*Tạp chí Hóa học, T. 47 (1), Tr. 5 - 9, 2009*

# CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP THỤ $H_2S$ DẠNG VIÊN ĐÙN TỪ ZnO HOẠT TÍNH

*Đến Tòa soạn 10-10-2007*

VŨ THANH QUANG, NGÔ VĂN TUYẾN, TRỊNH GIÁNG HƯƠNG, VƯƠNG HỮU ANH

*Viện Công nghệ Xạ hiếm*

ABSTRACT

*A simple and effective method for producing zinc oxide active and desulphurisation absorbent is disclosed. The zinc oxide is prepared by applying ammonia-ammonium carbonate method to possess a specific surface area of 23 - 43 $m^2/g$, bulk density of 0.12 - 0.60 g/cc and Hydrogensulfide absorption capacity of 25 - 35 g $H_2S$/100 g ZnO. A technique procedure for preparing desulphurisation absorbent in form of two hole extrusive pellet have also been introduced. The absorbent is able to take up 19.1 - 21.3 g $H_2S$/100 g pellets at room temperature and it can remove hydrogen sulfide from various feed gases at higher temperature.*

## I - GIỚI THIỆU

Khí thải của các quá trình đốt nhiên liệu hoá thạch như cốc hoá than, khí hoá than, luyện thép, công nghệ axit sunfuric...thường chứa các oxit lưu huỳnh và $H_2S$. Phương pháp phổ biến làm sạch khí khỏi $SO_x$ và $H_2S$ là hấp thụ bằng các vật liệu sẵn có và rẻ tiền như vôi tôi, cặn nhà máy nước, bồ hóng của nhà máy luyện thép... Các vật liệu này rất thích hợp để làm sạch khí thải theo yêu cầu của môi trường, tuy nhiên nó lại không thích hợp với việc làm sạch $H_2S$ trong khí nguyên liệu tự nhiên đồng hành của dầu mỏ vì khí nguyên liệu cho sản xuất ammiac, metanol... yêu cầu vài trục ppmv của khí nguyên liệu trong công nghệ tổng hợp đạm urrr ở vùng nhiệt độ từ 150 — 500°C thì các vật liệu trên không thể cạnh tranh so với ZnO hoạt tính để hấp thụ khí $H_2S$ trong khí nguyên liệu. Vì vậy, để khí tự nhiên trở thành khí nguyên liệu sản xuất đạm urê cũng như ga thương phẩm thì cần phải loại bỏ triệt để lưu huỳnh và công nghệ hấp thụ lưu huỳnh đang được áp dụng gồm hai giai đoạn kế tiếp nhau:

a) Giai đoạn hydro hoá khí tự nhiên có sự tham gia của chất xúc tác $CoO-MoO_3$ để chuyển đổi toàn bộ các hợp chất cơ lưu huỳnh về dạng $H_2S$.

b) Giai đoạn hấp thụ $H_2S$ ở nhiệt độ 200 - 350°C:

$$ZnO + H_2S \Rightarrow ZnS + H_2O$$

Công nghệ này đang được sử dụng tại nhà máy phân đạm Phú Mỹ với nhu cầu khoảng 60 tấn ZnO xúc tác/năm.

Hiện nay hãng Topsoe là một trong các nhà cung cấp chính trên thế giới về sản phẩm ZnO hoạt tính để hấp thụ khí $H_2S$ trong khí nguyên liệu. Hãng này đang bán ra thị trường ba loại xúc tác trên nền ZnO với tên thương phẩm là: HTZ-3, HTZ-4 và HTZ-5. Ngoài seri HTZ, hãng Topsoe còn bán trên thị trường một loại chất xúc tác đặc biệt với kí hiệu ST101 nó có khả năng giảm hàm lượng lưu huỳnh đến zêro trong khí nguyên liệu.

