



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN  
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**  
**CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ**

(11)   
**2-0001861**

(51)<sup>7</sup> **B01D 53/00, 53/02, 53/14, 53/52**

(13) **Y**

(21) 2-2016-00404

(22) 16.11.2016

(45) 25.10.2018 367

(43) 25.01.2017 346

(73) **PHÒNG THÍ NGHIỆM TRỌNG ĐIỂM CÔNG NGHỆ LỘC, HÓA DẦU (VN)**  
Số 2 Phạm Ngũ Lão, quận Hoàn Kiếm, thành phố Hà Nội

(72) Vũ Thị Thu Hà (VN), Cao Thị Thúy (VN), Phạm Anh Tài (VN), Nguyễn Thị Thu Trang (VN), Nguyễn Thị Ngọc Quỳnh (VN), Nguyễn Văn Chúc (VN)

(54) **QUY TRÌNH XỬ LÝ KHÍ THẢI CHỨA HYDROSUNFUA VÀ CÁC HỢP CHẤT  
CỦA LƯU HUỖNH VỚI HÀM LƯỢNG CAO Ở NHIỆT ĐỘ MÔI TRƯỜNG**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình xử lý khí thải chứa  $H_2S$  và các hợp chất của lưu huỳnh với hàm lượng cao, bao gồm bốn bước xử lý nối tiếp nhau có vai trò hỗ trợ để xử lý triệt để các thành phần ô nhiễm như  $H_2S$  và các hợp chất của lưu huỳnh,  $NH_3$  và các hợp chất dễ bay hơi trong khí thải ở nhiệt độ môi trường. Quy trình này bao gồm bốn bước, trong đó sử dụng kết hợp các vật liệu hấp thụ - hoàn nguyên dạng lỏng, vật liệu hấp thụ dạng rắn trên cơ sở nano - macro ZnO được biến tính bởi các oxyt kim loại khác, vật liệu hấp thụ dạng rắn trên cơ sở nano oxyt kim loại phân tán trên monolit và vật liệu hấp phụ - xúc tác trên cơ sở vật liệu rắn, xốp được tẩm oxyt kim loại hoạt tính.

### **Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập**

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình xử lý khí thải chứa hydrosulfua ( $H_2S$ ) và hợp chất của lưu huỳnh, các hợp chất hữu cơ dễ bay hơi khác (volatile organic compounds - VOCs) như rượu, rượu đa chức, aldehyt, amin v.v.. Cụ thể là, giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình xử lý triệt để khí thải chứa hydrosulfua ( $H_2S$ ) và hợp chất của lưu huỳnh với hàm lượng dao động trong khoảng rộng từ 10 ppm đến 10% thể tích, và các thành phần khác như  $SO_2$ ,  $NH_3$ , các hợp chất VOCs như etanol, aldehyt, polyancol, v.v., tồn tại ở dạng vết, tránh ô nhiễm môi trường.

### **Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

Khí hydrosulfua ( $H_2S$ ) là một loại khí không màu, có mùi trứng thối và có khả năng gây ngộ độc dẫn đến tử vong khi con người hoặc động vật tiếp xúc với khí  $H_2S$  có nồng độ cao.  $H_2S$  có mặt trong khí thiên nhiên và khí đồng hành, chúng có thể được tạo ra khi lưu huỳnh hoặc các hợp chất chứa lưu huỳnh tiếp xúc với các chất hữu cơ ở nhiệt độ cao. Chẳng hạn,  $H_2S$  được tạo thành trong suốt quá trình sản xuất cốc, sản xuất tơ nhân tạo visco, trong các nhà máy xử lý nước thải, sản xuất bột gỗ, các quá trình yếm khí v.v..

Các phương pháp xử lý khí  $H_2S$  nói chung đã được đề xuất và áp dụng bao gồm:

- Phương pháp hấp thụ hóa học: Dựa trên cơ sở phản ứng hóa học giữa  $H_2S$  với chất hấp thụ. Chất hấp thụ có thể là dung dịch kiềm NaOH (quá trình Sulfurex), dung dịch alkanolamin (quá trình MEA, DEA, ADIP, v.v.) hoặc cacbonat kiềm (quá trình Catacarb, v.v.). Ưu điểm của quá trình này là các chất hấp thụ có giá trị thấp. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ thích hợp cho các quá trình làm sạch khí nguyên liệu, chứa  $H_2S$  với hàm lượng cao, không có khả năng

loại bỏ vết  $H_2S$  và các hợp chất dễ bay hơi (VOCs) khác, gây phát thải thứ cấp do sự bay hơi của các dung môi và do không có khả năng hoàn nguyên chất hấp thụ;

- Phương pháp hấp thụ vật lý (các quá trình Selecsol, Fluor, Purizol): Phương pháp này dựa vào khả năng khuếch tán của  $H_2S$  vào trong các chất hấp thụ. Các quá trình làm sạch khí bằng phương pháp hấp thụ vật lý các cấu tử axit trong khí tự nhiên và khí đồng hành bằng dung môi hữu cơ (propylen cacbonat, dimetyl ete polyetylenglycol, N-metyl pyrrolidon, v.v.). Chúng dựa trên quá trình hấp thụ vật lý chứ không phải là các phản ứng hóa học như quá trình hấp thụ hóa học. Phương pháp này thích hợp cho các quá trình làm sạch khí nguyên liệu ở các nước có nhiệt độ thấp. Nhược điểm cơ bản của phương pháp này là hấp thụ không triệt để  $H_2S$  trong khí nguyên liệu,  $H_2S$  vẫn còn ở nồng độ vài ppm, các dung môi hữu cơ độc hại, gây phát thải thứ cấp;

