

# MỞ ĐẦU

## 1. Tính cấp thiết của đề tài.

Khí thiên nhiên và khí dầu mỏ, ngoài việc dùng làm nhiên liệu còn là nguyên liệu quan trọng để tổng hợp các sản phẩm có giá trị kinh tế cao (ví dụ như metanol, axetylen, ...). Tuy nhiên trong khí thiên nhiên còn có một lượng nhất định các hợp chất chứa lưu huỳnh ( $H_2S$ , COS,  $CS_2$ , ...). Các tạp chất lưu huỳnh, đặc biệt là khí  $H_2S$ , ngoài có mặt còn trong các dòng khí thải đi từ các công nghệ sinh học xử lý bã thải (dịch hèm) của nhà máy sản xuất etanol. Đây là những tạp chất không mong muốn có thể gây nên các hiện tượng ngộ độc xúc tác với các quá trình hóa dầu, ăn mòn trong các trang thiết bị công nghệ, ... gây ra các hậu quả nặng nề về mặt kinh tế gây hại đến môi trường sống, sức khỏe con người.

Trước yêu cầu thực tiễn xử lý các tạp chất lưu huỳnh đặt ra, đã có nhiều công nghệ xử lý khí chua đã được đưa ra theo nhiều cách tiếp cận khác nhau: (i) phương pháp hấp thu hóa học, (ii) phương pháp hấp thu vật lý, (iii) phương pháp hấp thu hóa lý. Các phương pháp này đều có các ưu nhược điểm riêng. Tuy nhiên, các công nghệ trên đều chỉ xử lý được hàm lượng lưu huỳnh đến ngưỡng 100ppm. Để có thể đảm bảo xử lý lưu huỳnh ở mức sâu hơn, công nghệ hấp thu hóa học pha rắn, với chủ yếu chất hấp thu là ZnO đáng được nghiên cứu ứng dụng có thể cho phép hàm lượng lưu huỳnh sau xử lý đạt ngưỡng 1 ppm thậm chí thấp hơn. Đây cũng là hướng nghiên cứu của luận án.

## 2. Mục tiêu và nội dung nghiên cứu của luận án

Từ các nhận định trên, luận án sẽ tập nghiên cứu chế tạo vật liệu hấp thu có khả năng xử lý sâu được khí  $H_2S$  và khí COS ở vùng nhiệt độ thấp ( $\leq 350^\circ C$ ) trên cơ sở oxit ZnO. Như vậy vật liệu hấp thu tổng hợp có diện tích bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, có cấu trúc nano để tăng khả năng hấp thu. Ngoài ra, để có thể xử lý loại  $H_2S$  đến nồng độ cực thấp, các chất xúc tiến là các oxit kim loại có khả năng xúc tác cho phản ứng sulphua hóa oxit kẽm sẽ được bổ xung như CuO,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ . Hơn nữa, trên định hướng chế tạo vật liệu có khả năng ứng dụng trong công nghiệp, vật liệu hấp thu trên cơ sở ZnO biến tính sẽ được mang trên nền gốm monolith và đánh giá khả năng hấp thu cũng như độ bền của hệ thu được.

## 3. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án

Luận án đã nghiên cứu một cách có hệ thống quá trình tổng hợp các vật liệu nano ZnO như: hạt nano, nano flower, nanotube. Trên cơ sở đó, vật liệu ZnO đã được biến tính theo hai hướng nhằm tăng cường khả năng hấp thu là: tạo ra

bề mặt xốp hơn của oxit ZnO với các nanoflower trên bề mặt oxit ZnO micro; biến tính ZnO với các oxit CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả nghiên cứu cho thấy đã tổng hợp thành công cấu trúc nano/micro ZnO cũng như các hệ composite ZnO- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO. Các pha vật liệu mới này đều cải thiện đáng kể khả năng hấp thu lưu huỳnh.

Bên cạnh đó, luận án cũng đã thực hiện tầm mang pha hoạt tính mới nêu trên lên nền gốm monolith bằng phương pháp nhúng huyền phù bohemit nhôm, đã tạo lớp bám đồng đều của pha hoạt tính lên thành gốm monolithe và có độ bền cơ học cao. Đặc biệt, hệ monolith mang pha hoạt tính có thể xử lý dòng khí chứa H<sub>2</sub>S xuống mức rất thấp, 0,1-0,2 ppm. Kết quả này mở ra khả năng ứng dụng ngay bộ gốm monolith tầm pha hoạt tính vào xử lý các dòng khí nhiễm H<sub>2</sub>S trong thực tiễn.

#### **4. Điểm mới của luận án**

Luận án đã có những đóng góp mới sau đây:

- Đã nghiên cứu một cách có hệ thống quá trình tổng hợp các dạng vật liệu nanoflower và nanotube của oxit ZnO. Từ đó, luận án đã nghiên cứu quá trình tạo ra hệ cấu trúc hình thái đa cấp nano/micro ZnO từ oxit ZnO micro. Kết quả nghiên cứu cho thấy đã cải thiện tốt độ xốp của bề mặt oxit ZnO micro và do đó làm dung lượng hấp thu lưu huỳnh tăng lên 28,8%.
- Đã nghiên cứu biến tính oxit ZnO một cách hệ thống bởi các oxit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả cho thấy dung lượng hấp thu lưu huỳnh tăng lên và đạt 31% khối lượng ở nhiệt độ 300<sup>0</sup>C (vật liệu 11,51%CuO-9,79%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-78,65%ZnO) và đạt 17,36% khối lượng, ở nhiệt độ thường (vật liệu 3,9%CuO-4%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7%ZnOnano/ZnOmicro).
- Đã nghiên cứu một cách có hệ thống việc tầm pha hoạt tính ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CuO- Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên gốm monolith cấu trúc tổ ong. Kết quả cho thấy phương pháp nhúng trong huyền phù nhôm đã tạo ra pha hoạt tính được tráng đều trên thành lỗ xốp của monolith, hệ thu được có độ bền cơ học, độ bám dính tốt, độ ổn định cao và có khả năng hấp thu làm giảm hàm lượng H<sub>2</sub>S trong dòng xử lý xuống ngưỡng 0,1 - 0,2 ppm.

#### **5. Cấu trúc của luận án**

Luận án gồm 140 trang, có bố cục như sau: Mở đầu 03 trang ; chương 1- Tổng quan 41 trang; chương 2 – Thực nghiệm 18 trang; chương 3 – Kết quả và thảo luận 63 trang; Kết luận 02 trang; Tài liệu tham khảo 12 trang; Danh mục các công trình đã công bố liên quan đến luận án 01 trang; Có 25 bảng và 46 hình vẽ, đồ thị.

## CHƯƠNG 1:

## TỔNG QUAN

### 1.1. Công nghệ xử lý khí H<sub>2</sub>S, COS trong khí thiên nhiên, khí dầu mỏ và khí thải nhà máy cùn sản lát

Trong khí thiên nhiên và khí dầu mỏ hay khí thải nhà máy cùn đều có chứa H<sub>2</sub>S và COS. Các hợp chất này, đặc biệt là H<sub>2</sub>S có tính axit có thể gây ra các hiện tượng ăn mòn các trang thiết bị gây nứt vỡ, làm ngộ độc, gây ô nhiễm môi trường sống. Để giảm thiểu các tác hại trên có nhiều công nghệ đã được phát triển như công nghệ Sulfurex, Ecarsol, ... Các công nghệ này có bản chất là các quá hóa lý sử dụng các chất ở pha lỏng và chỉ xử lý H<sub>2</sub>S đến ngưỡng 100ppm. Để có thể đảm bảo xử lý lưu huỳnh ở mức sâu hơn, công nghệ hấp thu hóa học pha rắn đã được phát triển sử dụng oxit ZnO đã và đang được nghiên cứu ứng dụng do có khả năng xử lý H<sub>2</sub>S xuống ngưỡng 1 ppm.

### 1.2. Các nghiên cứu xử lý H<sub>2</sub>S, COS trên cơ sở vật liệu hấp thu rắn ZnO.

Các nghiên cứu vật liệu hấp thu rắn tập trung chủ yếu biến tính pha oxit ZnO hay tối ưu phân tán chúng trên chất mang. Trên hướng thứ nhất, vật liệu ZnO được biến tính với các oxit khác nhau như CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>x</sub> ... nhằm tăng cường khả năng hấp thu lưu huỳnh. Các oxit này đóng vai trò tăng cường động học hấp thu hay tạo độ bền cho vật liệu. Trên hướng thứ hai, vật liệu ZnO hay ZnO biến tính được mang, tẩm lên các vật liệu có diện tích bề mặt lớn như  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MCM-41, SBA-15, zeolit, hay gồm tổ ong monolith trong các nghiên cứu ứng dụng thực tiễn... Do có diện tích bề mặt lớn các chất mang này sẽ cho phép phân tán tối đa pha hoạt tính, làm tăng cường số tâm hoạt tính và do đó nâng cao khả năng hấp thu.

### 1.3. Định hướng nội dung nghiên cứu của luận án

Trên cơ sở tổng quan các nghiên cứu, luận án nhằm tới nghiên cứu “biến tính” ZnO: biến tính cấu trúc hình thái và biến tính pha ZnO với các oxit kim loại khác (CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Sau đó, trên định hướng nghiên cứu ứng dụng, vật liệu biến tính sẽ được mang lên nền gồm tổ ong monolith. Các hệ vật liệu sẽ được đánh giá khả năng xử lý H<sub>2</sub>S.

## CHƯƠNG 2:

## THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp thu H<sub>2</sub>S và COS trên cơ sở oxit ZnO

#### 2.1.1. Tổng hợp vật liệu ZnO nano

Vật liệu ZnO cấu trúc nano (nanoarticle, nanoflower, nanotube) được nghiên cứu tổng hợp bằng phương pháp kết tủa và kết tinh thủy nhiệt. Các

thông số ảnh hưởng như: tiền chất muối kẽm, nồng độ, nhiệt độ, pH, thời gian, nhiệt độ nung, đã được khảo sát một cách có hệ thống.

### 2.1.2. Tổng hợp vật liệu ZnO biến tính

Vật liệu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tổng hợp bằng phương pháp tẩm và đồng kết tủa, các thông số pH, nồng độ, chế độ nung được khảo sát. Vật liệu biến tính ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được thực hiện bằng phương pháp kết tủa đồng thời các ion kim loại từ muối và nung hay bởi các ion Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> trong huyền phù nano-micro ZnO.

### 2.1.3. Phủ vật liệu lên chất nền

Các pha hoạt tính được phủ lên chất nền monolith bằng phương pháp tẩm sol nhôm, hay /và huyền phù nhôm bohemit. Chất nền monolith được dùng trong các nghiên cứu là dạng monolith gồm tổ ong thương mại.