Sản xuất vật liệu hấp thụ từ ZnO hoạt tính gồm ít nhất là 2 giai đoạn:

1) Giai đoạn điều chế bột ZnO hoạt tính, đây là nguyên liệu của giai đoạn sau.

2) Giai đoạn chế tạo vật liệu.

Giai đoạn sản xuất vật liệu hấp thụ từ ZnO hoạt tính đã điều chế là công đoạn tạo hình làm cho vật liệu có khả năng chịu lực va đập cơ học và có tốc độ và dung lượng hấp thụ $H_2S$ phù hợp với đòi hỏi của công nghệ. Vật liệu hấp thụ dạng viên đùn thường sử dụng trong các tháp hấp thụ $H_2S$ của các nhà máy sản xuất phân đạm.

Kỹ thuật điều chế ZnO hoạt tính và chế tạo viên đùn được giới thiệu trong bài này.

## THỰC NGHIỆM, KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Kỹ thuật điều chế ZnO hoạt tính bằng phương pháp ammonia-ammonium cacbonat (AAC)

Phương pháp AAC gồm 3 bước sau:

1. Hoà tan nguyên liệu đầu ZnO hoặc $Zn(OH)_2$ bằng dung dịch $NH_4OH$ + $(NH_4)_2CO_3$ ở nhiệt độ 40 — 50°C

2. Kết tủa cacbonat kiềm của kẽm-Zinc Basic Carbonate ZBC bằng cách đuổi $NH_3$ và $CO_2$ ra khỏi dung dịch phức cacbonat kẽm ở nhiệt độ 80 — 100°C.

3. Nung chuyển hoá ZBC thành ZnO hoạt tính.

*Quy trình điều chế ZnO hoạt tính bằng phương pháp AAC*

Quy trình thực nghiệm

Dung dịch AAC được chuẩn bị bằng cách hoà tan 200 gam $(NH_4)_2CO_3$ vào 500 ml $NH_4OH$, 25% và thêm nước đến 1 lít. Chuyển dung dịch vào bình phản ứng V = 3 - 5 lit có cánh khuấy và gia nhiệt. Vừa khuấy vừa cho từ từ từng lượng nhỏ ZnO. Khi khối lượng ZnO đạt khoảng 150 gam, nâng và duy trì nhiệt độ của thùng phản ứng ở 45□5°C, tiếp tục thêm ZnO vào thùng phản ứng đến khi khối lượng đạt 200 gam, thông thường đã xuất hiện kết tủa trắng ZBC. Duy trì khấy và nhiệt độ phản ứng khoảng 2 giờ nữa. Nếu nguyên liệu đầu là dung dịch clorua kẽm thì việc thêm dung dịch clorua kẽm sẽ dừng lại tại thời điểm pH của dung dịch trong thùng phản ứng ở khoảng 6,8 - 7. Kết tủa ZBC sẽ hình thành và già hoá ở nhiệt độ 85□5°C trong khoảng thời gian 4 - 5 giờ. Lọc rửa, sấy khô và nung chuyển ZBC thành ZnO ở nhiệt độ 300 - 600°C trong thời gian 3 - 8 giờ.

Những yếu tố kỹ thuật ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm

Hạt kết tủa ZBC được già hoá tốt có dạng hình cầu, rất xốp và lắng rất nhanh thuận lợi cho giai đoạn lọc rửa. Sau khi sấy khô ở T = 50 - 100°C, t = 24 giờ, ZBC có góc chảy rất hẹp, khả năng chảy của nó giống như nước, Tỷ trọng đống **BD = 0,18 □ 0,60 g/cc** phụ thuộc vào tỷ số ZnO/AAC và nhiệt độ, thời gian già hoá. Diện tích bề mặt riêng của ZBC thường trong khoảng **50 □ 60 $m^2$/g**. Yếu tố kỹ thuật đáng chú ý nhất trong giai đoạn này là nhiệt độ và thời gian già hoá. Cần duy trì nhiệt độ già hoá trong khoảng 70 — 80°C, khuấy vừa đủ để kết tủa không lắng xuống đáy thùng phản ứng. Thời gian già hoá tối thiểu là 3 giờ.

