

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

BÙI TRUNG, DƯƠNG PHƯỚC ĐẠT, ĐINH HỮU NHÂN, NGUYỄN ĐỨC QUÝ

I. GIỚI THIỆU

Ứng dụng mangan dioxit hoạt tính làm vật liệu chuyển hóa năng lượng trong các loại pin đã được biết đến từ nhiều thập niên trước. Ngày nay, dựa trên đặc tính oxy hóa mạnh hoặc xúc tác oxy hóa chọn lọc, người ta còn sử dụng chúng cho nhiều lĩnh vực khác như là chất xúc tác chuyển hóa alcol thành andehyt hoặc xeton [1]; chất xúc tác oxy hóa loại bỏ sắt, asen, mangan trong qui trình xử lí nước ngầm [2 - 4]; tác nhân phân hủy các độc chất hữu cơ (thuốc nhuộm azo, dichloromethane, trichloroethylene, ...) trong nước thải [5 - 6]; vật liệu hấp thụ các ion kim loại nặng (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , ...) trong nước biển [7 - 8] hoặc tách các đồng vị phóng xạ ($^{99}\text{TcO}_4$, U) ra khỏi nước ngầm [9]...

Thông thường, mangan dioxit hoạt tính được điều chế từ các muối mangan (II) như MnSO_4 , MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$,... theo nhiều phương pháp khác nhau. Những công trình nghiên cứu gần đây cho thấy độ sạch của nguyên liệu và phương pháp điều chế có tính quyết định đối với hoạt tính của sản phẩm MnO_2 [10 - 12]. Làm thế nào để thu được mangan dioxit có độ tinh khiết cao về thành phần hóa học và thành phần pha (tương ứng với hoạt tính cao) vẫn còn là vấn đề quan tâm của nhiều nhà khoa học.

Nguyên liệu thô được dùng để điều chế các muối mangan (II) là các nguồn khoáng vật tự nhiên như pyrolusit (MnO_2), haumanit (Mn_3O_4), braunit (Mn_2O_3),... Những khoáng vật này có tại nước ta, đặc biệt là quặng pyrolusit với trữ lượng hàng triệu tấn, tập trung chủ yếu ở vùng núi phía Bắc.

Phần nghiên cứu này - giai đoạn đầu trong quy trình nghiên cứu chế tạo vật liệu mangan dioxit hoạt tính từ pyrolusit Việt Nam - được thực hiện với mục tiêu xây dựng một quy trình điều chế muối MnSO_4 sạch từ quặng pyrolusit với hiệu suất cao, khả thi ở quy mô sản xuất công nghiệp.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

1. Vật liệu chính

- Quặng pyrolusit: có nguồn gốc từ Cao Bằng, đã được tuyển và nghiền đến cỡ hạt nhỏ hơn 0,1 mm. Thành phần chủ yếu là MnO_2 (76,8%) và sắt (4,7% tính theo khối lượng Fe_2O_3).

- Than bột.
- Axit sunfuric .

2. Phương pháp nghiên cứu

Muối mangan (II) sulphat được nghiên cứu điều chế theo quy trình gồm 3 công đoạn:

a. Trích li mangan từ quặng pyrolusit

Quặng pyrolusit và than được nghiền trộn đều, rồi cho vào cốc sứ kín và nung trong lò đứng hoạt động theo chương trình (Nabertherm - Đức) tại nhiệt độ T_{max} với thời gian lưu là $t_{lưu}$ và tốc độ nâng nhiệt $r = 5^{\circ}\text{C}/\text{phút}$. Sự ảnh hưởng của các yếu tố $m_C/m_{quặng}$, T_{max} và $t_{lưu}$ được khảo sát.

Sau nung, hỗn hợp rắn được đun hoàn lưu với dung dịch H_2SO_4 2,5 M, theo tỉ lệ $n_{\text{H}_2\text{SO}_4}/n_{\text{Mn}} = 1,05$, tại nhiệt độ $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ trong 60 phút.

