

# NGHIÊN CỨU CÁC PHƯƠNG PHÁP VÀ PHÂN TÍCH KẾT QUẢ CỦA QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP LƯU HUỖNH POLIME

## STUDY METHODS AND ANALYZE THE RESULTS OF POLYMER SULFUR SYNTHESIS

Nguyễn Quang Tùng<sup>1,\*</sup>, Đỗ Thị Huệ<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Hà<sup>2</sup>

### TÓM TẮT

Bài báo trình bày nghiên cứu các phương pháp đo và kết quả phân tích (phương pháp hiển vi điện tử quét SEM, thành phần vật liệu EDX, nhiệt vi sai TG/DTA và phân tích các tính chất cơ lý). Đối với quá trình tổng hợp lưu huỳnh polime từ lưu huỳnh nguyên tố và dung môi cacbon disulfua trong quá trình nung nóng chảy lưu huỳnh nguyên tố. Nồng độ lưu huỳnh nguyên tố là 81,0% trọng lượng, nồng độ cacbon disulfua là 76,14% trọng lượng, tỷ lệ thể tích CS<sub>2</sub>/S nằm trong khoảng từ 0,875/1,0 đến 1,5/1,0. Nhiệt độ phản ứng được giữ trong khoảng từ 140°C đến 200°C. Thời gian phản ứng kéo dài từ 2,0 giờ đến 5,0 giờ. Ở điều kiện này, hiệu suất phản ứng là 70-90% theo lý thuyết.

**Từ khóa:** Cacbon disulfua, lưu huỳnh nguyên tố, nhiệt độ.

### ABSTRACT

This paper presents research on methods of measurement and analysis (SEM scanning electron microscope, EDX material composition, TG/DTA differential temperature and mechanical properties analysis). On the synthesis of sulfur polymer from elemental sulfur and carbon disulfide solvent during elemental sulfur melting. Elemental sulfur concentrations are 81,0% wt, carbon disulfide concentration is 76,14% wt, volumetric ratio CS<sub>2</sub>/S ranged from 0,875/1.0 to 1,5/1,0. Reaction temperatures kept between 140°C and 200°C. The response time lasts from 2.0 hours to 5.0 hours. At this condition, the reaction yield is 70-90% of the theory.

**Keywords:** Carbon disulfide, elemental sulfur, temperature.

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

<sup>2</sup>Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

\*Email: quangtungdchnh@gmail.com

Ngày nhận bài: 14/01/2018

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 12/04/2018

Ngày chấp nhận đăng: 25/04/2018

### 1. MỞ ĐẦU [1,2,3,4]

Lưu huỳnh được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực: Cao su, chất dẻo, làm tiền chất để sản xuất các loại thuốc nổ công nghiệp,..

Trên thế giới, hiện nay lưu huỳnh polime được ứng dụng thay thế cho lưu huỳnh nguyên tố và được sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp cao su, ắc quy, nhựa và pin Lithium-sulfur mới.

Nguyên liệu lưu huỳnh nguyên tố để tổng hợp lưu huỳnh polime trong nước sẵn có, giá thành thấp.

Trong khi đó, lưu huỳnh polime đang phải nhập khẩu hoàn toàn, giá thành nhập khẩu rất cao.

Do lưu huỳnh polime có nhiều ưu điểm nổi bật, nên việc nghiên cứu các công nghệ để tổng hợp lưu huỳnh polime ngày một tân tiến và hiện đại. Một số công nghệ đã được sử dụng, như:

- Công nghệ tiếp xúc liên tục
- Công nghệ khí hóa nhiệt độ cao
- Công nghệ nóng chảy nhiệt độ thấp

Trên thế giới có nhiều công nghệ, nhưng do điều kiện kinh tế và kỹ thuật của Việt Nam, để phù hợp nên chọn công nghệ “nóng chảy ở nhiệt độ thấp”.

Vì vậy, nghiên cứu, lựa chọn, xây dựng công nghệ tổng hợp lưu huỳnh polime từ lưu huỳnh dạng nguyên tố thu hồi từ dây chuyền sản xuất đạm than nhằm tạo sản phẩm mới phục vụ nhu cầu trong nước và hướng tới xuất khẩu.