Nếu nguyên liệu đầu là dung dịch $ZnCl_2$ thì pH của dung dịch trong thùng phản ứng tại thời điểm kết thúc quá trình cấp liệu cần duy trì trong khoảng 6,8 - 7,0 trong thời gian không nhỏ hơn 2 giờ.

Quá trình rửa ZBC cần duy trì khuấy nhẹ, thời gian 3 - 4 giờ vì hạt ZBC rất xốp, có nhiều khe kẽ, mao quản nhỏ. Cần kiểm tra nồng độ của anion đặc biệt là $Cl^-$ trong nước cái (thử bằng dung dịc $AgNO_3$). Nước ót trong các mao quản của ZBC cần phải đẩy ra hết bằng cồn tuyệt đối. Thao tác này cho phép thu được ZBC rất khô, tơi, xốp và rất sạch. Đây là tiền chất quyết định đặc tính của sản phẩm ZnO hoạt tính.

*Bảng 1*: Ảnh hưởng của nhiệt độ phân huỷ ZBC đến tính chất vật lý của ZnO

| TT | T_nung, $^0$C | t, giờ | Màu sắc của ZnO | d_biểu kiến, um | BD, g/cc | SSA, $m^2$/g |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ZnO-1 | 300 - 350 | 3 | xám | ~ 0,5 - 1 | 0,124 | 42,3 |
| ZnO-2 | 300 - 350 | 5 | trắng xám | ~ 1 - 1,5 | 0,176 | 36,7 |
| ZnO-3 | 400 - 450 | 6 | trắng | ~ 2,5 - 3,2 | 0,225 | 27,6 |
| ZnO-4 | 500 - 550 | 6 | trắng vàng | ~ 5 | 0,580 | 22,9 |

Từ kết quả của bảng 1 cho thấy, nhiệt độ và thời gian nung chuyển ZBC thành ZnO ảnh hưởng rất nhạy đến màu sắc, kích thước hạt, diện tích bề mặt riêng và tỷ trọng của ZnO sản phẩm. Nói chung, nhiệt độ nung thấp, thời gian nung ngắn thì ZnO có màu sám, tối hơn, kích thước hạt nhỏ hơn, diện tích bề mặt riêng lớn hơn, tỷ trọng nhẹ hơn khi nung ở nhiệt độ cao hơn, thời gian dài hơn. Bảng 1 nêu sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung phân huỷ ZBC đến một số tính chất vật lý của ZnO hoạt tính.

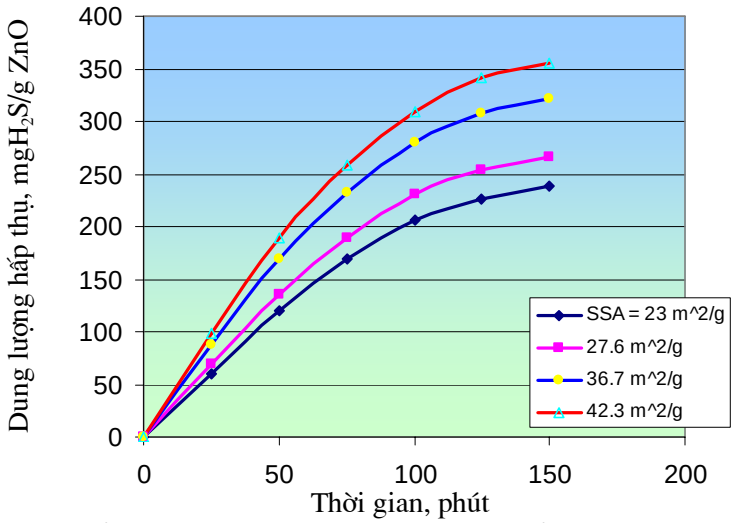
Điều chỉnh tỷ trọng và kích thước hạt dựa trên sự thay đổi nhiệt độ và thời gian nung là rất cần thiết để nhận được một giải phân bố kích thước và tỷ trọng thích hợp cho công đoạn chế tạo vật liệu hấp thụ dạng viên đùn vừa có khả năng chịu va đập cơ học vừa có khả năng hấp thụ nhanh và dung lượng lớn đối với $H_2S$.