Hiệu suất của cả công đoạn này được đánh giá thông qua việc xác định hàm lượng mangan trong dung dịch sau cùng theo phương pháp của D. Mayer và các cộng sự [13].

b. Tách sắt khỏi dung dịch chứa mangan

Sau trích li, mangan ở dạng Mn^{2+} hòa tan trong dung dịch có chứa các ion kim loại tạp. Trong đó, sắt có hàm lượng đáng kể sẽ được tách ra dưới dạng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bằng phương pháp thủy phân.

Trong công đoạn này, tác nhân chuyển hóa $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; các giá trị pH và nhiệt độ thích hợp mà tại đó sắt được tách ra nhiều nhất và mangan hao hụt ít nhất được xác định.

Hiệu quả tách sắt ra khỏi mangan được đánh giá thông qua việc xác định ion kim loại này trong dung dịch trước và sau khi thủy phân, theo các phương pháp của D. Mayer và các cộng sự [13].

c. Kết tinh

Sau khi tách sắt, dung dịch được cô đặc (có khuấy) đến $d = 1,54$ ở $90 \pm 5^{\circ}\text{C}$ rồi ngâm trong nước lạnh nhiều giờ. Lọc rửa tinh thể bằng cồn và phơi khô ở nhiệt độ phòng đến khi sản phẩm có màu hồng nhạt - $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Giá trị tương đối của x được tính toán thông qua độ hụt khối khi nung sản phẩm (đã được sấy khô ở 105°C , 2 giờ) tại 450°C trong 3 giờ [14].

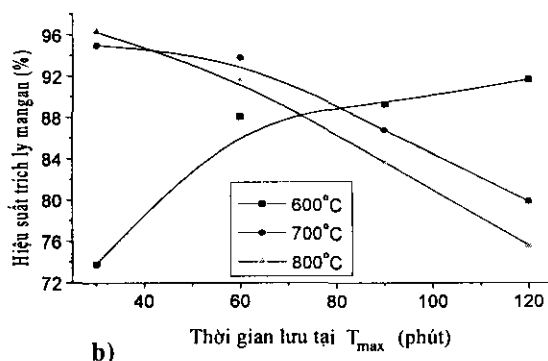
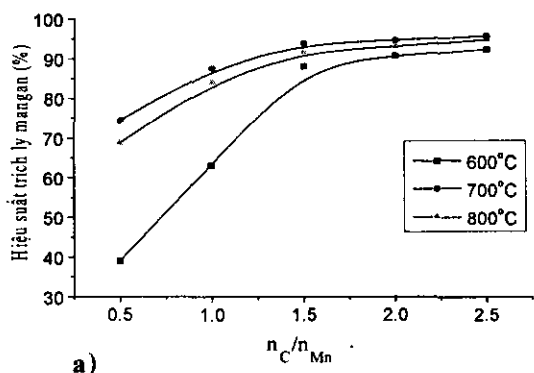
Xây dựng quy trình hoàn chỉnh và thử nghiệm điều chế $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ với các chế độ thích hợp được chọn từ các kết quả của các quá trình khảo sát trên. Độ sạch của sản phẩm được phân tích theo phương pháp hóa học và phương pháp quang phổ phát xạ.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Khả năng trích li mangan từ quặng Pyrolusit Cao Bằng

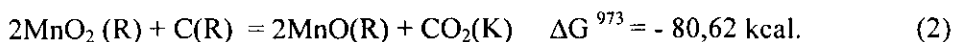
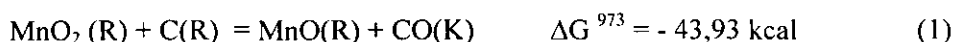
Kết quả khảo sát cho thấy, bằng phương pháp nung quặng với than ở nhiệt độ cao trước khi hòa tan trong dung dịch axit H_2SO_4 có thể thu được hiệu suất trích li mangan cao. Tuy nhiên, hiệu suất này chịu ảnh hưởng đáng kể bởi các yếu tố: tỉ lệ $m_{\text{than}}/m_{\text{quặng}}$, T_{max} và $t_{lưu}$ (hình 1a và 1b).

