

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG HẤP PHỤ NH_4^+ , Mn(II) , PHOTPHAT CỦA VẬT LIỆU MnO_2 NANO TRÊN PYROLUZIT

Đến tòa soạn 17 - 08 - 2016

Lê Mạnh Cường

Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng

Nguyễn Trọng Uyển, Nghiêm Xuân Thung

Khoa Hóa học, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

INVESTIGATION OF ADSORPTION CAPACITY OF NH_4^+ , Mn(II) , PHOSPHATE BY NANO-SIZED MnO_2 ON PYROLUZITE.

Mangan dioxide is one of the transition metal oxides and is widely applied due to its many important chemical and physical characteristics such as electrochemical, adsorption, oxygen catalyst. In this article, we will introduce some results on the study of MnO_2 adsorption ability with NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} in nanometer sized on pyrolusite. Maximum absorption capacity is calculated by the Langmuir isotherm. Maximum absorption capacity of materials to NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} are 18,18 mg/g; 38,46 mg/g and 47,62 mg/g, respectively.

Keywords. Mangan dioxide, ammonia, mangan, phosphate, nano-sized, material, pyrolusite.

1. MỞ ĐẦU

Hầu hết các kim loại nặng như Pb, Hg, Cd, Cu, Zn, Fe, Cr, Co, Mn, Mo... tồn tại trong nước ở dạng ion. Chúng phát sinh từ nhiều nguồn khác nhau, trong đó chủ yếu là từ các hoạt động công nghiệp. Khác với các chất thải hữu cơ có thể tự phân hủy trong đa số trường hợp, các kim loại nặng khi đã vào môi trường thì sẽ tồn tại lâu dài. Chúng tích tụ vào các mô sống qua chuỗi thức ăn mà ở đó con người là mắt xích cuối cùng. Con người, xét theo quan điểm sinh thái, thường có vị trí cuối cùng trong chuỗi thức ăn, vì thế con người vừa là thủ phạm vừa là nạn nhân của ô nhiễm kim loại nặng. Nguồn ô nhiễm kim loại nặng từ các hoạt động công nghiệp là hết sức phong phú: công nghiệp hóa chất, khai khoáng, gia công và chế biến kim loại, công nghiệp pin và ắc quy, công nghiệp thuộc da... Công nghệ đã được áp dụng để loại bỏ kim loại nặng như: kết tủa, keo tụ, trao đổi ion, hấp phụ [3,4,5]. Mỗi công nghệ đều có những ưu, nhược điểm khác nhau.

Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu một số kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} của MnO_2 kích thước nanomet trên pyrolozit đã được tổng hợp trong các nghiên cứu trước đó[1].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.1.1. Hóa chất

Hóa chất dùng cho nghiên cứu là loại tinh khiết PA: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, các loại hóa chất, thuốc thử để phân tích (Merck)..

2.1.2. Thiết bị

Máy khuấy cơ, máy lắc và một số các thiết bị khác.

2.2. Nghiên cứu khả năng hấp phụ NH_4^+ , Mn(II) của vật liệu

Xác định dung lượng hấp phụ cực đại NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} trên vật liệu được tiến hành theo phương pháp tĩnh, dùng máy lắc, nồng độ ban đầu của NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} thay đổi từ 1mg/l đến 200mg/l, khối lượng vật liệu là 1,5g, ở nhiệt độ phòng khoảng 25°C. Nồng độ NH_4^+ được xác định theo tiêu chuẩn EPA 350.2. Nồng độ Mn(II) được xác định theo SMEWW 3500.Mn.B:2012. Nồng độ PO_4^{3-} được xác định theo TCVN 6202:2008.

Đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu bằng phương trình đẳng nhiệt Langmuir:

$$\frac{C_1}{C_r} = \frac{1}{b \cdot C_m} + \frac{C_1}{C_m}$$

Trong đó:

C_m : dung lượng hấp phụ cực đại (mg/g)

