

## CHƯƠNG 8

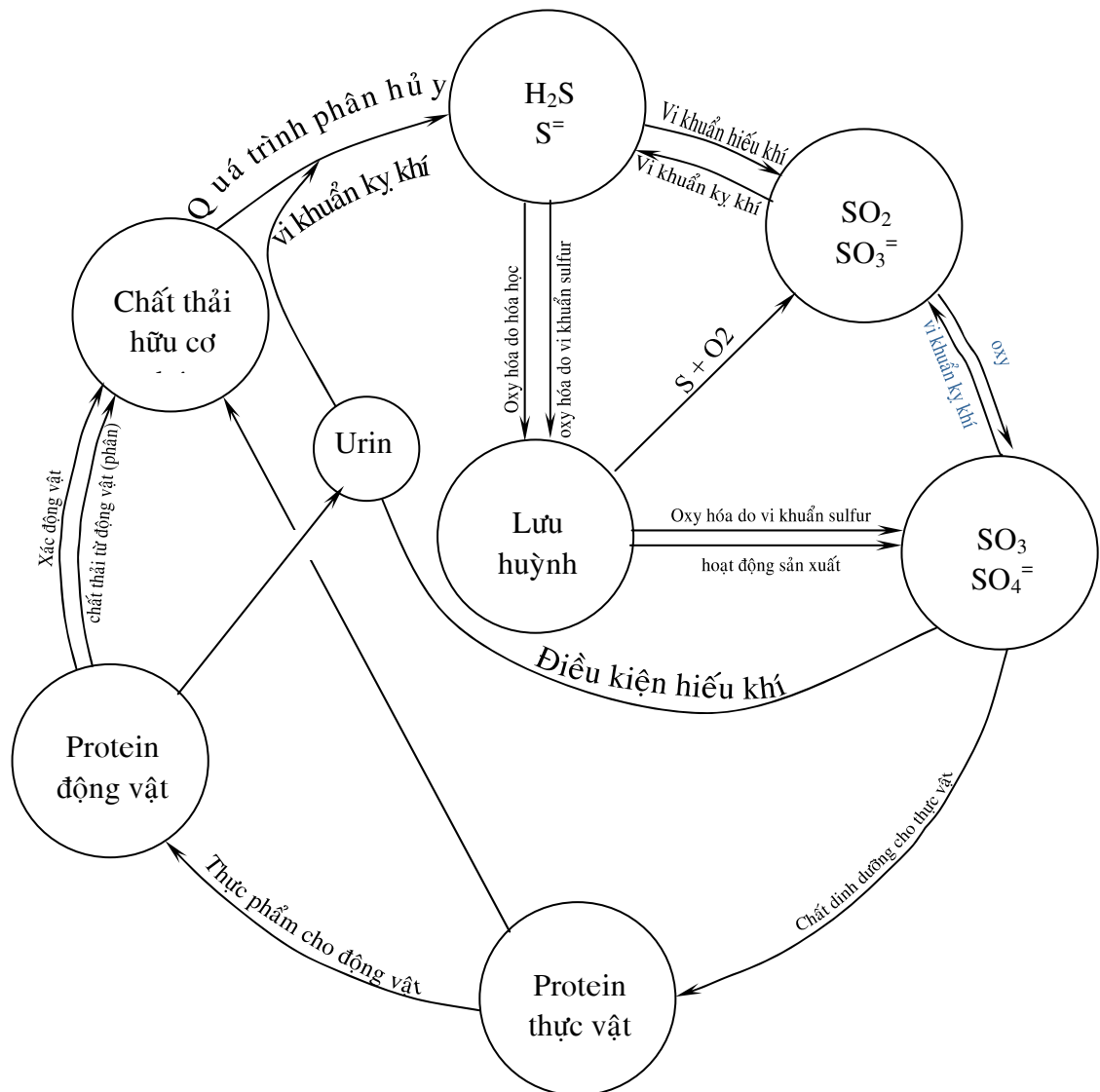
# SULFATE

### 8.1 GIỚI THIỆU CHUNG

Ion sulfate là một trong những anion thường gặp trong nước tự nhiên. Nó là chỉ tiêu quan trọng trong nước cấp vì khi hàm lượng  $\text{SO}_4^{2-}$  trong nước cao sẽ gây ảnh hưởng đến con người do tính chất tẩy rửa của sulfate. Từ lý do này, đối với nước cấp, nồng độ giới hạn của sulfate là 250 mg/L. Ngoài ra trong nước cấp cho công nghiệp và sinh hoạt, chỉ tiêu  $\text{SO}_4^{2-}$  cũng rất quan trọng do khả năng kết hợp với các ion kim loại trong nước hình thành cặn trong các thiết bị đun nước, lò hơi và các thiết bị trao đổi nhiệt.

