

## NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO TỔ HỢP OXIT $KFeMnO_x$ TRÊN GÓM CAO NHÔM ỨNG DỤNG ĐỂ HẤP PHỤ $SO_2$ TRONG KHÔNG KHÍ

Nguyễn Quốc Trung\*, Trần Quế Chi, Hoàng Anh Sơn, Lê Phúc Sơn

*Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam*

Đến Tòa soạn 3-4-2015; Chấp nhận đăng 19-02-2016

### Abstract

In this study,  $KFeMnO_x$  was prepared by sol-gel method through the complexes of  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  with citric acid and ethylenediamine. Depend on conditional of the process the products had different composition of phase. The mechanism of the process to create materials was based on results by TGA of precursor gel. The characteristic parameters of the products were determined by XRD, SEM and BET methods. The  $SO_2$  absorption results of the created products gave optimal process in this all research.

**Keywords.**  $KFeMnO_x$ , sol-gel method, absorption  $SO_2$ .

### 1. MỞ ĐẦU

Các phản ứng oxy hóa lưu huỳnh là trung tâm trong quá trình đốt cháy nhiên liệu chứa lưu huỳnh và hình thành nên sol khí trong bầu khí quyển. Tìm hiểu các quá trình oxy hóa hóa học của nhiên liệu chứa lưu huỳnh và khí lưu huỳnh tự nhiên là rất quan trọng kể từ khi sản phẩm  $SO_2$  và  $SO_3$  gây ô nhiễm không khí, ăn mòn các công trình và phá hoại mùa màng cây trồng do sự tạo mưa axit [1-3]. Kiến thức về bản chất và động học của các tiền chất  $SO_x$  có thể dẫn tới việc thiết kế các quy trình để làm giảm sự hình thành  $SO_x$  [4-7].

Để xử lý  $SO_x$  phát thải ra khí quyển người ta thường dùng các vật liệu có cấu trúc lỗ xốp và có diện tích bề mặt lớn để hấp phụ chúng. Các vật liệu này có thể là các oxit kim loại kiềm, kiềm thổ hay các kim loại màu như Fe, Cu, Al và á kim như Si, B. Ngoài ra còn có thể dùng muối cacbonat kiềm. Các hạt vật liệu tùy trường hợp cụ thể được chế tạo bằng nhiều phương pháp khác nhau như kết tủa, nghiền cơ, sol-gel, sau đó phơi khô và nung kết để tạo hạt. Các hạt sau đó được trộn đều rồi mang ép khuôn chế tạo thành các modul dạng hạt hay khối như than tổ ong. Với các modul muối cacbonat thì phơi khô là đủ, với các oxit khác thì phải nung kết khối để cấu trúc bền vững, đảm bảo yêu cầu trong quá trình sử dụng.

So với các hợp chất kim loại kiềm, kiềm thổ, khả năng hấp phụ của các hợp chất trên cơ sở kim loại màu, kim loại đen như oxit sắt, oxit mangan nhỏ hẹp hơn. Các oxit này đã được nghiên cứu, sử dụng làm

chất hấp phụ các hợp chất halogen,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $SO_2$ , As, Hg [8-11].

Cũng như hệ hấp phụ từ kim loại kiềm  $CaO-Na_2CO_3$ , hệ  $KFe-Mn_xO_y$  được tổng hợp từ các hóa chất ( $KNO_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ ,  $Mn(NO_3)_2$  ...) sử dụng không chỉ để hấp phụ mà còn có vai trò chất xúc tác chuyên hóa khí hữu cơ khác ( $CO$ ,  $C_xH_y$ ...). Về hình thức hấp phụ oxit sắt, oxit mangan được sử dụng dưới dạng hấp phụ phủ trên chất mang là bột samot, bột cao nhôm hoặc hệ hấp phụ dạng hạt, dạng cấu trúc tổ ong. Do các muối từ Fe và Mn là phổ biến hơn các muối kim loại khác nên chúng tôi đã lựa chọn chúng làm đối tượng nghiên cứu cho việc hấp phụ  $SO_2$  phát thải. Sau đây, chúng tôi sẽ trình bày các kết quả đã thu nhận được.