C_r , C_1 : dung lượng hấp phụ và nồng độ dung dịch tại thời điểm cân bằng

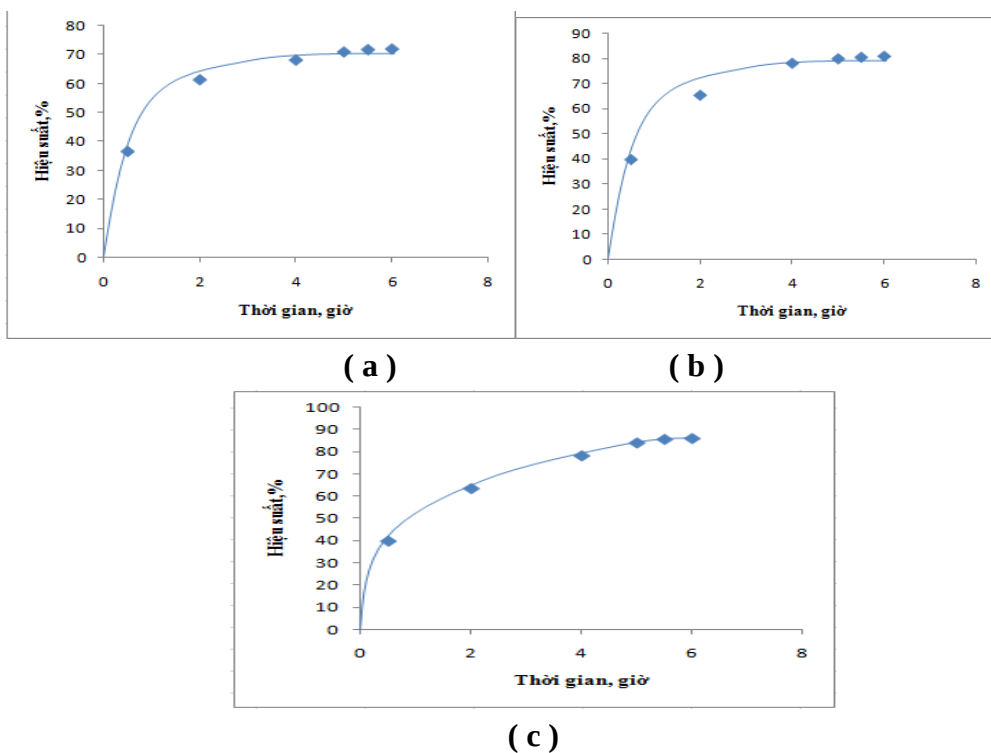
b: hệ số của phương trình Langmuir (được xác định từ thực nghiệm)

Đường biểu diễn C_1/C_r phụ thuộc vào C_1 là đường thẳng có độ dốc $1/C_m$ và cắt trục tung tại $1/b \cdot C_m$

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} của vật liệu

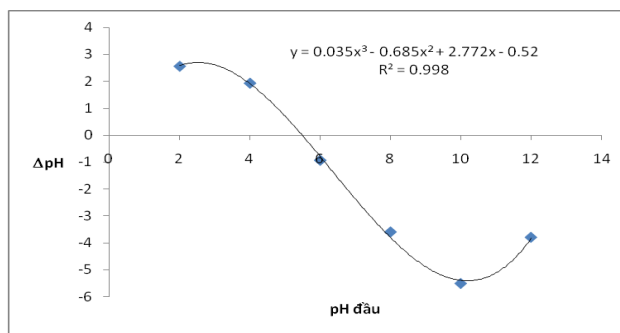
Kết quả khảo sát thời gian cân bằng hấp phụ NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} được chỉ ra ở hình 1. Từ kết quả hình 1a, 1b, 1c cho thấy trong khoảng thời gian từ 0,5 giờ đến 4 giờ hiệu suất quá trình hấp phụ tăng nhanh, đến 6 giờ hiệu suất tăng chậm và dần ổn định. Do đó chúng tôi chọn thời gian 6 giờ để tiến hành các nghiên cứu hấp phụ NH_4^+ , Mn(II) , PO_4^{3-} .



Hình 1: Thời gian cân bằng hấp phụ NH_4^+ (a) và Mn(II) (b), PO_4^{3-} (c).

3.2 Khảo sát ảnh hưởng của pH đến khả năng hấp phụ của vật liệu

Cách tiến hành : Lấy 25ml dung dịch KCl 0,1 M vào 6 bình nón. Điều chỉnh pH lần lượt là 2, 4, 6, 8, 10, 12 bằng dung dịch HCl 0,1 M và KOH 0,1M. Sau đó cho vào mỗi bình 5g vật liệu, lắc trong 3 giờ. Đo lại pH của dung dịch trong mỗi bình nón ta được pH sau.



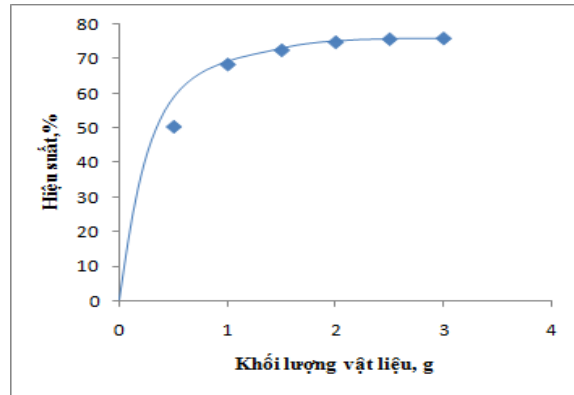
Hình 2: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của pH