- Hiệu suất trích li tăng theo tỉ lệ $m_{\text{than}}/m_{\text{quặng}}$ (được biểu diễn tương đương theo n_C trong n_{Mn} trong quặng trên hình 1a) (với m và n là khối lượng và số mol tương ứng). Nhìn chung, để hiệu suất đạt trên 90% thì n_C/n_{Mn} phải lớn hơn 1,5.



Hình 1. Sự ảnh hưởng của các yếu tố $m_{than}/m_{quặng}$, T_{max} và $t_{lưu}$ đến hiệu suất trích li mangan từ quặng pyrolusit, với $m_{quặng}^0 = 10g$, $r = 5^\circ C/phút$

Về mặt lí thuyết, một cách tổng quát, khi nung hỗn hợp C và MnO_2 có thể xảy ra các phản ứng sau:



Giả sử, hỗn hợp được nung tại $700^\circ C$, giá trị ΔG^{973} được tính tương ứng cho 2 phản ứng trên là $\Delta G_{(1)}^{973} = -43,93 \text{ kcal}$ và $\Delta G_{(2)}^{973} = -80,62 \text{ kcal}$. Điều này có nghĩa là phản ứng (2) ưu tiên xảy ra hơn. Khi đó, n_C/n_{Mn} lí thuyết cần để khử 100% lượng MnO_2 là 0,5. Như vậy, trong thực nghiệm đã có một lượng lớn C bị hao phí. Sự hao phí này có thể được lí giải là do than và quặng pyrolusit tương tác với nhau ở trạng thái dị pha rắn, nên trong hệ luôn còn một phần các chất ban đầu không tham gia phản ứng. Mặt khác, có một lượng C bị đốt cháy bởi O_2 không khí.

Trong thực tế ở quy mô công nghiệp, có thể sử dụng nguồn C từ các nguyên liệu rẻ tiền sẽ làm giảm chi phí cho sự tiêu tốn trên.

- Kết quả quan trọng khác được ghi nhận là quá trình trích li chỉ đạt hiệu quả cao tại nhiệt độ nung và thời gian lưu thích hợp. Hình 1b cho thấy, tại nhiệt độ nung tương đối thấp ($600^\circ C$), hiệu suất trích li mangan tăng theo thời gian nung. Khi tăng nhiệt độ trên $700^\circ C$ hoặc lưu tại các nhiệt độ này trong thời gian dài thì hiệu suất giảm. Hiện tượng này có thể do sự tạo si giữa MnO_2 và các khoáng vật khác trong quặng làm ngăn cản sự tiếp xúc giữa C và MnO_2 . Ngoài ra, ở nhiệt độ này đã có sự chuyển đổi pha, chuyển đổi hóa học của MnO_2 tạo ra các dạng oxit mangan khác có hoạt tính kém hơn.

Nhìn chung, quy trình nung quặng pyrolusit với than cốc có thể đạt được hiệu suất trích li mangan cao tại các điều kiện không quá nghiêm ngặt: n_C/n_{Mn} trong quặng khoảng 1,5; $T_{max} = 700^\circ C$ và $t_{lưu} = 30$ phút.

2. Hiệu quả tách sắt khỏi dung dịch mangan

a. Lựa chọn tác nhân oxy hóa $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$

Do tác động của sự khử bằng than nên trong dung dịch trích li sắt tồn tại chủ yếu ở dạng Fe^{2+} . Để tách tạp chất này khỏi dung dịch mangan theo phương pháp thủy phân $Fe(OH)_3$, cần thiết phải chuyển hóa hoàn toàn $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$. Ba tác nhân oxy hóa sau được chọn thử nghiệm:

- O_2 không khí, đưa vào dung dịch mẫu qua máy sục khí với lưu lượng khoảng 15 l/h

