

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU HẤP THỤ KHÍ CO₂ SỬ DỤNG TRONG QUỐC PHÒNG VÀ DÂN SINH

TRẦN DANH TUẤN ⁽¹⁾, VŨ THỊ TRANG ⁽¹⁾, NGUYỄN BÁ CƯỜNG ⁽¹⁾,
VŨ VĂN THỦY ⁽¹⁾, DƯƠNG MINH TUÂN ⁽¹⁾, VŨ NGỌC DOÃN ⁽¹⁾

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu hấp thụ CO₂ là một sản phẩm đặc thù, có chức năng hấp thụ khí CO₂ do con người thải ra trong quá trình hô hấp, được nạp vào các dụng cụ khí tài lặn kín cho mục đích quân sự, lặn khai thác dầu khí, lặn thể thao, cứu hộ cứu nạn trong tàu ngầm, trong hầm mỏ, hô hấp trong điều trị y tế, trong ngành hàng không vũ trụ và nhiều ứng dụng khác [1, 2]. Hiện nay trên thế giới đã có một số hãng của Anh, Mỹ,... sản xuất vật liệu này với tốc độ và dung lượng hấp thụ, cỡ hạt khác nhau để phục vụ cho các mục đích khác nhau [3].

Ngày nay, trước yêu cầu ngày càng cao về bảo vệ chủ quyền biển đảo của Tổ quốc, khi mà yêu cầu tác chiến trên biển ngày càng cần phải hiện đại và tinh nhuệ hơn, thì việc nghiên cứu sản xuất vật liệu hấp thụ CO₂, chủ động sản phẩm đáp ứng nhu cầu trong nước, có ý nghĩa lớn về quốc phòng cũng như trong dân sinh.

Chất hấp thụ khí cacbon dioxit có thành phần khác nhau tùy thuộc vào mục đích, phạm vi sử dụng. Một trong số đó, vật liệu hấp thụ khí CO₂ là sản phẩm Sofnolime của Vương quốc Anh với thành phần chủ yếu gồm Ca(OH)₂ từ 75÷90%; H₂O từ 14÷18%; chất xúc tác NaOH hay KOH từ 2÷4%; chất kết dính như cacboxylmetyl xenlulo, hydroxylmetyl xenlulo,...; chất tạo khung như SiO₂, Al₂O₃, MgCO₃,...; chất giữ ẩm như CaCl₂, MgCl₂,... và có thể thêm chất chỉ thị [4, 5].

Vật liệu hấp thụ khí CO₂, ngoài tác dụng hấp thụ khí CO₂ còn có khả năng hấp thụ các loại khí khác như CO, SO₂, NO₂, Cl₂, H₂S, các hơi axit,...

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu, hóa chất

Trong nghiên cứu đã sử dụng các vật liệu, hóa chất sau: Canxi hidroxit Ca(OH)₂ 99% (Trung Quốc); Natri hidroxit NaOH 99% (Trung Quốc); Silic dioxit SiO₂ 99% (Trung Quốc); Canxi clorua CaCl₂ 99% (Trung Quốc); Cacboxylmetyl xenlulo CMC (Trung Quốc); Khí CO₂, khí N₂ (Công ty Khí công nghiệp Hoa Dung).

