

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ MANGAN DIOXIT HOẠT TÍNH TỪ QUẶNG PYROLUSIT VIỆT NAM

PHẦN 2. NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ MANGAN DIOXIT HOẠT TÍNH Ở TRẠNG THÁI PHÂN TÁN CAO THEO PHƯƠNG PHÁP OXY HOÁ Mn(II) BẰNG KMnO₄

BÙI TRUNG, DƯƠNG PHƯỚC ĐẠT, THIẾU MINH-TRIẾT

I. GIỚI THIỆU

Việt Nam có quặng pyrolusit - một dạng khoáng vật chứa mangan quan trọng - phân bố trên nhiều địa phương, với trữ lượng còn lại ước tính hàng triệu tấn. Từ nguồn nguyên liệu này, có thể chế tạo các dạng vật liệu mangan dioxit (MnO₂) hoạt tính có giá trị kinh tế cao.

Từ nhiều thập niên trước, mangan dioxit đã được biết đến như là nguyên liệu không thể thiếu trong công nghiệp sản xuất pin [1]. Những năm gần đây, nhiều nghiên cứu ứng dụng chúng làm tác nhân oxy hóa hoặc xúc tác oxy hóa trong các phản ứng chuyển hóa hóa học và xử lý môi trường đã được thực hiện [2 - 5].

Hoạt tính của mangan dioxit không chỉ phụ thuộc vào thành phần hóa học, thành phần cấu trúc tinh thể mà còn chịu ảnh hưởng bởi độ phân tán của chúng [6 - 8].

Trong nghiên cứu trước [9], chúng tôi đã điều chế được MnSO₄.xH₂O từ quặng pyrolusit Cao Bằng theo một quy trình hoàn chỉnh, khả thi ở quy mô sản xuất lớn.

Mục tiêu của phần nghiên cứu này là điều chế MnO₂ hoạt tính có độ phân tán cao từ nguồn nguyên liệu MnSO₄.xH₂O trên, đồng thời xác định được sự ảnh hưởng của kích thước hạt MnO₂ đến hoạt tính xúc tác oxy hóa của chúng.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Vật liệu chính

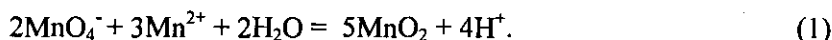
- MnSO₄.xH₂O kĩ thuật, điều chế từ quặng pyrolusit Cao Bằng theo quy trình được mô tả trong tài liệu [9], chứa 23,4% ion Mn²⁺ và các kim loại tạp là không đáng kể.

- KMnO₄ kĩ thuật, có hàm lượng KMnO₄ khoảng 94%.

2. Phương pháp nghiên cứu

a. Điều chế mangan dioxit

Mangan dioxit có độ phân tán cao được nghiên cứu điều chế theo phản ứng oxy hóa ion Mn²⁺ bằng KMnO₄:



Phản ứng này được lựa chọn vì đạt hiệu suất cao và có thể triển khai ở quy mô lớn.

Hai phương pháp: phản ứng pha lỏng và phản ứng pha rắn được thử nghiệm. Trong mỗi phương pháp các điều kiện và kĩ thuật điều chế khác nhau được khảo sát.

- Phản ứng pha lỏng:

Tất cả các thí nghiệm theo phương pháp này được tiến hành trong 1 becher 1000 ml, tại nhiệt phòng với nguyên liệu đầu là các dung dịch KMnO_4 và $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ có nồng độ cùng bằng 0,1 N, được lấy theo tỉ lệ $V_{\text{KMnO}_4}/V_{\text{MnSO}_4} = 1$.

Để thu được MnO_2 có kích thước hạt khác nhau, các kĩ thuật tiến hành phản ứng sau đây được khảo sát:

+ *Phản ứng một dòng có sự khuấy trộn cơ học:* Dung dịch KMnO_4 được đưa vào becher chứa dung dịch MnSO_4 với lưu lượng khoảng 5 ml/phút. Trong suốt quá trình phản ứng, hệ được khuấy trộn đều với tốc độ khoảng 200 vòng/phút.

Sản phẩm được lọc rửa với nước cất đến khi dung dịch qua lọc không màu và không còn ion SO_4^{2-} , rồi sấy khô tại 105°C trong 24 giờ.

