

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ oxit kẽm dạng hạt để xử lý các nguồn khí chứa H_2S cho các nhà máy đạm ở Việt Nam

ThS. Lê Thị Phượng

Tập đoàn Dầu khí Việt Nam

ThS. Trần Mai Khôi, ThS. Cao Thị Thu Hằng

KS. Đoàn Thành Đạt, KS. Phạm Hồng Trường

ThS. Đỗ Thị Thanh Nga, ThS. Nguyễn Văn Nhân

Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ oxit kẽm (ZnO) dạng hạt từ muối kẽm sunfat thông qua giai đoạn kết tủa tạo sản phẩm trung gian $Zn(OH)_2$. Các yếu tố ảnh hưởng đến tính chất của $Zn(OH)_2$ đã được nghiên cứu, đánh giá và tối ưu hóa. Kết quả tốt nhất thu được khi tổng hợp ở điều kiện: nhiệt độ phản ứng $64^\circ C$, môi trường $pH = 11$, thời gian già hóa kết tinh 2 giờ, hàm lượng phụ gia trợ keo tụ 2ppm. Sản phẩm trung gian $Zn(OH)_2$ sau khi sấy, tạo hạt và nung ở chế độ $60^\circ C$ trong 3 giờ, $120^\circ C$ trong 4 giờ, $250^\circ C$ trong 1 giờ, $450^\circ C$ trong 1 giờ, $800^\circ C$ trong 3 giờ có dung lượng hấp phụ khoảng 37g $H_2S/100g ZnO$, độ bền cơ đạt yêu cầu đối với vật liệu xúc tác hấp phụ công nghiệp. Sản phẩm ZnO dạng hạt hình trụ có đường kính 4mm, chiều dài 4 - 8mm, thuộc loại mao quản trung bình, đường kính lỗ xốp tập trung trong khoảng 20 - 40Å. Kết quả nghiên cứu này mở ra triển vọng trong nghiên cứu vật liệu hấp phụ xử lý tổng thể tạp chất lưu huỳnh trong khí (như COS, RSH, H_2S ...) áp dụng cho ngành công nghiệp dầu khí Việt Nam.

Giới thiệu

Phương pháp hấp phụ thường được áp dụng để xử lý, làm sạch hoàn toàn tạp chất lưu huỳnh trong khí nguyên liệu trước khi đưa vào các công đoạn tổng hợp hóa học có sử dụng xúc tác nhạy cảm với tạp chất lưu huỳnh (tránh ngộ độc xúc tác) [5]. Trên thế giới, vật liệu hấp phụ oxit kẽm được sử dụng phổ biến để xử lý loại bỏ H_2S trong khí thiên nhiên và khí đồng hành tại các nhà máy sản xuất amoniac, sản xuất đạm [8, 9]. Ở Việt Nam, Nhà máy Đạm Phú Mỹ đang sử dụng vật liệu hấp phụ oxit kẽm nhập khẩu từ nhà cung cấp Haldor Topsoe với nhu cầu khoảng 20 tấn/năm. Hiện tại, chưa có đơn vị nào trong nước cung cấp vật liệu hấp phụ trên. Trong công trình nghiên cứu này, chúng tôi trình bày các kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ oxit kẽm (ZnO) dạng hạt từ nguồn nguyên liệu trong nước nhằm thay thế hàng nhập khẩu.

I. Nội dung nghiên cứu

1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ oxit kẽm dạng hạt

Muối kẽm sunfat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) sau khi xử lý loại bỏ tạp chất cho tiến hành phản ứng với dung dịch NaOH 30%. Sử dụng dung dịch ổn định pH để duy trì môi trường phản ứng ở giá trị pH mong muốn từ 7 - 11. Gia nhiệt lên nhiệt độ cần khảo sát và đảm bảo khuấy trộn hỗn hợp liên tục trong suốt thời gian phản ứng. Bổ sung phụ gia trợ keo tụ với hàm lượng thích hợp. Kết thúc phản ứng, tiến hành già hóa kết tinh ở nhiệt độ phản ứng trong khoảng 1 - 4 giờ. Lọc rửa kết tủa $Zn(OH)_2$ liên tục bằng nước cất cho đến khi loại bỏ hoàn toàn Na_2SO_4 (thử bằng $BaCl_2$). Sản phẩm trung gian kẽm hydroxit ($Zn(OH)_2$) sau khi tinh chế được sấy sơ bộ ở $60^\circ C$ trong 3 giờ, $120^\circ C$ trong 4 giờ thành dạng bột khô tương đối; được trộn với chất kết dính với tỷ lệ phần trăm thích hợp thành dạng bột nhão dẻo

(paste). Sau đó đưa vào máy ép đùn kiểu trục vít và thiết bị cắt hạt liên tục sử dụng dao cắt định thời gian. Hạt hình trụ có kích thước: đường kính 4mm, chiều dài 4 - 8mm được nung chuyển pha ở chế độ 250°C trong 1 giờ, 450°C trong 1 giờ, 800°C trong 3 giờ tạo sản phẩm cuối cùng oxit kẽm (ZnO).

2. Đánh giá chất lượng sản phẩm vật liệu hấp phụ oxit kẽm dạng hạt

Sử dụng phương pháp nhiễu xạ Rơnghen (XRD) để nghiên cứu, đánh giá cấu trúc tinh thể của vật liệu. Phổ nhiễu xạ XRD của mẫu nghiên cứu được ghi trên máy Brucker D8 Advance (Đức), ống phát tia Rơnghen bằng Cu (có bước sóng λ = 1,5405 Å); góc quét thay đổi từ 5 - 70°; bước quét 0,05° và tốc độ quét 0,5 giây [1].