Xác định tốc độ và dung lượng hấp thụ $H_2S$ của ZnO hoạt tính

Trước khi chế tạo vật liệu hấp thụ dạng viên đùn, Nguyên liệu ZnO hoạt tính cần xác định rõ ràng các tính chất vật lý như: Kích thước hạt, tỷ trọng đống BD, diện tích bề mặt riêng SSA và tốc độ, dung lượng hấp thụ tối đa. Bởi vì nguyên liệu phù hợp chế tạo viên đùn vừa có hoạt tính cao đối với $H_2S$ vừa có khả năng chịu va đập cơ học là hỗn hợp gồm nhiều loại bột ZnO hoạt tính khác nhau. Bảng 1 chỉ ra sự ảnh hưởng của nhiệt độ đến các tính chất vật lý quan trọng của ZnO. Những tính chất này quyết định đến tốc độ và dung lượng hấp thụ $H_2S$ của ZnO hoạt tính. Dung lượng hấp thụ được tính dựa trên sự chênh lệch khối lượng của ZnO trước và sau khi hấp thụ như sau:

$$C, mgH_2S/gZnO = \frac{M_t - M_0}{M_0}.2{,}125.1000$$

Trong đó: $M_0$ là khối lượng của ZnO trước khi hấp thụ, g,
$M_t$ là khối lượng của ZnO sau khi hấp thụ và sấy khô, g.




*Hình 1*: Sự phụ thuộc của dung lượng hấp thụ vào t và SSA của bột ZnO hoạt tính ở nhiệt độ 25°C

Như vậy bột ZnO có SSA càng lớn, thì dung lượng cũng như tốc độ hấp thụ cũng càng lớn. Bột ZnO hoạt tính với SSA = 23 - 43 $m^2/g$ có khả năng hấp thụ được 25 - 35 g $H_2S$/100 g ZnO với tốc độ $R_{HT}$ = 2,5 - 3,5 mg $H_2S$/g.phút ở nhiệt độ thường trong 60 phút hấp thụ đầu tiên. Tốc độ hấp thụ của ZnO ở giai đoạn bão hoà giảm xuống còn 60 - 70% tốc độ hấp thụ ban đầu.

Từ các nguyên liệu ZnO-1-ZnO-4 có thể tạo ra nhiều loại nguyên liệu đầu có các đặc tính mong muốn để chế tạo viên đùn tốt nhất về mặt cơ-lý.

## 2. Kỹ thuật chế tạo vật liệu hấp thụ $H_2S$ dạng viên đùn hình trụ

*Chuẩn bị nguyên liệu và tạo hình viên tươi*

Việc chế tạo viên hấp thụ bằng kỹ thuật đùn

ép cần phải chuẩn bị nguyên liệu dạng hồ đủ dẻo, đồng nhất và không dính khuôn. ZnO là chất bôi trơn khá tốt vì vậy việc bổ sung chất bôi trơn là không cần thiết. Chất kết dính sử dụng là bentonite hoạt hoá. Bảng 2 là thành phần vật liệu của 2 loại viên đùn được chế thử.