+ *Phản ứng hai dòng có sự khuấy trộn cơ học:* Hai dung dịch KMnO_4 và MnSO_4 được đưa đồng thời vào becher đã chứa 500 ml nước cất với lưu lượng khoảng 5 ml/phút. Các điều kiện xử lí khác tương tự như phản ứng một dòng.

+ *Phản ứng hai dòng có sự khuấy trộn cơ học kết hợp với sóng siêu âm:* Các điều kiện và tiến trình phản ứng tương tự như “*Phản ứng hai dòng có sự khuấy trộn cơ học*”, nhưng hệ phản ứng được phân tán bằng cách khuấy trộn kết hợp với sóng siêu âm (becher được đặt vào bể tạo sóng siêu âm) trong suốt quá trình phản ứng.

-Phản ứng pha rắn:

Nhận thấy, trong phản ứng (1) có sự tạo ra ion H^+ . Trường hợp phản ứng pha rắn, nồng độ ion này đủ lớn để phá hủy MnO_2 tạo thành. Để loại bỏ tác nhân này khỏi hệ ngay khi được sinh ra có thể sử dụng tiền chất Mn(II) mà anion của nó tạo với H^+ thành axit dễ bay hơi. Vì thế, trong đề tài này, chúng tôi sử dụng $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (được điều chế từ $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) làm nguyên liệu.

Đầu tiên, hỗn hợp KMnO_4 và $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ rắn (các nguyên liệu này đã được sấy khô tại 105°C trong 3 giờ) với tỉ lệ $n_{\text{KMnO}_4}/n_{\text{MnCl}_2} = 2/3$ được trộn đều và nghiền tại nhiệt độ phòng, trong một thiết bị nghiền hành tinh Pulverisette 6 (Fritsch-Đức) với tốc độ là 300 vòng/phút, thời gian là 60 phút. Sau đó, hỗn hợp rắn được ủ tại 80°C trong một bể điều nhiệt với thời gian ủ là 60 phút, rồi được rửa lọc với nước trao đổi ion cho đến khi nước lọc không có màu và hết ion Cl^- . Cuối cùng, sản phẩm được sấy khô tại 105°C trong 24 giờ.

b. Xác định một số đặc tính hoá lí của sản phẩm MnO_2

- *Kích thước hạt* được xác định trên máy FA. FRITSCH particle size analyser.

- *Diện tích bề mặt riêng* được đo bằng phương pháp hấp thụ/ giải hấp thụ khí N_2 tại 77°K trên máy CHEMBET 3000.

- *Cấu trúc tinh thể* được xác định theo phương pháp nhiễu xạ tia X nhờ thiết bị X-ray powder diffraction (model D/Max-A).

- Xác định *độ ẩm* theo phương pháp thông thường.

c. Khảo sát khả năng xúc tác oxy hóa của sản phẩm MnO_2

Khả năng xúc tác oxy hóa của sản phẩm MnO_2 được khảo sát trên phản ứng chuyển hóa $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Mỗi thí nghiệm được thực hiện trong 1 becher chứa 1,0 lit dung dịch Fe^{2+} có nồng độ đầu là 13,8 mg/l, $\text{pH} = 4,5$ (được hiệu chỉnh bằng dung dịch đệm). Lượng MnO_2 dùng là 0,4 g/l. Hệ

được khuấy liên tục với tốc độ khoảng 100 vòng/phút

Hiệu quả chuyển hóa được đánh giá thông qua độ giảm nồng độ ion Fe^{2+} trong dung dịch theo thời gian. Nồng độ ion này được xác định bằng phương pháp trắc quang trên máy DR2000.

III. KẾT QUẢ, THẢO LUẬN

1. Đặc tính hóa lí của sản phẩm mangan dioxit

Kết quả xác định độ ẩm, kích thước hạt và diện tích bề mặt riêng của sản phẩm được ghi nhận trên bảng 1.

Nhận thấy độ ẩm trong tất cả các mẫu đều thấp (dao động từ 1,4 đến 2,3%) và khác nhau không đáng kể giữa các mẫu.

