

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ VÀ AXIT HOẠT HÓA TỚI KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NITRIT CỦA QUẶNG PYROLUSIT CAO BẰNG

Đến toà soạn 10 - 6 - 2015

Vũ Văn Tú, Nguyễn Thị Thanh Hải, Nguyễn Thị Hương Giang, Lành Thị Mỹ Linh

Phạm Hải Long, Phùng Đức Hòa, Nguyễn Thị Huệ

Viện Công nghệ môi trường, Viện HLKHCNVN,

18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

SUMMARY

EFFECTS OF TEMPERATURE AND ACID USING MODIFICATION OF CAO BANG PYROLUSITE ORE ON NITRITE ADSORPTION

Research of treatment nitrite in water using natural adsorbent Pyrolusite Cao Bang, the activation of material conditions such as temperature and acidity were evaluated. Results showed that the temperature and acid significantly affect adsorption efficiency. High temperature causes activation of adsorbed inert surfaces for nitrite. The maximum adsorption capacity for material activated by HNO_3 reached 5.27 mg/g.

Keyword: *pyrolusite ore, modification, adsorption, nitrite*

1. MỞ ĐẦU

Nitrit được khuyến cáo là có khả năng gây ung thư ở người do nitrit sẽ kết hợp với các axit amin trong thực phẩm làm thành một họ chất nitrosamin - một hợp chất tiền ung thư. Hàm lượng nitrosamin cao khiến cơ thể không kịp đào thải, tích lũy lâu ngày trong gan có thể gây ra hiện tượng nhiễm độc, ung thư gan hoặc ung thư dạ dày. Việc xử lý nitrit, chủ yếu theo phương pháp nitrat hóa bằng vi sinh. Tuy nhiên, sử dụng vật liệu hấp phụ tự nhiên là một hướng nghiên cứu mới nhằm hạn chế ảnh hưởng

của nhiệt độ mùa đông lạnh ở nước ta ngăn cản sự hoạt động của vi sinh [1].

Pyrolusit là loại quặng có nhiều ở phía bắc Việt Nam, đặc biệt vùng Cao Bằng. Pyrolusit chứa chủ yếu MnO_2 và Fe_2O_3 là một hỗn hợp lai giữa hóa trị 3 và 4, việc đồng kết tủa hai oxit này để chúng nằm xen kẽ với nhau, tạo ra các tâm hoạt động mạnh. Hoạt hóa bề mặt pyrolusit là hướng đi rất mở và có nhiều triển vọng [2,3]. Sử dụng nhiệt để đuổi/đốt các chất hữu cơ và các chất dễ bay hơi nhằm tăng độ xốp, cũng như tạo các oxit Mn, Fe mới hình thành trên bề mặt quặng có khả năng oxi hóa cao

hơn hay việc sử dụng axit hoạt hóa nhằm hòa tan một số kim loại, oxit kim loại và làm mới bề mặt quặng. Thâm trí axit đi sâu vào quặng và tạo lỗ trống trong tâm hạt quặng. Việc tăng cường lỗ trống tạo ra khả năng hấp thụ cao. Các hạt MnO_2 mới hình thành không những là chất hấp phụ tốt mà còn có thể đóng vai trò như một chất oxy hóa đủ mạnh để oxy hóa NO_2^- . Trong nghiên cứu này, Pyrolusit được hoạt hóa bằng nhiệt và axit để nâng cao hiệu quả hấp phụ và tăng cường tính oxy hóa.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thiết bị và hóa chất

2.1.1. Thiết bị

Máy UV-VIS 2450, Shimadzu, Nhật Bản dùng để phân tích nồng độ Nitrit theo phương pháp so màu với thuốc thử N-(1-naphthyl)- ethylenediamine dihydrochloride ở bước sóng 543 nm với độ rộng khe đo là 1 nm; Máy lắc KS 501 D, IKA, Werke, Đức dùng để lắc mẫu khi thử nghiệm xử lý nitrit bằng quặng; Lò nung ELF 11/148, CARBOLITE-Anh dùng để hoạt hóa quặng theo các nhiệt độ khác nhau; Máy ly tâm tốc độ cao Universal-32, HETTICH-Đức dùng để ly tâm mẫu sau xử lý; Máy đo pH 211, Hana, Ý dùng để kiểm tra pH của mẫu; Ngoài ra nghiên cứu còn sử dụng các Micropipet 10-100 μ L, 100-1000 μ L, 1000-5000 μ L, Ependorf, Đức và các bình định mức, bình tam giác, Duran, Đức.

2.1.2. Hóa chất

Các hóa chất của Merck, Đức như: $NaNO_2$ dùng để pha gốc NO_2^- ; HCl, NaOH dùng để chỉnh pH; Phosphoric và N-(1-naphthyl)

ethylenediamine dihydrochloride dùng làm thuốc thử tạo màu khi xác định NO_2^- .