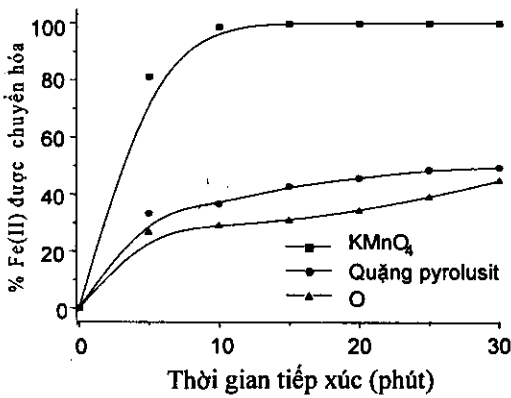
- MnO_2 trong quặng pyrolusit - nguồn nguyên liệu ban đầu, với lượng dùng được quy theo tỉ lệ mol $n(MnO_2)/n(Fe^{2+}) = 1,0$.

- Dung dịch $KMnO_4$, với tỉ lệ mol sử dụng $n(KMnO_4)/n(Fe^{2+}) = 1/3$.

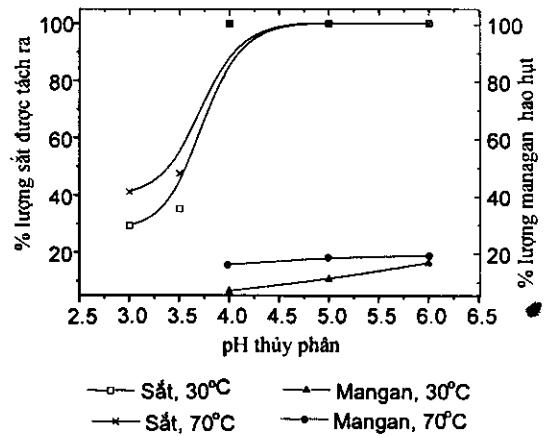
Các thí nghiệm được thực hiện trực tiếp trên dung dịch thu sau công đoạn 1 có pH = 2,1; $C_{Mn} = 23,42 \text{ g/l}$; $C_{Fe(II)} = 1,08 \text{ g/l}$ ($C_{\Sigma Fe} = 1,24 \text{ g/l}$) và tại nhiệt độ phòng.

Độ chuyển hóa $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ theo thời gian bởi 3 tác nhân khảo sát được biểu diễn trên hình 2. Theo đó, nhận thấy, $KMnO_4$ cho tốc độ và hiệu suất chuyển hóa cao nhất. Chỉ sau 15 phút tiếp xúc, tác nhân này đã oxy hóa 100% ion Fe^{2+} . Trong khi, tại cùng điều kiện này, hiệu suất chuyển hóa Fe^{2+} trên quặng pyrolusit chỉ đạt 42,9% và trên oxy không khí là 30,8%. Sự khác biệt này là do các thí nghiệm được thực hiện với dung dịch sau trích li có pH = 2,1 là điều kiện không thuận lợi cho quá trình oxy hóa ion Fe^{2+} của O_2 . Điều kiện này không gây trở ngại đối với $KMnO_4$ nhờ nó có hoạt tính oxy hóa cao. Trường hợp quặng pyrolusit, mặc dù chứa đến 78% MnO_2 , nhưng hoạt tính kém do ở trạng thái liên kết trong khoáng vật.

$KMnO_4$ tỏ ra là tác nhân thích hợp cho sự chuyển hóa $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ với lượng mol sử dụng được khống chế trong khung $1/5 \div 1/3$ lượng mol ion Fe^{2+} .