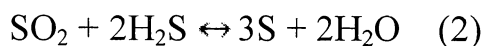
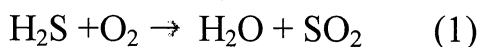
- Phương pháp kết hợp giữa hấp thụ hóa học và hấp thụ vật lý (phương pháp hấp thụ hóa lý): Sử dụng đồng thời chất hấp thụ hóa học và hấp thụ vật lý, bao gồm các quá trình như Ecarsol, Sulfinol v.v.. Phương pháp này cho phép hấp thụ  $H_2S$  đến mức ppm, không loại bỏ được sâu hơn  $H_2S$ ;

- Phương pháp oxy hóa: Dựa trên sự chuyển hóa không thuận nghịch  $H_2S$  đã bị hấp thụ thành lưu huỳnh. Phương pháp này sử dụng dung dịch muối hoặc phức kim loại mà kim loại của nó tạo thành hợp chất ít tan trong nước với ion  $S^{2-}$ . Phương pháp này dựa trên các chuyển hóa hóa học hydrosulfua thành muối sunfua ít tan trong nước để làm sạch khí tự nhiên khỏi một lượng không lớn  $H_2S$ . Các muối được sử dụng thường là các muối của kim loại mà muối sunfua của nó ít tan trong nước (như  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ). Ưu điểm của phương pháp là công suất hấp thụ lớn, nhưng nhược điểm là hấp thụ không triệt để, thường phải bổ sung không khí giàu oxy trong quá trình tái sinh chất hấp thụ;

- Phương pháp sử dụng chất rắn làm chất hấp thụ: Phương pháp này sử dụng các chất hấp thụ dạng viên trên cơ sở kẽm oxyt có kích thước micro, có hoặc không bị biến tính với các oxyt kim loại khác, hoặc dạng bẫy khí tổ ong

trên cơ sở oxyt của đồng, nhôm, kẽm tắm trên nền gốm monolit. Theo phương pháp này, khí sau xử lý có nồng độ  $\text{H}_2\text{S}$  thấp, có thể đạt hàm lượng dưới 1 ppm. Tuy nhiên, phương pháp này chỉ thích hợp cho quá trình xử lý tinh khí  $\text{H}_2\text{S}$  do dung lượng hấp thu của vật liệu thường không cao. Nếu nồng độ  $\text{H}_2\text{S}$  trong khí thải lớn, trên 25 - 30 ppm, thời gian sống của vật liệu thường rất ngắn, cần phải thường xuyên tái sinh và/hoặc thay mới vật liệu;

- Phương pháp chuyển hóa khí: Dựa trên các phản ứng hóa học giúp chuyển hóa khí  $\text{H}_2\text{S}$  thành dạng khác là  $\text{SO}_2$  và sau cùng là thu được S ở dạng rắn, các phản ứng này được thực hiện ở nhiệt độ cao trên  $400^\circ\text{C}$  và có mặt chất xúc tác. Phương pháp này thường được sử dụng là Claus® và SuperClaus® ứng dụng trong công nghiệp để xử lý khí có hàm lượng  $\text{H}_2\text{S}$  cao (từ 1% - 4%). Trong cả hai quy trình này, 1/3 lượng khí chứa  $\text{H}_2\text{S}$  sẽ được đốt trong dòng oxy không khí (phản ứng 1), sau đó, lượng  $\text{H}_2\text{S}$  còn lại tiếp tục phản ứng với  $\text{SO}_2$  mới sinh ở nhiệt độ cao ( $400^\circ\text{C}$ ) trên chất xúc tác oxyt nhôm (phản ứng 2).



Phương pháp Claus thường không xử lý được  $\text{H}_2\text{S}$  về mức ppm, chất xúc tác oxyt nhôm làm cho phản ứng dễ bị mất hoạt tính do sự che phủ của S sinh ra. Phương pháp Super - Claus thực chất là sự cải tiến của phương pháp Claus, với xúc tác của phản ứng có thêm chức năng oxy hóa giúp cho phản ứng xảy ra hoàn toàn, phương pháp Super - Claus có thể xử lý đến 99,5% hàm lượng khí  $\text{H}_2\text{S}$ . Cả hai phương pháp này thường chỉ áp dụng cho các nhà máy có lượng lớn khí chứa  $\text{H}_2\text{S}$  cần xử lý, sau khi xử lý, khí vẫn chứa hàm lượng vết của  $\text{H}_2\text{S}$  nên không thể đốt sinh nhiệt.

Như vậy, có thể thấy rằng, nhiều phương pháp xử lý khí chứa  $\text{H}_2\text{S}$  đã được đề xuất và áp dụng trên thực tế. Tuy nhiên, các phương pháp này ít nhiều có nhược điểm, chẳng hạn, không xử lý được triệt để  $\text{H}_2\text{S}$  đến hàm lượng ppb, hoặc công suất xử lý thấp, nhiệt độ xử lý thường cao (trong khoảng từ 200 -

800°C), việc tách các chất ô nhiễm khác ra khỏi dòng khí trước khi xử lý H<sub>2</sub>S là khó khăn, tiêu tốn nhiều hóa chất dẫn tới chi phí vận hành cao.