*Bảng 2*: Thành phần vật liệu hồ nguyên liệu

| Mẫu | ZnO-1, g | ZnO-2, g | ZnO-3, g | ZnO-4, g | Bentonite, g |
|---|---|---|---|---|---|
| VĐ-1 | 50 | 100 | 100 | 250 | 40 |
| VĐ-2 | 250 | 100 | 100 | 50 | 40 |

Nguyên liệu được trộn 24 giờ trong máy nghiền không bi, sau khi trộn tỷ trọng của bột thường tăng lên 30%. Thông thường sự phối hợp các thành phần ZnO sao cho tỷ trọng đống của nguyên liệu sau nghiền trộn trong khoảng 0,9 - 1,0 g/cc là tốt nhất.

Sau khi nghiền trộn, hồ nguyên liệu được tạo thành bằng cách thêm từ từ từng lượng nhỏ nước và giã, đập để tạo thành hồ dẻo như đất sét, bentonite đóng vai trò vừa là chất kết dính ngoài ra còn có khả năng hấp phụ $H_2S$ tuy nhiên dung lượng hấp phụ kém xa so với ZnO cho nên sử dụng lượng bentonite 8 - 10% là tốt nhất đủ đảm bảo cơ tính cho viên đùn và không làm giảm dung lượng hấp phụ của vật liệu hấp phụ. Lượng nước đưa vào khoảng 60±10 ml/100g bột khô.

Ép và tạo hình viên tươi bằng khuôn đùn ϕ - 6 mm có 2 lỗ ϕ - 0,2 mm. Cắt viên tươi với chiều dài khoảng 2 - 3 cm. Để khô tự nhiên một ngày trước khi sấy khô trong tủ sấy thổi khí ở nhiệt độ 50 - 80ºC trong 24 giờ.

Sau khi sấy khô cắt ngắn viên tươi với chiều dài khoảng 1 cm và chuyển vào lò thiêu kết.

**Thiêu kết viên tươi**

Quá trình thiêu kết cần tiến hành thận trọng bằng cách nâng nhiệt thiêu kết từ từ để tránh sự nổ, vỡ vụn viên tươi do quá trình sấy khô không triệt để và do 1 - 2% ZBC được đưa vào trong bột hồ để tạo độ xốp cho vật liệu và tăng mức độ thiêu kết. Nhiệt độ thiêu kết khoảng 650 — 900ºC trong thời gian 6 - 8 giờ. Để nguội tự nhiên và đóng gói kín vật liệu ngay sau khi ra khỏi lò nung. Hình 2 là ZnO hoạt tính, vật liệu hấp thụ dạng viên đùn 2 lỗ.

*Hình 2*: Bột ZnO hoạt tính và viên đùn 2lỗ

**Kiểm tra chất lượng vật liệu**

Vật liệu hấp thụ VĐ-1 và VĐ-2 trước khi sử dụng cần kiểm tra cả tính chất cơ-lý-hoá bao gồm:

+ Màu sắc: Trắng hoặc trắng đục nhạt.