Bảng 1 và hình 1 cho thấy, phương pháp và kĩ thuật điều chế có ảnh hưởng đáng kể đến kích thước hạt sản phẩm. Bằng phương pháp phản ứng trong pha lỏng 1 dòng hoặc 2 dòng mà chỉ có sự khuấy trộn cơ học thì thu được MnO_2 có cỡ hạt nhỏ (18,8 – 22,8 μm). Trong khi với phản ứng lỏng hai dòng có mặt sóng siêu âm làm tác nhân phân tán hoặc phản ứng pha rắn có sự nghiền trộn tốt thì sản phẩm có kích thước hạt rất nhỏ (0,96 – 1,65 μm). Trật tự giảm kích thước hạt của các mẫu như sau: L1DK > L2DK > L2DKS > RAN. Như vậy, khả năng nghiền mịn của thiết bị có vai trò quan trọng đối với phản ứng điều chế MnO_2 trong pha rắn. Trường hợp phản ứng trong pha lỏng, sóng siêu âm có tác dụng ngăn cản quá trình tụ hợp của các hạt huyền phù MnO_2 . Sự sai khác về kích thước hạt giữa các mẫu L1DK và L2DK có thể được giải thích là do nồng độ dung dịch các tác chất trong trường hợp điều chế L1DK cao hơn nên MnO_2 được tạo thành nhanh hơn so với trong trường hợp điều chế L2DK. Hơn nữa, đối với L1DK, trong dung dịch phản ứng có sự hiện diện một lượng lớn ion Mn^{2+} . Chính ion này là tác nhân làm cho quá trình đông tụ các hạt huyền phù MnO_2 diễn ra nhanh hơn. Điều này đã được Joaquin F. Perez Bentio khẳng định trong một nghiên cứu gần đây khi ông khảo sát quá trình đông tụ của huyền phù mangan dioxit dưới sự tương tác của các cation kim loại hóa trị 2 [10].

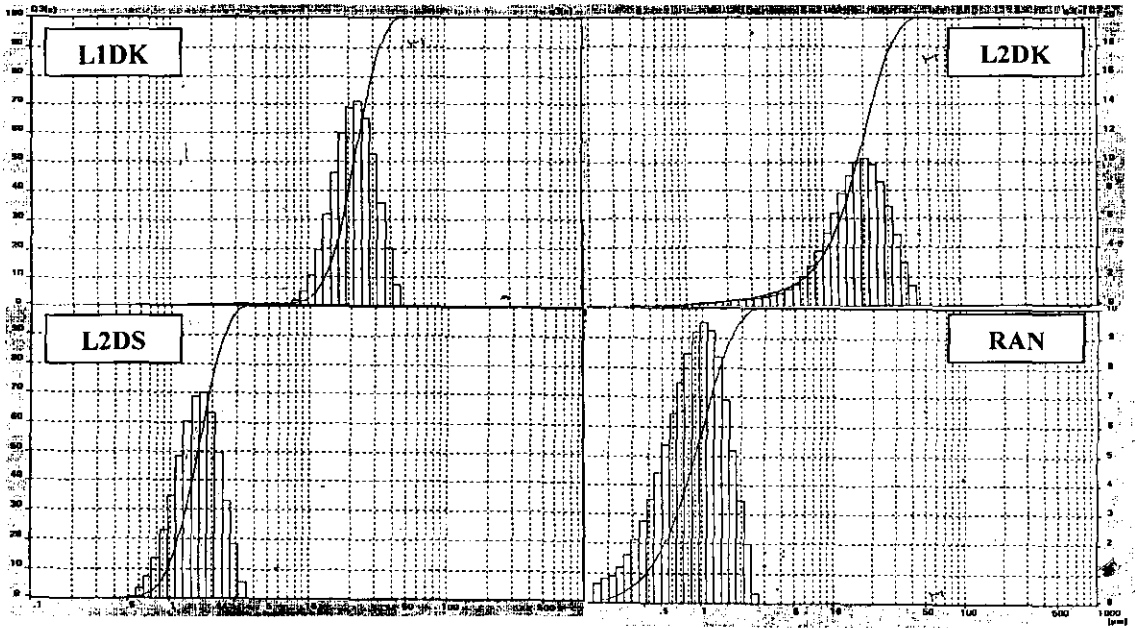
Kết quả từ bảng 1 cho thấy giá trị S_{BET} của các mẫu MnO_2 không cao và không có sự chênh lệch lớn giữa các mẫu thu được theo các phương pháp và kĩ thuật điều chế khác nhau đã thực hiện. Điều này chỉ rằng các chế độ điều chế ở đây chưa đủ phát triển cấu trúc vi xốp của hạt.