## 2.2. Các phương pháp đặc trưng tính chất hóa lý

Các vật liệu đã được đặc trưng tính chất cấu trúc bởi các phương pháp nhiễu xạ tia X (D8 Advance- Brucker), nhiệt vi sai (Diamond TG/DTA Perkin Elmer) và tính chất hình thái bởi các phương pháp kính hiển vi điện tử quét (Microscope S-4800) và điện tử truyền qua (Philips Tecnai 10 microscope)

## 2.3. Đánh giá khả năng hấp thu của vật liệu

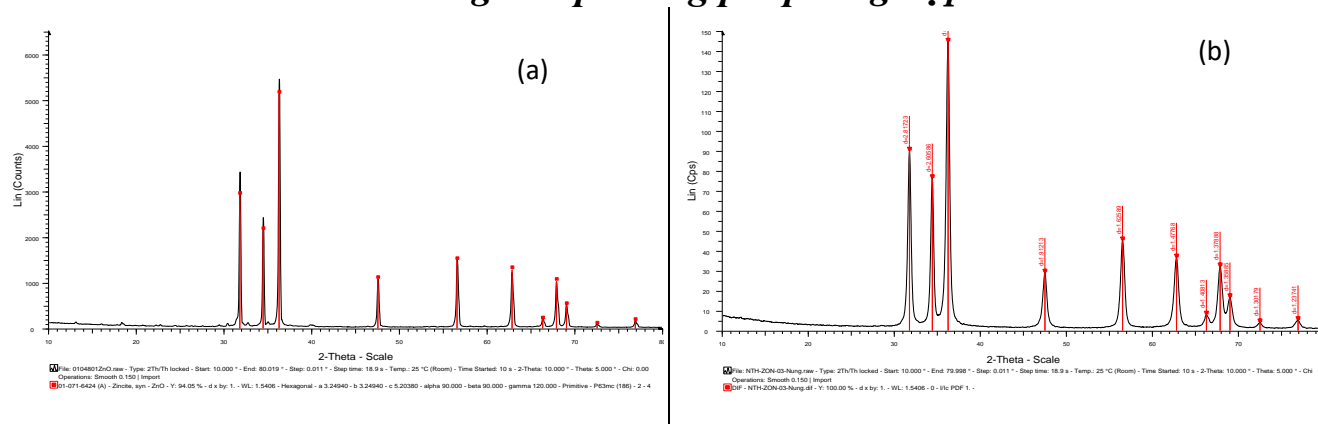
Các thực nghiệm nghiên cứu quá trình hấp thu thực hiện trên hệ thiết bị micro-pilot.

## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu tổng hợp oxit ZnO kích cỡ nano

#### 3.1.1. Nghiên cứu tổng hợp oxit ZnO kích cỡ nano từ tiền chất muối kẽm

##### 3.1.1.1. Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp

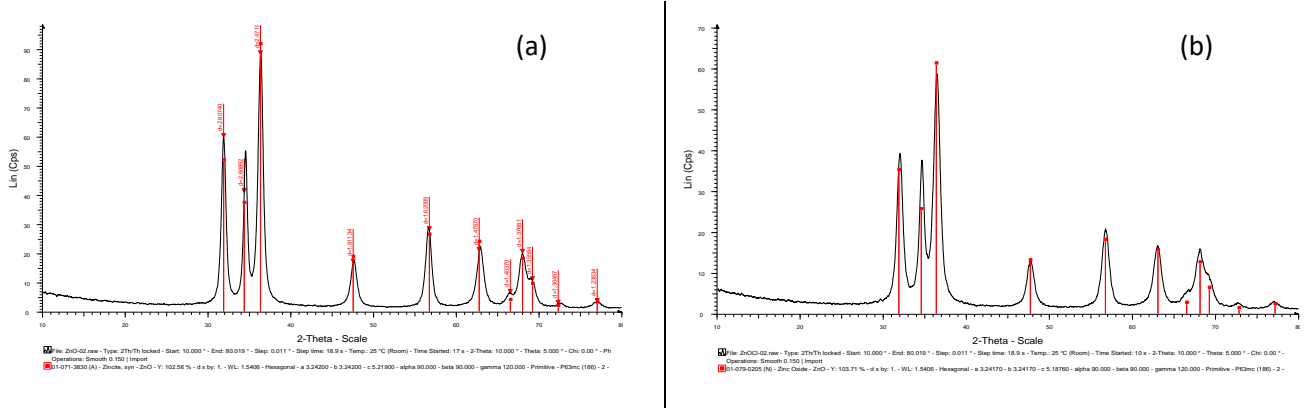


Hình 3.1: Giảm đồ XRD của ZnO điều chế bằng phương pháp kết tủa (a) và kết tinh thủy nhiệt (b)

Hình 3.1 đưa ra giản đồ XRD của mẫu sản phẩm ZnO tổng hợp bằng phương pháp kết tủa. Kết quả cho thấy ZnO có pha wurtzite. Phổ có đường nền thấp chứng tỏ sản phẩm có độ kết tinh khá cao. Diện tích bề mặt riêng của ZnO thu được là  $S_{BET} = 25,6 \text{ m}^2/\text{g}$  với phương pháp kết tủa và  $S_{BET} = 71,9 \text{ m}^2/\text{g}$  với phương pháp thủy nhiệt. Như vậy phương pháp thủy nhiệt đã được lựa chọn trong các nghiên cứu tiếp do tạo vật liệu có diện tích bề mặt riêng cao hơn.

### 3.1.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu đến chất lượng sản phẩm

Giản đồ XRD của các mẫu ZnO được tổng hợp từ hai nguồn nguyên liệu  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  và  $\text{ZnCl}_2$ , lần lượt được đưa ra trên hình 3.2



**Hình 3.2. Giản đồ XRD của ZnO tổng hợp từ nguồn nguyên liệu  $\text{ZnNO}_3$  (a) và  $\text{ZnCl}_2$  (b)**

Kết quả trên hình 3.2 cho thấy 2 mẫu ZnO tổng hợp từ 2 nguồn nguyên liệu khác nhau có giản đồ XRD chỉ có pic của ZnO pha wurzite, đường nền phổ thấp chứng tỏ sản phẩm thu được có độ tinh thể cao. Kết quả đo diện tích bề mặt riêng ( $S_{BET}$ ) của hai mẫu sản phẩm  $71,9 \text{ m}^2/\text{g}$  và  $72,4 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 3.1.1.3. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến diện tích bề mặt riêng của các mẫu sản phẩm ZnO tổng hợp được đưa ra trong bảng 3.1.

**Bảng 3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu**

Kí hiệu mẫu	Nhiệt độ phản ứng ( $^{\circ}\text{C}$ )	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
PNB-50	50	44,67
PNB-60	60	53,8
PNB-70	70	60,01
PNB-80	<b>80</b>	<b>69,87</b>
PNB-90	90	60,92

Kết quả cho thấy, khi tăng nhiệt độ từ  $50 - 80^{\circ}\text{C}$ , diện tích bề mặt riêng tăng dần theo chiều tăng của nhiệt độ và đạt giá trị xấp xỉ  $70 \text{ m}^2/\text{g}$  tại nhiệt độ kết tinh  $80^{\circ}\text{C}$ . Tiếp tục tăng nhiệt độ lên  $90^{\circ}\text{C}$ , diện tích bề mặt riêng có xu hướng giảm đi. Như vậy, nhiệt độ thích hợp để tiến hành phản ứng là  $80^{\circ}\text{C}$ .

#### 3.1.1.4. Khảo sát ảnh hưởng của độ pH

Sự thay đổi diện tích bề mặt riêng của ZnO theo pH của môi trường phản ứng được chỉ ra trong bảng 3.2.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  được sử dụng để điều chỉnh pH.

**Bảng 3.2. Ảnh hưởng độ pH đến diện tích bề mặt riêng**

Kí hiệu mẫu	Độ pH trong phản ứng	$S_{\text{BET}}$ , $\text{m}^2/\text{g}$
PNB- 7	7,0	71,9
PNB - 7.5	7,5	69,7
PNB - 8.5	8,5	61,0
PNB - 11	11,0	42,8

Kết quả cho thấy, trong khoảng pH khảo sát từ 7 đến 11, độ pH càng tăng thì diện tích bề mặt riêng càng giảm. Có thể giải thích điều này là do sự tạo thành của sản phẩm trung gian  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  (tại môi trường phản ứng pH=7). Vậy pH=7 là giá trị thích hợp cho phản ứng

#### 3.1.1.5. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ các chất phản ứng

Kết quả khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tiền chất  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  đến diện tích bề mặt riêng được trình bày trong bảng 3.3.

**Bảng 3.3. Ảnh hưởng của nồng độ chất phản ứng đến diện tích bề mặt riêng**

Mẫu	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ (mol/L)	$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ (mol/L)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
PNB-M0.1	0,1	0,1	72,9
PNB-M0.25	0,25	0,25	71,9
PNB-M0.5	0,5	0,5	56,0
PNB-M1.0	1,0	1,0	47,3

Có thể thấy khi nồng độ tiền chất tăng lên, diện tích bề mặt riêng của mẫu giảm đi. Điều này có thể do khi nồng độ dung dịch tăng làm tăng quá trình phát triển mầm dẫn tới sự kết tụ tạo tinh thể lớn, và chính sự kết tụ này dẫn tới làm giảm diện tích bề mặt riêng của vật liệu.

#### 3.1.1.6. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

**Bảng 3.4. Ảnh hưởng tốc độ khuấy đến diện tích bề mặt riêng của sản phẩm**

Mẫu	Tốc độ khuấy (vòng/phút)	$S_{\text{BET}}$ , ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
NTH-100	100	71,9
NTH-200	200	50,3
NTH-300	300	48,5

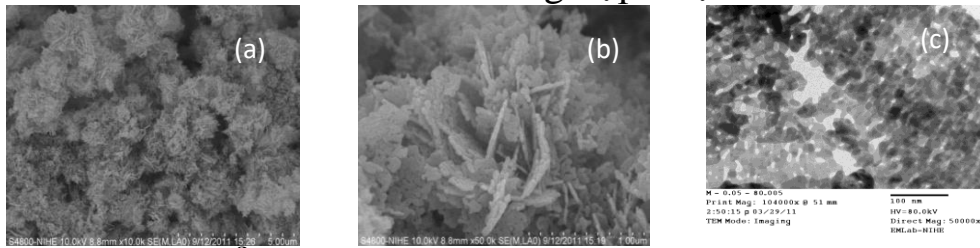
Kết quả trong bảng 3.4 cho thấy, khi tốc độ khuấy càng tăng thì diện tích bề mặt riêng càng giảm. Điều này được giải thích bởi việc tăng tốc độ khuấy có thể làm tăng quá trình phát triển tinh thể là nguyên nhân dẫn đến sự giảm diện tích bề mặt riêng của sản phẩm. Do đó, tốc độ khuấy thích hợp tổng hợp ZnO với các điều kiện như mô tả là 100 vòng/phút.

### 3.1.1.7. Khảo sát ảnh hưởng của chế độ nung

Mẫu kết tủa  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  trung gian được phân tích nhiệt vi sai (TG/DTA). Kết quả (không giới thiệu ở đây) cho thấy  $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$  bắt đầu bị phân hủy trong khoảng  $150^\circ\text{C}$  -  $250^\circ\text{C}$  và không có sự thay đổi đáng kể khối lượng sau  $250^\circ\text{C}$ .