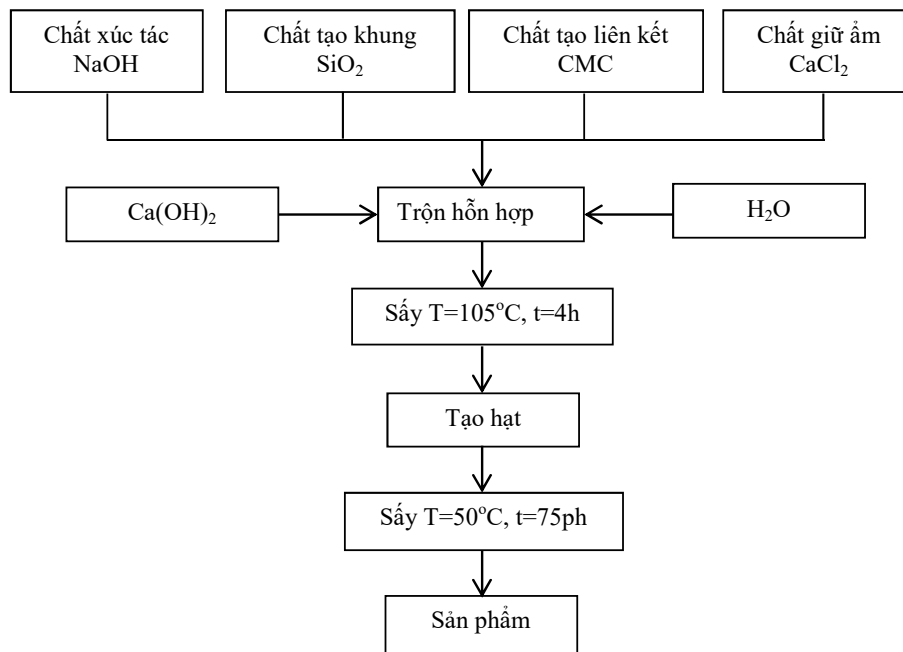
2.2. Thiết bị, dụng cụ

Thiết bị và dụng cụ được sử dụng như: Thiết bị phân tích EDX và XRD tại Đại học KHTN - ĐHQG Hà Nội; Thiết bị TGA và BET tại Học viện Kỹ thuật Quân sự; Thiết bị hấp thụ động lực DSP-5; hệ thống mao quản và lưu lượng kế tại Viện Hóa học và Môi trường quân sự - Bộ Tư lệnh Hóa học; Máy khuấy cơ học; Tủ sấy; Cân phân tích; Bình khí CO₂, bình khí N₂, bình định mức, pipet, cốc, đĩa thủy tinh,...

2.3. Phương pháp thực nghiệm

- Quy trình chế tạo vật liệu hấp thụ khí CO_2 :

Sau khi khảo sát sự thay đổi thành phần và hàm lượng các chất phối trộn, đã đưa ra quy trình chế tạo vật liệu thích hợp như hình 1.



Hình 1. Sơ đồ quy trình chế tạo vật liệu hấp thụ khí CO_2

Phương pháp chế tạo vật liệu hấp thụ khí CO_2 sau khi khảo sát: Trộn đều các chất theo tỷ lệ khối lượng Ca(OH)_2 : NaOH : SiO_2 : CMC : CaCl_2 : H_2O là 80:3:1:1:1:94 bằng máy khuấy. Sau đó đem sấy ở nhiệt độ 105°C trong thời gian 4 giờ. Lấy sản phẩm sau sấy thực hiện tạo hạt (kích thước hạt $1,0 \div 2,5$ mm và $2,5 \div 5,0$ mm, kiểm soát kích thước hạt qua sàng). Bước tiếp theo sấy vật liệu ở nhiệt độ 50°C trong thời gian 75 phút và thu được sản phẩm vật liệu chế tạo.

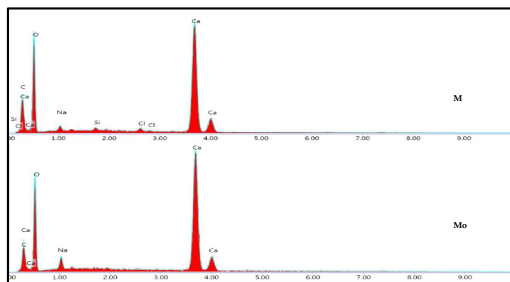
- Xác định thành phần và hàm lượng các chất, diện tích bề mặt riêng, dung tích hấp thụ cực đại, khảo sát khả năng hấp thụ khí CO_2 ở chế độ tĩnh và chế độ động của vật liệu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

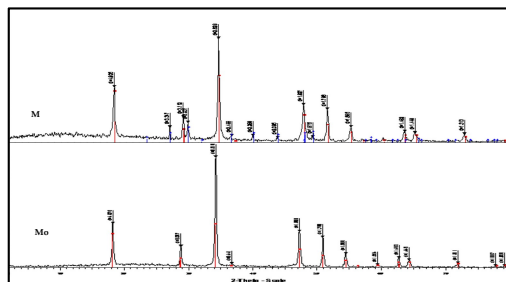
3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu hấp thụ CO_2 trên cơ sở Ca(OH)_2

a) Xác định thành phần và hàm lượng các nguyên tố của vật liệu

Kết quả phân tích EDX và XRD của sản phẩm Sofnolime M_0 và sản phẩm tổng hợp được M trên hình 2 và 3.