Diện tích bề mặt riêng (BET) và kích thước lỗ xốp của vật liệu hấp phụ ZnO được xác định theo phương pháp đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ vật lý trên máy ASAP 2010 Micromeritics. Trước khi đo, mẫu được làm sạch trong dòng khí heli ở nhiệt độ 350°C trong 90 phút với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút. Quá trình hấp phụ ở nhiệt độ -196°C, áp suất 770mmHg, lưu lượng khí mang 25ml/phút.

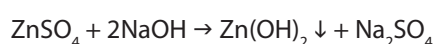
Tạp chất kim loại (sắt, chì, cadimi) trong mẫu nghiên cứu được xác định bằng phương pháp quang phổ hấp thụ nguyên tử (AAS), thực hiện trên hấp thụ nguyên tử Perkin Elmer A300. Độ bền nén, độ bền mài mòn của mẫu vật liệu được xác định theo ASTM D 4179 và ASTM D 4058.

Dung lượng hấp phụ của vật liệu hạt oxit kẽm được xác định dựa trên chênh lệch khối lượng mẫu ZnO nghiên cứu trước và sau khi bão hòa hấp phụ H₂S. Quá trình hấp phụ được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ 350°C, áp suất từ 1 - 4 bar, sử dụng khí H₂S 5% pha trong N₂.

II. Kết quả và thảo luận

1. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tổng hợp sản phẩm trung gian Zn(OH)₂ [6, 7]

Phản ứng giữa muối kẽm sunfat và dung dịch kiềm tạo ra kết tủa hydroxit kẽm (sản phẩm trung gian trước khi tạo hạt vật liệu hấp phụ oxit kẽm)



Phản ứng sử dụng khuấy trộn với tốc độ 600 vòng/phút. Các chất tham gia phản ứng ZnSO₄ và NaOH được cấp vào bình phản ứng từ 2 nguồn song song và liên tục.

Đã tiến hành khảo sát đánh giá các yếu tố ảnh hưởng: nhiệt độ phản ứng, pH, nồng độ phụ gia trợ keo tụ, thời

gian già hóa kết tinh đến cấu trúc tinh thể của Zn(OH)₂, đặc trưng bằng cường độ pic tại góc nhiễu xạ 2θ = 36,2 của phổ XRD (đây là pic cực đại nhiễu xạ có cường độ lớn nhất trên phổ XRD của mẫu Zn(OH)₂). Cường độ pic càng lớn thể hiện hàm lượng pha tinh thể của Zn(OH)₂ càng cao. Cường độ pic này là giá trị hàm mục tiêu để tính toán quy hoạch thực nghiệm và tối ưu hóa.

1.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng

Nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng trong khoảng từ 25 - 80°C đến sự tạo thành kết tủa Zn(OH)₂. Các thông số khác được giữ cố định như sau: pH = 9, nồng độ phụ gia trợ keo tụ 4ppm, thời gian già hóa kết tinh 2 giờ.

Ở nhiệt độ từ 25 đến dưới 50°C, kết tủa Zn(OH)₂ thu được có dạng gel trong suốt, sau khi sấy sản phẩm bị vón cục dạng rắn. Có thể khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ dưới 50°C sẽ không thuận lợi cho việc kết tinh lại của gel Zn(OH)₂ vô định hình thành Zn(OH)₂ tinh thể.

Ở nhiệt độ trên 50°C, giá trị cường độ pic XRD đặc trưng (tại góc nhiễu xạ 2θ = 36,2) có xu hướng tăng dần khi tăng nhiệt độ (kết quả thể hiện trên Bảng 1). Tuy nhiên, khi tiến hành phản ứng ở nhiệt độ 80°C thì cường độ pic giảm rõ rệt, hay nói cách khác hàm lượng pha tinh thể Zn(OH)₂ giảm. Như vậy, nhiệt độ phản ứng quá cao cũng không thuận lợi cho việc tạo thành Zn(OH)₂ tinh thể.

Bảng 1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cường độ pic XRD của Zn(OH)₂

Nhiệt độ kết tủa Zn(OH) ₂ (°C)	Cường độ pic tại 2θ = 36,2 (Cps)
50	1.020
60	1.305
70	1.170
80	1.118

1.2. Ảnh hưởng của pH

Theo quy luật hóa lý, thì pH càng cao thì càng thuận lợi cho quá trình phản ứng tạo kết tủa Zn(OH)₂ trong môi trường kiềm. Cố định các điều kiện phản ứng kết tủa Zn(OH)₂ như sau: nhiệt độ 52°C, nồng độ phụ gia trợ keo tụ 4ppm, thời gian già hóa kết tinh 2 giờ. Thay đổi giá trị pH từ 7 - 11. Khi thực nghiệm tiến hành ở giá trị pH thấp (pH = 7, pH = 8), phân tích bằng phương pháp XRD cho thấy cường độ pic nhỏ (dưới 800Cps) chứng tỏ hàm lượng pha tinh thể thấp. Điều này là do ở pH thấp, mức độ thủy phân tạo ra Zn(OH)₂ thấp.

Tại các giá trị pH = 9 - 11, các mẫu Zn(OH)₂ thu được có cường độ pic lớn (trên dưới 1.300Cps), nền pic phẳng, đỉnh pic nhọn chứng tỏ hàm lượng pha tinh thể và mức độ tập trung cao.