Phương pháp xử lý khí chứa H<sub>2</sub>S ở nhiệt độ thấp bằng vật liệu trên cơ sở nano oxyt kim loại cũng được đề xuất trong nhiều công trình nghiên cứu, chẳng hạn, Baird, T., Campbell, K. C., Holliman, P. J., Hoyle, R., Stirling, D., and Williams, B. P. Mixed Co-Zn-Al oxides as absorbents for low temperature gas desulfurisation, *Journal of the Chemical society, Faraday transactions*, 91 (1995) 3219-3230; Klein, J. and Henning, K. D. Catalytic oxydation of hydrogen sulphide on activated carbons. *Fuel*, 63 (1984) 1064-1067; Steijns, M., Derks, F., Verloop, A., and Mars, P. The mechanism of the catalytic oxydation of hydrogen sulfide. II. Kinetics and mechanism of hydrogen sulfide oxydation catalyzed by sulfur, *Catalysis*, 42 (1976) 87-95; Bagreev, A., and Bandosz, T. J. H<sub>2</sub>S adsorption/oxydation on unmodified activated carbons: importance of prehumidification, *Carbon*, 39 (2001) 2303 - 2311. Tuy nhiên, đối tượng khí xử lý được sử dụng hầu hết cho các công trình nghiên cứu này là khí có thành phần đơn giản, hoặc khí chỉ chứa H<sub>2</sub>S hoặc là khí hỗn hợp của H<sub>2</sub>S với CO<sub>2</sub> hoặc H<sub>2</sub>.

Trong các nhà máy sản xuất cồn sinh học bằng quá trình lên men sinh khối, thành phần khí thải thường phức tạp, trong đó, hàm lượng H<sub>2</sub>S dao động trong khoảng rộng từ 10 ppm đến 10% thể tích, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, và các hợp chất VOCs như etanol, aldehyt, polyancol, v.v., tồn tại ở dạng vết. Ngoài ra, quá trình xử lý yêu cầu bắt buộc phải tiến hành ở nhiệt độ thấp (nhiệt độ môi trường). Việc xử lý khí thải này bằng các phương pháp đã biết là không hiệu quả hoặc chỉ xử lý được một số thành phần ô nhiễm trong khí thải này, hoặc thời gian sống của vật liệu hấp thụ thường không cao, chỉ vài tháng đến 1 năm, đòi hỏi quá trình tái sinh hoặc thay thế vật liệu hấp thụ, gây tốn kém.

Vì vậy, cần tìm ra một quy trình xử lý khí thải chứa khí H<sub>2</sub>S và các hợp chất của lưu huỳnh với công suất xử lý lớn, xử lý triệt để khí H<sub>2</sub>S và các hợp chất của lưu huỳnh đến hàm lượng dưới 200 ppb và thích hợp cho xử lý các khí

thải có thành phần khí phức tạp để giải quyết các vấn đề hiện có của tình trạng kỹ thuật.

### **Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích**

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình xử lý khí thải có thành phần phức tạp, chứa hàm lượng  $H_2S$  và các hợp chất của lưu huỳnh khá cao, ở nhiệt độ môi trường.

Mục đích trên đạt được bằng cách đề xuất quy trình xử lý gồm bốn bước trong đó sử dụng kết hợp các vật liệu hấp thụ - hoàn nguyên dạng lỏng, vật liệu hấp thụ dạng rắn trên cơ sở nano - macro ZnO được biến tính bởi các oxyt kim loại khác, vật liệu hấp thụ dạng rắn trên cơ sở nano oxyt kim loại phân tán trên monolit và vật liệu hấp phụ - xúc tác trên cơ sở vật liệu rắn, xốp được tẩm oxyt kim loại hoạt tính.

Quy trình xử lý khí thải chứa  $H_2S$  và các hợp chất của lưu huỳnh theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước sau:

- Bước 1: Cho khí thải chứa  $H_2S$  và các hợp chất của lưu huỳnh với nồng độ cao tiếp xúc với chất hấp thụ - hoàn nguyên trong tháp hấp thụ I, trong đó chất hấp thụ - hoàn nguyên là dung dịch chứa phức sắt chelat/ $O_2$  trong nước để hấp thụ lượng  $H_2S$  đến hàm lượng khoảng 25 ppm, ở nhiệt độ môi trường;

- Bước 2: Cho khí thoát ra từ tháp hấp thụ I tiếp xúc với chất hấp thụ là vật liệu nano - macro của các oxyt kim loại Fe, Cu, Zn được phân tán đồng thời trên bề mặt các hạt macro ZnO trong tháp hấp thụ II, để giảm tiếp hàm lượng  $H_2S$  trong khí thải đến hàm lượng  $H_2S$  nhỏ hơn 5ppm;

- Bước 3: Cho khí thoát ra từ tháp hấp thụ II tiếp xúc với vật liệu hấp thụ nano - macro của các oxyt kim loại Fe, Cu, Zn được tẩm trên monolit trong tháp hấp thụ III để hấp thụ triệt để lượng vết  $H_2S$  trong khí thải đến nồng độ  $H_2S$  trong khí thải nhỏ hơn 200 ppb; và

- Bước 4: Xử lý tiếp khí thải đi ra từ tháp hấp thụ III trong tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV chứa vật liệu hấp phụ - xúc tác gồm 1% CuO và 0,5% MnO mang trên than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng lớn hơn 600 m<sup>2</sup>/g, để loại bỏ lượng vết của các hợp chất dễ bay hơi như rượu, aldehyt, amin, v.v., để khí đi ra khỏi tháp IV không chứa các hợp chất dễ bay hơi, đạt tiêu chuẩn xả ra môi trường.