Từ kết quả trên đã lựa chọn điều kiện tổng hợp ZnO nano như sau: phương pháp kết tinh thủy nhiệt là, từ dung dịch  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,25M; nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$ ; tốc độ khuấy 100 vòng/phút; chế độ nung ở  $300^\circ\text{C}$  trong 1,5 h.

Ảnh SEM và TEM của mẫu ZnO tổng hợp được chỉ ra ở hình 3.3



**Hình 3.3. Ảnh SEM (a, b) và TEM (c) của mẫu ZnO**

Kết quả ảnh SEM và TEM trên cho thấy, tinh thể ZnO thu được có dạng hình bông hoa (cấu trúc nanoflower) với các cánh hoa ở dạng tấm được tạo nên nhờ sự kết tụ các hạt ZnO nano kích thước 10 - 20nm. Độ dày mỗi cánh hoa khoảng 10 - 20 nm. Mỗi bông hoa có kích thước 1 - 2 $\mu\text{m}$ .

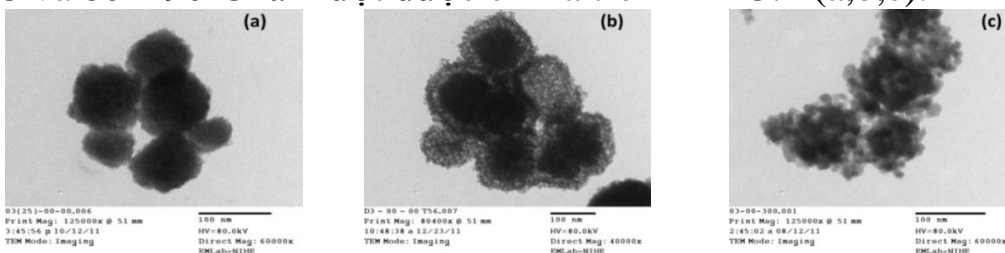
### 3.1.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO kích thước nano từ oxit ZnO

#### 3.1.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của nguồn nguyên liệu

Hai nguồn nguyên liệu kẽm oxit được sử dụng để tổng hợp nano ZnO có xuất xứ Sigma – Aldrich và Trung Quốc. Đặc trưng về hình dạng và kích thước của hai nguồn nguyên liệu được đánh giá qua ảnh chụp SEM và TEM (không giới thiệu ở đây). Kết quả cho thấy sản phẩm hạt nano ZnO khi đi từ hai nguồn nguyên liệu có kích thước không khác nhau và rất nhỏ, xấp xỉ 10 nm. Các hạt này kết tụ với nhau tạo thành các đám lớn kích cỡ vài trăm nm.

#### 3.1.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

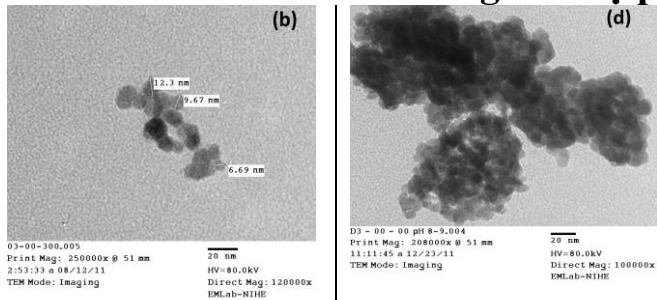
TEM của các mẫu được tổng hợp tại các nhiệt độ khuấy trộn  $25^\circ\text{C}$ ,  $50 - 60^\circ\text{C}$  và  $80 - 90^\circ\text{C}$  lần lượt được chỉ ra trên hình 3.4 (a,b,c).



**Hình 3.4. Ảnh TEM của nano ZnO tổng hợp tại các nhiệt độ: (a)  $25^\circ\text{C}$ , (b)  $50 - 60^\circ\text{C}$ , (c)  $80 - 90^\circ\text{C}$**

Quan sát ảnh TEM của các mẫu cho thấy khi tăng nhiệt độ khuấy từ 25°C lên 80 - 90°C, kích thước hạt có xu hướng giảm mạnh từ 100 nm xuống còn 10 nm và không còn hạt nguyên liệu. Như vậy, 80 – 90°C là nhiệt độ khuấy trộn thích hợp cho việc tổng hợp ZnO có kích thước hạt nano.

### 3.1.2.3. Khảo sát ảnh hưởng của độ pH

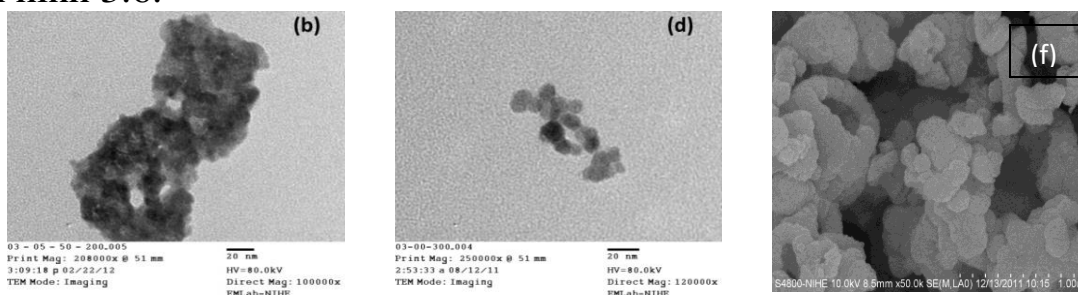


**Hình 3.5. Ảnh TEM của nano ZnO ở các pH khác nhau: (a, b) pH = 6, (c, d) pH = 8**

Hình 3.5 đưa ra ảnh TEM của ZnO tổng hợp ở pH = 6 và pH = 8. Ảnh TEM trên hình 3.5 cho thấy khi tăng pH tăng kích thước của các nano ZnO có xu hướng tăng lên, đồng thời xuất hiện sự kết tụ bền thành các đám lớn. Do vậy, môi trường thích hợp tổng hợp ZnO nano là môi trường axit yếu với pH = 6.

### 3.1.2.4. Khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ các chất phản ứng

Hình dạng và kích thước của các mẫu tổng hợp tại các tỉ lệ của khối lượng ZnO/thể tích dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% tương ứng là 0.5/50, 1/50 và 5/50 được chỉ ra trên hình 3.6.



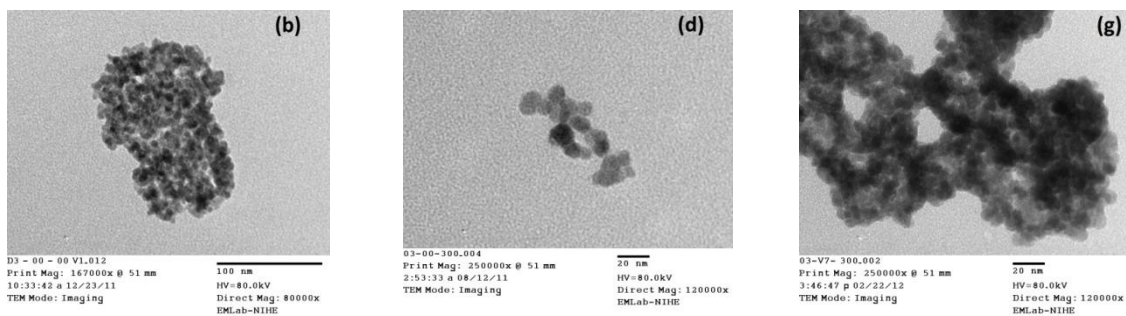
**Hình 3.6. Ảnh TEM của nano ZnO với tỷ lệ ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:(b)0.5g ZnO/50ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (d)1.0g ZnO/50ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (f) 5.0g ZnO/50ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Kết quả cho thấy tỷ lệ ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> càng nhỏ thì kích thước hạt ZnO thu được càng nhỏ. Tuy nhiên nếu giảm tỉ lệ này xuống quá nhỏ thì giảm công hiệu suất tổng hợp hạt. Do đó, tỉ lệ thích hợp của ZnO cho quá trình tổng hợp hạt nano ZnO là 1g ZnO/50 ml dung dịch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30%.

### 3.1.2.5. Khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Hình 3.7 (a, b, c, d, e, g) đưa ra các kết quả chụp TEM các mẫu ZnO thu được bằng cách tổng hợp với các tốc độ khuấy khác nhau (100, 400 và 700 vòng/phút).

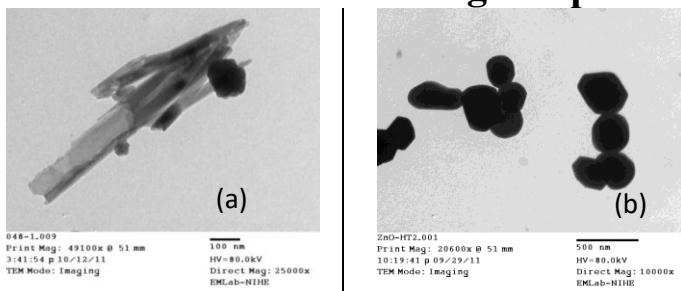




**Hình 3.7. Ảnh TEM của nano ZnO tổng hợp ở tốc độ khuấy khác nhau: (b) 100 vg/ph, (d) 400 vg/ph, (g) 700 vg/ph**

Quan sát ảnh TEM trên hình 3.7 cho thấy, ở tốc độ khuấy trộn thấp thì hạt nano ZnO tạo ra nhỏ ( $< 10$  nm) và có xu hướng kết tụ lại. Khi tăng tốc độ từ 400 hay 700 vòng/phút kích thước hạt tăng không nhiều, nhưng sự kết tụ của các hạt sản phẩm lại giảm mạnh, Do đó, tốc độ khuấy thích hợp cho quá trình tổng hợp là  $\sim 400$  vòng/phút.

### 3.1.2.6. Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp

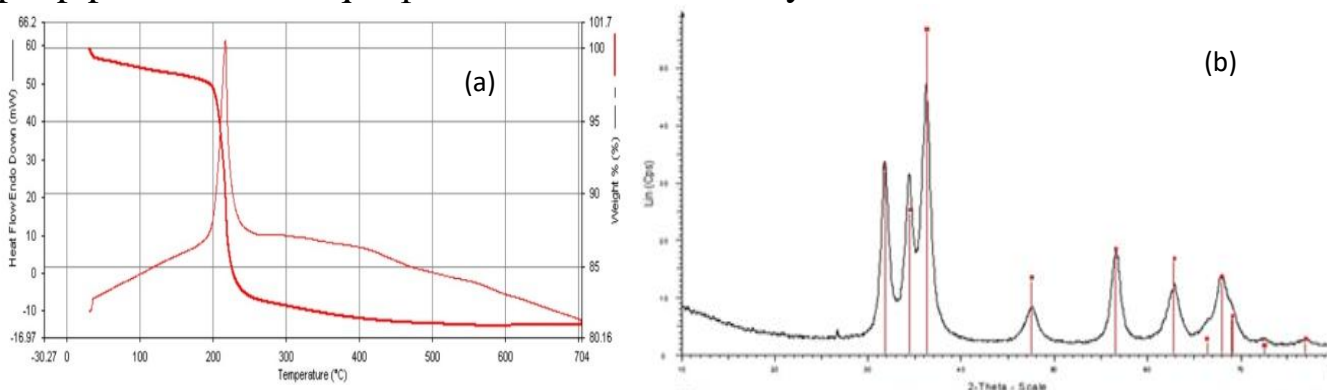


**Hình 3.8. Ảnh TEM của ống nano ZnO trong môi trường axit (a) và trong môi trường kiềm (b)**

Hình 3.8 giới thiệu ảnh TEM của oxit ZnO tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ( $180^{\circ}\text{C}$  trong 24h), trong môi trường axit đã thu được ống nano ZnO (h.3.8 a) hay nano hạt ZnO trong môi trường bazơ (h.3.8b). Đây là các kết quả nghiên cứu bước đầu, có tính cơ bản có nhiều ý nghĩa của luận án.

