

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA CANXI ĐẾN PHẢN ỨNG TẠO MAGIE AMONI PHOTPHAT (MAP)

Đến tòa soạn 24 - 3 - 2014

Lê Văn Dũng

Khoa Khoa học Cơ bản, Học Viện Hậu Cần

Trịnh Lê Hùng, Nghiêm Xuân Thung

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự Nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

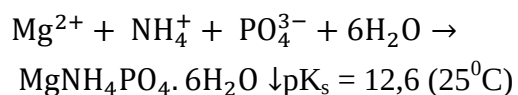
STUDY THE EFFECT OF CALCIUM TO REACTION OF MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATE

In this paper we studied the effect of calcium to reaction of magnesium ammonium phosphat.Struvite, magnesium ammonium phosphat hexahydrate ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ or MAP), is a white inorganic crystalline mineral that can be used as a slow releasing fertilizer.

1. MỞ ĐẦU

MAP (Magnesium Ammonium Phosphate hexahydrated) có công thức hóa học $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ là tinh thể màu trắng, dễ kết tủa trong môi trường $pH > 7$. Khi môi trường $pH < 7$ thì MAP bắt đầu tan nhưng rất chậm, do đó nó được ứng dụng làm phân bón nhả chậm cho các loại cây trồng.

Phản ứng xảy ra theo phương trình sau [3]:



Dựa vào phản ứng này, chúng tôi đã thu hồi đồng thời amoni và photphat trong các nguồn nước thải có hàm lượng amoni và photphat cao như: nước thải từ các bể biogas, nước rỉ rác từ các bãi chôn lấp rác, nước thải của các nhà máy sản xuất phân đạm.

Trong quá trình thu hồi amoni từ các nguồn nước thải bằng phương pháp tạo kết tủa MAP, thì phản ứng này chịu ảnh hưởng của rất nhiều yếu tố như tỷ lệ mol, pH, thời gian phản ứng,... Đặc biệt là ảnh hưởng của ion canxi, vì các

nguồn nước thải thực tế có chứa rất nhiều canxi (trường hợp nước cứng).

2. NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Các mẫu nước chứa amoni được pha từ hóa chất tinh khiết.

2.2. Các phương pháp phân tích

Nồng độ NH_4^+ , PO_4^{3-} , được đo theo các phương pháp chuẩn độ [4]. Nồng độ Mg^{2+} , Ca^{2+} được đo bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử. Kết tủa được rửa 3 lần bằng nước cất, sau đó được sấy khô trong lò sấy ở 40°C trong 48 h [5]. Đặc trưng bề mặt của MAP được đo bằng phương pháp chụp SEM. Cấu trúc tinh thể của MAP được đo bằng phương pháp XRD và EDX.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Để khảo sát ảnh hưởng của canxi đến phản ứng tạo kết tủa MAP, hiệu suất thu hồi amoni và photphat. Chúng tôi chuẩn bị các mẫu thí nghiệm bằng hóa chất tinh khiết và tiến hành phản ứng với 3 cách kết hợp khác nhau.

- Chuẩn bị hóa chất:

+ Dung dịch Mg^{2+} 0,2M: Hòa tan 41,4284 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98% trong 1 lít nước cất.

+ Dung dịch Ca^{2+} 0,2M: Hòa tan 23,1208 g CaCl_2 96% trong 1 lít nước cất.

+ Dung dịch NH_4^+ 0,2M: Hòa tan 10,7536 g NH_4Cl 99,5% trong 1 lít nước cất.

Dung dịch PO_4^{3-} 0,2M: Hòa tan 77,5755 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 98% trong 1 lít nước cất.

- Tiến hành phản ứng như sau:

Đầu tiên, lấy V_1 (ml) NH_4^+ cho vào thiết bị phản ứng, tiếp theo cho V_2 (ml) PO_4^{3-} và tiến hành khuấy trộn đều dung dịch, đo pH đầu (pH_d), sau đó cho V_3 (ml) Mg^{2+} (hoặc Ca^{2+} , hoặc cả Mg^{2+} và Ca^{2+}) vào và bắt đầu tính thời gian phản ứng (t_{pr}).

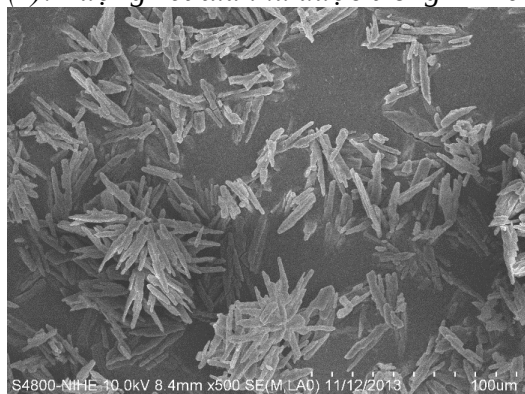
Sau khi phản ứng kết thúc, lọc kết tủa đem sấy khô ở khoảng 40°C trong 48 giờ đến khối lượng không đổi rồi đem cân khối lượng kết tủa (m_{KT}). Dịch lọc thu được đem xác định hàm lượng Mg^{2+} , Ca^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} còn lại và đo pH của dung dịch sau phản ứng (pH_s).