Khi tăng pH lên > 11, sự thủy phân tạo ra Zn(OH)₂ tăng. Do tính chất lưỡng tính của Zn(OH)₂ nên khi pH tăng quá cao có thể làm một phần Zn(OH)₂ bị tan ra tạo thành phức hydroxozincat, dẫn đến làm giảm lượng Zn(OH)₂ kết tủa. Tinh thể được tạo ra phân tán mịn nên rất khó lọc rửa, chứng tỏ một phần kết tủa có hiện tượng bị tan ra ở điều kiện pH quá cao.

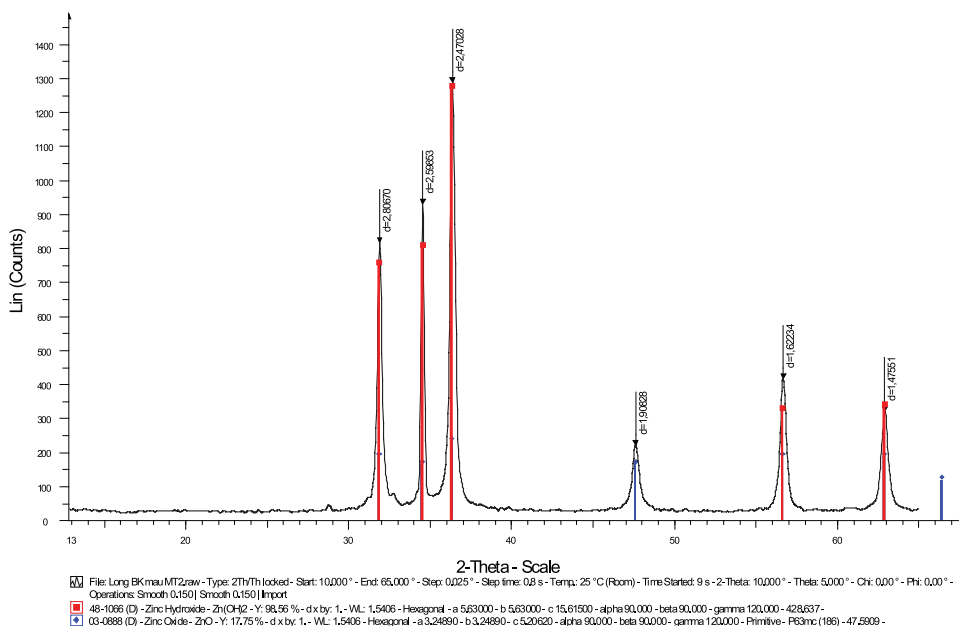
1.3. Ảnh hưởng của phụ gia trợ keo tụ

Trong quá trình tổng hợp Zn(OH)₂, phụ gia trợ keo tụ được thêm vào nhằm tăng tốc độ quá trình keo tụ Zn(OH)₂, giảm thời gian lắng, lọc. Các thí nghiệm trong nghiên cứu này sử dụng phụ gia polyacrylamit (có tên thương mại là N208) là loại phụ gia sẵn có trên thị trường. Phụ gia trợ keo tụ phải được thêm vào với nồng độ hợp lý sao cho tốc độ keo tụ vừa phải, tạo mixel keo hợp lý.

Với nồng độ quá nhỏ (< 2ppm), thì chưa đủ để làm thay đổi số lượng cũng như kích thước tinh thể. Thực tế nghiên cứu cho thấy, với nồng độ phụ gia nhỏ hơn 2ppm, kích thước tinh thể vẫn còn nhỏ, gây tắc lọc. Khi sử dụng phụ gia trợ keo tụ với nồng độ từ 2 - 6ppm trong điều kiện giữ cố định các thông số nhiệt độ 52°C, pH = 9, thời gian già hóa kết tinh 2 giờ, cường độ pic đặc trưng của phổ XRD có xu hướng tăng dần khi tăng nồng độ phụ gia.

Xu hướng này có thể được giải thích như sau: phụ gia trợ keo tụ có vai trò tạo cầu nối và hấp phụ các tinh thể nhỏ Zn(OH)₂ tạo ra các kết tủa có kích thước lớn hơn và giảm thời gian lắng. Với nồng độ nhỏ, sự keo tụ xảy ra với tốc độ và mức độ vừa phải (hay nói cách khác, một phân tử phụ gia sẽ hấp phụ và tạo cầu nối với hai hay một số lượng hạt keo Zn(OH)₂ vừa phải.

Khi sử dụng phụ gia với nồng độ lớn hơn 6ppm xảy ra hiện tượng biến đổi tính chất vật lý của dung môi, tăng sức căng bề mặt, gây khó lọc. Với nồng độ phụ gia lớn thì



Hình 1. Phổ XRD của Zn(OH)₂ tổng hợp ở điều kiện pH = 11

Bảng 2. Ảnh hưởng của phụ gia trợ keo tụ đến cường độ pic XRD của Zn(OH)₂

Nồng độ phụ gia (ppm)	Cường độ pic (Cps)
2	1.068
3	1.110
4	1.160
6	1.199

các phân tử phụ gia sẽ liên kết với nhau (polyme hóa) tạo thành màng bông xốp, làm tăng độ nhớt và bít lỗ khi lọc.

1.4. Ảnh hưởng của thời gian già hóa kết tinh

Thời gian già hóa rất quan trọng đối với việc tăng độ tinh thể của Zn(OH)₂. Các kết quả nghiên cứu cho thấy thời gian già hóa làm cho độ tinh thể tăng nhưng làm giảm diện tích bề mặt riêng do kích thước tinh thể tăng và cũng làm tăng kích thước mao quản. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian già hóa đến quá trình tổng hợp Zn(OH)₂ trong điều kiện nhiệt độ phản ứng 52°C, pH = 9, nồng độ phụ gia trợ keo tụ 4ppm được trình bày trong Bảng 3.