Hình 2. Phổ phân tích EDX của vật liệu M_0 và M



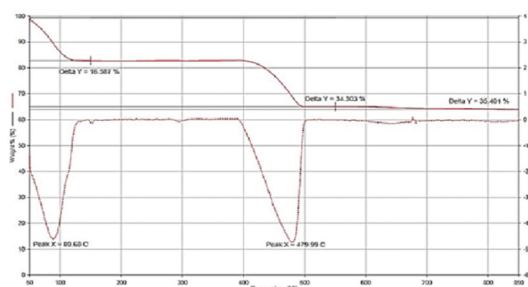
Hình 3. Phổ phân tích XRD của vật liệu M_0 và M

Các kết quả phân tích EDX chỉ ra thành phần và hàm lượng các nguyên tố của vật liệu M_0 và M trong bảng 1.

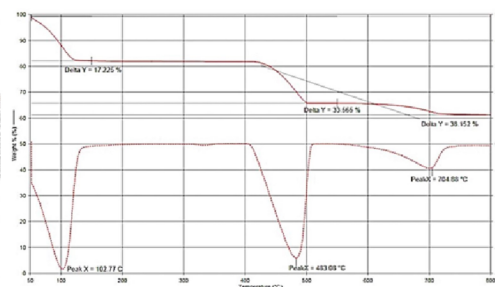
Bảng 1. Thành phần và hàm lượng nguyên tố trong vật liệu M_0 và M

Nguyên tố	Ca (%)	O (%)	Na (%)	C (%)	Si (%)	Cl (%)
M_0	50,85	44,30	2,98	1,87	-	-
M	46,84	45,24	1,42	4,92	0,48	0,73

Kết quả phân tích nhiệt TGA của M_0 và M được thể hiện trên hình 4 và 5.



Hình 4. Kết quả phân tích nhiệt TGA của vật liệu mẫu



Hình 5. Kết quả phân tích nhiệt TGA của vật liệu chế tạo

Từ các kết quả phân tích trên đã xác định được thành phần khối lượng chính của vật liệu mẫu là 85% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và vật liệu chế tạo là 79% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hàm lượng nước được xác định từ phân tích TGA trong vật liệu mẫu là 16,587% và trong vật liệu chế tạo là 17,225%, ngoài ra còn các chất phụ gia như NaOH trong M_0 là 6% và trong M là 3%, còn SiO_2 , CMC, CaCl_2 trong M mỗi chất 1%.

b) Xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Kết quả thực hiện trên thiết bị BET đã xác định được diện tích bề mặt riêng của vật liệu mẫu là $11,520 \text{ m}^2/\text{g}$ và của vật liệu chế tạo là $18,911 \text{ m}^2/\text{g}$.

c) Xác định dung tích hấp thụ cực đại của vật liệu

Dung tích hấp thụ cực đại của vật liệu được đo theo phương pháp thử nghiệm TCVN/QS 1441:2009 tại Trung tâm Công nghệ xử lý môi trường - Bộ Tư lệnh Hóa học. Kết quả thu được dung tích hấp thụ khí CO₂ cực đại của vật liệu mẫu là 19,877 lít/100 gam và vật liệu chế tạo là 19,847 lít/100 gam vật liệu. Dung tích hấp thụ khí CO₂ của M₀ và M xấp xỉ nhau do cùng khối lượng mẫu có thành phần gần như nhau. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu M₀ và M cho thấy khối lượng riêng đặc khác nhau, độ xốp của M lớn hơn.

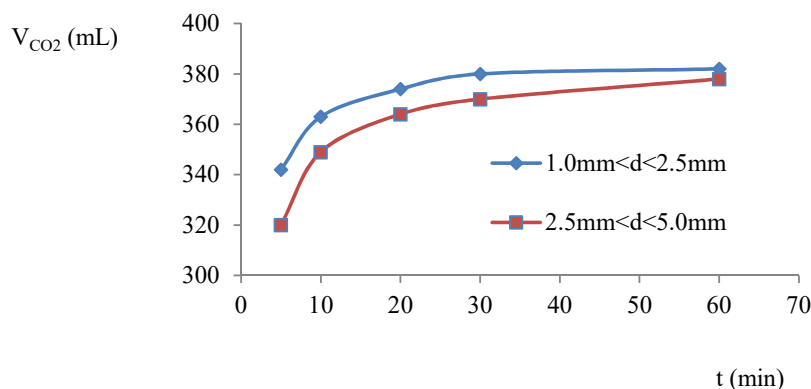
3.2. Kết quả khảo sát khả năng hấp thụ khí CO₂ của vật liệu

3.2.1. Khảo sát ở chế độ tĩnh

a) Ảnh hưởng của kích thước hạt và thời gian

Điều kiện thực nghiệm ở nhiệt độ phòng, áp suất thường, khối lượng mẫu là 2 gam, với 2 loại kích thước hạt $d = 1,0 \div 2,5$ mm và $d = 2,5 \div 5,0$ mm, tương ứng với thời gian hấp thụ là 5, 10, 20, 30, 60 phút.