### 3.1.2.7. Khảo sát chế độ nung

Điều kiện nung thích hợp cho mẫu được xác định bằng cách sử dụng phương pháp phân tích. Kết quả phân tích được trình bày trên hình 3.9.



**Hình 3.9. Giảm đồ TG – DTA của nano ZnO trước khi nung (a) và XRD mẫu ZnO sau nung (b)**

Quan sát trên giản TG – DTA cho thấy (h.3.9a): khối lượng mẫu giảm dần ứng với quá trình mất nước vật lý (200°C), tiếp theo là trình mất nước hóa học (giảm 18% kl, 200-250oC) và từ 300°C, khối lượng mẫu hầu như không thay đổi. Như vậy, có thể chọn điều kiện nung như sau: nung ở 300°C trong 2h với tốc độ gia nhiệt 1°/phút. Trên hình 3.9b đưa ra giản đồ XRD của mẫu ZnO sau khi nung tại 300°C. Kết quả thu được là ZnO tinh thể pha wurtzite, với các pic sắc nhọn cho thấy độ tinh thể của mẫu tương đối cao.

### 3.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu trên cơ sở ZnO nano flower/ZnO micro (Viết tắt là ZnO nano/ZnO micro)

Vật liệu ZnO nano/ZnO micro đã được tổng hợp theo phương pháp “tắm” nano ZnO lên bề mặt ZnO micro (thương mại) nhằm kết hợp ưu điểm nano (tăng hấp thu S) và micro (giá thành thấp, bền) của vật liệu. Dung lượng hấp thu S của vật liệu thu tổng hợp được được giới thiệu trên bảng 3.5:

**Bảng 3.5. Ảnh hưởng của hàm lượng ZnO nano đến khả năng hấp thu S cực đại**

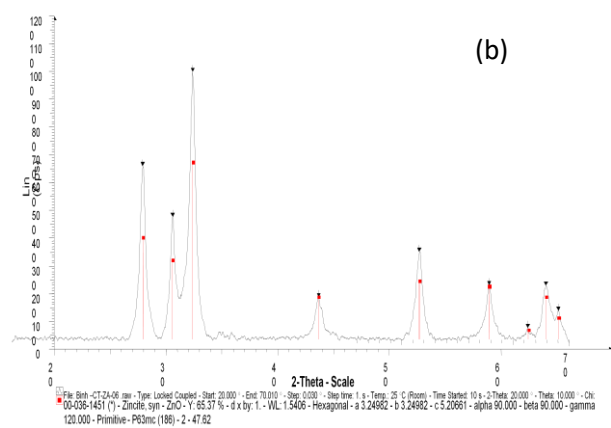
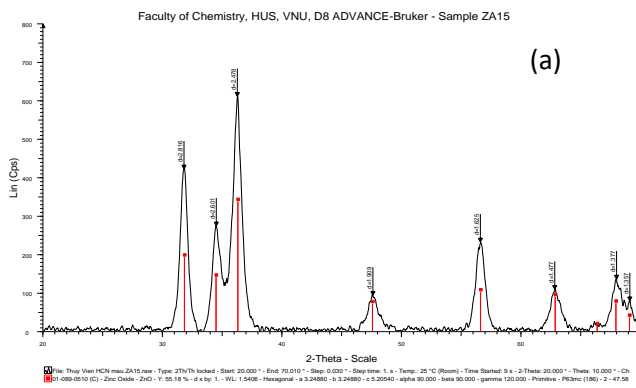
Hàm lượng ZnO nano (% kl)	Khả năng hấp thu cực đại (% S)
ZnO micro thương mại	28,8
Mẫu đối chứng công nghiệp	<b>38,2</b>
1 (in-situ)	29,7
5 (in-situ)	<b>39,8</b>
10 (in-situ)	45,1
100 (ZnO nanoflower tổng hợp bởi đề tài so sánh)	51,5
5 (mẫu trộn cơ học)	<b>35,0</b>

Các kết quả trong bảng 3.5 cho thấy một điều lý thú về tác dụng hiệp trợ giữa hai loại vật liệu ZnO có cấu trúc tế vi khác nhau trong việc hấp thu hợp chất H<sub>2</sub>S: khi tăng hàm lượng ZnO nano flower lên (ứng với số lần “tắm in-situ”). Khả năng hấp thu S của vật liệu tăng từ 28.8% lên 45,1% kl (hay gấp hơn 1.5 lần) và cao hơn so với mẫu công nghiệp đối chứng xấp xỉ 7% (hay gấp ≈ 1,2 lần). Hàm lượng 5% ZnO nano flower trong mẫu ZnO nano/ZnO micro cho khả năng hấp thu tương đương mẫu đối chứng nên được lựa chọn để tổng hợp vật liệu ở qui mô lớn hơn

### 3.3. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của phương pháp tổng hợp

Việc tổng hợp vật liệu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được tổng hợp bằng hai phương pháp: đồng kết tủa các ion kim loại (kí hiệu: CT-ZA-05); kết tủa riêng rẽ hai tiền chất rồi trộn lại và già hóa cùng nhau (Kí hiệu: CT-ZA-06). Hình 3.10 lần lượt đưa ra giản đồ XRD của hai mẫu tổng hợp bằng hai phương pháp trên.

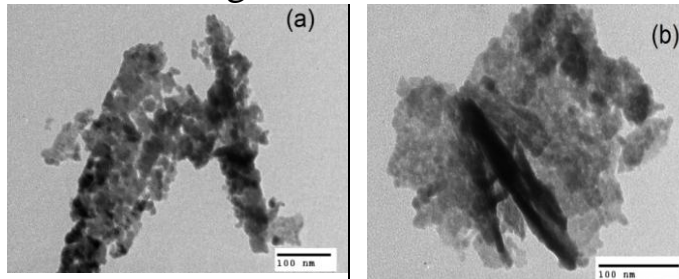


**Hình 3.10. Giảm đồ XRD của ZnO tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (a) và kết tủa riêng rẽ (b)**

Các kết quả chỉ ra trên hình 3.10 cho thấy, ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp theo cả hai phương pháp có giảm đồ nhiễu xạ khá giống nhau: đều có các pic nhiễu xạ ZnO pha wurzite, và không có pic đặc trưng cho pha tinh thể oxit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Điều này có thể là do nhôm oxit tồn tại ở dạng vô định hình.

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu vật liệu CT-ZA-05, CT-ZA-06 lần lượt là 82,4 m<sup>2</sup>/g và 76,2 m<sup>2</sup>/g. Như vậy sự khác biệt về diện tích bề mặt vật liệu theo hai phương pháp cũng không nhiều.

Hình 3.11 giới thiệu ảnh TEM của vật liệu tổng hợp bằng hai phương pháp.



Kết quả cho thấy, với phương pháp đồng kết tủa (h. 3.11a), các tiểu phân Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được phân tán đồng đều trong pha hoạt tính ZnO, và sự kết tụ giảm hơn đáng kể so với phương pháp thứ hai (h.3.11b). Như vậy phương pháp đồng kết tủa các ion kim loại đơn giản được chọn cho các nghiên cứu tiếp theo

**Hình 3.11. Ảnh TEM của ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tổng hợp theo phương pháp khác nhau: (a) đồng kết tủa, (b) kết tủa riêng rẽ**

### 3.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến sản phẩm, phản ứng đồng kết tủa các ion kim loại được tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau: 30°C, 50°C, 70°C và 90°C. Kết quả được trình bày trong bảng 3.6.

#### **Bảng 3.6. Sự phụ thuộc diện tích bề mặt riêng (S<sub>BET</sub>) của vật liệu vào nhiệt độ phản ứng kết tủa.**

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu có xu hướng tăng lên, từ 30,19 lên đến 83,9m<sup>2</sup>/g khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 30°C lên

Tên mẫu	Nhiệt độ phản ứng (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
CT-ZA-04-30	30	30,19
CT-ZA-04-50	50	68,2
CT-ZA-04-70	70	83,9
CT-ZA-04-90	90	80,4

đến 70°C. Tiếp tục tăng nhiệt độ môi trường phản ứng lên 90°C, diện tích bề mặt riêng không tăng nữa mà có xu hướng giảm nhẹ. Như vậy, nhiệt độ thích hợp của phản ứng là 70-90°C. Tại khoảng nhiệt độ này, vật liệu thu được có diện tích bề mặt riêng đạt > 80 m<sup>2</sup>/g.

### 3.3.3. Khảo sát ảnh hưởng của độ pH

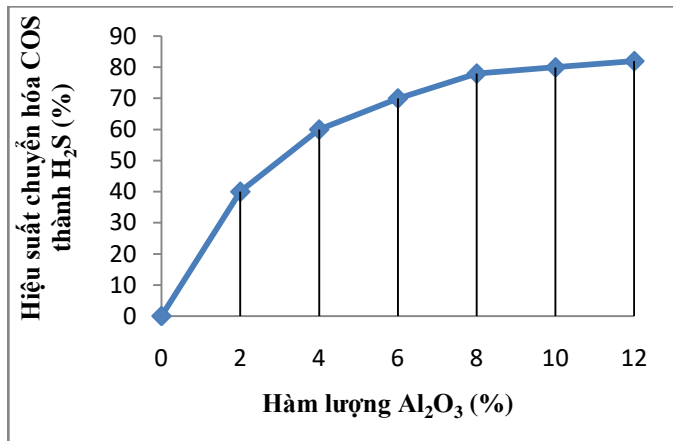
**Bảng 3.7. Ảnh hưởng độ pH đến diện tích bề mặt riêng**

Mẫu	Độ pH trong quá trình phản ứng	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g
CT-ZA-07-7.0	7,0	83,9
CT-ZA-07-9	9,0	68,15
CT-ZA-07-11	11,0	55,16

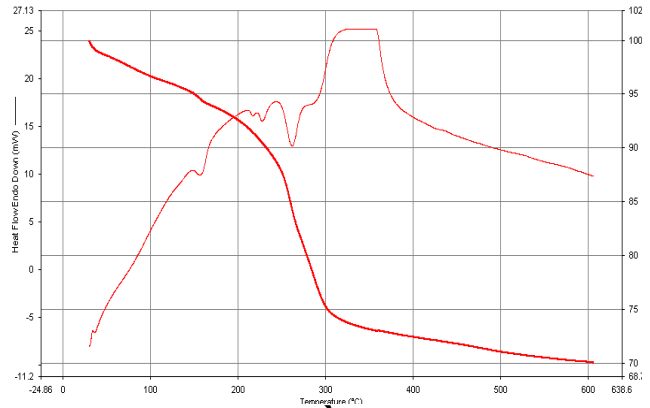
Để đảm bảo cho quá trình đồng kết tủa các ion Zn<sup>2+</sup> và Al<sup>3+</sup> xảy ra đồng thời, pH thấp nhất được chọn cho quá trình khảo sát là 7 (bảng 3.7). Kết quả cho thấy, khi tăng dần pH của phản ứng đồng kết tủa từ 7 lên 11, diện tích bề mặt riêng của vật liệu có xu hướng giảm dần. Điều này có thể được giải thích giống như trường hợp tổng hợp ZnO đã trình bày ở phần trên. Vậy pH=7 giá trị thích hợp cho phản ứng tạo kết tủa.