Trong bước 4 này, các hợp chất dễ bay hơi sau khi được hấp phụ trên vật liệu sẽ được oxy hóa hoàn toàn thành CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 220°C đến 250°C nhờ sự có mặt của các xúc tác oxyt kim loại, nhằm hoàn nguyên vật liệu.

Quy trình theo giải pháp hữu ích cho phép xử lý triệt để khí thải có thành phần đa dạng với hàm lượng H<sub>2</sub>S biến thiên trong khoảng rộng ở nhiệt độ môi trường. Việc thực hiện quy trình gồm bốn bước liên tiếp như trên không những cho phép xử lý triệt để H<sub>2</sub>S với nồng độ cao trong khí thải mà còn cho phép xử lý triệt để các thành phần khí thải khác như NH<sub>3</sub>, amin, các chất dễ bay hơi, v.v.. Bước 1 cho phép loại một lượng rất lớn H<sub>2</sub>S trong khí thải, sau đó lần lượt qua hai bước xử lý tiếp theo (bước 2 và 3) cho đầu ra là khí thải chứa H<sub>2</sub>S với nồng độ dưới 200 ppb. Các thành phần ô nhiễm còn lại được xử lý triệt ở bước 4 xuống hàm lượng dưới 1 ppm. Tất cả bốn bước đều được thực hiện ở nhiệt độ môi trường nên sẽ tiết kiệm năng lượng và an toàn khi vận hành.

### **Mô tả vắn tắt hình vẽ**

Hình 1 là hình vẽ giản lược quy trình xử lý khí thải chứa H<sub>2</sub>S theo giải pháp hữu ích.

### **Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích**

Thuật ngữ “khí thải chứa H<sub>2</sub>S” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là khí thải của các quá trình sản xuất chứa H<sub>2</sub>S, với hàm lượng H<sub>2</sub>S không vượt quá 10%, và các chất ô nhiễm khác như NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, hơi nước, dầu fusel, VOCs với hàm lượng vết, nằm trong khoảng từ 5 đến 10 ppm.

Thuật ngữ “vật liệu nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là vật liệu dạng viên trụ, đường kính viên nằm trong khoảng từ 2 đến 3 mm, chiều dài viên nằm trong khoảng từ 4 đến 10 mm, trên cơ sở tổ hợp của các hạt nano  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nano CuO và nano ZnO, phân tán trên bề mặt các hạt macro ZnO, với hàm lượng các thành phần 4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4% CuO, 7% ZnO nano và 85% macro ZnO, được mua trên thị trường hoặc được tổng hợp trong phòng thí nghiệm.

Thuật ngữ “vật liệu hấp phụ - xúc tác” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là vật liệu dạng viên, kích thước nằm trong khoảng từ 0,8 đến 3 mm, là hỗn hợp của các hạt nano oxit kim loại của sắt, đồng, kẽm, mangan hoặc hỗn hợp của chúng trên các chất mang có diện tích bề mặt riêng lớn, đã được định hình, có diện tích bề mặt riêng trên  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Thuật ngữ “nano” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là các oxit kim loại có kích thước dưới 30 nm.

Thuật ngữ “lượng vết  $\text{H}_2\text{S}$ ” được sử dụng trong giải pháp hữu ích này có nghĩa là lượng  $\text{H}_2\text{S}$  trong khí nằm trong khoảng từ 1 đến 5 ppm.

Macro ZnO được sử dụng trong giải pháp hữu ích này là sản phẩm thương mại tinh khiết được mua trên thị trường có kích thước  $< 10 \mu\text{m}$ .

Quy trình xử lý khí thải chứa  $\text{H}_2\text{S}$  theo giải pháp hữu ích, được minh họa trên hình 1, sử dụng tháp hấp thụ I chứa chất hấp thụ - hoàn nguyên trên cơ sở dung dịch phức sắt chelat/ $\text{O}^\bullet$ , tháp hấp thụ II chứa chất hấp thụ nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được phân tán trên bề mặt các hạt macro ZnO, tháp hấp thụ III chứa chất hấp thụ nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được tẩm trên monolit, tháp hấp phụ hoàn nguyên IV gồm hai thiết bị giống nhau lắp song song, hoạt động luân phiên, một thiết bị hoạt động, một thiết bị hoàn nguyên chứa vật liệu hấp phụ - xúc tác gồm 1% CuO và 0,5% MnO mang trên than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng lớn hơn  $600 \text{ m}^2/\text{g}$ . Bốn tháp I, II, III và IV này được ghép nối liên tiếp với nhau.