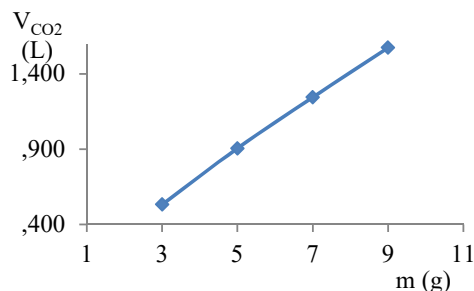
Trên hình 6 chỉ ra rằng thời gian hấp thụ càng lâu thì vật liệu hấp thụ khí CO₂ càng nhiều, tuy nhiên đến một thời điểm nhất định thì thể tích khí CO₂ bị hấp thụ đạt bão hòa đến dung tích hấp thụ cực đại, Vật liệu hấp thụ có kích thước hạt $d = 1,0 \div 2,5$ mm hấp thụ khí CO₂ tốt hơn vật liệu có kích thước hạt $d = 2,5 \div 5,0$ mm, do diện tích bề mặt riêng loại hạt nhỏ lớn hơn sẽ có nhiều tâm hấp thụ và lỗ trống để phân tử khí CO₂ đến tạo liên kết.



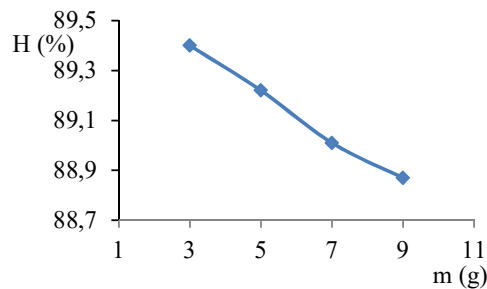
Hình 6. Ảnh hưởng của thời gian và kích thước hạt đến thể tích khí CO₂ bị hấp thụ của vật liệu

b) Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp thụ

Điều kiện thực nghiệm ở nhiệt độ phòng, áp suất thường, thời gian hấp thụ là 10 phút, kích thước hạt $d = 1,0 \div 2,5$ mm, tương ứng với khối lượng mẫu là 3; 5; 7; 9 gam.



Hình 7. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp thụ đến thể tích khí CO₂ bị hấp thụ của vật liệu

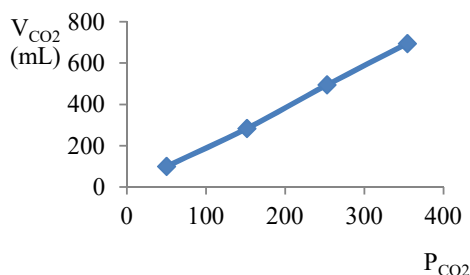


Hình 8. Ảnh hưởng của khối lượng chất hấp thụ đến hiệu suất hấp thụ khí CO₂ của vật liệu

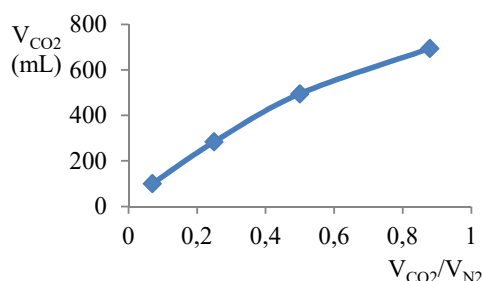
Khối lượng vật liệu hấp thụ càng nhiều thì lượng khí CO₂ bị hấp thụ càng lớn được thể hiện trên hình 7, điều đó phù hợp với khối lượng vật liệu tăng có nghĩa dung tích hấp thụ sẽ lớn. Tuy nhiên, khối lượng vật liệu tăng thì hiệu suất hấp thụ khí CO₂ (được xác định bằng tỷ số thể tích khí bị hấp thụ trên dung tích hấp thụ cực đại của vật liệu) lại giảm như trên hình 8 do sự cản trở của các hạt làm giảm sự tiếp xúc của khí CO₂ với vật liệu trong cùng một thời gian khảo sát.