Bảng 1. Một vài đặc tính hóa lí của các mẫu MnO_2 thu được tại các điều kiện và kĩ thuật phản ứng khác nhau

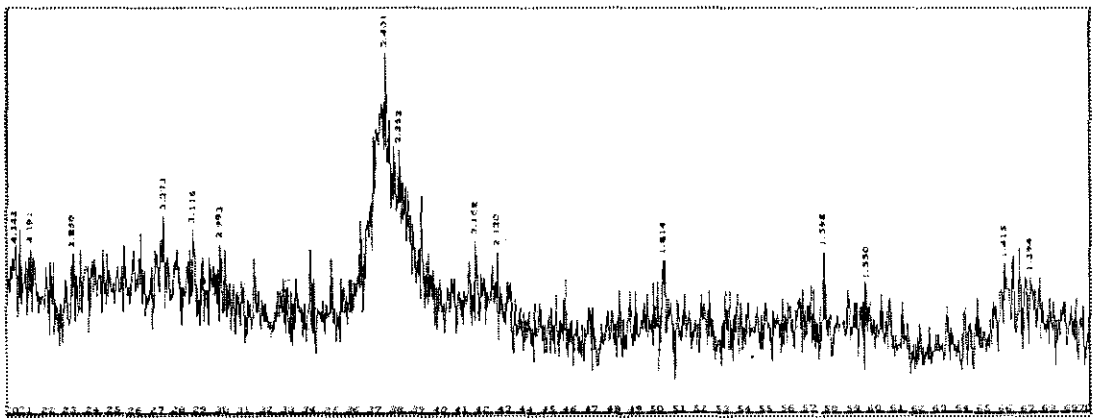
Kí hiệu mẫu	Phương pháp và kĩ thuật điều chế	Một vài đặc tính hóa lí		
		Độ ẩm (%)	Kích thước hạt trung	S_{BET} (m^2/g)
L1DK	Phản ứng pha lỏng 1 dòng, có sự khuấy	1,4	22,763	66,48
L2DK	Phản ứng pha lỏng 2 dòng, có sự khuấy	1,7	18,838	78,08
L2DKS	Phản ứng pha lỏng hai dòng, có sự khuấy trộn kết hợp với sóng siêu âm	2,3	1,648	66,67
RAN	Phản ứng pha rắn	1,5	0,963	100,68

Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu sản phẩm MnO_2 đã được phân tích. Nhìn chung, các phổ này là tương tự nhau. Hình 2 biểu diễn phổ XRD của một mẫu đại diện - mẫu L1DK. Theo đó, ta thấy độ ồn trên phổ lớn, sự hiện diện của các pic không rõ nét với cường độ thấp. Điều này

chi rằng, sản phẩm MnO_2 có độ kết tinh không cao, các thành phần trong mẫu phần lớn tồn tại ở dạng vô định hình. Tuy nhiên, trong cấu trúc hỗn tạp đó có thể nhận ra sự hiện diện của một lượng nhỏ tinh thể $\alpha\text{-MnO}_2$ ứng với các mũ có $d = 3,116; 2,401; 2,168; 1,814; 1,550; 1,394$. Theo JCPDS 20-908 [11], phổ XRD của mangan dioxit dạng α có các mũ đặc trưng 3,10; 2,39; 2,15; 1,83; 1,54 và 1,36 với tỉ lệ cường độ các pic tương ứng là 80, 100, 60, 60, 60 và 50. Tinh thể $\alpha\text{-MnO}_2$ tổng hợp thuộc nhóm tứ diện ($I4/m$) với các hằng số mạng là $a = 9,739\text{\AA}$, $c = 2,876\text{\AA}$. Nó có cấu trúc xếp đặc biệt với mạng tunnel rộng có thể chứa các cation kích thước lớn như K^+ , Ba^{2+} , NH_4^+ , ... [12]



Hình 1. Sự phân bố kích thước hạt trong các mẫu MnO_2 được điều chế tại các điều kiện và kỹ thuật phản ứng khác nhau