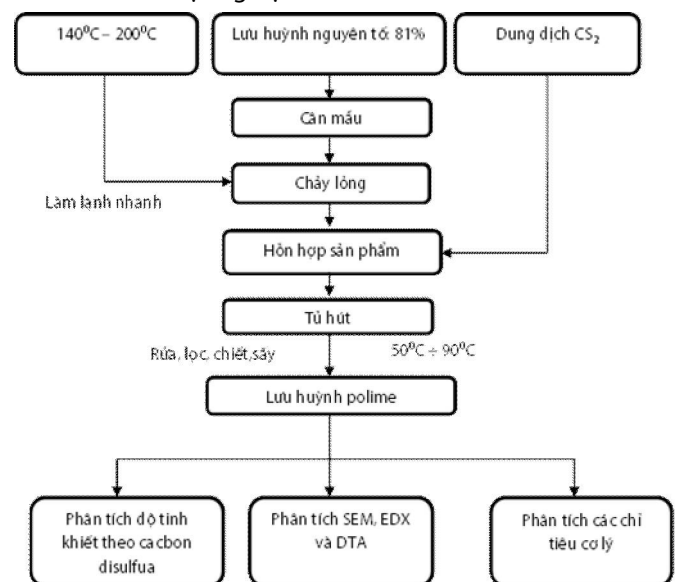
### 2. THỰC NGHIỆM

#### 2.1. Hóa chất

Lưu huỳnh nguyên tố 81,0%, Việt Nam. Dung dịch cacbon disulfua 76,14%, Trung Quốc. Nước cất.

#### 2.2. Cách tiến hành [5,6]

Quá trình thực nghiệm:



Hỗn hợp sản phẩm tạo thành, sau đó làm lạnh dung dịch, ngâm trong dung môi cacbon disulfua, rửa, lọc tách tinh thể lưu huỳnh hòa tan ra. Tinh thể lưu huỳnh không hòa tan được đưa vào lò sấy và bảo quản sau đó. Hiệu suất của sản phẩm được tính toán nhờ vào khối lượng sản phẩm thu được.

Tính toán hàm lượng lưu huỳnh không tan:

$$\text{Hiệu suất lưu huỳnh polime thu được: } H = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100(\%)$$

Trong đó:

$m_1$ : Khối lượng chất ban đầu;

$m_2$ : Khối lượng sau sấy.

Xác định độ tinh khiết của sản phẩm bằng dung dịch  $\text{CS}_2$ , SEM, TG/DTA, EDX và phương pháp cơ lý khác.

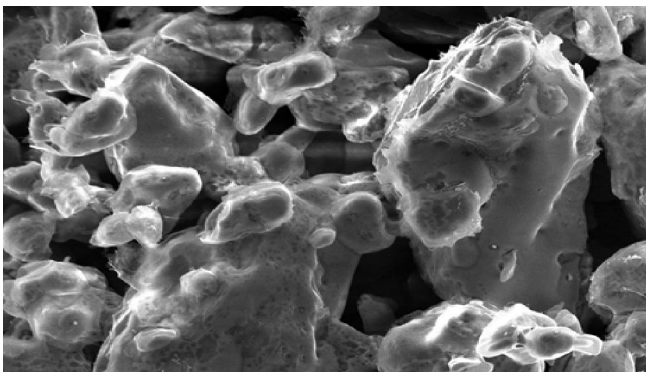
### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Phân tích sản phẩm

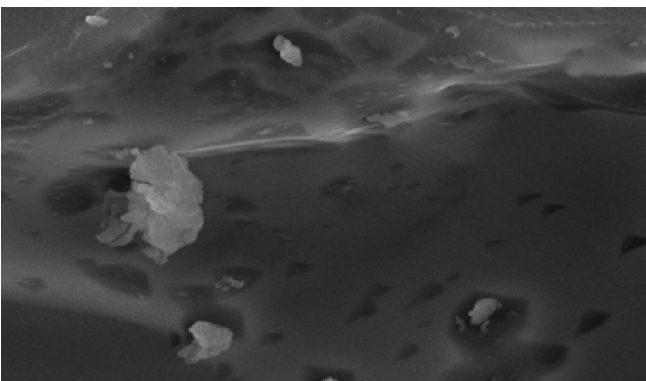
##### 3.1.1. Kết quả phân tích hình thái cấu trúc