c) Ảnh hưởng của áp suất riêng phần CO₂ và tỉ lệ thể tích khí CO₂/khí trơ N₂

Điều kiện thực nghiệm ở nhiệt độ phòng, khối lượng mẫu là 2 gam, kích thước hạt d = 1,0 ÷ 2,5 mm, thời gian hấp thụ là 10 phút, tương ứng với áp suất riêng phần P_{CO2} và tỉ lệ thể tích khí CO₂/khí trơ N₂ khác nhau.



Hình 9. Ảnh hưởng của áp suất riêng phần CO₂ đến thể tích khí CO₂ bị hấp thụ



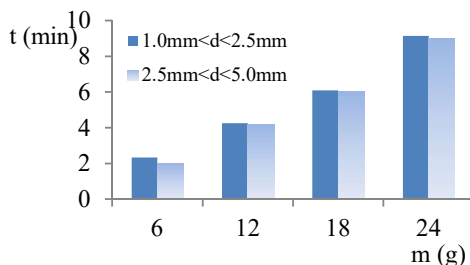
Hình 10. Ảnh hưởng của tỉ lệ thể tích khí CO₂/ N₂ đến thể tích khí CO₂ bị hấp thụ

Thấy rằng, khi áp suất riêng phần của khí CO₂ tăng sẽ làm tăng khả năng phân tử khí đi vào vật liệu. như vậy thể tích khí CO₂ bị hấp thụ bởi vật liệu cũng tăng được thể hiện trên hình 9. Khi tỷ lệ thể tích khí CO₂/khí N₂ tăng cũng có nghĩa nồng độ khí CO₂ cao hơn, số phân tử khí đi vào vật liệu lớn hơn, vì vậy thể tích khí CO₂ bị hấp thụ bởi vật liệu cũng tăng, được thể hiện trên hình 10.

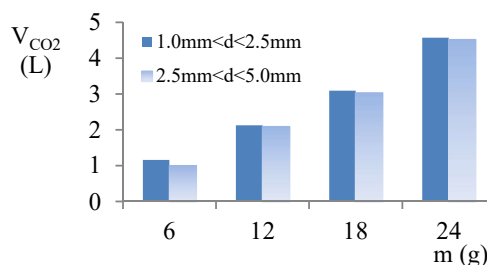
3.2.2. Khảo sát ở chế độ động

a) Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu và kích thước hạt đến thời gian hấp thụ tối đa khí CO₂ đi qua, thể tích khí CO₂ bị hấp thụ và hiệu suất hấp thụ khí CO₂.

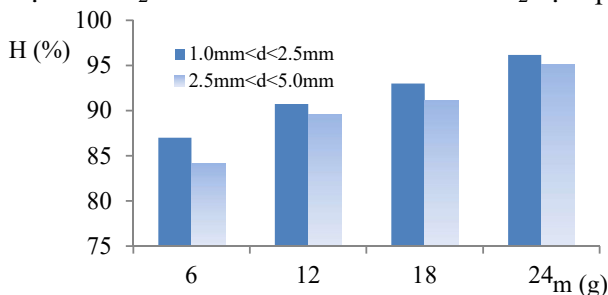
Điều kiện thực nghiệm ở nhiệt độ phòng, áp suất thường, lưu lượng khí CO₂ là 0,5 L/min, kích thước hạt $d = 1,0 \div 2,5$ mm và $d = 2,5 \div 5,0$ mm, tương ứng với khối lượng mẫu khác nhau, ảnh hưởng đến thời gian hấp thụ tối đa, thể tích và hiệu suất khí CO₂ bị hấp thụ.