2.2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

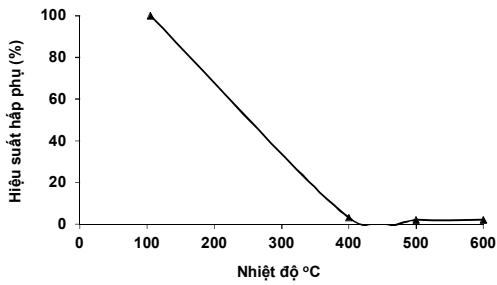
Quặng pyrolusit Cao Bằng có thành phần chính MnO_2 chiếm 44%. Quặng được nghiền và rây đến kích thước từ 0,2 - 0,5mm. Rửa sạch bằng nước cất trước khi sử dụng cho các nghiên cứu tiếp theo.

Hoạt hóa bằng nhiệt: Quặng được hoạt hóa ở các nhiệt độ từ 105°C đến 600°C và 1g quặng sau hoạt hóa được thử nghiệm xử lý 100mL dung dịch Nitrit có nồng độ 5mg/L. Hoạt hóa bằng axit: Hai axit HCl và HNO_3 được thử nghiệm hoạt hóa quặng bằng cách ngâm 50g quặng vào 25 mL với nồng độ axit tương ứng là 7% trong thời gian 10 giờ, sau đó rửa sạch axit dư và nung sấy ở nhiệt độ tối ưu trong phần hoạt hóa bằng nhiệt. Quặng sau khi hoạt hóa được thử nghiệm xử lý nitrit theo thời gian và các pH khác nhau. Dung lượng hấp phụ cực đại cũng được đánh giá theo mô hình Langmuir để so sánh hiệu quả của hai loại axit dùng trong hoạt hóa.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Hoạt hóa bằng nhiệt

Pyrolusit sau khi hoạt hóa ở nhiệt độ từ 105°C - 600°C trong thời gian 2 giờ. Cân 1 gam vật liệu sau hoạt hóa và ngâm trong 100 mL dung dịch amoni có nồng độ 5mg/L trong thời gian 120 phút. Kết quả thu được trong hình 1 cho thấy, quặng hoạt hóa ở nhiệt độ 105°C cho hiệu suất xử lý cao nhất, khi nhiệt độ hoạt hóa lên 400 đến 600°C thì ngay lập tức bề mặt vật liệu không có khả năng hấp phụ nitrit. Nhiệt độ cao có thể làm tro hóa bề mặt, các ion trên bề mặt bị oxy hóa và không còn khả năng bắt giữ nitrit.

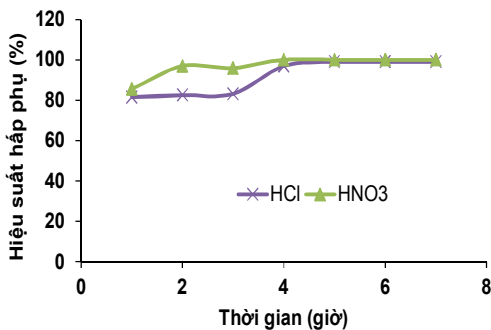


Hình 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới khả năng hấp phụ Nitrit của quặng

3.2. Hoạt hóa bằng axit

* Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa tới khả năng hấp phụ Nitrit của quặng

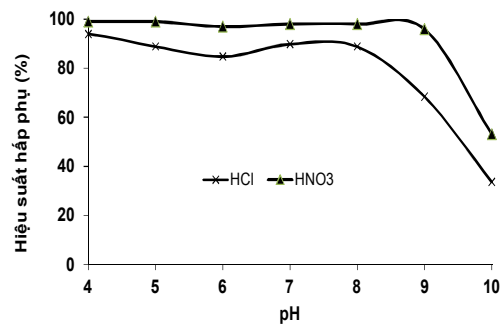
Thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ Nitrit của quặng pyrolusit được hoạt hóa với 2 loại axit HCl và HNO₃ được thực hiện trong các thời gian từ 1 đến 7 giờ với nồng độ Nitrit ban đầu là 5 mg/L. Kết quả thể hiện trong hình 2 cho thấy khi thời gian hấp phụ tăng từ 1 đến 7 giờ thì hiệu suất hấp phụ Nitrit của các vật liệu cũng tăng và đạt trạng thái cân bằng hấp phụ sau 2 giờ đối với vật liệu hoạt hóa bằng HNO₃; sau 4 giờ đối với vật liệu hoạt hóa bằng HCl.



Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng hấp phụ Nitrit của quặng

* Ảnh hưởng của pH tới quá trình hấp phụ
Để đánh giá ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ Nitrit của quặng hoạt hóa bằng HCl và HNO₃, các thí nghiệm được thực hiện với 1g vật liệu mỗi loại, nồng độ

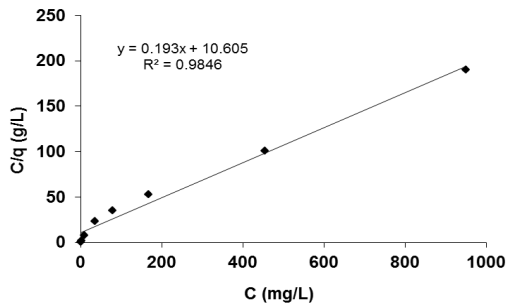
Nitrit ban đầu 5mg/L, thời gian hấp phụ là 4 giờ và các giá trị pH thay đổi trong khoảng từ 3 đến 10. Kết quả thể hiện trong hình 3 cho thấy khi giá trị pH dao động trong khoảng từ 3 đến 8, hiệu suất hấp phụ Nitrit của các vật liệu giảm nhẹ. Khi pH >8, hiệu suất hấp phụ Nitrit của các vật liệu giảm mạnh từ 88% xuống 53%. Ngoài ra, kết quả thí nghiệm cho thấy quặng hoạt hóa bằng axit HCl chịu ảnh hưởng của pH sớm hơn và hiệu quả hấp phụ kém hơn.



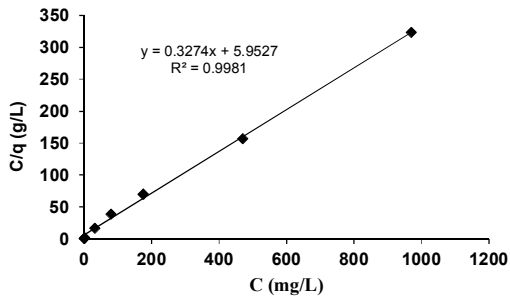
Hình 3. Ảnh hưởng của pH tới hiệu suất hấp phụ

* Xác định dung lượng hấp phụ nitrit cực đại theo mô hình Langmuir

Các thí nghiệm được thực hiện trong điều kiện nhiệt độ phòng 25±1°C. Cho 1g vật liệu đã hoạt hóa bằng 2 loại axit HCl và HNO₃ vào 100 mL dung dịch Nitrit có nồng độ từ 5mg/L đến 1000mg/L, lắc trong khoảng thời gian 4 giờ với vận tốc 150 vòng/phút. Kết quả thể hiện trong hình 4, 5 cho thấy quá trình hấp phụ Nitrit của quặng hoạt hóa bằng axit HNO₃ và HCl tuân theo mô hình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir với hệ số tin cậy đạt 0,98 và 0,99. Dung lượng hấp phụ Nitrit cực đại của các vật liệu tính theo Langmuir đạt 3,06mg/g đối với quặng hoạt hóa bằng axit HCl; 5,27mg/g đối với quặng hoạt hóa bằng axit HNO₃



Hình 4. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ C_e/q_e và C_e theo hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của quặng hoạt hóa bằng HNO_3



Hình 5. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ C_e/q_e và C_e theo hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir của quặng hoạt hóa bằng HCl

4. KẾT LUẬN

Khả năng hấp phụ nitrit của quặng pyrolusit chịu ảnh hưởng của nhiệt và axit hoạt hóa. Nhiệt độ hoạt hóa cao làm mất khả năng hấp phụ nitrit của pyrolusit. Trong khi đó, HNO_3 dùng để hoạt hóa pyrolusit hiệu quả hơn HCl . Dung lượng hấp phụ cực đại nitrit

của pyrolusit khi hoạt hóa bằng HNO_3 là 5mg/g. Đây là những kết quả nghiên cứu bước đầu, cần có những nghiên cứu sâu hơn để nâng cao khả năng hấp phụ Nitrit của quặng pyrolusit.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Paripurnanda Loganathan, Saravanamuthu Vigneswaran, Jaya Kandasamy. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents - A review. Journal of Environmental Management 131 (2013) 363e374.
 2. P.T.Hạnh, P.V.Tình, Đ.K.Tùng (2010), “Điện phân MnO_2 từ quặng thiên nhiên Pyrolusit cho xử lý arsen trong nước giếng khoan”, Tạp chí Hóa học, 48(4C), 290-294.
- B.Trung và cộng sự (2007), “Nghiên cứu điều chế Mangan dioxit hoạt tính từ quặng Pyrolusit Việt Nam”, Tạp chí Khoa Học và Công nghệ, 45(2), 69-75