Như được thể hiện trên hình 1, quy trình xử lý khí thải chứa  $H_2S$  và các hợp chất của lưu huỳnh theo giải pháp hữu ích bao gồm các bước:

- Bước 1: Cho khí thải chứa  $H_2S$  và các hợp chất của lưu huỳnh với hàm lượng cao tiếp xúc với chất hấp thụ - hoàn nguyên trong tháp hấp thụ I, trong đó chất hấp thụ - hoàn nguyên là dung dịch chứa phức sắt chelat/ $O\bullet$  trong nước. Trong tháp này,  $H_2S$  phản ứng nhanh với sắt chelat ở ngay nhiệt độ môi trường tạo thành kết tủa sắt sunfua, kết tủa này ngay lập tức phản ứng với  $O\bullet$  tạo thành S nguyên tố và hoàn nguyên lại phức sắt chelat/ $O\bullet$ . Dung dịch chứa phức sắt chelat/ $O\bullet$  trong nước được tạo ra bằng cách hòa tan dung dịch  $Na_2EDTA$  20% trong nước có độ pH 8-10. Sau đó, đổ dung dịch chứa hỗn hợp muối  $Fe^{2+}$  và  $Fe^{3+}$  vào dung dịch  $Na_2EDTA$  nêu trên, trong đó nồng độ  $Fe^{3+}$  là 0,03 mol/lit, tỉ lệ nồng độ  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  nằm trong khoảng từ 1/10 đến 1/5, khuấy đến khi tan. Cho tiếp dung dịch  $H_2O_2$  nồng độ 1,8M vào dung dịch để thu được dung dịch chứa phức sắt chelat/ $O\bullet$ . Bước xử lý này được thực hiện ở nhiệt độ môi trường. Thời gian lưu thích hợp của khí thải đi qua lớp vật liệu hấp thụ tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2 phút, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 1 phút, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,2 phút đến 0,5 phút. Thời gian lưu không nhỏ hơn 0,2 phút nhằm đảm bảo khí đi ra có nồng độ  $H_2S$  nằm trong khoảng từ 20 đến 30 ppm. Nếu thời gian lưu nhỏ hơn 0,2 phút,  $H_2S$  chưa kịp hấp thụ vào dung dịch dẫn đến giảm hiệu quả xử lý; nếu thời gian lưu lớn hơn 2 phút sẽ làm tăng thể tích thiết bị, giảm hiệu suất xử lý.

- Bước 2: Cho khí đi ra từ tháp hấp thụ I tiếp xúc với chất hấp thụ là vật liệu nano - macro của các oxyt kim loại Fe, Cu, Zn được phân tán trên bề mặt các hạt macro ZnO trong tháp hấp thụ II, ở nhiệt độ môi trường. Vật liệu nano -macro này bao gồm các oxyt nano 4%  $Fe_2O_3$ , 4% CuO và 7% ZnO mang trên các hạt macro ZnO được ép viên hình trụ có đường kính 2 - 3 mm, chiều dài 4 -10 mm. Trong tháp hấp thụ này xảy ra phản ứng giữa  $H_2S$  và các nano oxyt kim loại.  $H_2S$  có mặt trong dòng khí, đầu tiên sẽ phản ứng với CuO và  $Fe_2O_3$  để tạo thành các sunfua của Cu và Fe. Do  $CuS$  và  $Fe_xS_y$  không bền nhiệt động, nên

sau đó S trong các sunfua này sẽ được vận chuyển tới kẽm oxyt để hình thành ZnS có độ bền nhiệt động cao hơn. Tốc độ hấp thu nhanh  $H_2S$  trên oxyt sắt và đồng kết hợp với dung lượng hấp thu  $H_2S$  lớn của kẽm oxyt và độ bền nhiệt động của sản phẩm tạo thành (ZnS) chính là mấu chốt của sự tăng hiệu suất loại bỏ  $H_2S$  của loại vật liệu này cho phép xử lý  $H_2S$  đến hàm lượng nhỏ hơn 5ppm, đảm bảo  $H_2S$  sẽ được hấp thu triệt để đến mức ppb trong tháp hấp thu này.

Thời gian lưu của dòng khí trong tháp hấp thu II, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 phút, tốt nhất nằm trong khoảng từ 0,5 đến 1 phút. Khoảng thời gian lưu này giúp cho lượng  $H_2S$  bị hấp thu hiệu quả trên vật liệu hấp thu.

- Bước 3: Cho khí thoát ra từ tháp hấp thu II tiếp xúc với vật liệu hấp thu nano - macro của các oxyt kim loại Fe, Cu, Zn được tẩm trên monolit với hàm lượng 0,2% trong tháp hấp thu III. Do kết cấu đặc thù của monolit và cách sắp xếp so le các monolit nên quãng đường đi của khí trong tháp dài hơn, nhờ đó, tăng khả năng tiếp xúc giữa  $H_2S$  và oxyt kim loại hoạt tính được tẩm trên thành monolit, giúp hấp thu triệt để lượng vết khí  $H_2S$ .

Vật liệu hấp thu này có hình dạng gồm tổ ong, mật độ kênh từ 100 - 600 cps. Thời gian lưu của dòng khí trong tháp hấp thu III tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 phút đến 2 phút, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 0,5 phút đến 1 phút nhằm đảm bảo cho quá trình hấp thu có hiệu quả. Nồng độ khí  $H_2S$  ra khỏi thiết bị nhỏ hơn 200 ppb.

- Bước 4: Xử lý tiếp khí thải đi ra từ tháp hấp thu III có chứa hàm lượng nhỏ các hợp chất VOCs như ancol, aldehyt, amin, v.v., trong tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV chứa vật liệu hấp phụ - xúc tác gồm 1% CuO và 0,5% MnO mang trên than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng lớn hơn 600 m<sup>2</sup>/g, để loại bỏ lượng vết của các hợp chất dễ bay hơi như rượu, aldehyt, amin, v.v., để khí đi ra khỏi tháp IV không chứa các hợp chất dễ bay hơi, đạt tiêu chuẩn xả ra môi trường.