### 2. PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU

Các hoá chất sử dụng trong thí nghiệm  $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $KNO_3$ , axit xitric  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$  (Cit), etylen điamin (ED),  $NH_4OH$ ,  $CH_3COOH$  có độ sạch PA.

Các thiết bị sử dụng: tủ hút, máy khuấy từ gia nhiệt, máy đo pH, tủ sấy và lò nung có chương trình nhiệt độ.

#### 2.1. Phương pháp tổng hợp

Tổng hợp vật liệu bằng phương pháp sol-gel với chất tạo phức là axit xitric và etylen điamin.

## 2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Phương pháp phân tích nhiệt (DTA, TGA, DTGA) để tìm hiểu quá trình hoá lý xảy ra trong khi xử lý nhiệt đối với gel tiền chất. Phân tích nhiệt trên máy DTG – 60H

Phương pháp nhiễu xạ tia X để phân tích thành phần pha tinh thể vật liệu trên máy nhiễu xạ kế SIEMENS D-5000.

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét SEM để xác định thay đổi bề mặt (máy Hitachi S-4800).

Đo BET và BJH bằng máy Quantachrome instruments 3.0.

Xác định thành phần hạt bằng máy JEOL Analysis Station.

Phương pháp đo khí với dòng không đổi bằng máy Landcom II.

## 2.3. Qui trình chế tạo vật liệu KMnFeO

Cân và hoà tan các tinh thể muối  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  và  $\text{KNO}_3$  bằng nước cất 2 lần với tỷ lệ Fe:Mn:K = 1:0,9:0,1 vào cốc thủy tinh chịu nhiệt 250 ml, sau đó thêm chất tạo phức là xitric và ethylenđiamin sao cho tỷ lệ [Cit +ED]: $\sum[\text{M}^{n+}] = 3:1$  (thể tích dung dịch  $\leq 150$  ml, khối lượng  $\text{KFeMnO}$  trong sản phẩm cuối  $\leq 2$  gam). Cốc dung dịch tiếp tục được khuấy đều và gia nhiệt bằng máy khuấy từ ở nhiệt độ 70-80 °C, đồng thời điều chỉnh pH dung dịch đến 8,0 bằng dung dịch  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{CH}_3\text{COOH}$ . Sau 4 giờ, dung dịch trong cốc có màu nâu trong suốt là gel - tiền chất của chất tạo thành. Chia gel thành hai phần để nghiên cứu.

Phần một được đem phân tích nhiệt để quan sát sự biến đổi về khối lượng và các hiệu ứng nhiệt xảy ra với gel. Dựa vào giản đồ nhiệt, chúng tôi tiến hành xử lý nhiệt đối với phần gel còn lại.

Phần hai được sấy khô trong không khí ở 70-80 °C trong 12 giờ chuyển thành xerogel khô màu nâu. Chia xerogel thành nhiều phần và nung tại các nhiệt độ khác nhau (từ 500-800 °C trong 2 giờ) để nghiên cứu tính chất vật liệu. Các mẫu sau khi nung đều được nghiền mịn và sử dụng để nghiên cứu bằng phép đo nhiễu xạ tia X, ảnh SEM và hoạt tính hấp phụ với  $\text{SO}_2$ .

## 2.4. Qui trình chế tạo gốm cao nhôm

Thành phần hoá học cơ bản của gốm là  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{SiO}_2$  hợp lại trong công thức hoá học là  $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ .

Với mục đích chế tạo gốm cao nhôm làm chất mang cho xúc tác, chúng tôi đã tiến hành chế tạo loại gốm này như phương pháp được triển khai trong

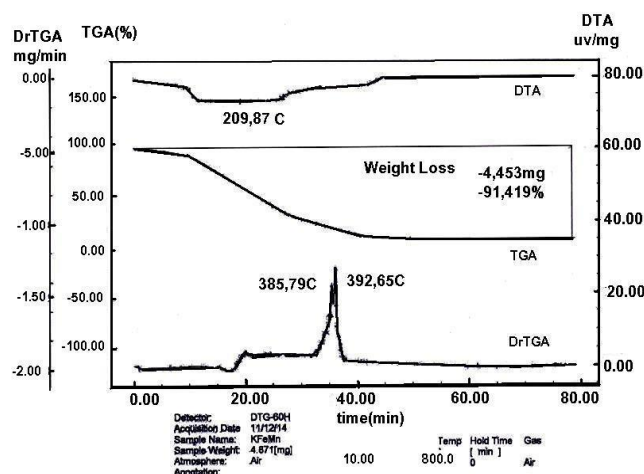
công nghiệp. Nguyên liệu ban đầu là các khoáng chất tự nhiên và kỹ thuật, thành phần chính của phối liệu là:  $\text{MgO}$  (10 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (24,9 %) và  $\text{SiO}_2$  (52,8 %). Nguyên liệu với thành phần hóa học như trên sau khi nghiền trộn đều đến kích thước 50-100  $\mu\text{m}$  sẽ được đóng khuôn, sau đó được thiêu kết ở vùng 1100-1200 °C trong 6 giờ tạo thành modul vật liệu gốm.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Kết quả phân tích DTA, TGA và DTGA của gel Cit:ED

Hình 1 là giản đồ phân tích nhiệt DTA, TGA và DTGA của gel với tỷ lệ mol Fe:Mn:K = 1:0,9:0,1 và [Cit +ED]: $\sum[\text{M}^{n+}] = 3:1$  được ghi trong khoảng nhiệt độ từ 40 °C đến 800 °C với tốc độ gia nhiệt là 10 °C/phút trong không khí.

Từ 40 °C đến 600 °C trên đường DTA (hình 1) thấy chủ yếu là hiệu ứng thu nhiệt cùng với sự giảm 91,419 % khối lượng mẫu như được chỉ ra trên đường TGA. Cụ thể như sau:



Hình 1: Giản đồ phân tích nhiệt của mẫu gel xitrat-etylenđiamin

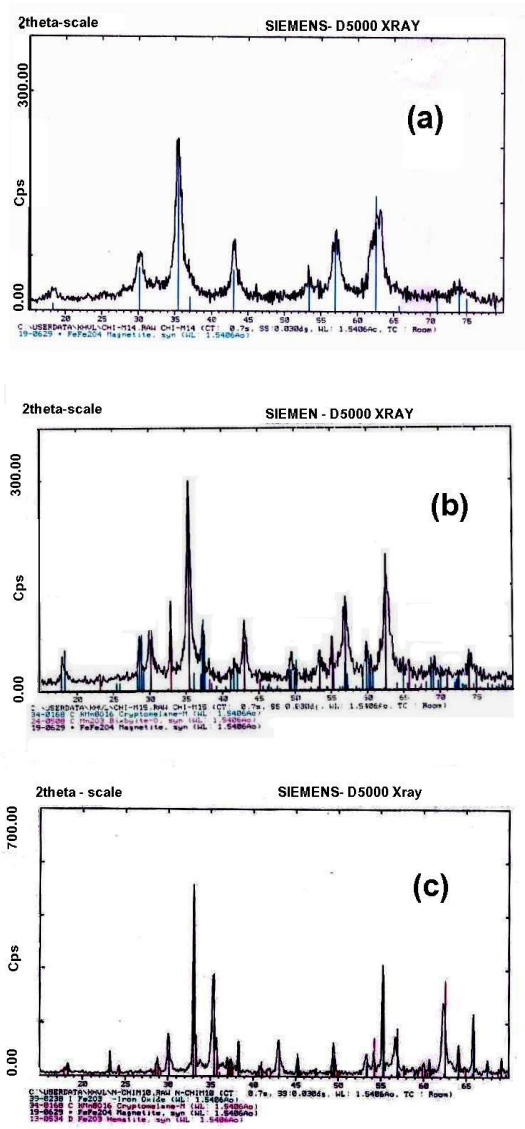
Trên hình có hiệu ứng tỏa nhiệt ở khoảng 209,87 °C trên đường DTA, đường DTGA cho thấy tốc độ biến đổi khối lượng và tương ứng với điều này chỉ rõ hơn trên đường TGA với sự giảm khối lượng mẫu. Sự giảm khối lượng này có thể là do sự bay hơi nước và có thể cháy một phần etylenđiamin.