Ảnh SEM của mẫu lưu huỳnh nguyên tố là một hình ảnh quen thuộc của cấu trúc lưu huỳnh nguyên tố, bao gồm các khối hạt dạng vòng đan kết hoặc chồng lên nhau.

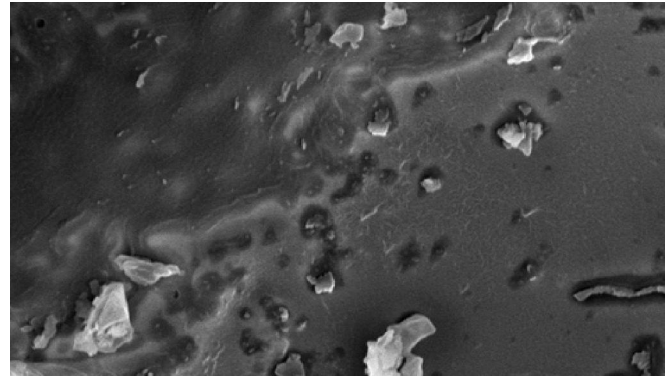
Kết quả ảnh SEM trên hình 2 của mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp cho thấy một sự khác biệt rõ rệt với hình ảnh SEM của mẫu lưu huỳnh nguyên tố (hình 1). Hình ảnh cấu trúc là một thể gần như đồng nhất. Không còn nhìn thấy các lỗ hổng giữa các hạt như cấu trúc của lưu huỳnh nguyên tố. Trên bề mặt polime xuất hiện những đốm hạt lưu huỳnh nguyên tố chưa chuyển hoá hết hoặc bị phân huỷ trở lại.



Hình 1. Ảnh SEM của mẫu lưu huỳnh nguyên tố



Hình 2. Ảnh SEM của polime sau khi tổng hợp



Hình 3. Ảnh SEM của polime thương mại

Kết quả thu được ở hình 2 gần như tương tự với kết quả hình ảnh ở hình 3 - hình ảnh SEM của mẫu lưu huỳnh polime thương mại. Điều này cho thấy đã tổng hợp thành công lưu huỳnh polime.

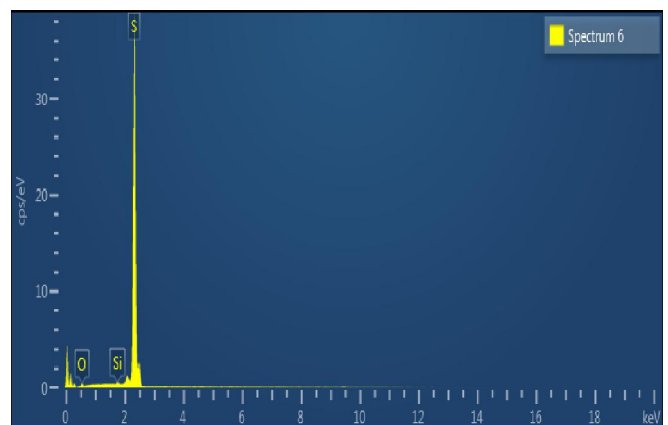
##### 3.1.2. Kết quả phân tích ảnh EDX

Trên cơ sở hình ảnh SEM thu được ở trên tiến hành phối hợp chụp EDX ở các điểm khác nhau trên bề mặt mẫu tổng hợp.

Đối với mỗi mẫu chọn ra rất nhiều điểm để phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDX. Kết quả thu được trên khoảng 10 điểm ngẫu nhiên cho thấy, thành phần thu được của các nguyên tố có mặt tại các điểm đo có độ lặp cao.