Thời gian lưu của dòng khí trong thiết bị tốt hơn nằm trong khoảng từ 0,5 phút đến 2 phút, tốt nhất nằm trong khoảng từ 0,5 phút đến 1 phút. Thời gian lưu

thấp hơn 0,5 phút không đảm bảo các hợp chất VOCs hấp phụ hiệu quả, thời gian lưu quá lớn sẽ làm giảm hiệu suất xử lý của thiết bị.

Trong bước 4 này, các hợp chất VOCs sau khi được hấp phụ lên vật liệu sẽ được oxy hóa hoàn toàn thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ  $220^\circ\text{C}$  đến  $250^\circ\text{C}$  nhờ sự có mặt của các xúc tác oxyt kim loại, nhằm hoàn nguyên vật liệu.

Hiệu quả của quá trình xử lý được đánh giá bằng cách phân tích thành phần khí trước và sau xử lý bằng sắc ký khí, sử dụng đầu dò TCD, cột tách Porapak Q, khí mang Argon (Ar).

Hiệu quả xúc tác oxy hóa các hợp chất VOCs thành  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  được đánh giá bằng cách phân tích thành phần khí sau hoàn nguyên bằng sắc ký khí, sử dụng đầu dò TCD, cột tách Porapak Q, khí mang argon (Ar).

### **Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích**

Giải pháp hữu ích sẽ được hiểu một cách rõ ràng hơn từ các ví dụ dưới đây. Các ví dụ này chỉ có tính chất minh họa, nhưng không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của giải pháp hữu ích.

Trong các ví dụ dưới đây, phức sắt chelat/ $\text{O}^\bullet$  được sản xuất như sau: Hòa tan  $\text{Na}_4\text{EDTA}$  vào trong 300 ml nước có pH 8 - 10 (điều chỉnh bằng dung dịch  $\text{NaOH}$  1M). Hỗn hợp  $\text{FeSO}_4$  và  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  tỉ lệ mol 1/8 được hòa tan trong 100 ml nước thu được dung dịch muối sắt. Sau đó, đổ dung dịch muối sắt vào dung dịch  $\text{Na}_4\text{EDTA}$  khuấy đến khi dung dịch trong suốt. Cho tiếp  $\text{H}_2\text{O}_2$  với nồng độ 1,8M vào, khuấy trong thời gian 1 h thu được dung dịch sắt chelat/ $\text{O}^\bullet$ .

Chất hấp thụ ở tháp hấp thụ I là phức sắt chelat/ $\text{O}^\bullet$ . Chất hấp thụ ở tháp hấp thụ II là vật liệu nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được mang trên macro ZnO với phần trăm khối lượng của các oxit Fe, Cu, Zn kích thước nano mét lần lượt là 4%, 4%, 7%. Chất hấp thụ ở tháp hấp thụ III là các vật liệu nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn giống như ở tháp hấp thụ II được

tâm trên vật liệu monolit với hàm lượng 0,2% khối lượng. Chất hấp phụ - xúc tác ở tháp hấp phụ IV là vật liệu than hoạt tính dạng viên có tâm 1% khối lượng CuO và 0,5% khối lượng MnO.

#### Ví dụ 1

Cho khí thải chứa 2,5% khối lượng  $H_2S$ , 3 ppm  $NH_3$ , 5 ppm  $C_2H_5OH$  và 3 ppm  $CH_3CHO$  trong dòng  $N_2$  với lưu lượng  $20\text{ m}^3/\text{giờ}$  đi vào tháp hấp thụ I có chứa  $0,3\text{ m}^3$  dung dịch phức sắt chelat/ $O^\bullet$ , ở nhiệt độ môi trường. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ I là 0,3 phút. Sau khi ra khỏi tháp hấp thụ I, khí này chứa  $H_2S$  với lượng xấp xỉ 22 ppm được dẫn vào tháp hấp thụ II có chứa  $1\text{ m}^3$  chất hấp thụ nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được mang trên macro ZnO. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ này là 1 phút. Khí ra khỏi tháp hấp thụ II có chứa 2,3 ppm  $H_2S$  được dẫn vào tháp hấp thụ III có chứa  $1\text{ m}^3$  chất hấp thụ nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được tẩm trên monolit. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ này là 1 phút. Khí thải đi ra khỏi tháp hấp thụ III có chứa  $H_2S$  với lượng 137 ppb được đưa vào tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV có chứa  $1\text{ m}^3$  vật liệu hấp phụ xúc tác CuO và MnO được mang trên than hoạt tính. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp phụ - hoàn nguyên là 0,5 phút. Không phát hiện thấy sự có mặt của các hợp chất VOCs khác trong khí thoát ra từ tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV.