### 3.3.4. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tiến Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Việc đưa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên vật liệu ZnO giúp xúc tiến quá trình thủy phân COS tạo thành H<sub>2</sub>S:  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ . H<sub>2</sub>S tạo thành sau đó phản ứng với ZnO. Hình 3.12 giới thiệu kết quả khả năng chuyển hóa COS của vật liệu theo hàm lượng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Có thể thấy hàm lượng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thích hợp để tạo nên vật liệu có khả năng xử lý COS cao là 10% (kl). Kết quả đánh giá khả năng hấp thu H<sub>2</sub>S của vật liệu cho thấy khả năng hấp thu cực đại của vật liệu đạt 45,2% S.



**Hình 3.12. Ảnh hưởng của hàm lượng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đến khả năng xử lý COS**



**Hình 3.13. Giải đồ TG – DTA của sản phẩm trung gian trước nung**

### 3.3.5. Khảo sát ảnh hưởng của chế độ nung

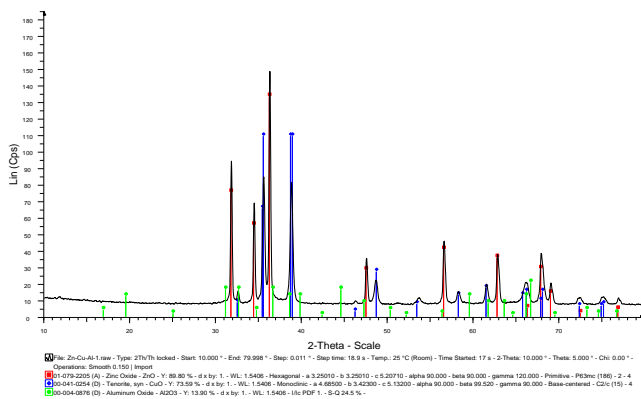
Giải đồ phân tích nhiệt của mẫu vật liệu trước khi nung được chỉ ra trên hình 3.13. Kết quả cho thấy khi tăng nhiệt độ lên trên 350°C khối lượng mẫu thay đổi không đáng kể. Vậy nhiệt độ nung thích hợp là 350°C.

### 3.4. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính bằng chất xúc tiến CuO và Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 3.4.1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

##### 3.4.1.1. Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính

Kết quả đặc trưng cấu trúc của mẫu vật liệu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính bởi CuO, bằng phương pháp đồng kết tủa được đưa ra trên giải đồ hình 3.14.



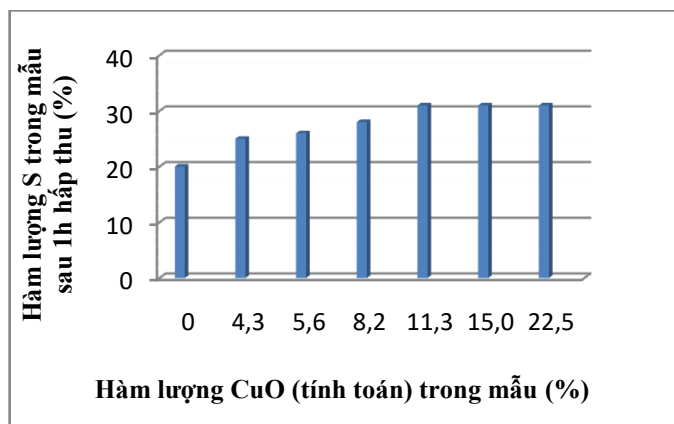
**Hình 3.14. Giải đồ XRD của mẫu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính CuO (11,3%)**

Giải đồ XRD của mẫu vật liệu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính bởi CuO thu được có các pic đặc trưng cho pha tinh thể wurtzite của ZnO. Bên cạnh đó, xuất hiện pic nhiễu xạ với cường độ mạnh tại góc  $2\theta = 35,5^\circ$ , ứng với cấu trúc monoclinic của CuO. Không tìm thấy pic đặc trưng cho sự có mặt của pha tinh thể của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Điều này được quy cho trạng thái tồn tại vô định hình của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong sản phẩm thu được

Các kết quả trên bảng 3.8 cho thấy các mẫu vật liệu biến tính CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đều có diện tích bề mặt riêng lớn và không khác nhau nhiều khi thay đổi hàm lượng của CuO.

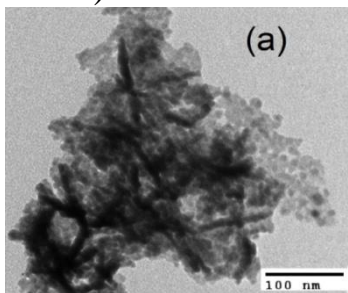
**Bảng 3.8. Diện tích bề mặt riêng của các mẫu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính CuO**

Ký hiệu mẫu	CuO (% kl)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
CT-CZA-01	4,3	84,2
CT-CZA-03	5,6	84,9
CT-CZA-04	8,2	85,1
CT-CZA-05	11,3	89,4
CT-CZA-06	15,0	89,3
CT-CZA-07	22,5	85,2



**Hình 3.15. Ảnh hưởng của tỷ lệ CuO/ZnO đến khả năng hấp thu S của vật liệu**

Các kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng CuO đến hiệu quả xử lý lưu huỳnh được thể hiện trên hình 3.15. Kết quả trên cho thấy, khi thêm CuO, khả năng hấp thu H<sub>2</sub>S của mẫu tăng lên đáng kể, từ 20 % lên 24%, và đạt ngưỡng cực đại khi hàm lượng CuO đạt giá trị khoảng 10 - 12% (11,3%, theo tính toán).



**Hình 3.16. Ảnh TEM của mẫu vật liệu CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Hình 3.16 đưa ra ảnh TEM của mẫu vật liệu CuO-ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với hàm lượng CuO bằng 11,3% theo tính toán. Ảnh TEM trên hình 3.16 cho thấy các chất biến tính được phân tán đồng đều trong pha hoạt tính chính ZnO và không hề co cụm lại với nhau. Hình thái chủ yếu trong mẫu là các hạt nano ZnO hình cầu, với kích thước dưới 10 nm, kết lại với nhau thành các tấm mỏng, xốp.

Kết quả phân tích AAS (bảng 3.9) cho thấy mẫu có thành phần CuO 11,51%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 9,79%, ZnO 78,65%. Kết quả này phù hợp với số liệu tính toán lý thuyết.

**Bảng 3.9. Thành phần của mẫu ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> biến tính**

Thành phần	CuO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hàm lượng tính toán, %	11,3	78,7	10
Hàm lượng thực tế, %	11,51	78,65	9,79

Như vậy, có thể thấy rằng, quá trình đồng kết tủa các ion kim loại diễn ra khá triệt để và hầu như không bị tổn thất nguyên tố thành phần.

**3.4.1.2. Khảo sát sự ảnh hưởng của phương pháp đưa chất biến tính vào vật liệu**

Hai phương pháp tổng hợp vật liệu được tiến hành là: đồng kết tủa các ion kim loại và kết tủa nhiều bậc (multi-precipitation: đồng kết tủa các ion  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  và kết tủa riêng ion  $\text{Al}^{3+}$ , sau đó trộn các kết tủa và già hóa). Diện tích bề mặt riêng của mẫu kết tủa được đưa ra ở bảng 3.10.

**Bảng 3.10. Ảnh hưởng của phương pháp điều chế đến  $S_{\text{BET}}$**

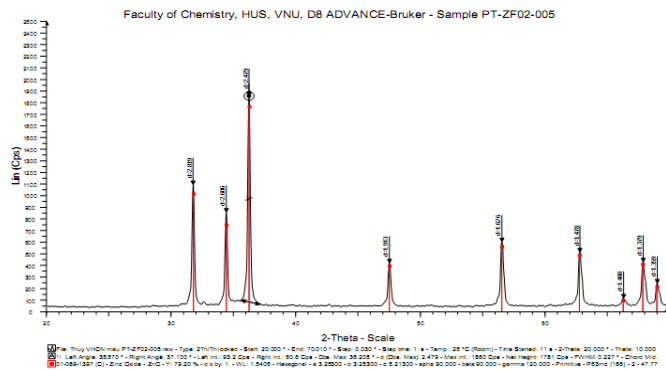
Loại mẫu		Phương pháp điều chế	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Không có CuO	ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kết tủa - Già hóa 3h - Lọc rửa - Sấy- Nung	83,9
Biến tính bằng CuO	CT-CZA-05	Kết tủa - già hóa 3h - Lọc rửa - Sấy- Nung	89,4
	CT-CZA-08	Kết tủa - Già hóa 0h - Lọc rửa - Sấy - Nung	54,7
	CT-CZA-09	Kết tủa - Già hóa 1h - Trộn- Lọc rửa - Sấy - Nung	62,5
	CT-CZA-10	Kết tủa - Già hóa 2h- Trộn- Lọc rửa - Sấy - Nung	71,4
	CT-CZA-11	Kết tủa - Già hóa 4h- Lọc rửa - Sấy- Nung	92,1
	CT-CZA-12	Kết tủa- Trộn các cacbonat - Già hóa 1h- Lọc rửa- Sấy- Nung	68,1
	CT-CZA-13	Kết tủa- Trộn các cacbonat - Già hóa 2h- Lọc rửa- Sấy- Nung	83,8
	CT-CZA-14	Kết tủa- Trộn các cacbonat - Già hóa 3h- Lọc rửa- Sấy- Nung	99,4

Các kết quả trong bảng 3.10 với việc biến tính bằng phương pháp kết tủa, khi tăng thời gian già hóa từ 0h – 2h, diện tích bề mặt riêng tăng từ 54,7 đến 71,4  $\text{m}^2/\text{g}$ , đạt trên 89  $\text{m}^2/\text{g}$  với thời gian già hóa 3h. Sau 3h, diện tích bề mặt riêng tăng không đáng kể. Vậy có thể thấy thời gian già hóa thích hợp là 3h.