Trong xử lý nước thải, chỉ tiêu  $\text{SO}_4^{2-}$  cũng được quan tâm do vấn đề về mùi và ăn mòn đường ống do quá trình khử sulfate thành hydrogen sulfide trong điều kiện kỵ khí. Phương trình được biểu diễn như sau

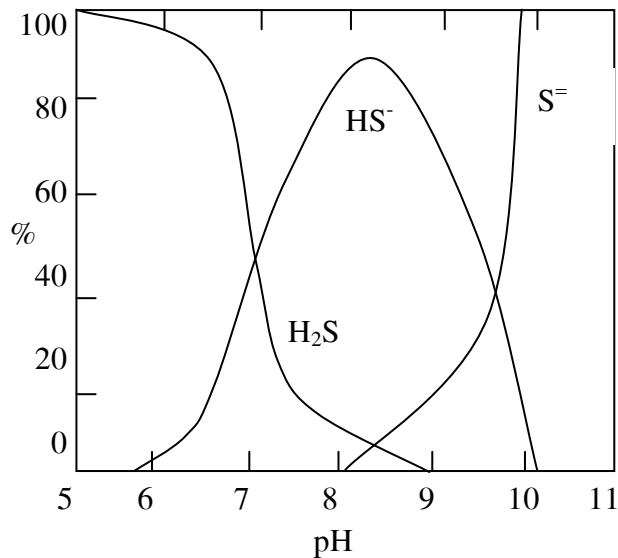
Để hiểu rõ những biến đổi của sulfate, chu trình lưu huỳnh được trình bày trong Hình 8.1



Hình 8.1 Chu trình sulfur (lưu huỳnh) trong tự nhiên.

## Vấn đề về mùi

Khi không có sự hiện diện của oxy, sulfate được coi như là chất cung cấp oxy (chính xác hơn là chất nhận điện tử) cho quá trình oxy hóa sinh hóa của vi khuẩn kỵ khí. Trong điều kiện kỵ khí, sulfate bị khử thành  $S^{2-}$ . Ion  $S^{2-}$  sẽ kết hợp với ion  $H^+$  với hằng số phân ly  $K_{A1} = 9,1 \cdot 10^{-8}$ . Quan hệ giữa các dạng  $H_2S$ ,  $HS^-$  và  $S^{2-}$  tại các pH khác nhau của dung dịch chứa  $10^{-3} M H_2S$  (hay 32 mg/L  $H_2S$ ) được trình bày trong Hình 8.2.



**Hình 8.2** Quan hệ giữa các dạng H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup> và S<sup>2-</sup> tại các pH khác nhau của dung dịch chứa 10<sup>-3</sup> M H<sub>2</sub>S (hay 32 mg/L H<sub>2</sub>S).

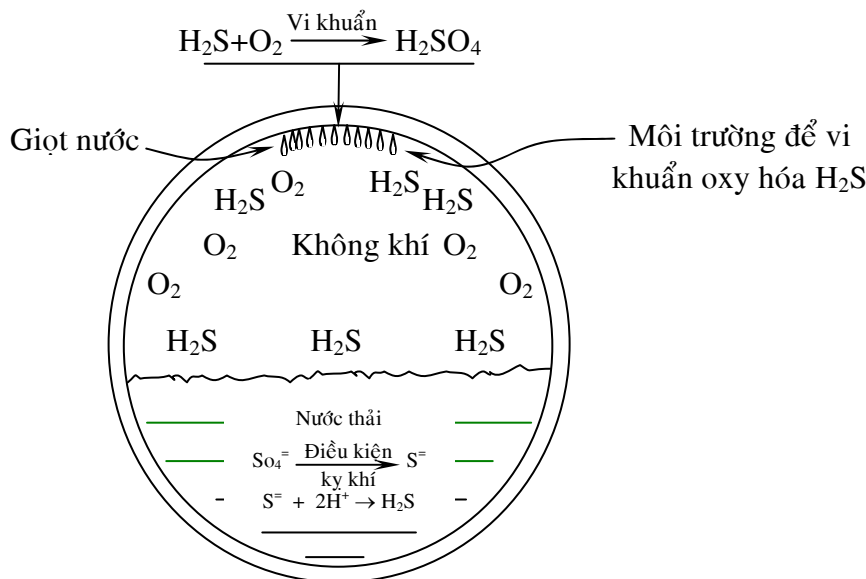
Tại pH ( 8 trong dung dịch tồn tại chủ yếu hai dạng HS<sup>-</sup> và S<sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>S chỉ tồn tại một lượng rất nhỏ, vì vậy áp suất riêng phần của nó rất thấp. Do đó, vấn đề mùi không xảy ra. Tại pH < 8 cân bằng hướng tới sự hình thành H<sub>2</sub>S, tại pH = 7, 80% S<sup>2-</sup> ở dạng H<sub>2</sub>S. Khi một lượng lớn sulfate bị khử thành ion sulfide, áp suất riêng phần của H<sub>2</sub>S đủ để gây ra vấn đề về mùi. Do độc tính của khí H<sub>2</sub>S, trong không khí hàm lượng của H<sub>2</sub>S nên nhỏ hơn 20 ppm.