Hình 2. Hiệu quả chuyển hóa $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ trong dung dịch mangan bằng 3 tác nhân oxy hóa khác nhau



Hình 3. Sự ảnh hưởng của pH và nhiệt độ thủy phân đến hiệu quả tách sắt khỏi dung dịch mangan

b. Ảnh hưởng của pH và nhiệt độ dung dịch

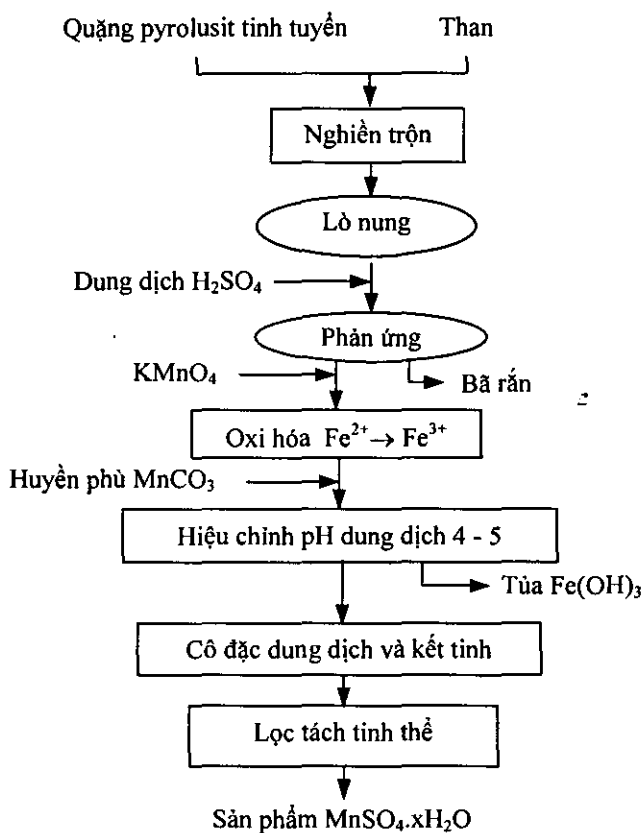
Sau khi chuyển hóa hoàn toàn Fe^{2+} thành Fe^{3+} , tiến hành công đoạn tách sắt. Sự ảnh hưởng của pH dung dịch và nhiệt độ đến hiệu quả tách được khảo sát.

Hình 3 cho thấy, hiệu suất loại sắt tăng khi tăng pH hoặc nhiệt độ. Tuy nhiên, việc tăng nhiệt độ cao hơn nhiệt độ phòng hoặc pH dung dịch trên 5,0 là không có ý nghĩa vì điều này làm tăng không đáng kể hiệu suất loại bỏ sắt mà làm hao hụt nhiều mangan hơn. Nhìn chung, sắt có thể được tách ra khỏi dung dịch mangan với hiệu quả cao tại nhiệt độ phòng và pH khoảng 4 - 5.

3. Thiết lập quy trình điều chế $MnSO_4$

Quy trình điều chế muối $MnSO_4$ sạch từ quặng pyrolusit Cao Bằng được thiết lập (hình 5).

Thử nghiệm trên lượng quặng ban đầu là 500 g và các điều kiện chọn lọc trên đã thu được sản phẩm $MnSO_4 \cdot xH_2O$ ($x = 3,8 \div 4,5$) có độ sạch được ghi nhận trong bảng 1 và hiệu suất đạt 79,6 - 84,4%.



Hình 4. Sơ đồ biểu diễn quy trình điều chế MnSO_4 từ quặng pyrolusit Cao Bằng

Bảng 1. Thành phần (%) của MnSO_4 và các nguyên tố tạp thu được trong 2 mẫu sản phẩm

Thành phần (%)	Mẫu sản phẩm 1	Mẫu sản phẩm 1
MnSO_4	64,5	68,3
H_2O liên kết	34,6	30,9
Fe	0,001	kph ^(*)
Si	0,005	0,001
Mg, Ca	0,25	0,36
Cu	0,003	0,002
Zn	0,005	0,005
Ti	0,01	0,001
Cd	0,005	0,005
Ga	0,002	0,0002
La	0,005	0,005
Y	0,002	0,002
Các nguyên tố khác	kph	kph

(*) kph : không phát hiện.