Hình 11. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu và kích thước hạt đến thời gian hấp thụ khí CO₂



Hình 12. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu và kích thước hạt đến thể tích khí CO₂ bị hấp thụ



Hình 13. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu và kích thước hạt đến hiệu suất hấp thụ khí CO₂

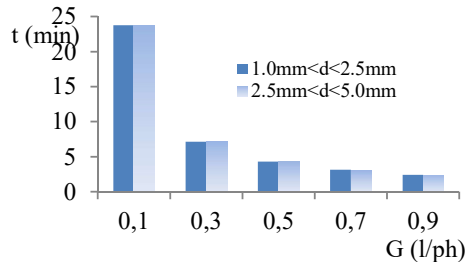
Trên các hình 11, 12 và 13 thấy rằng, ở chế độ động, khi khối lượng vật liệu tăng sẽ làm tăng trở lực dòng chuyển động khí CO₂ do vậy thời gian đạt hấp thụ tối đa, thể tích khí CO₂ bị hấp thụ và hiệu suất hấp thụ đều tăng. Đồng thời, vật liệu có kích thước hạt $1,0 \div 2,5$ mm có khả năng hấp thụ khí CO₂ tốt hơn vật liệu có kích thước hạt $2,5 \div 5,0$ mm, tuy nhiên nếu kích thước hạt quá nhỏ (nhỏ hơn 1,0 cm) sẽ làm trở lực quá lớn, cản trở sự chuyển động dòng khí. Như vậy, đối với bình thờ thường chọn vật liệu có kích thước hạt từ 1,0 mm đến 2,5 mm.

b) Ảnh hưởng của lưu lượng khí CO₂ và kích thước hạt đến thời gian hấp thụ và hiệu suất hấp thụ khí CO₂

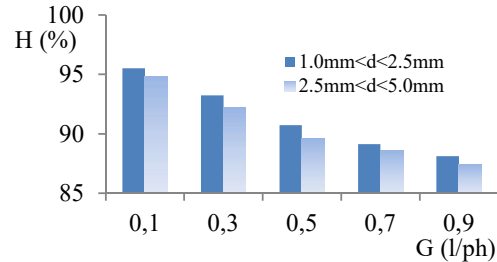
Điều kiện thực nghiệm ở nhiệt độ phòng, áp suất khí quyển, với loại kích thước hạt $d = 1,0 \div 2,5$ mm và loại $d = 2,5 \div 5,0$ mm, khối lượng mẫu 12 gam, tương ứng với lưu lượng khí CO₂ khác nhau sẽ ảnh hưởng đến thời gian hấp thụ tối đa và hiệu suất hấp thụ khí CO₂.

Trên hình 14 cho thấy lưu lượng khí CO₂ càng tăng thì thời gian hấp thụ tối đa càng giảm. Lưu lượng khí CO₂ tăng, tức làm tăng vận tốc dòng khí qua thiết bị, sẽ làm giảm sự tiếp xúc các phân tử khí với vật liệu làm giảm quá trình hấp thụ, do đó hiệu suất hấp thụ khí CO₂ sẽ giảm được thể hiện trên hình 15. Các kết quả cho thấy

rằng, khả năng hấp thụ khí CO₂ của vật liệu có kích thước hạt $d = 1,0 \div 2,5$ mm tốt hơn của vật liệu có kích thước hạt $d = 2,5 \div 5,0$ mm.



Hình 14. Ảnh hưởng của lưu lượng khí CO₂ và kích thước hạt đến thời gian hấp thụ

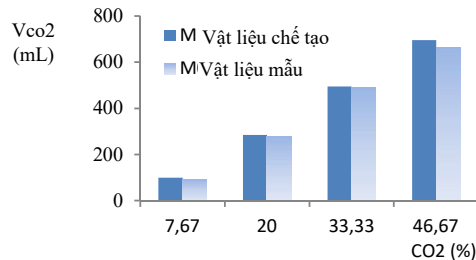


Hình 15. Ảnh hưởng của lưu lượng khí CO₂ và kích thước hạt đến hiệu suất hấp thụ

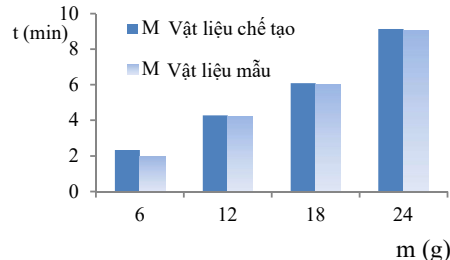
3.2.3. So sánh khả năng hấp thụ của vật liệu mẫu và vật liệu chế tạo

- Khảo sát ở chế độ tĩnh với điều kiện thực nghiệm ở nhiệt độ phòng, áp suất khí quyển, khối lượng các mẫu vật liệu là 5 gam, kích thước hạt $d = 1,0 \div 2,5$ mm, thời gian hấp thụ 10 phút, với hàm lượng khí CO₂ khác nhau ảnh hưởng đến thể tích khí CO₂ bị hấp thụ bởi vật liệu, kết quả được đưa ra trong hình 16.