### Ăn mòn đường ống

Sự ăn mòn “đỉnh cống” (crown) của ống bê tông là đặc biệt nghiêm trọng khi mà nước thải sinh hoạt có nhiệt độ cao, thời gian lưu trong cống dài và nồng độ sulfate cao, điều này đã xảy ra ở nhiều vùng của Mỹ, đặc biệt ở những vùng phía nam nước này. Nguyên nhân của sự ăn mòn được cho là do H<sub>2</sub>S và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bởi quá trình khử sulfate thành H<sub>2</sub>S và từ H<sub>2</sub>S thành H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Thực ra H<sub>2</sub>S, hay H<sub>2</sub>S acid, là một acid yếu, yếu hơn cả H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> và ít ảnh hưởng đến bê tông có chất lượng cao. Tuy nhiên, trong hệ thống cống thoát nước tự chảy , H<sub>2</sub>S là nguyên nhân gián tiếp gây ra sự ăn mòn “đỉnh cống”.

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

Vi khuẩn có khả năng oxy hóa  $H_2S$  thành  $H_2SO_4$  có mặt khắp nơi trong tự nhiên và trong nước thải. Và dĩ nhiên là loại vi khuẩn này cũng có mặt trên thành và đỉnh cống tại những lúc lưu lượng lớn hay theo một số cách khác. Do điều kiện hiếu khí là luôn tồn tại trong hệ thống cống, những vi khuẩn hiếu khí oxy hóa  $H_2S$  thành  $H_2SO_4$  theo Phương trình 1.10-4 và sau đó trở nên đậm đặc và ăn mòn bê tông. Vi khuẩn Thiobacillus, có khả năng oxy hóa  $H_2S$  thành  $H_2SO_4$  ở pH 2, được cho là loại vi khuẩn chính gây ra vấn đề này. Quá trình hình thành  $H_2SO_4$  đặc biệt nghiêm trọng ở đỉnh cống do tại đó quá trình rút nước là nhỏ nhất. các vấn đề về mùi và ăn mòn trong hệ thống cống được minh họa trong Hình 8.3



**Hình 8.3** Sự hình thành  $H_2S$  và sự ăn mòn do quá trình oxy hóa  $H_2S$  thành  $H_2SO_4$  trong cống.

### Những vấn đề đáng quan tâm khác

Trong khai thác khoáng sản (bằng phương pháp sa lắng) và than, nước thải hoặc nước rò rỉ thường có pH thấp và nồng độ sulfate cao. Lượng sulfide trong khoáng sẽ được oxy hóa do hoạt động của vi sinh vật và các tác nhân hóa học để tạo thành acid sulfuric.

Không những điều này làm gia tăng hàm lượng sulfate trong nước thải ra từ các mỏ mà còn làm giảm pH và tăng hàm lượng sắt và điều này làm giảm chất lượng nước. Trong trường hợp này, biện pháp được dùng là phủ kín mỏ để tránh oxy và nước đi vào mỏ để tránh phản ứng trên xảy ra.

Quá trình đốt nhiên liệu hóa thạch cũng tạo ra một lượng  $SO_x$ , những khí này khi thủy phân trong nước mưa hình thành acid sulfuric và sẽ gây ra vấn đề mưa acid.

## 8.2 CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH

Có 4 phương pháp chuẩn được dùng để phân tích hàm lượng sulfate trong nước, trong đó phương pháp sắc ký ion là phương pháp tốt nhất và có thể xác định sulfate trong nước ở nồng độ thấp đến 0,1 mg/L. Ba phương pháp còn lại là dựa trên lượng  $BaSO_4$

không tan tạo thành khi thêm một lượng dư  $\text{BaCl}_2$  vào trong mẫu. Sự khác biệt giữa ba phương pháp còn lại là sự khác nhau trong phương pháp xác định lượng  $\text{BaSO}_4$  hình thành. Trong phương pháp khối lượng, lượng kết tủa  $\text{BaSO}_4$  tạo thành được mang cân. Trong phương pháp đo độ đục, lượng  $\text{BaSO}_4$  được xác định dựa trên ảnh hưởng của kết tủa đến quá trình truyền ánh sáng. Trong phương pháp Methylthymol Blue, lượng Ba dư được xác định bằng phương pháp đo độ màu từ đó tính ra lượng Ba kết hợp với Sulfate. Việc lựa chọn phương pháp đo phụ thuộc vào mục đích xác định và nồng độ sulfate trong mẫu. Trong bài này, ba phương pháp đo dựa vào lượng  $\text{BaSO}_4$  sẽ được trình bày.