Cụ thể chuẩn bị các mẫu thí nghiệm với các tỷ lệ mol khác nhau như trong bảng 1, 2, 3 và kết quả thu được biểu diễn ở các bảng 1, 2, 4.

Bảng 1. Kết quả của tỷ lệ $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$

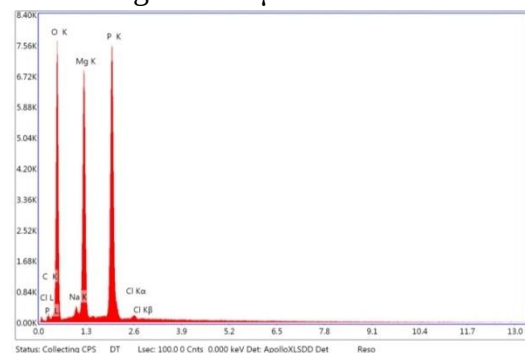
Trước xử lý				Sau xử lý					Hiệu suất thu hồi amoni (%)
pH_d	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mg/l)	$[\text{NH}_4^+]$ (mg/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mg/l)	pH_s	m_{KT}^* (g)	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mg/l)	$[\text{NH}_4^+]$ (mg/l)	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mg/l)	
11	1620,0	1200,0	6333,3	7,5	16,9	7,2	39,5	52,4	96,7

(*): Lượng kết tủa thu được trong 1L hỗn hợp phản ứng



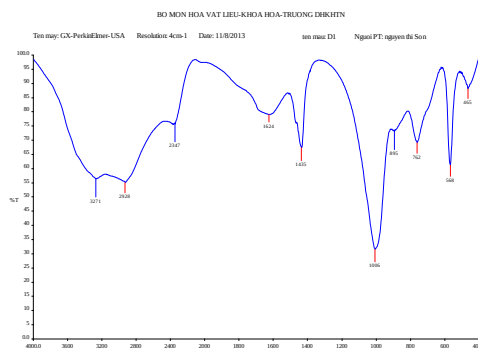
Hình 1. SEM của MAP thu được ở tỷ lệ $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$

Phương pháp phân tích SEM được thực hiện để xác định đặc trưng bề mặt của kết tủa (Hình 1). Bề mặt của tinh thể vô định hình là các lỗ thô và có kích thước dài khoảng 15 – 40 μm .



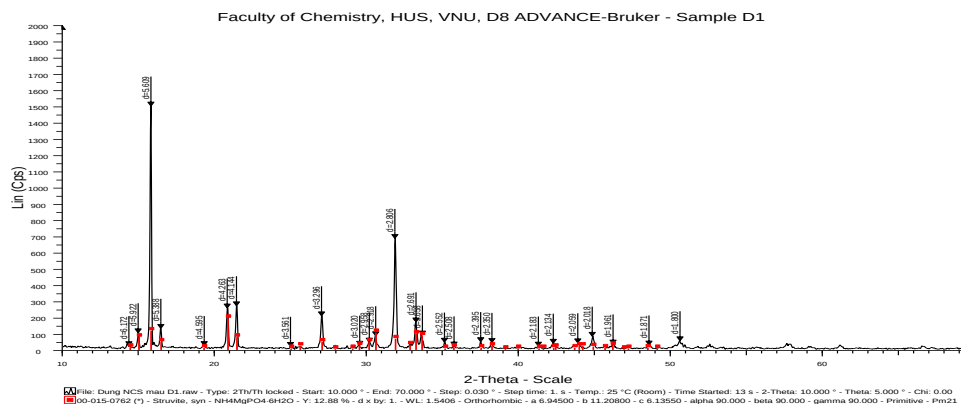
Hình 2. Phổ EDX của kết tủa ở tỷ lệ $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$

Hình 2 là phân tích EXD, thành phần bề mặt của kết tủa có chứa rất nhiều nguyên tử O (51,8%), P (21,99%), Mg (19,52%) và lượng vết của một số nguyên tử C (4,45%), Na (1,84%), Cl (0,39%). Kết quả này rất phù hợp với thành phần của MAP.



