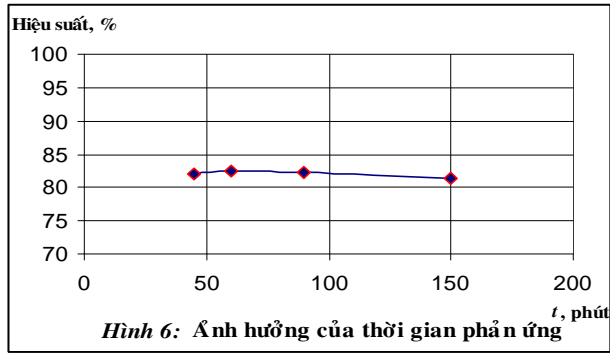


Hình 5: Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn

Nhận xét: Khuấy trộn ảnh hưởng không nhiều đến hiệu suất phản ứng giữa Ca²⁺ và SO₄²⁻. Điều đó chứng tỏ khả năng khuếch tán tốt của các cấu tử trong dung dịch. Cố định tốc độ nghiên cứu là 100 v/phút.

3.1.6 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian, phút	45	60	90	150
Hiệu suất, %	81,98	82,50	82,25	81,46



Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Nhận xét: Kết quả thực nghiệm cho thấy sau 45 phút, thời gian phản ứng ảnh hưởng không nhiều đến hiệu suất phản ứng.

Cố định thời gian khảo sát cho các phản ứng trong phần qui hoạch thực nghiệm là 60 phút.

3.2. Mô hình thống kê thực nghiệm

Chọn mô hình bậc 1, hoạch định yếu tố toàn phần trên cơ sở các yếu tố **nồng độ Ca^{2+} (x_1)**, **tỉ lệ Ca^{2+}/SO_4^{2-} (x_2)**, **nồng độ SO_4^{2-} (x_3)**, mục tiêu là **hiệu suất tách sulfat**. [3]

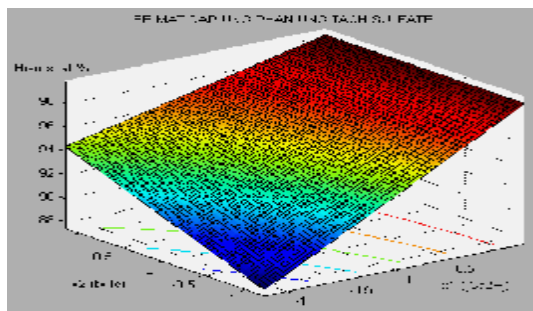
stt	x_0	x_1	x_2	x_3	y	\hat{y}	$(y - \hat{y})^2$
1	+	-	+	+	94,74	94,33	0,1640
2	+	-	-	+	90,99	89,46	2,3409
3	+	+	+	+	99,36	98,96	0,1560
4	+	+	-	+	98,83	98,44	0,1482
5	+	-	+	-	93,93	94,33	0,1640
6	+	-	-	-	87,93	89,46	2,3409
7	+	+	+	-	98,57	98,96	0,1560
8	+	+	-	-	98,06	98,44	0,1482

Tiến hành ba thí nghiệm tại tâm:

$$y_1^0 = 98,93\% \quad y_2^0 = 98,54\% \quad y_3^0 = 98,63\%$$

Xử lý thống kê, kiểm định sự tương thích của các hệ số theo tiêu chuẩn Student ($p=0,01$), phương trình hồi qui thu được tương thích với thực nghiệm (tiêu chuẩn Fisher $p = 0,01$):

$$\hat{y} = 95,30125 + 3,40375 x_1 + 1,34875 x_2 - 1,08875 x_1 x_2 \quad (1)$$

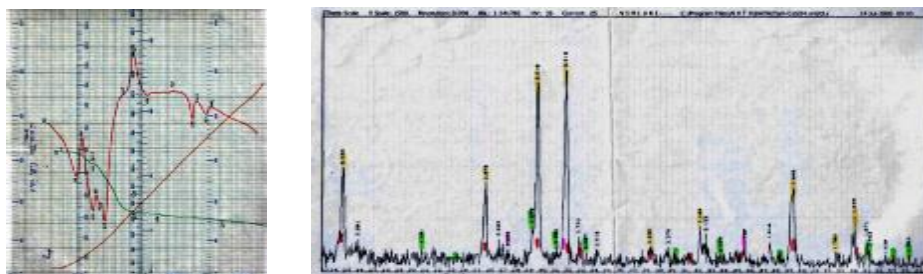


Kết luận: Tối ưu hóa phương trình hồi qui (1) bằng chương trình Matlab 6.5:

- Hiệu suất xử lý SO_4^{2-} cực đại theo phương trình (1) đạt 99,52% khi:
 - $x_1 = 1,24$ hay – nồng độ Ca^{2+} : 4,67M
 - $x_2 = 3,12$ hay – tỉ lệ $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$: 2,56
- Thí nghiệm tại điểm tối ưu, hiệu suất xử lý SO_4^{2-} đạt 99,58%, **phù hợp với kết quả từ phương trình hồi qui (1).**

3.3 Đánh giá chất lượng sản phẩm

3.3.1 Thành phần khoáng sản phẩm



Hình 8: a) Nhiệt độ DTA b) Phổ nhiễu xạ tia X sản phẩm thạch cao.