Từ trên 350 °C ta thấy có 2 đỉnh tỏa nhiệt ở 385,79 °C và 392,65 °C trên đường trên đường DTA, và tương ứng với hiệu ứng này chỉ rõ trên đường TGA tiếp tục với sự giảm khối lượng mẫu. Sự giảm khối lượng này có thể là do sự cháy của xitric dư và phân hủy muối kali nitrat và cả muối kali cacbonat hình thành trong quá trình điều chế gel.

Từ 600 đến 800 °C, đường TGA, DTGA, DTA chạy nằm ngang khối lượng mẫu gần như không thay đổi.

**3.2. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của mẫu K-Fe-MnO<sub>x</sub>**

Các mẫu sản phẩm điều chế theo 2.3 được phân tích nhiễu xạ tia X trên máy SIEMENS D5000 với chế độ đo như sau: Góc quay 2θ từ 20÷70°; tốc độ 0,03 °/giây, 40 kV–40 mA; anốt Cu, λ<sub>Cu(Kα)</sub> = 1,54056 Å.



Hình 2: Giảm độ nhiễu xạ tia X của mẫu với chất tạo phức xitric-etylen điamin nung ở 500 (a), 600 (b) và 800°C (c)

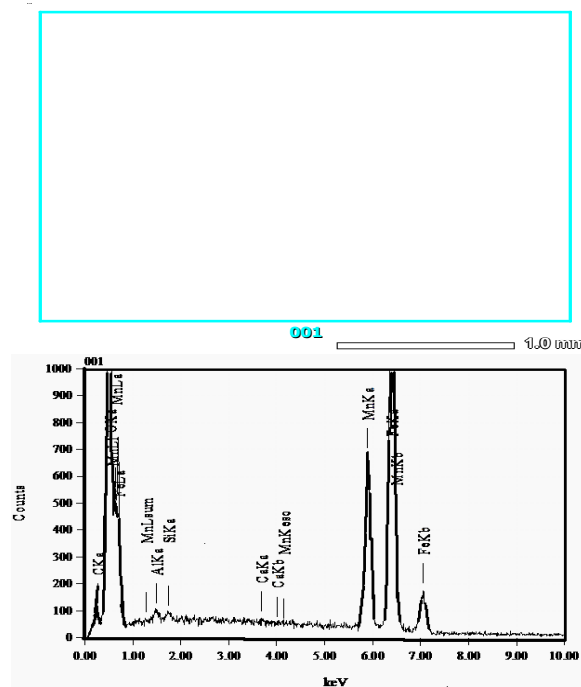
Giảm độ XRD của mẫu nung ở 500 °C (hình 2a) cho thấy sản phẩm thu được có cấu trúc một phần

tinh thể FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và một phần vô định hình, chưa phát hiện thấy tinh thể của Mn và K. Chúng tôi cho rằng khả năng là cacbonat của Mn và K. Với mẫu nung ở 600 °C (hình 2b) có 3 pha là KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Với mẫu nung ở 800 °C (hình 2c) có thành phần pha là Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> và KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>.

Như vậy, qua 3 mẫu chế tạo với nhiệt độ nung khác nhau thì sản phẩm rất đa dạng và nung ở 600 °C mẫu đã được tinh thể hóa hoàn toàn nên chúng tôi chọn mẫu 2b để tầm lên gốm cao nhôm.

**3.3. Kết quả phân tích ảnh EDS của hạt sản phẩm**

Mẫu được đo trên máy JEOL Analysis Station có độ phóng đại 50.000 lần của Viện Khoa học vật liệu, kết quả trên hình 3.