Kết quả XRD cho thấy khi tăng thời gian già hóa, cường độ pic tăng chứng tỏ độ tinh thể tăng lên. Các mẫu ứng với thời gian già hóa nhỏ hơn 1 giờ thì độ tinh thể là thấp nhất. Các mẫu ứng với thời gian già hóa từ 3 - 4 giờ thì cường độ pic không có sự khác biệt lớn. Mẫu có thời gian già hóa 2 giờ có cường độ pic là lớn nhất nên độ tinh thể là cao nhất.

Thời gian già hóa làm cho tinh thể ổn định về cấu trúc, các tinh thể bé tan ra và tái nhập lại vào các tinh thể lớn hơn và làm tăng hàm lượng pha tinh thể. Nhưng tới một lúc nào đó, quá trình này sẽ đạt cân bằng vì vậy hàm lượng tinh thể Zn(OH)₂ không tăng lên nữa.

Trên cơ sở kết quả khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của Zn(OH)₂ nêu trên, nhóm tác giả đã thực hiện quy hoạch thực nghiệm và xác định được các thông số tối ưu cho quá trình tổng hợp sản phẩm trung gian Zn(OH)₂ như sau:

- + Nhiệt độ phản ứng: 64°C
- + pH: 11
- + Nồng độ phụ gia trợ keo tụ: 2ppm
- + Thời gian già hóa kết tinh: 2 giờ.

Sản phẩm Zn(OH)₂ thu được sau khi sấy khô đạt hiệu suất 96%.

2. Ảnh hưởng của chế độ sấy nung chuyển hóa Zn(OH)₂ thành ZnO

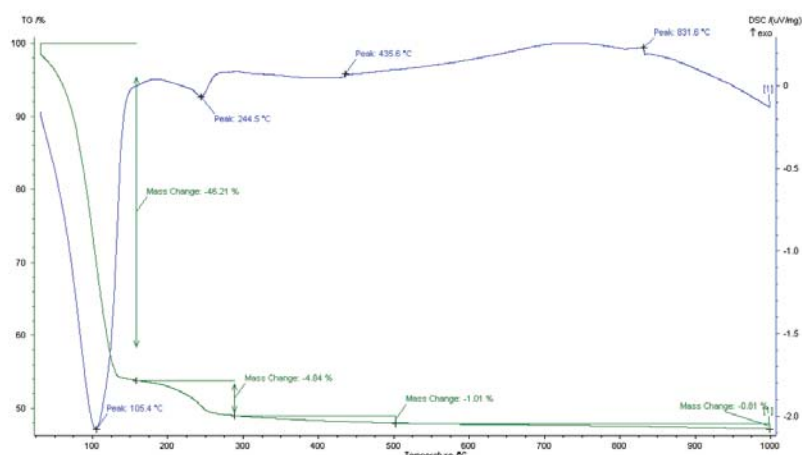
Với mục đích xây dựng một quy trình công nghệ sấy, nung tối ưu cho sản phẩm nhận được, nhằm chuyển hóa hoàn toàn hydroxit kẽm thành oxit kẽm, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu quá trình sấy nung mất nước vật lý, mất nước liên kết hóa học, chuyển pha của sản phẩm thu được theo chương trình nhiệt độ. Mẫu sản phẩm được nung đến 800°C trong môi trường không khí với tốc độ nâng nhiệt là 10°C/phút, quá trình chuyển pha có thể quan sát trên giản đồ phân tích nhiệt TG - DSC (Hình 2).

Quan sát trên giản đồ phân tích nhiệt Hình 2, có thể thấy rõ các pic đặc trưng ở các giá trị nhiệt độ 105,4°C; 244,5°C; 435,6°C; 831,6°C, tương ứng với các pic này đều có sự mất khối lượng của mẫu đặc trưng cho sự mất nước vật lý và mất nước liên kết hóa học trong quá trình chuyển pha của hydroxit kẽm. Pic ở 105,4°C lớn nhất và rõ nét nhất tương ứng với sự mất khối lượng mẫu do quá trình mất nước vật lý. Các pic tương ứng với nhiệt độ cao hơn chính là quá trình mất nước cấu trúc và chuyển pha. Có thể chia quá trình sấy nung thành các giai đoạn chính như sau:

+ Giai đoạn 1: Từ nhiệt độ phòng tới 160°C, khối lượng mẫu giảm mạnh 46,21%. Đây là quá trình tách nước vật lý

Bảng 3. Ảnh hưởng của thời gian già hóa đến cường độ pic XRD của Zn(OH)₂

Thời gian già hóa (giờ)	Cường độ pic tại 2θ = 36,2 (Cps)
0	1.020
1	1.318
2	1.325
3	1.305
4	1.308



Hình 2. Giản đồ phân tích nhiệt TG - DSC của mẫu Zn(OH)₂

và một phần nước liên kết hoá học. Pic tín hiệu nhiệt DSC thể hiện quá trình thu nhiệt trong giai đoạn này.

+ Giai đoạn 2: Từ 160°C đến khoảng 250°C, lượng mẫu giảm ít 4,84%. Đây là quá trình tách nước liên kết hóa học. Pic tín hiệu nhiệt DSC thể hiện quá trình thu nhiệt để bay hơi nước.