IV. KẾT LUẬN

Một quy trình điều chế muối mangan (II) sunphat sạch từ quặng pyrolusit Cao Bằng có tính khả thi đã được xây dựng, gồm 3 công đoạn chính:

1. Trích li mangan từ quặng theo phương pháp nung quặng với than trước khi hòa tan trong dung dịch axit sunfuric.

2. Tách ion kim loại tạp, chủ yếu là sắt ra khỏi dung dịch chứa mangan bằng phương pháp thủy phân.

3. Cô đặc và kết tinh.

Các điều kiện thích hợp cho từng công đoạn đã được xác định.

Theo quy trình này, đã điều chế được sản phẩm $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ với hiệu suất của quy trình đạt trên 79% và độ sạch cao (trên 99% $\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) có thể sử dụng làm nguyên liệu điều chế mangan dioxit hoạt tính hoặc dùng làm hóa chất kỹ thuật.

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. Ji-Dong Loua and Zhi-Nan Xub - Solvent free oxidation of alcohols with manganese dioxide - *Tetrahedron Letters* **43** (2002) 6149–6150.
2. R. V. Nicholson, J. A. Cherry and E. J. Reardon - Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study 6. *Hydrogeochemistry - Journal of Hydrology* **63** (1-2) (1983) 131-176.
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. V. Đronique Lenoble, et. al. - As(V) retention and As(III) simultaneous oxidation and removal on a MnO_2 -loaded polystyrene resin - *Science of The Total Environment* **326** (1-3) (2004) 197-207.
5. Jiantuan Ge, Jihui Qu. - Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO_2 - *Applied Catalysis B: Environmental* **47** (2) (2004) 133-140.
6. J.I. Gutiérrez-Ortiz, et. al. - Low-temperature deep oxidation of dichloromethane and trichloroethylene by H-ZSM-5-supported manganese oxide catalysts - *Journal of Catalysis* **218** (1) (2003) 148-154.
7. 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.
8. Sukriti Bhusan Kanungo, et. al. - Adsorption of Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , and Zn^{2+} onto amorphous hydrous manganese dioxide from simple (1–1) electrolyte solutions - *Journal of Colloid and Interface Science* **269** (1) (2004) 11-21.
9. Birsen Ayaza, Timothy A. DeVol - Application of MnO_2 coated scintillating and extractive scintillating resins to screening for radioactivity in groundwater - *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **505** (1-2) (2003) 458 – 461.

10. Jinxiang Dai, Sam F.Y. Li, Kok Siong Siow, Zhiqiang Gao - Synthesis and characterization of the hollandite-type MnO_2 as a cathode material in lithium batteries - *Electrochimica Acta* **45** (14) (2000) 2211-2217.
11. M. Suganthal, et. al. - Nanostructured MnO_2 for Li batteries - *International Journal of Hydrogen Energy* **28** (6) (2003) 597-600.
12. 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.
13. Dragomirecky Mayer, Michal Rericha - *Photometrische analyse anorganischer, Roh und Werkstoffe - leipzig*, 1968.
14. I.U.V. Kariakin, I.I. Angelop - *Thuốc thử hóa học tinh khiết*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 1969.

SUMMARY

STUDY ON PRODUCTION OF ACTIVE MANGANESE DIOXIDE FROM PYROLUSITE ORE AVAILABLE IN VIETNAM

I. PROCESS OF MANGANESE (II) SULFATE PREPARATION FROM PYROLUSITE ORE AVAILABLE IN VIETNAM

This paper deals with the first step of active manganese dioxide production from pyrolusite ore available in Vietnam - the preparation of manganese (II) sulfate.

The influences of main factors on the yield and the quality of the product are investigated. On the basis of determined optimal conditions, a process of manganese (II) sulfate preparation from Vietnamese pyrolusite ore is established. The experimental results show that this process can be used to produce high pure technical $MnSO_4$ (>99% $MnSO_4 \cdot xH_2O$) with relatively high yield (>79%).

Địa chỉ:

Bùi Trung, Dương Phước Đạt, Nguyễn Đức Quý,

Viện Công nghệ hóa học, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Đình Hữu Nhân, Trường Đại học Cần Thơ.