- Khảo sát ở chế độ động thực nghiệm trong điều kiện nhiệt độ phòng, áp suất khí quyển, lưu lượng dòng khí CO₂ là 0,5 L/min, kích thước hạt vật liệu là $d = 1,0 \div 2,5$ mm, tương ứng với khối lượng mẫu vật liệu khác nhau sẽ ảnh hưởng đến thời gian hấp thụ tối đa khí CO₂, kết quả được biểu diễn trên hình 17.



Hình 16. Ảnh hưởng của hàm lượng khí CO₂ đến thể tích khí CO₂ bị hấp thụ của vật liệu chế tạo và vật liệu mẫu



Hình 17. Ảnh hưởng của khối lượng vật liệu chế tạo và vật liệu mẫu đến thời gian hấp thụ tối đa khí CO₂

Thực nghiệm cho thấy, khả năng hấp thụ khí CO₂ của vật liệu chế tạo tốt hơn vật liệu mẫu ở cả chế độ tĩnh trong thời gian 10 phút và chế độ động với lưu lượng dòng khí CO₂ 0,5 L/min, chính là do diện tích bề mặt riêng của vật liệu chế tạo lớn hơn của vật liệu mẫu.

4. KẾT LUẬN

- Nghiên cứu đã chế tạo thành công vật liệu hấp thụ khí CO₂ có các chỉ tiêu kỹ thuật và khả năng hấp thụ tương đương với vật liệu hấp thụ khí CO₂ Sofnolime (Vương quốc Anh), với thành phần hơn 79% Ca(OH)₂ cùng các phụ gia và có độ ẩm là 17,225%, diện tích bề mặt riêng là 18,911 m²/g và dung tích hấp thụ cực đại là 19,847 lít khí CO₂/100 gam vật liệu.

- Đã đánh giá khả năng hấp thụ khí CO₂ của vật liệu được chế tạo ở chế độ tĩnh và chế độ động trong các điều kiện khác nhau, từ đó làm cơ sở cho việc tính toán sử dụng vật liệu trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. <https://www.divegearexpress.com/library/articles/sofnolime-selection-and-handling>.
2. Anusha Kothandaraman, *Carbon dioxide capture by chemical absorption: A solvent comparison study*, University of Mumbai, 2005.
3. Michael A., Olympio M. D., *Absorbent composition summarized for conference*, APSF NEWSLETTER, 2005, **20**(2):25-44.
4. Michael John Clarke; John Addison, Michael Edward Linsdell, Ian William, McKernan, Shaun Jackson, *Carbon dioxide absorbent formulations*, Patent US20040029730A1.
5. Michael John Clarke, John Addison, Michael Edward Linsdell, Ian William McKernan, Shaun Jackson, *Improvements in on relating to carbon dioxide absorbent formulations*, Patent WO2002016027A1.

SUMMARY

THE PRODUCTION RESEARCH OF CO₂ ABSORBING MATERIALS USED IN ARMY AND CIVIL

Generally, absorbent materials play an important significant in the military and civilian fields, especially the absorbing carbon dioxide materials. The composition and characterization of the material have been determined in this study, then the procedure to manufacture the carbon dioxide-absorbing material based on the hydroxide was established, which is similar to Sofnolime products in UK and determined some technical standards. Besides that, this study investigated the effects in the absorption of carbon dioxide of material in the static system and dynamic system, evaluated the absorbent ability of the material.

Keywords: *Sofnolime, hấp thụ CO₂, chất hấp thụ.*

Nhận bài ngày 27 tháng 5 năm 2022

Phản biện xong ngày 16 tháng 9 năm 2022

Hoàn thiện ngày 21 tháng 9 năm 2022

⁽¹⁾ *Học viện Kỹ thuật Quân sự*

Liên hệ: TS. Trần Danh Tuấn

Bộ môn CNHH, Khoa Hóa - Lý kỹ thuật, Học viện KTQS
236 Hoàng Quốc Việt, Cổ Nhuế 1, Bắc Từ Liêm, Hà Nội.
Điện thoại: 0912435969; Email: tuantd.hvktqs@gmail.com