Các mẫu được điều chế bằng phương pháp thứ hai cũng có diện tích bề mặt riêng của được cải thiện khi thời gian già hóa tăng. Tuy nhiên, xét về cách thức tiến hành quá trình tổng hợp vật liệu thì phương pháp đồng kết tủa đơn giản hơn so với phương pháp kết tủa nhiều bậc.

### 3.4.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

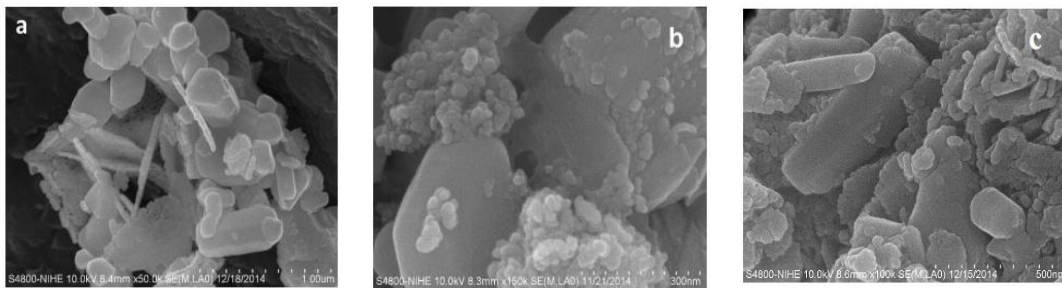
#### 3.4.2.1. Tổng hợp vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO nano/ZnO micro



**Hình 3.17. Giải đồ XRD của vật liệu trên cơ sở Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và micro-nano ZnO**

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và micro-nano ZnO (FZ nano/ZnOTM) được trình bày trong hình 3.17.

Hình 3.17 trình bày cấu trúc tế vi của vật liệu hấp thu tổng hợp trên cơ sở Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và micro-nano ZnO.



**Hình 3.18. Ảnh SEM của vật liệu trên cơ sở Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và micro-nano ZnO với các tỉ lệ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano/ZnO nano/ZnO TM (%): (a) 1/14/85; (b) 4/11/85; (c) 8/7/85.**

Ảnh SEM (h.18) cho thấy đối với mẫu ZnO nano/ZnO TM, các nano ZnO không được phân tán trên bề mặt ZnO TM mà tạo thành dạng tấm xộp, mỏng, biệt lập; với mẫu 1% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano/ZnO nano/ZnO TM, ngoài các đám kết tụ biệt lập, một lượng nhỏ các hạt nano đã phân tán trên bề mặt hạt ZnO TM, chứng tỏ, khả năng bám dính của các hạt nano ZnO đã được cải thiện nhờ sự có mặt của Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano. Trường hợp hàm lượng sắt 4% và 8%, các nano có xu hướng co cụm thành các tấm hoặc thành dạng bông hoa.

**Bảng 3.11. Diện tích bề mặt riêng (S<sub>BET</sub>) và dung lượng hấp thu cực đại của vật liệu**

Vật liệu	Tỉ lệ F/Z/ZnO <sub>TM</sub> (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
ZnO thương mại	-	9,8
Micro-nano	0/15/85	13,2

Diện tích bề mặt riêng và dung lượng hấp thu cực đại của các mẫu vật liệu được trình bày trong bảng 3.11. Kết quả trên bảng 3.11 cho thấy, việc đưa tổng hợp các nano oxit kim loại sắt và kẽm với các tỉ lệ khối lượng khác nhau lên



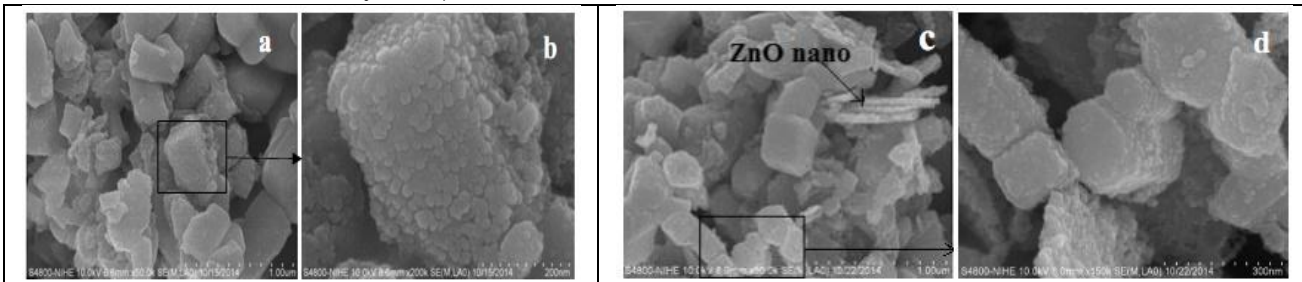
ZnO		
FZ-nano/ZnO <sub>TM</sub>	1/14/85	16,0
	4/11/85	15,4
	8/7/85	15,3

trên bề mặt ZnO thương mại đều không cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu ZnO thương mại.

### 3.4.2.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp thu tổ hợp Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO nano-micro biến tính với Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và CuO.

#### a) Nghiên cứu lựa chọn chất biến tính thích hợp

Kết quả trên hình 3.19 (ảnh SEM) cho thấy, khi biến tính bằng CuO và  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, các hạt nano oxit đã phân tán tương đối đồng đều trên bề mặt các hạt ZnO TM. Bên cạnh đó, mẫu biến tính bằng Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cho thấy sự xuất hiện của một lượng nhỏ tấm mỏng, xốp, tồn tại biệt lập, được quy cho là sự kết tụ của các nano oxit kim loại Al, Zn và Fe.

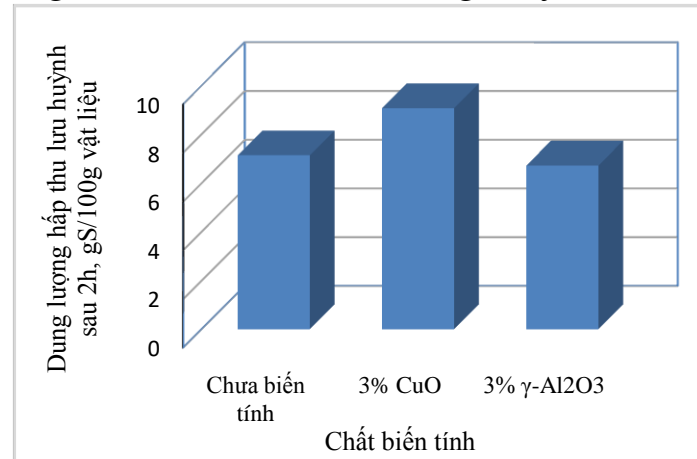


**Hình 3.19.** Ảnh SEM của vật liệu hấp thu tổ hợp trên cơ sở Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và composit micro-nano ZnO biến tính bởi (a, b) CuO; (c, d)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Kết quả phân tích về diện tích bề mặt riêng của các mẫu biến tính (bảng 3.12) lại cho thấy việc biến tính bằng  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tăng cường diện tích bề mặt riêng của vật liệu, trong khi biến tính bằng CuO thì diện tích không thay đổi.

**Bảng 3.12.** Ảnh hưởng của chất biến tính đến diện tích bề mặt riêng của vật liệu hấp thu tổ hợp trên cơ sở Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và composit micro-nano ZnO

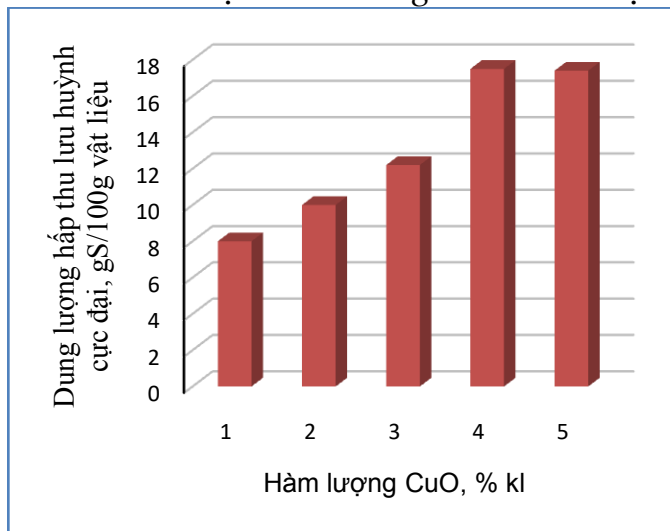
Stt	Mẫu vật liệu	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
1	Mẫu chưa biến tính	15
2	Biến tính bằng 3% CuO	18
3	Biến tính bằng 3% $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46



**Hình 3.20.** Ảnh hưởng của loại chất biến tính đến khả năng hấp thu H<sub>2</sub>S của vật liệu, với thời gian hấp thu 2h

Kết quả đánh giá khả năng hấp thu  $H_2S$  (thời gian hấp thu 2h) của các mẫu trước trình bày trong hình 3.20. Kết quả cho thấy, biến tính bằng  $CuO$  làm dung lượng hấp thu tăng lên 2%, trong khi biến tính bằng  $\gamma-Al_2O_3$  lại làm giảm nhẹ dung lượng. Như vậy, bản chất của pha biến tính chứ không phải diện tích bề mặt riêng quyết định đến dung lượng hấp thu  $H_2S$  của vật liệu. Oxit  $CuO$  được lựa chọn là chất biến tính cho vật liệu  $Fe_2O_3/nano-micro ZnO$  cho các nghiên cứu tiếp.

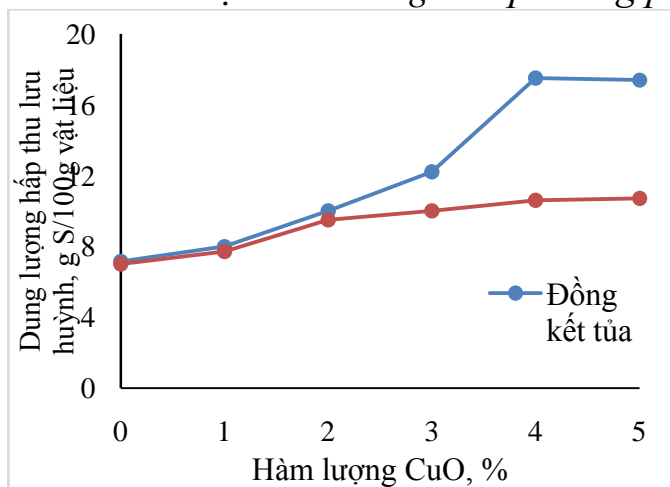
*b. Khảo sát sự ảnh hưởng của hàm lượng chất biến tính*



**Hình 3.21. Ảnh hưởng của hàm lượng  $CuO$  đến dung lượng hấp thu  $H_2S$  của vật liệu trên cơ sở  $Fe_2O_3$  và nano-micro  $ZnO$**

Kết quả về ảnh hưởng của hàm lượng  $CuO$  đến dung lượng hấp thu lưu huỳnh cực đại của vật liệu nano-micro  $ZnO$  biến tính với  $Fe_2O_3$  và  $CuO$  (kí hiệu là  $CFZ_{nano/micro}$ ) được trình bày trong hình 3.21. Kết quả cho thấy, khi tăng hàm lượng  $CuO$  trong khoảng từ 1% đến 4% kl, dung lượng hấp thu lưu huỳnh cực đại của vật liệu có xu hướng tăng lên và đạt cực đại (17,5g S/100g vật liệu) với 4%  $CuO$ . Như vậy, hàm lượng chất biến tính  $CuO$  thích hợp được lựa chọn là 4% kl.