### Phương pháp khối lượng

Phương pháp khối lượng cho kết quả khá chính xác và được sử dụng để xác định hàm lượng sulfate trong mẫu có nồng độ trên 10 mg/L. Chú ý, khi xác định lượng của phương pháp này phụ thuộc vào khả năng kết hợp của  $\text{Ba}^{2+}$  với  $\text{SO}_4^{2-}$  để hình thành  $\text{BaSO}_4$  ít tan như sau.

Để kết tủa hoàn toàn, một lượng  $\text{BaCl}_2$  dư được thêm vào nước đã được acid hóa với HCl và được giữ ở gần điểm sôi. Việc mẫu được acid hóa là để loại trừ kết tủa  $\text{BaCO}_3$  có thể xảy ra ở nhiệt độ cao đối với nước có độ kiềm cao.

Do  $\text{BaSO}_4$  có độ hoà tan nhỏ ( $K_{sp} = 1 \times 10^{-10}$ ), có thể xem như hầu hết các kết tủa tạo thành ở dạng keo, keo này rất khó tách ra bằng các phương pháp lọc thông thường. Để khắc phục điều này, mẫu được gia nhiệt để chuyển tất cả các tủa từ dạng keo thành dạng tinh thể để có thể tách ra bằng cách lọc.  $\text{BaSO}_4$  tinh thể thường rất nhỏ, vì vậy phải lựa chọn loại giấy lọc phù hợp. Khi thực hiện quá trình lọc, nên thực hiện hết sức cẩn thận để đảm bảo toàn bộ lượng kết tủa được giữ lại trên giấy lọc và các muối khác được loại bỏ bằng cách rửa. Mặc dù phương pháp này có độ chính xác cao nhưng tốn rất nhiều thời gian. Kết tủa  $\text{BaSO}_4$  sau lọc được xác định bằng cách hoặc là cân khối lượng tro sau khi đốt để phân hủy giấy lọc, hoặc là cân cùng với giấy lọc sau đó trừ đi khối lượng giấy lọc đã được cân ban đầu.

### Phương pháp đo độ đục

Phương pháp xác định sulfate bằng cách đo độ đục dựa trên sự hình thành  $\text{BaSO}_4$  dạng keo sau khi thêm  $\text{BaCl}_2$  vào mẫu. Để tăng hiệu quả hình thành keo  $\text{BaSO}_4$  dung dịch đệm acid chứa các  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  và  $\text{CH}_3\text{COOH}$  được cho vào. Bằng việc chuẩn hóa phương pháp tạo keo  $\text{BaSO}_4$  lơ lửng, sulfate được xác định bằng cách này đáp ứng được nhiều mục đích khác nhau. Phương pháp này cho kết quả rất nhanh và được ứng dụng rộng rãi. Khi nồng độ của sulfate lớn hơn 10 mg/L, trước khi thực hiện phương pháp này, một lượng nhỏ mẫu được lấy sau đó pha loãng thành 50 mL sau đó thực hiện theo phương pháp đã đề cập để xác định. Để số liệu chính xác, trong khi thực hiện phép đo luôn phải sử dụng mẫu chuẩn để loại bỏ các sai số có thể xảy ra do thao tác và các chất thêm vào.

## Phương pháp đo tự động dùng Methylthymol Blue

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

### 8.3 ỨNG DỤNG SỐ LIỆU SULFATE

Chỉ tiêu sulfate quyết định nước có thích hợp cung cấp cho sinh hoạt hay công nghiệp hay không. Chỉ tiêu sulfate cũng xác định những vấn đề liên quan đến mùi và ăn mòn do việc khử sulfate thành sulfide. Trong quá trình xử lý kỵ khí bùn và nước thải công nghiệp, việc khử sulfate có liên quan với methane và  $CO_2$ . Nếu khí sinh học (biogas) được sử dụng trong động cơ thì nồng độ của  $H_2S$  không nên vượt quá 750 ppm (tính theo thể tích). Chỉ tiêu của sulfate trong bùn và trong chất thải có thể được dùng để đánh giá hàm lượng  $H_2S$  trong biogas. Từ những thông tin này, kỹ sư thiết kế có thể quyết định có hay không thiết bị lọc khí tách  $H_2S$  và kích thước của công trình.

Rất nhiều chất hữu cơ có chứa lưu huỳnh như sulfate, sulfonate hay sulfide. Trong quá trình xử lý sinh học hiếu khí, sự phân hủy các chất hữu cơ đã phá vỡ các liên kết sulfur này và hình thành  $SO_4^{2-}$ .