#### Ví dụ 2

Cho khí thải chứa 2,5% khối lượng  $H_2S$ , 3 ppm  $NH_3$ , 5 ppm  $C_2H_5OH$  và 3 ppm  $CH_3CHO$  trong dòng  $N_2$  với lưu lượng  $30\text{ m}^3/\text{giờ}$  đi vào tháp hấp thụ I có chứa  $0,3\text{ m}^3$  dung dịch phức sắt chelat/ $O^\bullet$  ở nhiệt độ môi trường. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ I là 0,2 phút. Hỗn hợp khí sau khi ra khỏi tháp hấp thụ I có chứa  $H_2S$  với lượng 37 ppm được dẫn vào tháp hấp thụ II có chứa  $1\text{ m}^3$  chất hấp thụ nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được mang trên macro ZnO. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ II là 0,4 phút. Khí ra khỏi tháp hấp thụ II có chứa  $H_2S$  với lượng 3,5 ppm được dẫn vào tháp hấp thụ

III có chứa 1 m<sup>3</sup> chất hấp thu của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được tẩm trên monolit. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thu này là 1,5 phút. Khí thải đi ra khỏi tháp hấp thu III này có chứa H<sub>2</sub>S với lượng 184 ppb được đưa vào tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV có chứa 1 m<sup>3</sup> vật liệu hấp phụ xúc tác CuO và MnO được mang trên than hoạt tính với thời gian lưu là 1 phút. Không phát hiện thấy sự có mặt của các hợp chất VOCs khác trong khí thoát ra từ tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV.

### Ví dụ 3

Cho khí thải chứa 100 ppm H<sub>2</sub>S, 5 ppm SO<sub>2</sub>, 3 ppm NH<sub>3</sub>, 5 ppm C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 3 ppm CH<sub>3</sub>CHO và 3 ppm dầu fusel trong dòng không khí với lưu lượng 20 m<sup>3</sup>/giờ đi vào tháp hấp thụ I có chứa 0,3 m<sup>3</sup> dung dịch phức sắt chelat/O<sup>•</sup> ở nhiệt độ môi trường. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ I là 0,25 phút. Hỗn hợp khí sau khi ra khỏi tháp hấp thụ I có chứa H<sub>2</sub>S với lượng 18 ppm được dẫn vào tháp hấp thụ II có chứa 1 m<sup>3</sup> chất hấp thu nano - macro của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được mang trên macro ZnO. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ II là 0,75 phút. Khí ra khỏi tháp hấp thụ II có chứa H<sub>2</sub>S với lượng 1,4 ppm được dẫn vào tháp hấp thụ III có chứa 1 m<sup>3</sup> chất hấp thu của các oxit kim loại Fe, Cu, Zn được tẩm trên monolit. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ này là 1 phút. Khí thải đi ra khỏi tháp hấp thụ III có chứa H<sub>2</sub>S với lượng 104 ppb được đưa vào tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV có chứa 1 m<sup>3</sup> vật liệu hấp phụ xúc tác CuO và MnO được mang trên than hoạt tính. Thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp phụ này là 1,5 phút. Không phát hiện thấy sự có mặt của các hợp chất VOCs khác trong khí thoát ra từ tháp hấp phụ - hoàn nguyên IV.

Lấy 10 g vật liệu hấp phụ - xúc tác sau 24 giờ xử lý, ở giữa tháp, được nung trong lò ở nhiệt độ 250°C trong môi trường không khí trong thời gian 2 giờ. Phân tích khí đi ra khỏi lò nung cho thấy, chỉ có CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O, không có mặt của NH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>CHO và dầu fusel, chứng tỏ các hợp chất NH<sub>3</sub> và VOCs này đã bị oxy hóa hoàn toàn thành khí CO<sub>2</sub> và nước.

**Những lợi ích có thể đạt được của giải pháp**

Quy trình xử lý khí thải theo giải pháp hữu ích có khả năng xử lý triệt để khí thải có thành phần đa dạng, chứa  $H_2S$  với hàm lượng biến thiên trong khoảng rộng, ở nhiệt độ môi trường, thích hợp cho nhiều quá trình xử lý khí công nghiệp có thành phần phức tạp. Quy trình xử lý được tiến hành ở nhiệt độ môi trường giúp tiết kiệm chi phí vận hành và an toàn khi sử dụng. Ngoài ra, nhờ kết hợp đúng cách các vật liệu xử lý khác nhau, thời gian sống của các vật liệu được nâng cao, trên 2 năm mới cần bổ sung hoặc trên 4 năm mới phải thay mới vật liệu, giảm thiểu phát thải thứ cấp.

**YÊU CẦU BẢO HỘ**

1. Quy trình xử lý khí thải chứa hydrosulfua và các hợp chất của lưu huỳnh với hàm lượng cao bao gồm các bước:

bước 1: cho khí thải chứa hydrosulfua ( $H_2S$ ) và các hợp chất của lưu huỳnh với nồng độ cao tiếp xúc với chất hấp thụ - hoàn nguyên trong tháp hấp thụ (I), trong đó chất hấp thụ - hoàn nguyên là dung dịch chứa phức sắt chelat/ $O^\bullet$  trong nước, để hấp thụ lượng  $H_2S$  có trong khí phế thải đến hàm lượng khoảng 25 ppm, ở nhiệt độ môi trường;

bước 2: cho khí thoát ra từ tháp hấp thụ (I) tiếp xúc với chất hấp thụ là vật liệu nano - macro của các oxyt kim loại Fe, Cu, Zn được phân tán đồng thời trên bề mặt các hạt macro ZnO trong tháp hấp thụ (II), để giảm tiếp hàm lượng khí  $H_2S$  trong khí thải đến hàm lượng  $H_2S$  nhỏ hơn 5ppm;