+ Giai đoạn 3: Từ 250°C đến 450°C, lượng mẫu giảm nhẹ 1,01%. Đây là quá trình tiếp tục tách nước liên kết hóa học. Tuy nhiên, đã xuất hiện pic DSC tỏa nhiệt ở vị trí nhiệt độ 435,6°C, chứng tỏ bắt đầu có sự giải phóng năng lượng chuyển pha vô định hình thành pha tinh thể, tạo thành cấu trúc bền vững hơn.

+ Giai đoạn 4: Sau 450°C, lượng mẫu giảm hầu như không đáng kể, nghĩa là nước liên kết đã tách hết. Việc nung mẫu ở 800°C có thể chuyển hóa hoàn toàn Zn(OH)₂ thành ZnO. Nếu tiếp tục nung ở nhiệt độ lớn hơn 800°C thì lượng mẫu có giảm rất ít do mất một lượng nhỏ oxy trong cấu trúc. Tinh thể ZnO thay đổi màu từ trắng sang vàng nhạt. Pic tín hiệu nhiệt DSC thể hiện quá trình tỏa nhiệt chứng tỏ đã xảy ra quá trình thay đổi cấu trúc (mất oxy trong cấu trúc).

Kết quả nghiên cứu sự chuyển pha bằng phương pháp phân tích nhiệt vi sai ở trên là cơ sở để xác định chế độ sấy nung hợp lý cho quá trình nung Zn(OH)₂ nhằm thu được sản phẩm ZnO có hàm lượng pha tinh thể cao. Thời gian sấy nung tối ưu được xác định như sau: 60°C (3 giờ) - 120°C (4 giờ) - 250°C (1 giờ) - 450°C (1 giờ) - 800°C (3 giờ).

3. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo hạt vật liệu hấp phụ ZnO [4]

3.1. Ảnh hưởng của chủng loại và hàm lượng chất kết dính đến độ bền cơ, bề mặt riêng, cấu trúc xốp của vật liệu hấp phụ ZnO

Công trình tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của 3 loại chất kết dính đó là axit axetic (ký hiệu mẫu A), axit nitric (ký hiệu mẫu N) và gel Zn(OH)₂ (ký hiệu mẫu G). Các mẫu hạt thu được sau đó được tiến hành đo và đánh giá độ bền cơ theo yêu cầu tối thiểu của vật liệu xúc tác hấp phụ công nghiệp: độ bền nén yêu cầu ≥ 50kg/cm², độ bền mài mòn yêu cầu hạt khối do mài mòn ≤ 2% khối lượng. Các mẫu đạt yêu cầu về độ bền cơ sẽ được tiến hành đo và đánh giá bề mặt riêng.

Các mẫu sử dụng chất kết dính A có độ bền cơ kém, không đạt yêu cầu tối thiểu về độ bền nén và độ bền mài mòn của vật liệu hấp phụ công nghiệp. Các mẫu sử dụng chất kết dính A khi nung đến nhiệt độ 400°C đều bị nứt vỡ.

Kết quả nghiên cứu đối với chất kết dính N cho thấy quy luật độ bền cơ của hạt vật liệu giảm dần khi tăng nhiệt độ nung mẫu. Mẫu N2.0 nếu chỉ nung ở khoảng 400°C thì độ bền cơ có thể đạt >100kg/cm², tuy nhiên khi nâng lên 800°C thì độ bền cơ giảm xuống chỉ còn một nửa.

Theo kết quả trong Bảng 4, quy luật khi tăng hàm lượng chất kết dính thì độ bền cơ tăng và bề mặt riêng giảm. Khi sử dụng hàm lượng nhỏ, số lượng các tâm liên kết tạo ra giữa các tiểu phân oxit kẽm chưa nhiều nên độ bền cơ của hạt không cao. Tuy nhiên, hàm lượng chất kết dính chỉ tăng được trong một giới hạn nhất định vì nếu tăng cao quá thì tính lưu biến của bột nhão giảm và sẽ rất khó ép đùn để tạo hạt.

Thực nghiệm cũng cho thấy, khi tăng hàm lượng tác nhân N lên trên 2% thì khi nung 800°C xuất hiện hiện tượng nứt vỡ hạt. Bởi khi hàm lượng tác nhân pepti hóa đưa vào quá lớn sẽ dẫn đến tạo ra quá nhiều tâm liên kết. Các hạt liên kết với nhau nhiều hơn sẽ xảy ra hiện tượng nứt vỡ do ứng suất co ngót của khối hạt trong quá trình dehydrat tạo thành ZnO và sự phân hủy của tác nhân pepti hóa (chất kết dính). Hơn nữa, độ xốp tăng cũng là một trong những nguyên nhân làm giảm độ bền cơ của hạt.

Khảo sát quá trình tạo hạt ZnO sử dụng chất kết dính dạng pha liên kết Gel Zn(OH)₂ với hàm lượng gel từ 3 - 100% cho độ bền cơ đạt yêu cầu đối với hầu hết các mẫu.