Element (%)	Mass (%)	Atom (%)
C K	0,69	2,25
O K	15,69	38,46
Al K	0,2	0,29
Si K	0,16	0,22
Ca K	0,11	0,1
Mn K	23,42	16,72
Fe K	59,74	41,95
Total	100	100

Hình 3: Kết quả EDS của mẫu FeMnK<sub>x</sub> nung 600 °C

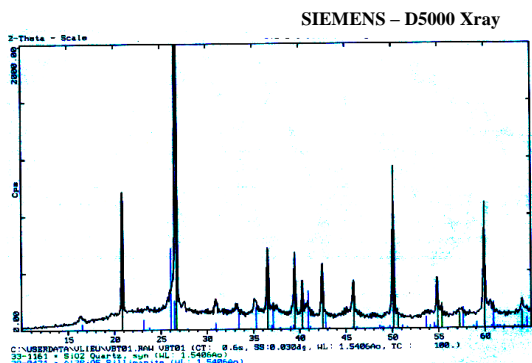
Kết quả EDS cho thấy thành phần Fe là 58,6 % khối lượng tương ứng 41,49 % nguyên tử, Mn là 24,56 % (tương ứng 17,62 % nguyên tử) và K là

0,05 % khối lượng và 0,05 % nguyên tử. Kích thước hạt là 70 đến 180 nm.

**3.4. Các thông số đặc trưng của hạt gốm**

**3.4.1. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của mẫu gốm cao nhôm**

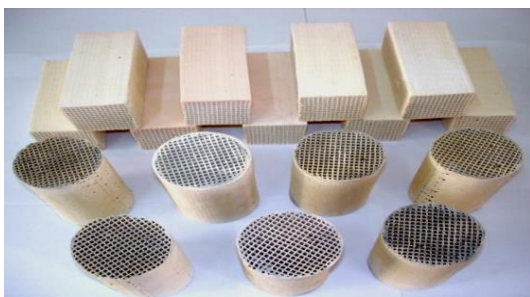
Với các tinh thể MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và SiO<sub>2</sub> trộn lẫn nhau bằng nghiền cơ và nung ở 1100-1200 °C chúng tôi thấy đã hình thành một số tổ hợp nhất định như MgAlO<sub>x</sub>, AlSiO<sub>y</sub> và MgAlSiO<sub>z</sub>. Không tạo thành vật liệu đồng nhất Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>.



Hình 4: Giảm nhiễu xạ tia X của gốm cao nhôm

**3.4.2. Chế tạo hệ bộ xương gốm**

Bột gốm 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> có độ hạt < 100 μm, từ qui trình 2.4 đem nghiền mịn. Sau khi cân định lượng được trộn đều trong máy nghiền bi ở trạng thái khô và được thấm ướt bằng nước trước khi nhào trộn với dung dịch thủy tinh lỏng (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) 50 %. Lượng dung dịch thủy tinh lỏng vừa đủ để việc tạo hình các viên gốm thuận lợi theo khuôn đúc. Sau khi sấy khô các viên gốm được nung ở nhiệt độ 850 °C trong thời gian 120 phút. Sản phẩm được trình bày trên hình 5.