Hình 3. Phổ IR của kết tủa ở tỷ lệ $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1:1:1$

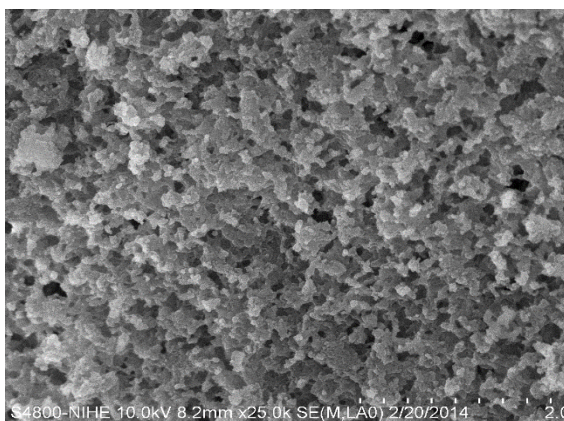
Hình 3 là phân tích IR, trên đó chỉ ra rằng phổ hồng ngoại của kết tủa tương tự với phổ hồng ngoại của kết tủa MAP trong cơ sở phổ hồng ngoại của Sastle. Mg^{2+} đặc trưng ở tần số 1435 cm^{-1} , NH_4^+ đặc trưng ở tần số 3271 cm^{-1} và PO_4^{3-} đặc trưng ở tần số 1006 cm^{-1}



Hình 4 là phân tích XRD, trên đó chỉ ra rằng các pick đặc trưng của kết tủa gần với mẫu chuẩn của MAP.

Bảng 2. Kết quả của tỷ lệ $Ca^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1 : 1 : 1$

Trước xử lý				Sau xử lý					Hiệu suất thu hồi amoni (%)
pH _d	[Ca ²⁺] (mg/l)	[NH ₄ ⁺] (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] (mg/l)	pH _s	m _{KT} [*] (g)	[Ca ²⁺] (mg/l)	[NH ₄ ⁺] (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] (mg/l)	
11	2666,6	1200,0	6333,3	8,0	6,6	0,4	721,0	1022,0	39,9



Hình 5. SEM của kết tủa thu được ở tỷ lệ



Bảng 4. Kết quả của tỷ lệ $Mg^{2+}:Ca^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 0,5 : 0,5 : 1 : 1$

Sau xử lý						Hiệu suất thu hồi amoni (%)
pH _s	m _{KT} [*] (g)	[Mg ²⁺] (mg/l)	[Ca ²⁺] (mg/l)	[NH ₄ ⁺] (mg/l)	[PO ₄ ³⁻] (mg/l)	
8,0	11,6	0,24	1333,3	408,8	532,6	65,9



Hình 6. SEM của kết tủa thu được ở tỷ lệ



Qua các kết quả trên cho thấy, khi thu hồi amoni bằng phương pháp tạo kết tủa MAP là cao nhất 96,7% (Bảng 1), tinh thể MAP thu được thể hiện rất rõ (hình 1), còn khi sử dụng ion Ca²⁺ thay thế cho Mg²⁺ thì cho kết quả thu hồi amoni là thấp nhất 39,9% (Bảng 2), kết tủa thu được không phải là MAP (hình 6). Khi

sử dụng đồng thời cả hai ion này thì kết quả thu hồi amoni không cao 65,9% (Bảng 4), tinh thể MAP bị ảnh hưởng và thể hiện không rõ so với khi chỉ dùng Mg^{2+} (hình 6).

Như vậy, canxi có gây ảnh hưởng đến quá trình thu hồi amoni bằng phương pháp kết tủa. Điều này có thể được lý giải là do canxi đã thay thế một phần nhỏ magie và tạo thành kết tủa tương tự MAP. Ngoài ra, do phản ứng tạo MAP xảy ra trong môi trường kiềm mạnh cho nên canxi đã chuyển sang dạng canxi hidroxit, kết tủa màu trắng, rất nhầy và rất khó lắng. Khi pH của môi trường phản ứng giảm xuống thì canxi có thể phản ứng với photphat để tạo thành kết tủa canxi photphat. Điều này là nguyên nhân gây ảnh hưởng đến phản ứng tạo MAP và quá trình tách pha của hỗn hợp phản ứng khi MAP đã được tạo thành.

4. KẾT LUẬN

Qua các kết quả thực nghiệm chúng tôi có những kết luận sau:

Thu hồi amoni bằng phương pháp tạo kết tủa MAP luôn đem lại hiệu quả cao nhất.

Ở nồng độ cao, ion canxi có gây ảnh hưởng đến phản ứng tạo kết tủa MAP nhưng không lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. B. E. I. Abdelrazig and J. H. Sharp “Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates”, *Thermochimica Acta*, 129, pp. 197-215 (1988).
2. I. Stratful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester, “Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate” *Wat. Res.*, 35 (17), pp. 4191-4199(2001).
3. James D. Doyle, Simon A. Parsons, “Struvite formation, control and recovery”, *WaterResearch*, 36, pp.3925-3940(2002).
4. Kristell S. Le Corre, Eugenia Valsami-Jones, Phil Hobbs, Bruce Jefferson, Simon A. Parsons, “Agglomeration of struvite crystals”, *Water Research*, 41, pp. 419-425(2007).
5. T. Roncal-Herrero, E. H. Oelkers “Experimental determination of struvite dissolution and precipitation rates as a function of pH”, *Applied Geochemistry*, 26, pp. 921-928 (2011).
6. Y. Jaffer, T.A. Clark, P. Pearce, S.A. Parsons, “Potential phosphorus recovery by struvite formation”, *Wate Research*, 36, pp. 1834-1842(2002).