Bảng 4. Ảnh hưởng của hàm lượng chất kết dính N đến độ bền cơ và bề mặt riêng của hạt ZnO (nhiệt độ nung 800°C)

Mẫu	Hàm lượng chất kết dính (%)	Độ bền mài mòn (% khối lượng)	Độ bền nén (kg/cm ²)	Bề mặt riêng BET (m ² /g)
N ₀ (bột ZnO)	0,0	-	-	9,04
N _{0,5}	0,5	7,8	Không đạt	
N _{1,0}	1,0	4,6	Không đạt	
N _{1,5}	1,5	3,1	47	9,01
N _{2,0}	2,0	2,4	50	8,70

Bảng 5. Ảnh hưởng của hàm lượng chất kết dính G đến độ bền cơ, bề mặt riêng và cấu trúc xốp của hạt ZnO

z	Hàm lượng gel (%)	Độ bền mài mòn, % khối lượng	Độ bền nén, (kg/cm ²)	Bề mặt riêng, BET (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp V _{mq} (cm ³ /g)
G ₀ (bột ZnO)	0	-	-	9,04	0,0164
G ₃	3	2,5	93	8,48	0,0164
G ₄	4	1,6	102	6,54	0,0117
G ₅	5	1,5	114	6,26	0,0117
G ₁₀	10	1,4	125	4,16	0,0113
G ₁₀₀	100	1,1	218	4,10	0,0112

Bảng 6. Ảnh hưởng của phân bố cỡ hạt đến độ bền nén, bề mặt riêng, cấu trúc xốp của vật liệu hấp phụ ZnO

Mẫu	Tốc độ nghiền (vòng/phút)	Phân bố cỡ hạt	Độ bền nén (kg/cm ²)	Bề mặt riêng BET (m ² /g)	Thể tích lỗ xốp (cm ³ /g)
G4	-	> 70% (10 - 20µm)	102	6,5	0,011
G4-2.500	2.500	65% (5,0 - 20µm) 25% (0,1 - 0,2µm)	114	7,4	0,016
G4-3.500	3.500	60% (2,0 - 15µm) 35% (0,1 - 0,2µm)	122	8,6	0,047

Kết quả ở Bảng 5 phản ánh quy luật: khi tăng hàm lượng gel Zn(OH)₂ sử dụng làm chất kết dính, độ bền cơ tăng, tuy nhiên bề mặt riêng giảm và thể tích lỗ xốp (cấu trúc xốp) giảm. Thực nghiệm cũng chỉ ra rằng, việc tăng hàm lượng gel sẽ ảnh hưởng rất nhiều đến quá trình sản xuất, khó kiểm soát quá trình tạo hạt. Vì khi đưa vào nhiều gel sẽ làm paste quá nhão dẫn đến phải sấy tách bột ẩm, quá trình sấy lại dễ gây ra hiện tượng đóng rắn gel.

Với gel Zn(OH)₂ 4%, độ bền mài mòn đạt 1,6% khối lượng, độ bền nén đạt 102kG/cm², bề mặt riêng bằng 6,54m²/g (giảm 27% so với bột ZnO không có chất kết dính), thể tích lỗ xốp bằng 0,0117cm³/g (giảm không nhiều so với bột ZnO không có chất kết dính). Do đó, hàm lượng gel thích hợp được lựa chọn là 4%, thuận lợi cho quá trình sản xuất (kiểm soát quá trình tạo hạt), trong khi bề mặt riêng và cấu trúc xốp của vật liệu lại không bị giảm quá nhiều.

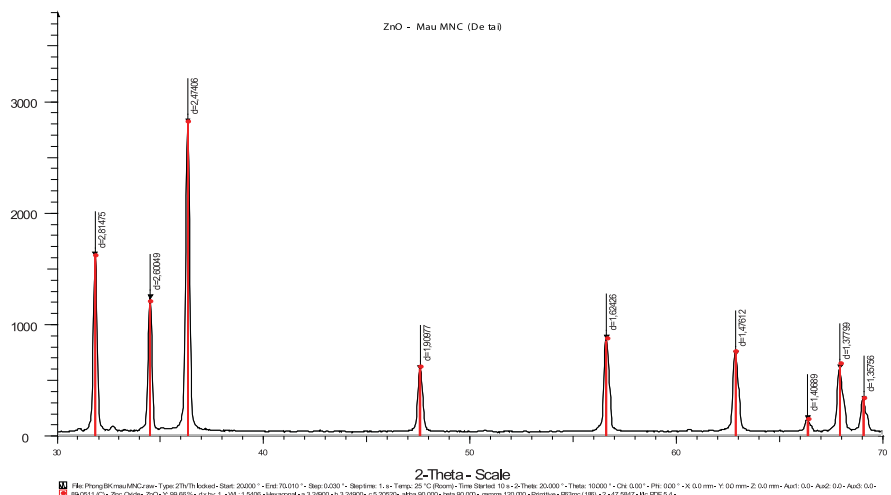
3.2. Ảnh hưởng của kích thước hạt đến độ bền cơ, bề mặt riêng, cấu trúc xốp của vật liệu hấp phụ ZnO

Sử dụng phương pháp nghiền cỡ hạt micron (thời gian nghiền 30 phút, thay đổi tốc độ nghiền) để tạo ra các kích thước hạt khác nhau phục vụ nghiên cứu. Phân bố cỡ hạt được xác định bằng phương pháp tán xạ laser. Kết quả khảo sát các mẫu G4, G4 - 2500 (mẫu G4 được nghiền với tốc độ 2.500 vòng/phút), G4 - 3.500 (mẫu G4 được nghiền với tốc độ 3.500 vòng/phút) được trình bày trong Bảng 6.