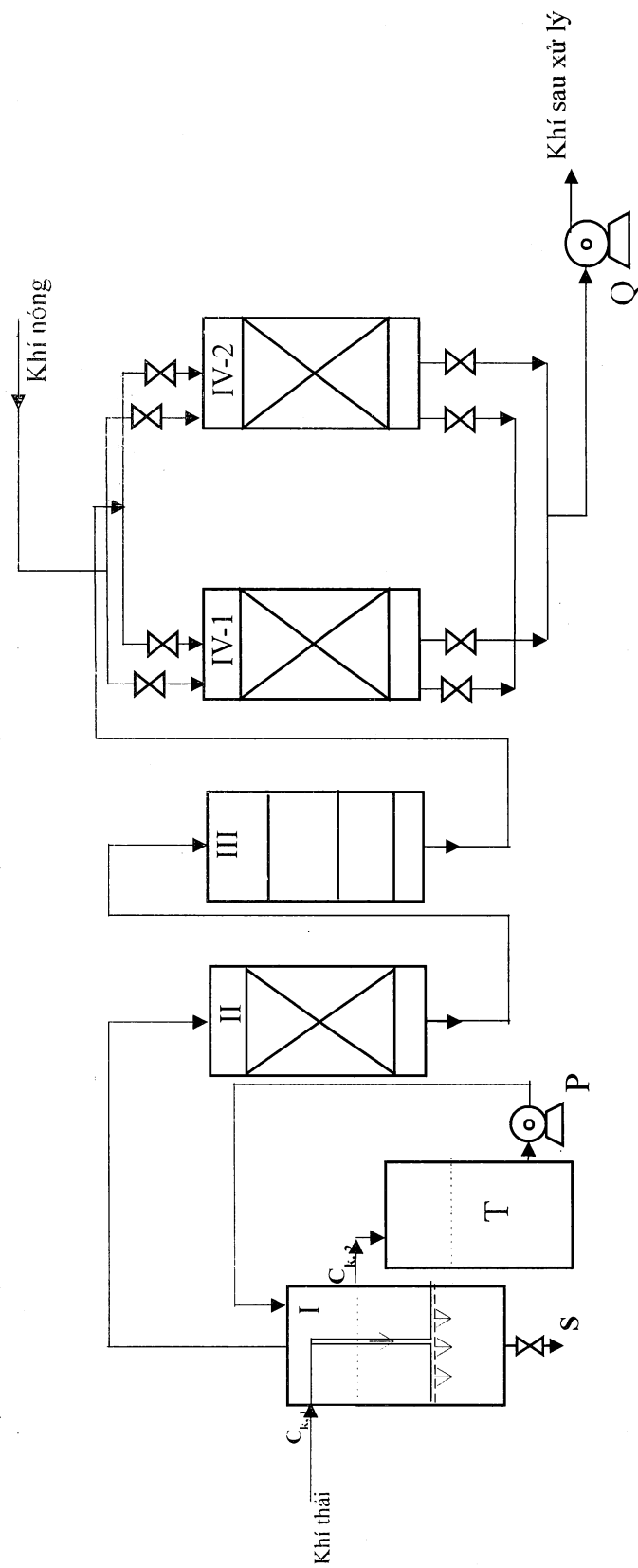
bước 3: cho khí thoát ra từ tháp hấp thụ (II) tiếp xúc với vật liệu hấp thụ nano - macro của các oxyt kim loại Fe, Cu, Zn được tẩm trên monolit trong tháp hấp thụ (III) để hấp thụ triệt để lượng vết khí  $H_2S$  trong khí thải đến nồng độ khí  $H_2S$  trong khí thải nhỏ hơn 200 ppb; và

bước 4: xử lý tiếp khí thải đi ra từ tháp hấp thụ (III) trong tháp hấp phụ hoàn nguyên (IV) chứa vật liệu hấp phụ - xúc tác gồm 1% CuO và 0,5% MnO mang trên than hoạt tính có diện tích bề mặt riêng lớn hơn  $600\text{ m}^2/\text{g}$ , để loại bỏ lượng vết của các hợp chất dễ bay hơi, để khí đi ra khỏi tháp hấp phụ hoàn nguyên (IV) không chứa các hợp chất dễ bay hơi, đạt tiêu chuẩn xả ra môi trường.

2. Quy trình theo điểm 1, khác biệt ở chỗ dung dịch chứa phức sắt chelat/ $O^\bullet$  trong nước được tạo ra bằng cách hòa tan dung dịch  $Na_2EDTA$  20% trong nước, sau đó đổ dung dịch chứa hỗn hợp muối  $Fe^{2+}$  và  $Fe^{3+}$  vào dung dịch  $Na_2EDTA$  nêu trên, khuấy đến khi tan, tiếp theo bổ sung dung dịch  $H_2O_2$  nồng độ 1,8M vào dung dịch tạo thành để thu được dung dịch chứa phức sắt chelat/ $O^\bullet$ .

3. Quy trình theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ khí thải chứa  $H_2S$  với hàm lượng không vượt quá 10% và các hợp chất dễ bay hơi, amin,  $NH_3$  ở dạng vết.
4. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 3, khác biệt ở chỗ thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ (I) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 2 phút.
5. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 4, khác biệt ở chỗ thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ (II) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 phút.
6. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 5, khác biệt ở chỗ thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp thụ (III) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 phút.
7. Quy trình theo điểm bất kỳ trong số các điểm 1 đến 6, khác biệt ở chỗ thời gian lưu của khí thải trong tháp hấp phụ hoàn nguyên (IV) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,5 đến 2 phút.





Hình 1