Từ đồ thị xác định được điểm $\text{pH}_{\text{pzc}} = 5,39$. Do đó, khi khảo sát khả năng hấp phụ các cation NH_4^+ , Mn(II) chúng tôi lựa chọn pH dung dịch là 6, khi hấp phụ photphat lựa chọn pH dung dịch là 5 để tăng quá trình hấp phụ các ion.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ được đưa ra ở hình 3 cho thấy hiệu quả xử lý tăng khi tăng khối lượng chất hấp phụ. Nhưng tăng nhanh trong khoảng

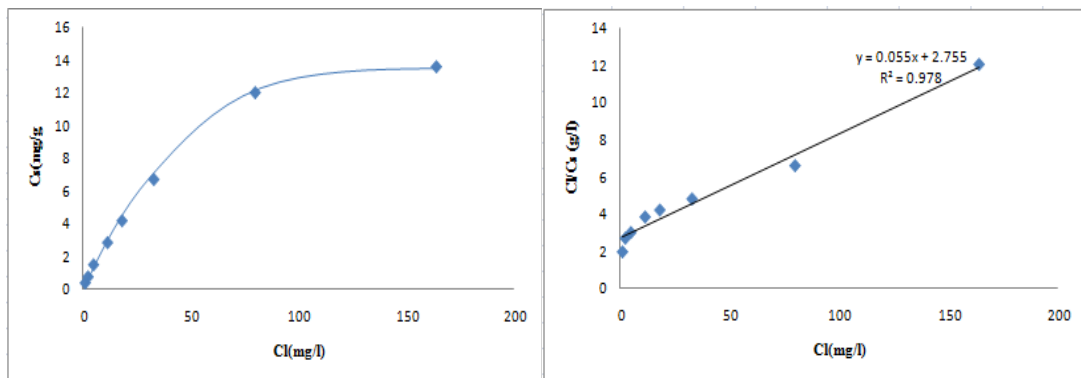
0,5 đến 1.5 g. Như vậy trong quá trình khảo sát tiếp theo chúng tôi tiến hành chọn khối lượng chất hấp phụ là 1.5 g.



Hình 3: Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của lượng chất hấp phụ

3.4. Nghiên cứu khả năng hấp phụ NH_4^+ của vật liệu

Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ NH_4^+ của vật liệu được đưa ở hình 4.



(a)

(b)

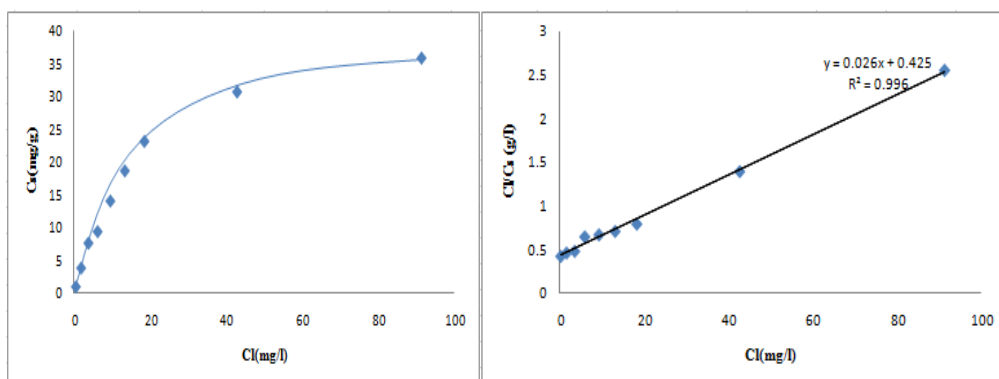
Hình 4: Đường cong hấp phụ NH_4^+ của VL (a) và sự phụ thuộc Cl/C_s vào Cl (b).

Từ đồ thị trên cho thấy ở vùng nồng độ thấp khi C_1 thì C_s tăng rất nhanh, ở vùng nồng độ cao thì C_s bắt đầu chậm lại và không thay đổi, phù hợp với đồ thị hấp phụ theo Langmuir.

Dung lượng hấp phụ cực đại NH_4^+ của vật liệu là 18,18 mg/g.

3.5. Nghiên cứu khả năng hấp phụ Mn(II) của vật liệu

Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ Mn(II) của vật liệu được đưa ở hình 5.