*c. Khảo sát sự ảnh hưởng của phương pháp đưa chất biến tính vào vật liệu*

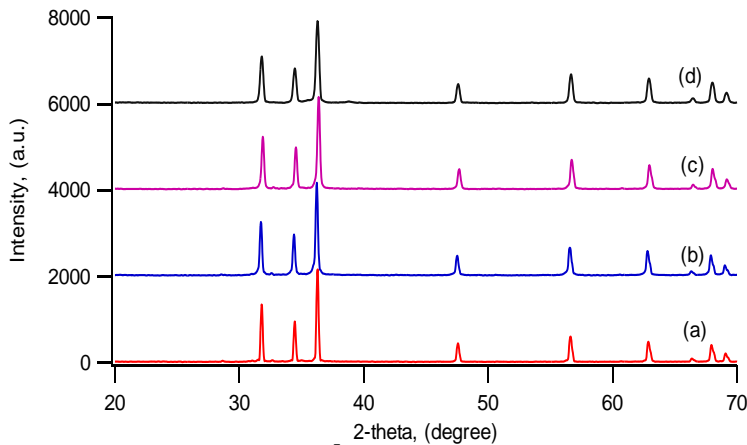


**Hình 3.22. So sánh dung lượng hấp thu cực đại của hai phương pháp biến tính bằng ngâm tẩm và đồng kết tủa**

Hai phương pháp biến tính khác nhau đã được khảo sát là phương pháp đồng kết tủa trên  $ZnO$  micro và phương pháp tẩm muối trên  $ZnO$  micro. Ảnh hưởng của phương pháp biến tính đến khả năng hấp thu lưu huỳnh của vật liệu được thể hiện trên hình 3.22. Từ đồ thị cho thấy, với các hàm lượng khác nhau của  $CuO$ , vật liệu biến tính bằng phương pháp ngâm tẩm có dung lượng hấp thu thấp hơn so với phương pháp đồng kết tủa.

Như vậy, phương pháp đồng kết tủa vẫn là phương pháp biến tính hiệu quả hơn so với phương pháp ngâm tẩm trong trường hợp biến tính cho vật liệu của nano-micro ZnO và nano Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dùng cho mục đích hấp thu H<sub>2</sub>S ở nhiệt độ thấp.

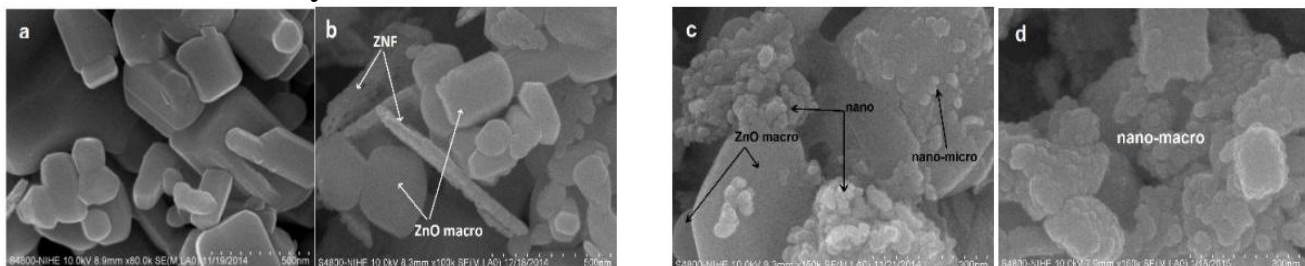
### 3.4.2.3. Đánh giá các đặc tính hóa lý và khả năng xử lý H<sub>2</sub>S của vật liệu CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO nano/ZnO micro thành phẩm



**Hình 3.23: Giải đồ XRD của các mẫu vật liệu:**  
**a- ZnO micro;**  
**b- 15% ZnO nano/85% ZnO micro;**  
**c- (4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11% ZnO) nano/85% ZnO micro;**  
**d- (4% CuO+4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7% ZnO) nano/85% ZnO micro**

Cấu trúc tinh thể của các vật liệu hấp thu trên cơ sở tổ hợp ôxit kim loại được trình bày trong hình 3.23. Kết quả cho thấy các mẫu ZnO micro và mẫu tổ hợp nano-micro có giản đồ XRD giống nhau ứng với cấu trúc pha wurzit (JCPDS\_Card No. 36-1451). Ngoài ra, đường nền phổ thấp chứng tỏ sản phẩm thu được có độ tinh khiết cao.

Kết quả đặc trưng tính chất cấu trúc tế vi của các vật liệu bằng phương pháp TEM được trình bày trên hình 3.24.



**Hình 3.24. Ảnh SEM của các vật liệu khác nhau: a- ZnO micro; b- 15% ZnO nano/85% ZnO micro; c- (4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+11% ZnO) nano/85% ZnO micro; d- (4% CuO+4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7% ZnO) nano/85% ZnO micro .**

Hình ảnh SEM cho thấy: mẫu trên cơ sở tổ hợp của các nano oxit Cu, Fe và Zn mang trên ZnO micro có mức độ phân tán đồng đều của các hạt nano trên bề mặt micro, không quan sát thấy các nano hình thành biệt lập, cho thấy hiệu quả của các nano oxit sắt và đồng trong việc hỗ trợ phân tán cho các hạt nano oxit kẽm trên bề mặt ZnO micro.

**Bảng 3.13. Thành phần của mẫu (4%CuO+4%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+7%ZnO)nano/85%ZnO micro phân tích bằng phương pháp AAS.**

Stt	Thành phần	Theo lý thuyết (%kl)	Theo thực tế (%kl)
1	ZnO	92,0%	92,0%
2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,0%	4,0%
3	CuO	4,0%	3,9%

Kết quả về thành phần các oxit kim loại trong bảng 3.13 cho thấy vật liệu XT3 có độ tinh khiết cao, đạt 99,9%, trong đó, ZnO chiếm 92,0% kl, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chiếm 4,0% kl, CuO chiếm 3,9% kl.

Diện tích bề mặt riêng và dung lượng hấp thu cực đại của các mẫu vật liệu được trình bày trong bảng 3.13.

**Bảng 3.14. Diện tích bề mặt riêng (S<sub>BET</sub>) và dung lượng hấp thu lưu huỳnh cực đại của vật liệu**

Stt	Vật liệu	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	Dung lượng hấp thu cực đại (g S/100g vật liệu)
1	ZnO micro	9,8	0,59
2	15%ZnOnano/85%ZnOmicro (XT1)	13,2	1,53
3	(4%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +11%ZnO)nano/85%ZnO micro (XT2)	15,4	3,1
4	(4%CuO+4%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +7%ZnO)nano/85%ZnO micro (XT3)	19,0	17,36
5	(4%CuO+11%ZnO)nano/85%ZnO micro	16,7	3,08
6	ZnO nano (XT4)	71,0	7,91

Kết quả trên bảng 3.14 cho thấy, việc đưa các nano oxit kim loại lên bề mặt ZnO micro không cải thiện đáng kể diện tích bề mặt riêng của vật liệu ZnO micro, nhưng giúp tăng cường đáng kể hiệu quả hấp thu H<sub>2</sub>S của vật liệu. Cụ thể, dung lượng hấp thu tăng từ 0,59 lên 17,36gS/100g vật liệu.

### 3.5. Nghiên cứu phủ vật liệu lên chất nền

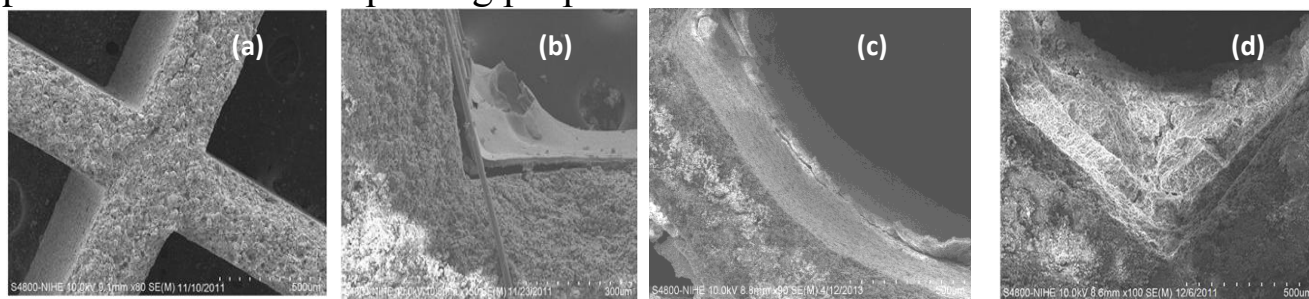
#### 3.5.1. Nghiên cứu thành phần của gốm monolith sử dụng

Gốm monolith được lựa chọn sử dụng làm chất mang tâm các pha hoạt tính. Kết quả phổ EDX cho thấy, thành phần chính của monolith là SiO<sub>2</sub> (51,58%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (34,57%), MgO (13,67%), ZnO (0,02%).

#### 3.5.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp phủ

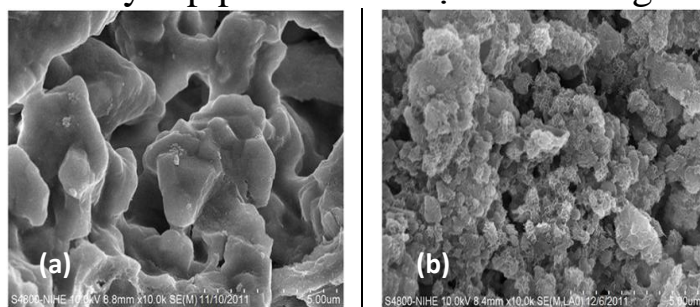
Pha hoạt tính được tiến hành phủ bằng phương pháp tâm theo 3 phương pháp: phương pháp sử dụng sol nhôm, phương pháp sử dụng hỗn hợp sol nhôm với huyền phù và phương pháp sử dụng huyền phù có chất phụ gia hữu

ơ. Hình 3.25 giới thiệu kết quả ảnh SEM của mẫu monolith chưa phủ và 3 mẫu phủ oxit nhôm theo 3 phương pháp trên.



**Hình 3.25. Ảnh SEM của mẫu monolith trước khi phủ chất mang (a) và sau khi phủ chất mang bằng phương pháp nhúng trong sol (b), trong hỗn hợp sol-huyền phù (c) và trong huyền phù (d)**

Ảnh SEM cho thấy có hiện tượng bong tróc phòng rộp với lớp phủ theo phương pháp dùng sol nhôm (h.3.25b), hiện tượng bong tróc vẫn quan sát được với phương pháp hỗn hợp sol-huyền phù nhôm (h.3.25c) và không còn thấy chỉ với phương pháp nhúng trong huyền phù (h.3.25d). Ở phương pháp này, kết quả cho thấy một lớp oxit nhôm phủ dày ( $\approx 150 \mu\text{m}$ ), trải đều, chắc chắn đạt 21,4% kl sau 3 lần nhúng. Độ bền bám dính của lớp phủ kiểm tra bằng rung siêu âm cho thấy lớp phủ sau chỉ bị mất khoảng 8% kl so với trước đó.



