

CHƯƠNG 9

PHOSPHORUS & PHOSPHATE

9.1 GIỚI THIỆU CHUNG

Xác định phosphate đã nhanh chóng trở thành một việc làm cần thiết của kỹ sư môi trường do họ nhận ra rằng nhiều hợp chất phosphorus ảnh hưởng lên những quá trình xử lý chất thải. Thông thường chỉ có những dạng hợp chất phosphorus vô cơ gây ảnh hưởng như các dạng phosphate hay các dạng phân tử khử nước như polyphosphate hay condensed phosphate. Những hợp chất phosphorus hữu cơ thường không được quan tâm.

Nước cấp

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

Bề mặt của nước cấp là nơi phát triển của một số vi sinh vật nước. Những sinh vật tự do hay những sinh vật nổi được gọi là phiêu sinh (plankton) và đây là loài sinh vật rất được các kỹ sư môi trường quan tâm. Những phiêu sinh mang tính động vật gọi là phiêu sinh động vật (zooplankton) và những phiêu sinh mang tính thực vật được gọi là phytoplankton (phiêu sinh thực vật). Sau cùng là tảo mang tính thực vật (trong tế bào của những sinh vật này có chứa chlorophyll), chúng phát triển mạnh và phụ thuộc vào những nguyên tố dinh dưỡng trong nước. Nhiều nghiên cứu đã cho thấy rằng nitrogen và phosphorus là 2 nguyên tố ảnh hưởng lên sự tăng trưởng của tảo và vi khuẩn và khi lượng nguyên tố này bị giới hạn thì nó cũng là nhân tố giới hạn tốc độ tăng trưởng và phát triển của tảo và vi khuẩn. Ở những nơi có hàm lượng nitrogen và phosphorus cao làm thúc đẩy hiện tượng nở hoa của tảo gây tác động xấu đến môi trường. Kinh nghiệm cho thấy rằng hiện tượng nở hoa không thể xảy ra khi hàm lượng nitrogen hoặc phosphorus hoặc cả hai bị giới hạn. Mức tối hạn cho phosphorus vô cơ vào khoảng 0,005 mg/L hoặc 5µg/L trong điều kiện tăng trưởng mùa hè.

Xử lý nước thải

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

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

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

Tính chất của bùn

Một vấn đề chính trong xử lý nước thải là tính chất của bùn sau các quá trình xử lý hiếu khí và kỵ khí. Những bùn này chứa một lượng lớn nitrogen và phosphorus đáp ứng cho mục đích dinh dưỡng. Tổng hàm lượng phosphorus chứa trong bùn trung bình khoảng 1% và 1,5% trong bùn hoạt tính khô. Ở Mỹ nơi có hàm lượng phosphate phong phú và rẻ, hầu hết bùn được bán dựa trên hàm lượng nitrogen mà nó chứa và chỉ có một ít loại dựa trên hàm lượng phosphorus.

Nồi hơi

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

9.2 TẦM QUAN TRỌNG CỦA HỢP CHẤT PHOSPHORUS

Có nhiều loại hợp chất phosphorus có mặt trong kỹ thuật môi trường. Bảng 9.1 trình bày một số hợp chất quan trọng.

Bảng 9.1 Một số hợp chất phosphorus quan trọng

Tên	Công thức
Orthophosphates	
Trisodium phosphate	Na_3PO_4
Disodium phosphate	Na_2HPO_4
Monosodium phosphate	NaH_2PO_4
Diammonium phosphate	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
Polyphosphates	
Sodium hexametaphosphate	$\text{Na}_3(\text{PO}_4)_6$
Sodium tripolyphosphate	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$
Tetrasodium pyrophosphate	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$

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



Tốc độ trở lại nguyên mẫu là một chức năng của nhiệt độ và do nó sẽ gia tăng nhanh khi nhiệt độ tiến đến gần điểm sôi. Tốc độ này cũng gia tăng khi giảm pH và ưu điểm là nó giữ đúng nguyên trạng ở những mẫu chuẩn bị để xác định hàm lượng phosphate phức. Sự thủy phân những phosphate phức cũng chịu ảnh hưởng bởi enzyme của vi sinh vật. Tốc độ trở lại nguyên mẫu rất chậm trong nước lọc và nhanh hơn trong nước thải. Kinh nghiệm cho thấy rằng trong một số loại nước pyrophosphate thủy phân nhanh hơn tripolyphosphate, trong một số loại nước khác thì tốc độ thủy phân là như nhau. Có những chất đòi hỏi nhiều giờ thậm chí nhiều ngày để chuyển hóa hoàn toàn polyphosphate thành orthophosphate, đặc biệt ở nhiệt độ thấp hoặc ở pH cao.

Từ những lý do trên, để xác định phosphorus hay phosphate phải bao gồm cả việc xác định polyphosphate nếu muốn việc đo tổng các dạng vô cơ được chính xác.

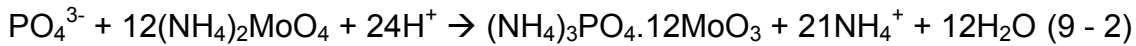
9.3 CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH PHOSPHORUS - PHOSPHATE

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

Orthophosphate

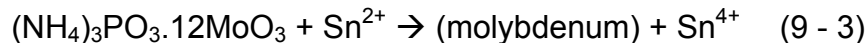
Lượng phosphorus tồn tại dưới dạng orthophosphate có thể được đo bằng những phương pháp: trọng lực, thể tích, so màu. Phương pháp trọng lực được sử dụng khi hàm lượng phosphorus hiện diện lớn, nhưng điều này không xảy ra trong thực tế. Phương pháp thể tích được sử dụng khi nồng độ phosphate lớn hơn 50 mg/L, nhưng nồng độ này hiếm gặp trừ trường hợp nước sôi hay chuyển hóa kỵ khí những chất nổi. Phương pháp này gồm: kết tủa, lọc, làm sạch kết tủa và chuẩn độ. Phương pháp này tốn thời gian. Tuy nhiên, phương pháp so màu để đo nước và nước thải có thể được thỏa mãn với một độ chính xác cao.

Có ba phương pháp so màu được sử dụng để đo orthophosphate. Chúng có cùng bản chất với những nguyên tắc trên nhưng khác ở chỗ là nó thêm vào một số nguyên tố tự nhiên để tạo màu. Yếu tố hóa học cần thiết như: ion phosphate kết hợp với ammonium molybdate trong điều kiện acid để tạo thành phức chất molybdophosphate,



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

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



Polyphosphates

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

$$\text{Tổng hàm lượng phosphate vô cơ} - \text{orthophosphate} = \text{polyphosphate} \quad (9 - 4)$$

Phosphorus hữu cơ

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

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

$$\text{Tổng phosphorus} - \text{phosphorus vô cơ} = \text{phosphorus hữu cơ} \quad (9 - 5)$$

9.4 ỨNG DỤNG NHỮNG SỐ LIỆU VỀ PHOSPHORUS

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