Hình 2. Phổ nhiễu xạ tia X (XRD) của L1DK

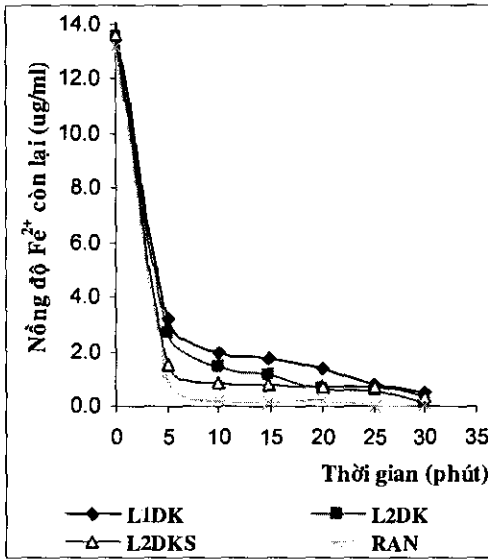
2. Khả năng xúc tác oxy hóa của sản phẩm MnO_2 và sự ảnh hưởng của kích thước hạt đến khả năng đó

Khả năng chuyển hóa $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ của các mẫu xúc tác MnO_2 được khảo sát và biểu diễn

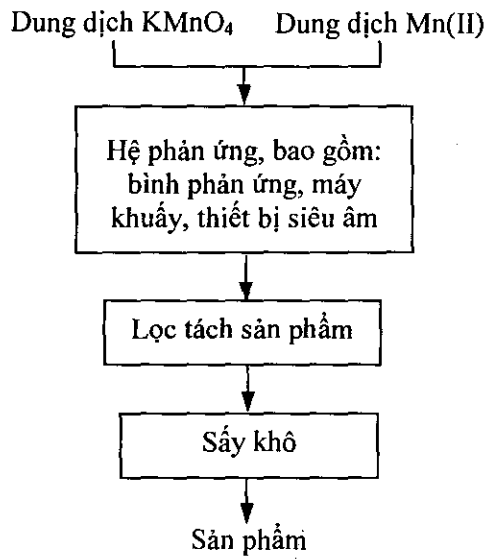
trên hình 3.

Nhận thấy cả 4 mẫu L1DK, L2DK, L2DKS và RAN đều có tốc độ và hiệu suất chuyển hóa $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ cao. Chỉ sau 30 phút phản ứng, trên 98% lượng ion Fe^{2+} ban đầu đã chuyển hóa thành Fe^{3+} dưới tác dụng xúc tác của MnO_2 .

Hình 3 còn cho thấy được mối tương quan giữa hoạt tính xúc tác oxy hóa của MnO_2 và kích thước hạt của chúng. Khi kích thước hạt MnO_2 giảm thì tốc độ và hiệu quả chuyển hóa $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ tăng. Nếu chia các sản phẩm MnO_2 làm hai nhóm: 1 - nhóm có kích thước bé (trên $18 \mu m$): L1DK và L2DK; 2 - nhóm có kích thước rất bé (dưới $2 \mu m$): L2DKS và RAN, thì dễ dàng nhận thấy nhóm sau có tốc độ chuyển hóa cao hơn so với nhóm trước. Chỉ sau 5 phút phản ứng, nhóm 2 có thể chuyển hóa đến 92% lượng ion Fe^{2+} thành Fe^{3+} , trong khi giá trị này đối với nhóm 1 chỉ đạt khoảng 82%.



Hình 3. Sự chuyển hóa $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ trên các mẫu xúc tác MnO_2 có kích thước hạt khác nhau



Hình 4. Sơ đồ biểu diễn quy trình điều chế MnO_2 hoạt tính có độ phân tán cao

3. Quy trình điều chế mangan dioxit hoạt tính có độ phân tán cao

Các kết quả trên cho thấy, có thể thu được sản phẩm MnO_2 có độ phân tán và hoạt tính xúc tác oxy hóa cao theo 2 phương pháp sau:

1. Phản ứng pha rắn có sự nghiền trộn tốt.
2. Phản ứng pha lỏng hai dòng có sự tác động của sóng siêu âm.

Mặc dù, hiệu suất điều chế theo cả hai phương pháp đều cao (trên 90%), nhưng phương pháp 1 đòi hỏi phải có thiết bị kỹ thuật cao, chịu axit, đắt tiền. Ngoài ra, trong quá trình phản ứng có sự tạo ra axit dễ bay hơi, nếu không có biện pháp thu hồi tốt sẽ gây ô nhiễm môi trường và gây hại đến sức khỏe con người. Tuy nhiên, đây là kỹ thuật mới có nhiều triển vọng áp dụng cho nghiên cứu chế tạo MnO_2 siêu mịn (có thể đến cỡ nm).