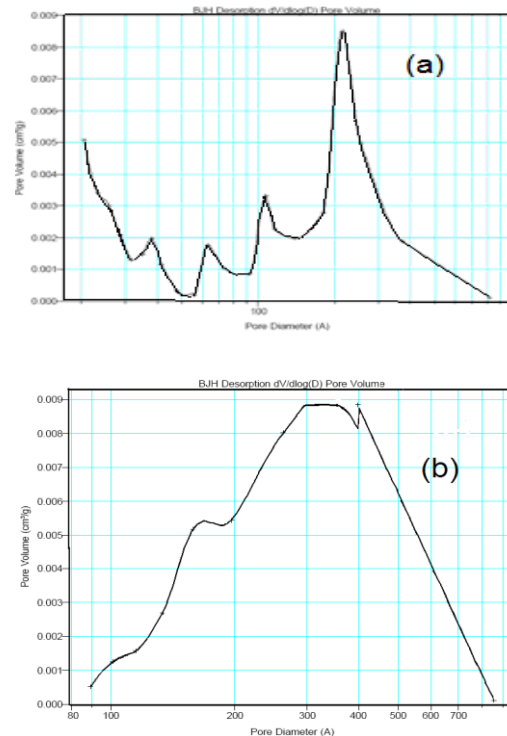


Hình 5: Sản phẩm gốm nung đã tạo khuôn

**3.4.3. Tính chất lỗ xốp của gốm 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> và gốm tẩm KFeMnO<sub>x</sub>**

Các xương gốm thiêu kết tại 850 °C, sau đó đem

xác định diện tích bề mặt bằng phương pháp BET cho kết quả 2,5 m<sup>2</sup>/g, độ xốp xác định bằng phương pháp BJH có giá trị 10 % vol. Phân bố lỗ rỗng bị thay đổi khi chúng tôi tẩm KFeMnO<sub>x</sub> vào phối liệu gốm ban đầu. Sự thay đổi này do hạt KFeMnO<sub>x</sub> có kích thước nhỏ hơn hạt gốm rất nhiều (70-180 nm). Từ đó có khả năng mở rộng đường phân bố và dịch cực đại về phía đường kính lỗ rỗng lớn hơn so với mẫu không có KFeMnO<sub>x</sub>.



Hình 6: Đường phân bố lỗ rỗng trong gốm không pha (a) và có pha (b) KFeMnO<sub>x</sub> vào gốm

Quan sát hình 6a và 6b cho thấy, tác dụng của KFeMnO<sub>x</sub> làm mở rộng đường phân bố và dịch cực đại về vùng kích thước lỗ rỗng lớn hơn. Trên thực tế độ xốp có thể tăng đến 30 % mà không làm thay đổi nhiều đến độ dẻo của phối liệu gây ảnh hưởng xấu đến quá trình chế tạo modul gốm tâm.

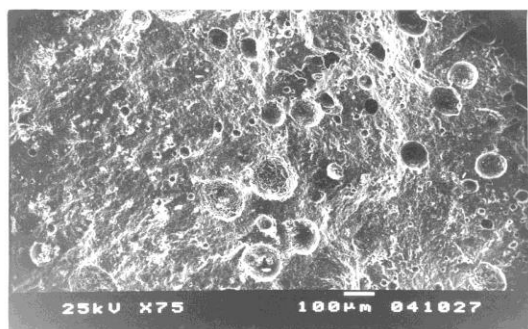
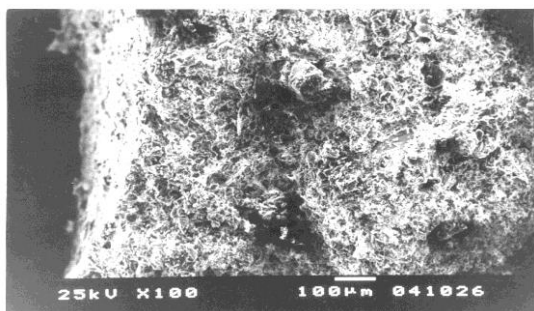
**3.4.4. Cấu trúc lỗ xốp của gốm 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> và gốm tẩm KFeMnO<sub>x</sub> bằng đo ảnh SEM**

Từ hình 7 dưới đây có thể thấy các bóng rỗng trên lớp bề mặt hạt 7b lớn hơn 7a rất nhiều, do đó tăng khả năng hấp phụ của gốm tẩm KFeMnO<sub>x</sub>.

**3.5. Khả năng hấp phụ SO<sub>2</sub> trong không khí**

Hoạt tính hấp phụ của 2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> và K<sub>0,1</sub>FeMn<sub>0,9</sub>O<sub>x</sub>/2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub> được xác định bằng phương pháp dòng không đổi trên hệ vi dòng





Hình 7: Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) trên bề mặt gồm trước và sau khi tẩm  $K_{0,1}FeMn_{0,9}O_x$

đo kiểm tra nồng độ và hiệu suất xử lý khí (Viện Khoa học vật liệu). Với máy đo khí Landcom II của Anh chế độ đo như sau:

Dòng khí  $SO_2$  nồng độ 100 ppm trong 80 %  $N_2$  + 20 %  $O_2$ ; Tốc độ dòng 100 ml/phút tại nhiệt độ 25 °C và thời gian đo trong 2 giờ và đo 30 lần. Khối lượng mẫu 15 g của  $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$  và 15g  $K_{0,1}FeMn_{0,9}O_x / 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$  (1/14).