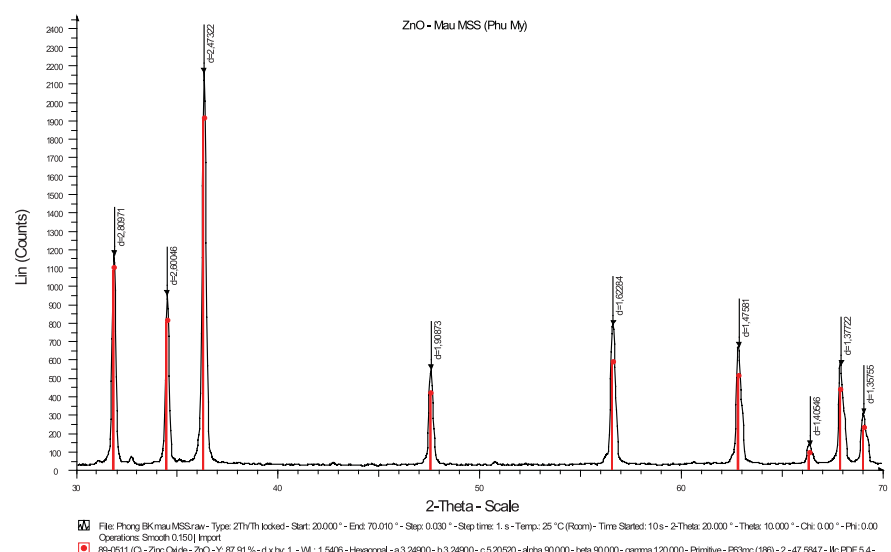
Kết quả cho thấy khi tăng tốc độ nghiền, kích thước hạt giảm xuống, độ siết chặt của vật liệu tăng lên, làm cho độ bền nén tăng, bề mặt riêng tăng và cấu trúc xốp tăng.

4. Xác định đặc tính của sản phẩm vật liệu hấp phụ ZnO dạng hạt

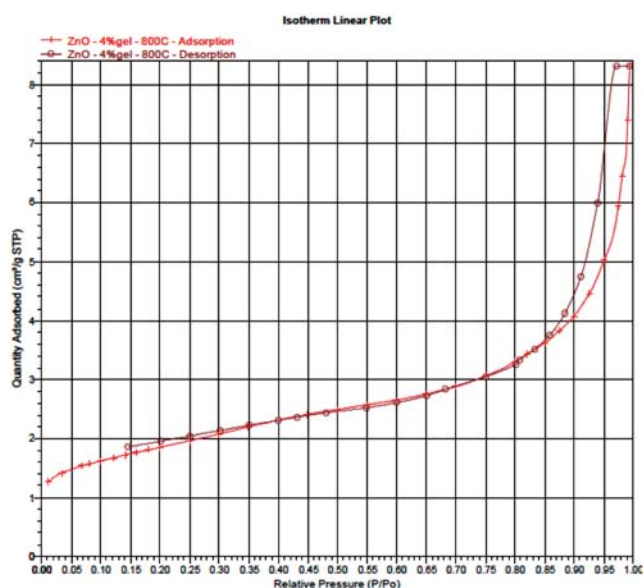
Mẫu vật liệu hấp phụ ZnO được chụp phổ nhiễu xạ Rơnghen (XRD) (Hình 3) và được so sánh đối chứng



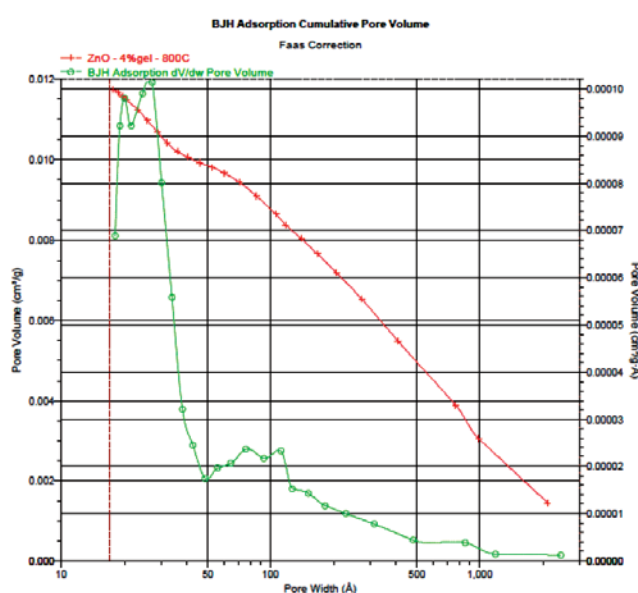
Hình 3. Phổ XRD mẫu ZnO tổng hợp ở điều kiện tối ưu



Hình 4. Phổ XRD của mẫu HTZ-3 (Haldor Topsoe)



Hình 5. Giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ



Hình 6. Phân bố đường kính lỗ xốp

Bảng 7. Chất lượng sản phẩm vật liệu hấp phụ ZnO dạng hạt hình trụ

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp phân tích	HTZ-3 (Haldor Topsoe)	Sản phẩm ZnO hạt
1	Độ tinh khiết sản phẩm (% khối lượng ZnO)	AAS	99	99
2	Độ bền nén (kg/cm ²)	ASTM D 4179	95	102
3	Hạt khối lượng do mài mòn (%)	ASTM D 4058	2	1,6
4	Bề mặt riêng (m ² /g)	BET	6,50	6,54
5	Tỷ trọng (kg/l)	-	1,1 - 1,3	1,1 - 1,3
6	Dung lượng hấp phụ (%)	-	39	37
7	Đường kính (mm)	-	4	4
8	Chiều dài (mm)	-	4 - 8	4 - 8

với mẫu vật liệu hấp phụ thương mại HTZ-3 của Haldor Topsoe (Hình 4). Độ trùng lặp cao giữa các pic chứng tỏ mẫu nghiên cứu được tổng hợp có kết quả đáng tin cậy.