Phổ phân tích DTA và phổ nhiễu xạ tia X mẫu sản phẩm sau khi sấy ở 100°C trong 2 giờ (hình 8) cho thấy khoáng chủ yếu là $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (một phần rất ít dạng $\gamma\text{-CaSO}_4$ khan). Như vậy sản phẩm tạo thành tương ứng với chế độ tách sulfat tối ưu là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, đây là sản phẩm phụ có giá trị kinh tế cao.

3.3.2 Thành phần hóa sản phẩm

Bảng 3: Thành phần tạp chất trong mẫu sản phẩm thạch cao (phổ phát xạ hồ quang)

Thành phần	Al	Si	Mg	Fe	Ti	Cu	Na
% khối lượng	0,003	0,005	0,02	0,003	0,002	0,0005	0,03

Kết quả phân tích quang phổ phát xạ hồ quang mẫu sản phẩm (bảng 3) cho thấy thành phần tạp chất trong mẫu thạch cao rất ít. Tạp lớn nhất là natri (0,03%) và magie (0,02%), các cấu tử còn lại không đáng kể. Vậy sản phẩm sau quá trình lọc rửa đạt độ tinh khiết cao. Từ

thành phần khoáng và thành phần hóa cho thấy khả năng ứng dụng của sản phẩm trong các lĩnh vực kỹ thuật cao như y tế, vật liệu mới...

4. KẾT LUẬN

Kết quả thực nghiệm cho thấy, nồng độ Ca^{2+} là yếu tố quyết định mức độ xử lý SO_4^{2-} trong nước ót. Đây là một yếu tố tác động dương, tăng $[\text{Ca}^{2+}]$ sẽ làm tăng hiệu suất quá trình. Tỷ lệ $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ là yếu tố tác động thứ hai đến hiệu suất tách. Kết luận này phù hợp với kết quả nghiên cứu động học của phản ứng [1]. Hiệu suất xử lý sulfat đạt cực đại là 99,58% tương ứng với nồng độ canxi là 4,67M và tỷ lệ $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ là 2,56.

Bên cạnh đó, sản phẩm tạo thành chủ yếu là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lẫn rất ít tạp chất. Về mặt kinh tế, sản phẩm này góp phần làm hạ giá thành công nghệ sản xuất các muối khoáng từ nước biển, nước chạt và nước ót. Về mặt kỹ thuật, qui trình này giúp xử lý SO_4^{2-} trong nước ót tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình tách Mg^{2+} bằng sữa vôi ở công đoạn tiếp theo. Ngoài ra, dung dịch CaCl_2 có được do hoàn lưu dung dịch nước cái sau xử lý tạo chu trình góp phần bảo vệ môi trường.

SEPARATION SULFAT FROM BITTERN BY CaCl_2 SOLUTION

Hoang Đông Nam, Le Minh Tam

University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: *This paper presents the result of using experimental programming methods in order to study the effects of several factors such as temperature, time, concentration, ratio of reactants, speed of stir, etc on the capable separation of SO_4^{2-} from bittern by CaCl_2 solution.*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Lê Minh Tâm, *Luận Án Thạc Sĩ Hóa Học*, Trường Đại Học Bách Khoa Tp.HCM, (2005).
- [2]. Vũ Bội Tuyền, *Kỹ Thuật Sản Xuất Muối Khoáng Từ Nước Biển*, Nhà Xuất Bản Khoa Học và Kỹ Thuật Hà Nội, (1979).
- [3]. Nguyễn Cảnh, Nguyễn Đình Soa (dịch), *Tối Ưu Hóa Thực Nghiệm Trong Công Nghệ Hóa Học Và Kỹ Thuật Hóa Học*, Trường Đại Học Bách Khoa Tp.HCM, (1985).
- [4]. Setven A.Schwartz, *Lyonell Chemical Company*, Global Gypsum Conference, March 3 – 4, (2002).
- [5]. Lê Xuân Mai, Nguyễn Thị Bạch Tuyết, *Phân Tích Định Lượng*, Trường Đại Học Bách Khoa (2003).