Kết quả cho thấy, gồm không tẩm  $K_{0,1}FeMn_{0,9}O_x$  hấp phụ  $SO_2$  rất ít chỉ sau 5 giờ thì dòng  $SO_2$  đã tăng nồng độ trở lại. Với gồm tẩm  $K_{0,1}FeMn_{0,9}O_x$  thì trong 60 giờ đo nồng độ  $SO_2$  luôn giảm dưới 3 ppm và rất ổn định.

#### 4. KẾT LUẬN

1. Đã tìm được qui trình chế tạo vật liệu hấp phụ  $K_{0,1}FeMn_{0,9}O_x$ , tinh thể hóa bền vững từ 600 đến 800 °C với các thông số đặc trưng XRD, BET, SEM, DTG, DTA và DTGA.

2. Đã khảo sát hoạt tính hấp phụ với  $SO_2$  của mẫu chế tạo và chọn tỷ lệ  $K_{0,1}FeMn_{0,9}O_x / 2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$  là 1/14.

Liên hệ: **Nguyễn Quốc Trung**

Viện Khoa học Vật liệu

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

E-mail: trung8nq@gmail.com; Điện thoại: 0915268187.

3. Gồm tẩm  $K_{0,1}FeMn_{0,9}O_x$  thể hiện hoạt tính hấp phụ rất tốt trong 60 giờ đo hấp phụ gần như hoàn toàn khí  $SO_2$  nồng độ 100 ppm.

**Lời cảm ơn.** Nhóm tác giả xin cảm ơn Viện Khoa học Vật liệu đã cấp nguồn kinh phí CSTX để thực hiện thành công nghiên cứu này.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Levy, E. L. Merryman. *The microstructure of hydrogen sulphide flames*, Combust. Flame, **9**, 229 (1965).
2. E. V. Samuilov, I. B. Rozhdestvenskii, N. N. Tsitelauri, V. N. Gutov, K. K. Olevinskii. *Thermodynamic analysis of the formation of nitrogen and sulfur oxides in the combustion of fuels*, High Temp, **15**, 31 (1977).
3. E. L. Merryman, A. Levy. *Disulfur and the lower oxides of sulfur in hydrogen sulfide flames*, J. Phys. Chem., **76**, 1925 (1972).
4. P. H. Crutzen, Geophys. *Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry*, Res. Lett., **3**, 73 (1976).
5. U. Schurath, H. J. Goede. *Temperature dependence of the reactions  $SO+O_3$  and  $SO+O_2$* , Phys. Chem. Behav. Atmos. Pollut., 227 (1984).
6. P. Hobbs. *Aerosol-Cloud-Climate Interactions*, Academic Press, San Diego, CA (1993).
7. K. P. Capaldo, S. N. Pandis. *Dimethylsulphide chemistry in the remote marine atmosphere: evaluation and sensitivity analysis of available mechanisms*, J. Geophys. Res, **102**, 23251 (1997).
8. Hangju Wu, Md. Azhar, Eiji Sasaoka. *Development of iron oxide sorbent for  $Hg^0$  removal from coal derived fuel gas: sulfidation characteristic of iron oxide sorbents and activity for COS formation during  $Hg^0$  removal*, Fuel, **86**, 2857-2863 (2007).
9. Y. G. Pan. *Kinetic behaviour of iron oxide sorbent in hot gas desulfurization*, Fuel, **84**, 1105-1109 (2005).
10. Hui Zeng, Brian Fisher. *Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to high surface area iron oxide-based sorbent*, Envi. Sci. Tech., **42**, 127-152 (2008).
11. Xue-Dan Song, Se Wang, Ce Hao, Jie-Shan Qiu. *Investigation of  $SO_2$  gas adsorption in metal-organic frameworks by molecular simulation*. Inorganic Chemistry Communications, **46**, 277-281 (2014).