Giản đồ đẳng nhiệt hấp phụ trên Hình 5 cho thấy đường cong hấp phụ và nhả hấp phụ không trùng nhau tạo nên một vòng trễ, đặc trưng cho vật liệu có mao quản trung bình (20Å < d < 500Å).

Trên giản đồ phân bố đường kính lỗ xốp trên Hình 6, có thể thấy đường kính lỗ xốp phân bố trong một dải rộng từ 20 - 100Å, tuy nhiên tập trung chủ yếu ở khoảng 20 - 40Å.

Các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm vật liệu hấp phụ oxit kẽm dạng hạt (hình trụ) được nêu tại Bảng 7.

Từ kết quả trên có thể thấy, phần lớn các chỉ tiêu kỹ thuật của sản phẩm hạt ZnO tạo ra như độ tinh khiết, độ bền cơ, bề mặt riêng, tỷ trọng, đường kính, chiều dài đều đạt yêu cầu (so với mẫu vật liệu hấp phụ HTZ-3 của Haldor Topsoe). Chỉ tiêu dung lượng hấp phụ của sản phẩm tạo ra thấp hơn so với sản phẩm nhập ngoại (37% so với 39%). Có thể nâng cao chỉ tiêu dung lượng hấp phụ này thông qua việc nghiên cứu tổng hợp ZnO có bề mặt riêng lớn hơn, bằng cách giảm kích thước hạt hoặc đưa ZnO lên trên chất mang có bề mặt riêng lớn (ví dụ oxit nhôm).

III. Kết luận

- Đã tổng hợp được vật liệu hấp phụ oxit kẽm dạng hạt từ nguyên liệu muối kẽm sunfat thông qua giai đoạn kết tủa tạo sản phẩm trung gian hydroxit kẽm ở điều kiện nhiệt độ phản ứng 64°C, pH = 11, nồng độ phụ gia trợ keo tụ polyacrylamit 2 ppm, thời gian già hóa kết tinh 2 giờ. Các thông số này đã được tính toán tối ưu hóa bằng quy hoạch thực nghiệm, kiểm chứng bằng thực nghiệm, có độ lặp lại đáng tin cậy. Chế độ nhiệt độ sấy, nung chuyển hóa hydroxit kẽm thành oxit kẽm được xác định: 60°C (3 giờ) → 120°C (4 giờ) → 250°C (1 giờ) → 450°C (1 giờ) → 800°C (3 giờ). Chất kết dính phù hợp nhất cho quá trình tạo hạt là Gel Zn(OH)₂ hàm lượng 4%.

- Hạt ZnO được tạo ra có đường kính 4mm, chiều dài khoảng 4 - 8mm, thuộc loại vật liệu mao quản trung bình, đường kính lỗ xốp tập trung trong khoảng 20 - 40Å. Các chỉ tiêu kỹ thuật (bề mặt riêng, dung lượng hấp phụ, độ bền cơ) đáp ứng yêu cầu của vật liệu xúc tác hấp phụ công nghiệp.

IV. Hướng nghiên cứu tiếp theo

Các kết quả nghiên cứu cho thấy đã chế tạo được chất hấp phụ oxit kẽm (ZnO) dạng hạt có dung lượng hấp phụ khoảng 37%, độ bền cơ đạt yêu cầu của vật liệu xúc tác hấp phụ công nghiệp. Để có thể ứng dụng sản phẩm vào thực tế, cần nghiên cứu hoàn thiện thêm một số vấn đề sau:

+ Thử nghiệm khả năng hấp phụ, xác định dung lượng hấp phụ của sản phẩm trong điều kiện thực tế sản xuất (lưu lượng khí, áp suất thực tế).

+ Đánh giá một cách chi tiết hơn ảnh hưởng của các khí khác trong thành phần khí thiên nhiên như H₂, CO, CO₂... đến khả năng hấp phụ H₂S của sản phẩm.

+ Nghiên cứu ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất trong dải biến thiên rộng hơn đến khả năng hấp phụ của sản phẩm.

Bên cạnh đó, kết quả nghiên cứu cũng mở ra một số hướng phát triển như:

+ Nghiên cứu hoàn thiện vật liệu hấp phụ oxit kẽm để xử lý khí giàu H₂S ngoài giàn khai thác.

+ Bổ sung oxit nhôm trong thành phần oxit kẽm để có thể xử lý cả tạp chất COS.

+ Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xúc tác hấp phụ trong quá trình xử lý lưu huỳnh bằng hydro (HDS) để xử lý mercaptan RSH trong khí thiên nhiên và LPG. Từ đó tiến tới thiết kế hệ thống xử lý tổng thể tạp chất lưu huỳnh (COS, RSH, H₂S...) áp dụng cho các hộ tiêu thụ thương mại và công nghiệp.

Tài liệu tham khảo

1. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. *Preparation of Solid Catalyst*. Wiley-VCH.
2. Diane Stirling. *The sulfur problem: Cleaning up industrial feedstocks*. Thomas Graham House, Cambridge, UK. 2000.
3. Athur L. Kohl and Richard B. Nielsen. *Gas purification - Fifth Edition*. Gulf Publishing Company, USA. 1997.
4. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Journal of Applied Physics 98.
5. Bu, X. et al. *Research improvement in zinc-based sorbent for hot gas desulphurisation*. Fuel Processing Technology. 2008; 180: p. 253 - 258.
6. Schulz, D. et al. *Inductively heated Bridgman method for the growth of zinc oxide single crystals*. Journal of Crystal Growth. 2008.



Một góc Nhà máy Đạm Phú Mỹ. Ảnh: CTV