**Hình 3.26. Ảnh SEM của bề mặt monolith trước (a) và sau khi phủ chất mang (b) bằng phương pháp nhúng trong huyền phù**

Hình 3.26 giới thiệu ảnh SEM của bề mặt monolith trước và sau khi phủ chất mang theo phương pháp nhúng trong huyền phù. Kết quả cho thấy một lớp xốp oxit nhôm đã được phủ lên bề mặt monolith (h.3.26b). Như vậy phương pháp nhúng huyền phù cho kết quả tốt nhất và được lựa chọn để phủ lớp chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  trên nền monolith.

### 3.5.3. Khảo sát quá trình phủ vật liệu hấp thụ trên cơ sở ZnO trên nền $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Monolith.

#### 3.5.3.1. Khảo sát quá trình phủ “đơn lớp” oxit ZnO

Vật liệu monolith đã được mang lớp  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lên nền được tiếp tục tiến hành phân tán “đơn lớp” hoạt tính ZnO lên bề mặt lớp  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  bằng phương pháp tẩm khô và tẩm ướt muối kẽm rồi xử lý nhiệt. Kết quả cho thấy phương pháp tẩm ướt cho hiệu quả tẩm tốt hơn (lượng ZnO mang lên nhiều hơn).

Các kết quả khảo sát ảnh hưởng của cách tẩm ướt đến hàm lượng ZnO sau mỗi lần tẩm được trình bày trong bảng 3.15

**Bảng 3.15. Hàm lượng ZnO theo số lần tẩm**

Stt	Mẫu	Số lần tẩm	Hàm lượng ZnO đã phân tán được (%kl)
1	M7	1	0,025
2	M8	2	0,075
3	M9	3	0,112
4	M10	4	0,150

Kết quả trong bảng 3.15 cho thấy, sau lần tẩm thứ hai, hàm lượng ZnO trong mẫu đã tăng lên rất nhiều so với lần tẩm đầu tiên (0,075% so với 0,025%) và cao hơn hẳn so với phương pháp thứ nhất ở cùng công đoạn.

Như vậy phương pháp tẩm ướt là thích hợp để phân tán pha hoạt tính ZnO trên chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , sau 4 lần tẩm hàm lượng ZnO đạt 0,15%.

### 3.5.3.2. Khảo sát quá trình phủ đơn lớp oxit ZnO biến tính bởi $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CuO

Các nano oxit ZnO, CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  được phân tán bằng phương pháp tẩm ướt dung dịch hỗn hợp muối các kim loại trên nền  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Monolith. Kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 3.16.

**Bảng 3.16: Hàm lượng pha hoạt tính theo số lần tẩm**

Stt	Số lần tẩm	Hàm lượng pha hoạt tính đã được phân tán, %kl		
		ZnO nano + micro	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CuO
1	1	0,152	0,002	0,003
2	2	0,163	0,008	0,007
3	3	0,178	0,009	0,008

Các kết quả trong bảng 3.16 cho thấy, sau 3 lần nhúng, lượng  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , CuO trên monolith đạt hàm lượng theo tỷ lệ mong muốn (92% ZnO: 4% CuO: 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 3.5.4. Đánh giá hoạt tính và độ bền hoạt tính của vật liệu trong quá trình xử lý $\text{H}_2\text{S}$

#### 3.5.4.1. Vật liệu oxit nano ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Monolite

Thực nghiệm đánh giá hoạt tính và độ bền của vật liệu được thực hiện trong hệ thiết bị dòng liên tục với hỗn hợp khí chứa 25 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  trong  $\text{N}_2$ , nhiệt độ  $300^\circ\text{C}$ , tốc độ dòng khí 4,8 l/h.

**Bảng 3.17: Khả năng xử lý  $\text{H}_2\text{S}$  của vật liệu**

Thời gian xử lý (h)	Nồng độ $\text{H}_2\text{S}$ trong khí ra (ppm)
1	< 0,100

Kết quả xử lý lưu huỳnh với vật liệu nano ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /Monolith được thể hiện trong bảng 3.17. Kết quả thực nghiệm cho thấy, vật liệu đã xử lý được  $\text{H}_2\text{S}$  trong dòng khí xuống nồng độ rất

3	0,120
5	0,120
7	0,120
8	0,120

thấp (cỡ 0,1 ppm). Hơn nữa, vật liệu có hoạt tính ổn định. Khả năng xử lý sâu hàm lượng lưu huỳnh trong khí giữ nguyên sau 8 giờ làm việc liên tục.

### 3.5.4.2. Vật liệu oxit nano ZnO-CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Monolith

**Bảng 3.18. Khả năng xử lý H<sub>2</sub>S của vật liệu**

Thời gian xử lý (h)	Nồng độ H <sub>2</sub> S trong khí (ppm)
1	0,1-0,2
5	0,1-0,2
10	0,1-0,2
20	0,1-0,2
40	0,1-0,2
60	0,1-0,2

Thực nghiệm đánh giá hoạt tính và độ bền của vật liệu được thực hiện trong hệ thiết bị dòng liên tục với hỗn hợp khí chứa 10 ppm H<sub>2</sub>S trong N<sub>2</sub> với điều kiện mềm hơn: nhiệt độ quá trình hấp thu là 25°C, tốc độ dòng khí 6 l/h. Kết quả được trình bày trong bảng 3.18. cho thấy, dòng H<sub>2</sub>S ở đầu ra xuống ngưỡng 0,1 và 0,2 ppm của kit thử. Vật liệu có hoạt tính ổn định: khả năng xử giữ nguyên sau 60 giờ làm việc.

Như vậy, với cả hai kiểu modul sử dụng pha hoạt tính ZnO nano và ZnO biến tính CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mang trên nền γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gốm monolit nêu trên, hàm lượng lưu huỳnh sau xử lý đều giảm xuống khá sâu, đạt ngưỡng khoảng 0,1-0,2 ppm.

## KẾT LUẬN

Luận án đã thực hiện được các nội dung chính yếu sau:

1. Đã nghiên cứu các điều kiện tối ưu tổng hợp thành công vật liệu nano ZnO có cấu trúc tinh thể pha wurzit với độ tinh khiết cao và cấu trúc hình thái dạng nanoflower, nano hạt hay nano ống. Cụ thể:

- ZnO nanoflower có diện tích bề mặt riêng đạt  $S_{BET} \approx 70 \text{ m}^2/\text{g}$ , bề mặt mỗi “bông hoa” (kích thước 1-2 μm) có các cánh hoa kích thước 10-20nm. Vật liệu được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt với các thông số tối ưu về nồng độ, nhiệt độ, thời gian, pH đã được xác định.

- Các nano hạt ZnO có đường kính  $d \approx 100\text{nm}$  được tạo từ các oxit ZnO kích cỡ micro,  $d \approx 5\mu\text{m}$  bằng phương pháp kết tinh thủy nhiệt với sự có mặt của H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Các thông số tối ưu hóa quá trình tổng hợp đã được xác định, trong đó thông số quan trọng là tỉ lệ ZnO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> cho thấy tỉ lệ này càng nhỏ thì kích thước hạt càng nhỏ, tỉ lệ phù hợp nhất được lựa chọn giữa kích thước hạt và hiệu suất tổng hợp là 1g ZnO/50 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

- Các ống nano ZnO (nanotube) có đường kính khoảng 50nm và dài 300-

- 600nm được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt nhiệt độ cao (180°C, 24h).
2. Đã tổng hợp thành công vật liệu ZnO micro “biến tính bề mặt”: ZnO nanoflower/ZnO micro. Kết quả khảo sát khả năng hấp thu S cho thấy hàm lượng hấp thu cực đại là (%S): 29,7; 39,8; 45,1 và 51,5 ứng với số lần tẩm pha ZnO nanoflower là 1, 5, 10, 100. Kết quả cho thấy khả năng hấp thu lưu huỳnh cực đại của vật liệu ZnO nanoflower/ZnO micro đã được cải thiện đáng kể so với ZnO micro là 28,8%.
  3. Đã nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu biến tính ZnO lên chất mang Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kết quả đặc trưng cho thấy ZnO ở dạng pha wurzite còn Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở dạng vô định hình và hệ vật liệu có S<sub>BET</sub> = 82-84 m<sup>2</sup>/g. Khả năng chuyển hóa COS thành H<sub>2</sub>S của vật liệu đã được khảo sát theo hàm lượng oxit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và kết quả cho thấy 10% kl Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là hàm lượng tối ưu với 80% COS chuyển hóa trong điều kiện thực nghiệm.
  4. Đã nghiên cứu tổng hợp hệ composit CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hay CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnOnano/ZnOmicro, với oxit CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đóng vai trò là các chất xúc tiến khả năng hấp xử lý triệt để hơn H<sub>2</sub>S trong dòng, đạt ngưỡng xấp xỉ 0.1 ppm, cụ thể:
    - Hệ vật liệu hấp thu CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> đã được khảo sát các điều kiện tổng hợp và diện tích bề mặt riêng. Kết quả cho thấy vật liệu CT-CZA-05 (11,51% CuO, 78,65% ZnO, 9,79% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), với diện tích bề mặt riêng cao nhất, đạt 89,4 m<sup>2</sup>/g, cho khả năng hấp thu S cao nhất, đạt xấp xỉ 31%kl.
    - Kết quả nghiên cứu vật liệu CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnOnano/ZnOmicro (3,9% CuO, 4% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 7% ZnO nano và 85% ZnO micro) cho thấy vật liệu thu được có diện tích bề mặt đạt 19 m<sup>2</sup>/g và dung lượng hấp thu S là 17,36/100 vật liệu.
  5. Đã tiến hành nghiên cứu phủ các vật liệu hấp thu trên khung gồm monolith: ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Monolith và CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Monolith. Kết quả nghiên cứu cho thấy:
    - Trong ba phương pháp tẩm lớp γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lên monolith (phương pháp nhúng trong sol nhôm, phương pháp nhúng trong huyền phù bohemit kết hợp sol nhôm và phương pháp nhúng trong huyền phù bohemit nhôm), phương pháp nhúng trong huyền phù cho phép tạo ra một lớp γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dày 150μm, chiếm 21,4% khối lượng. Lớp oxit này có độ bền cơ học tốt, không bị nứt, bám dính tốt vào bề mặt monolith và có bề mặt xốp.
    - Hệ vật liệu hấp thu 0,4%ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Monolith có khả năng xử lý H<sub>2</sub>S xuống ngưỡng 0,1 ppm trong 8h hoạt động liên tục; hệ vật liệu hấp thu 0,008% CuO-0,009% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,178% ZnO/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Monolith có khả năng xử lý H<sub>2</sub>S xuống ngưỡng 0,1-0,2 ppm (hay 100-200ppb) trong liên tục 60 giờ.