Một quy trình điều chế MnO_2 hoạt tính có độ phân tán cao từ muối $MnSO_4$ và $KMnO_4$ theo phương pháp 2 được đề xuất như trên hình 4. Quy trình này có thể triển khai ở quy mô lớn.

III. KẾT LUẬN

Mangan dioxit có cỡ hạt khác nhau đã được điều chế theo phản ứng oxy hóa Mn(II) bằng KMnO_4 tại các điều kiện và kỹ thuật phản ứng khác nhau.

Khả năng xúc tác oxy hóa của sản phẩm MnO_2 đã được thử nghiệm trên phản ứng chuyển hóa $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Kết quả cho thấy, chúng có khả năng chuyển hóa nhanh và triệt để Fe^{2+} thành Fe^{3+} .

Sự ảnh hưởng của kích thước hạt MnO_2 đến hoạt tính xúc tác của chúng được xác định: hoạt tính xúc tác tăng theo độ giảm kích thước hạt.

Một quy trình điều chế MnO_2 hoạt tính có độ phân tán cao khả thi ở quy mô sản xuất lớn đã được xây dựng. Trong quy trình này, MnO_2 được tạo ra theo phương pháp phản ứng lỏng 2 dòng dưới tác động của sóng siêu âm và tạo ra được sản phẩm có cỡ hạt trung bình khoảng 1,6 μm , $S_{\text{BET}} = 66,7 \text{ m}^2/\text{g}$ và hoạt tính xúc tác oxy hóa cao.

Cần tiếp tục nghiên cứu sâu để xây dựng được quy trình điều chế MnO_2 hoạt tính có kích thước hạt bé hơn (có thể cỡ nm), S_{BET} cao dùng cho nhiều lĩnh vực khác nhau.

Lời cảm ơn. Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Chương trình nghiên cứu cơ bản trong Lĩnh vực Khoa học tự nhiên đã hỗ trợ kinh phí để công trình nghiên cứu này được hoàn thành.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R.M. Dell – Batteries fifty year of materials development – Solid State Ionics 134 (2000) 139-158.
2. Ji-Dong Loua and Zhi-Nan Xub - Solvent free oxidation of alcohols with manganese dioxide - Tetrahedron Letters 43 (2002) 6149–6150
3. Wolfgang Driehaus, Reiner Seith and Martin Jekel - Oxidation of arsenate(III)^{*} with manganese oxides in water treatment - Water Research 29 (1) (1995) 297-305.
4. Jiantuan Ge, Jiuhui Qu. - Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO_2 - Applied Catalysis B: Environmental 47 (2) (2004) 133-140.
5. Sukriti Bhusan Kanungo, et. al. - Adsorption of Co, Ni, Cu, and Zn on hydrous manganese dioxide from complex electrolyte solutions resembling sea water in major ion content - Journal of Colloid and Interface Science 269 (1) (2004) 1- 10.
6. Liangjie Yuan, et. al. - Synthesis and characterization of activated MnO_2 - Materials Letters 57 (13-14) (2003) 1945-1948.
7. Qingwen Li, Guoan Luo, Juan Li, Xi Xia - Preparation of ultrafine MnO_2 powders by the solid state method reaction of KMnO_4 with Mn(II) salts at room temperature - Journal of Materials Processing Technology 137 (1-3) (2003) 25-29.
8. M. Sugantha, et. al. - Nanostructured MnO_2 for Li batteries - International Journal of Hydrogen Energy 28 (6) (2003) 597-600.
9. Bùi Trung, Dương Phước Đạt, Đinh Hữu Nhân, Nguyễn Đức Quý - Nghiên cứu điều chế mangan dioxit hoạt tính từ quặng pyrolusit Việt Nam: Phần 1. Xây dựng quy trình điều chế mangan(II) sunphat từ quặng pyrolusit Việt Nam - Tạp chí Khoa học & Công nghệ 45 (2) (2007).
10. Joaquin F. Perez-Benito – Coagulation of colloidal manganese dioxide by divalent cations - Collids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 225 (1-3) (2003) 145-152.