(a)

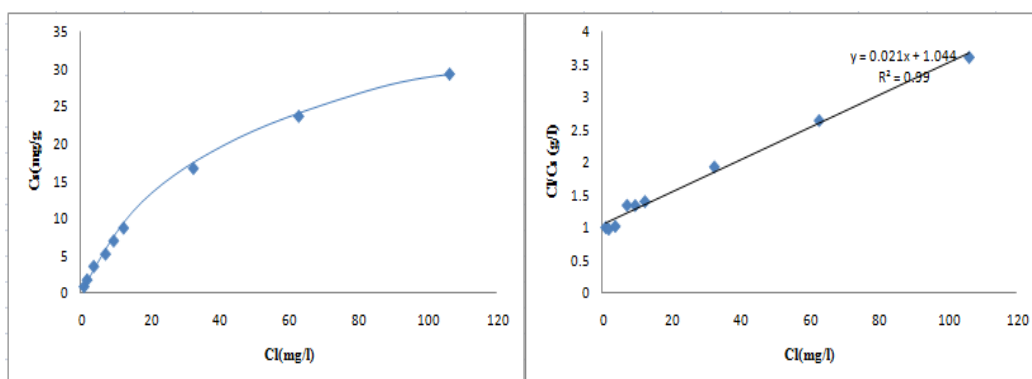
(b)

Hình 5: Đường cong hấp phụ Mn(II) của VL (a) và sự phụ thuộc Cl/Cs vào Cl (b).

Dung lượng hấp phụ cực đại Mn(II) của vật liệu là 38,46 mg/g

3.6. Nghiên cứu khả năng hấp phụ photphat của vật liệu

Đường cong đẳng nhiệt hấp phụ photphat của vật liệu được đưa ở hình 6.



(a)

(b)

Hình 6: Đường cong hấp phụ photphat của VL (a) và sự phụ thuộc Cl/Cs vào Cl (b).

Dung lượng hấp phụ cực đại photphat của vật liệu là 47.62 mg/g

4. KẾT LUẬN

1. Đã xác định được giá trị pH_{pzc} của vật liệu là 5,39. Thời gian cân bằng hấp phụ NH_4^+ , Mn(II), photphat là 6 giờ.
2. Tải trọng hấp phụ NH_4^+ , Mn(II), photphat lần lượt là 18,18 mg/g; 38,46 mg/g; 47,62 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Mạnh Cường, Nguyễn Trọng Uyển, Nguyễn Thị Thu Phương, (2013), *Tổng hợp và đánh giá khả năng xử lý Asen(III) của vật liệu MnO_2 kích thước nanomet trên silicagen, pyroluzit*. Tạp chí hóa học, T.51(3AB), 311-314.
2. Lê Mạnh Cường, Nguyễn Trọng Uyển, Trần Hồng Côn, (2014), *Tổng hợp hỗn hợp đồng kết tủa $FeOOH$, $MnOOH$ kích thước nanomet trên laterit để đánh giá khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hóa xanh metylen*. Tạp chí hóa học, tập 5A, số 52, 204-207.
3. Nguyễn Trọng Uyển, Trần Hồng Côn, Phạm Hùng Việt, Hoàng Văn Hà, (2000), *Nghiên cứu sử dụng quặng sắt (limonit) làm tác nhân hấp phụ loại bỏ an toàn asen ra khỏi nước sinh hoạt*. Tạp chí hoá học , No4, tr. 72-76.
4. Nguyễn Thị Thanh Chuyên (2009), *Nghiên cứu cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu MnO_2 bằng phản ứng điện phân*, Khóa luận tốt nghiệp, Đại học khoa học tự nhiên - ĐHQG Hà Nội.
5. Lưu Minh Đại (2009), *Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ chế tạo vật liệu xúc tác chứa mangan oxit, sắt oxit kích thước nanomet sử dụng để tách sắt, mangan, asen từ nước sinh hoạt ở quy mô hộ gia đình*, Báo cáo đề tài Viện khoa học vật liệu – Viện khoa học và công nghệ Việt Nam, Hà Nội.
6. Ngô Thị Mai Việt,(2015), *Nghiên cứu khả năng hấp phụ $Mn(II)$, $Ni(II)$ của vật liệu chế tạo từ sắt (III) nitorat, natri silicat và photphat*. Tạp chí phân tích Lý, Hóa và Sinh học, Tập 20, số 4/2015.
7. Đinh Văn Phúc và cộng sự,(2015), *Sự hấp phụ Pb^{2+} từ dung dịch nước trên vật liệu chitosan có gắn các phân tử nano MnO_2 : Nghiên cứu các mô hình cân bằng đẳng nhiệt*, Tạp chí phân tích Hóa, Lý và Sinh học – Tập 20, số 4/2015
8. R. Ramprasath, G. Kalpana &T. Pandiselvi (2016), *Synthesis and Adsorption Study of Manganese Dioxide Nanoparticles*, Imperial Journal of Interdisciplinary Research (IJIR), Vol-2, Issue-6.