+ Hình dạng, kích thước: Viên đùn 2 lỗ, ϕ = 5,5±1 mm, l = 1 - 1,5 cm,

+ Tỷ trọng đống: BD = 1,3±0,1 KG/l,

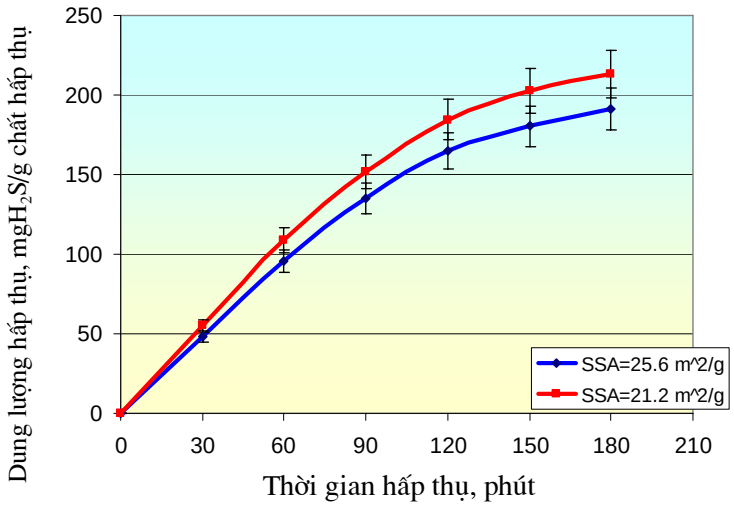
+ Hàm lượng ZnO: min 90%,

+ Cường độ chịu nén: min 50 N/cm,

+ Hụt khối khi nung ở 550ºC: < 0,5%,

+ Dung lượng hấp thụ: 19,1 — 21,3% ở nhiệt độ thường.

Hình 3 trình bày số liệu thực nghiệm kiểm tra dung lượng và tốc độ hấp thụ $H_2S$ của VĐ-1 và VĐ-2. Khi so sánh các tính chất này với các tính chất tương ứng của bột nguyên liệu có thể rút ra kết luận là: Dung lượng và tốc độ của viên đùn bằng khoảng 80% dung lượng và tốc độ hấp thụ của bột nguyên liệu. Tốc độ hấp thụ của viên đùn giảm dần khi dung lượng tiến đến giá trị bão hoà. Các quy luật này sẽ được tính đến khi triển khai tháp hấp thụ tại nhà máy.




*Hình 3*: Tốc độ và dung lượng hấp thụ $H_2S$ của VĐ-1 và VĐ-2 ở nhiệt độ phòng

## KẾT LUẬN

Điều chế ZnO hoạt tính và vật liệu hấp thụ dạng viên đùn là kỹ thuật cao. Các kết qủa thực nghiệm về dung lượng và tốc độ hấp thụ $H_2S$ của bột ZnO nguyên liệu và vật liệu VĐ1,VĐ2 nêu trong nghiên cứu này hàm chứa một sai số tương đối là 5-7%. Quy trình chế tạo viên đùn chưa đủ số liệu để tối ưu hoá, thành phần nguyên liệu hồ cần phải được lựa chọn bằng bằng phương pháp tối ưu hoá. Sự mâu thuẫn giữa khả năng chịu va đập cơ học và dung lượng, tốc độ hấp thụ của viên đùn luôn là một trong những vấn đề khó giải quyết. Các kết quả nghiên cứu nêu trên bước đầu khẳng định khả năng chế tạo ZnO hoạt tính có dung lượng hấp thụ $H_2S$ khoảng 25-35% bằng một quy trình đơn giản về thiết bị và không khắt khe về các điều kiện tổng hợp. Việc chế thử vật liệu hấp thụ dạng viên đùn đã có những tín hiệu khả quan ban đầu. Vật liệu có dung lượng hấp thụ $H_2S$ ở nhiệt độ thường đạt 19-21%. Tuy nhiên còn nhiều vấn đề kỹ thuật cần được nghiên cứu và thử nghiệm tỉ mỉ và toàn diện hơn để có thể làm chủ công nghệ này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO


1. Liyu Li and David L. King. Catalysis Today, Vol. 116(4), 537 - 541 (2006).
2. Svetozar Musić, Ďurďica Dragčević, Miroslava Maljković, and Stanko Popović. Materials Chemistry and Physics, Vol. 77(2), 521 - 530 (2003).
3. T. Zaki, M. Riad, L. Saad and S. Mikhail. Chemical Engineering Journal, Vol. 113(1), 41 - 46 (2005).
4. United States Patent 20030152508. Kind Code: A1. Method of preparing zinc ammonia carbonate solution.
5. No-Kuk Park, Jong Dae Lee, Tae Jin Lee, Si Ok Ryumand Chih Hung Chang. Fuel, Vol. 84(17), 2165 - 2171 (2005).
6. United States Patent 4977123. Preparation of extrusions of bulk mixed oxide compounds with high macroporosity and mechanical strength.

7.