Điều này chứng tỏ mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp có chất lượng khá tốt.

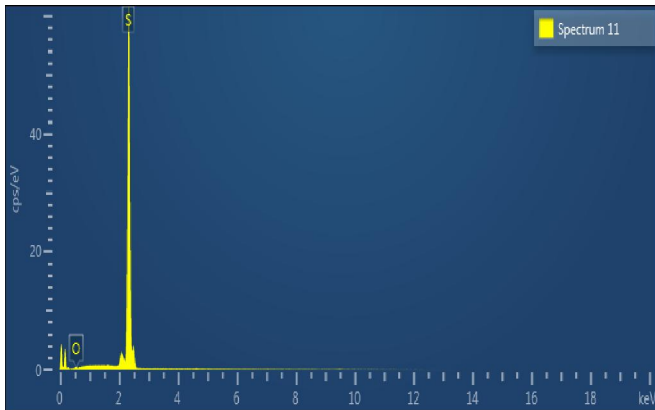
Kết quả phổ EDX của các mẫu lưu huỳnh nguyên tố, lưu huỳnh polime tổng hợp và lưu huỳnh polime thương mại được đưa ra trên các hình 4, 5 và 6 và các bảng tương ứng 1, 2 và 3.



Hình 4. Phổ EDX của lưu huỳnh nguyên tố

Bảng 1. Thành phần nguyên tố trong mẫu lưu huỳnh nguyên tố

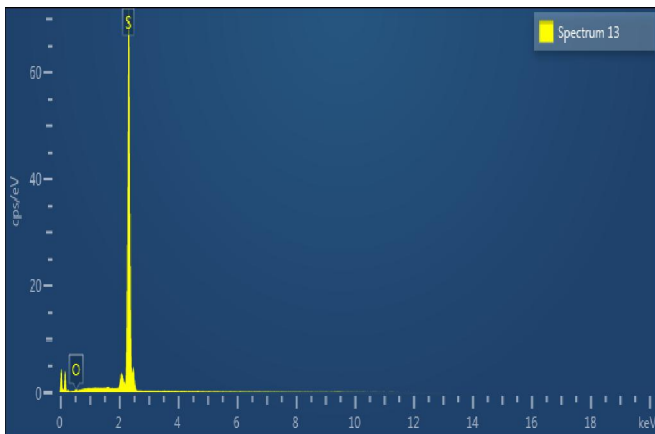
STT	Nguyên tố	Khối lượng (%)
1	S	80,64
2	O	18,96
3	C	0,36
4	Si	0,04



Hình 5. Phổ EDX của polime sau khi tổng hợp

Bảng 2. Thành phần nguyên tố trong mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp

STT	Nguyên tố	% Khối lượng
1	S	90,9
2	O	1,91
3	C	7,19



Hình 6. Ảnh EDX của polime thương mại

Bảng 3. Thành phần nguyên tố trong mẫu lưu huỳnh polime thương mại

STT	Nguyên tố	% Khối lượng
1	S	91,5
2	O	1,77
3	C	6,73

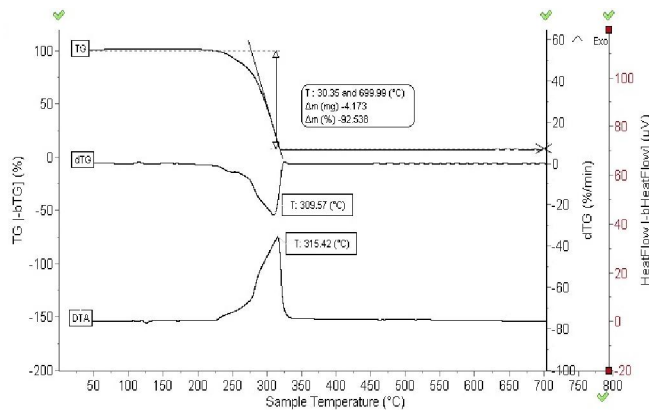
Kết quả thu được ở trên cho thấy mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp có độ tinh khiết cao đạt trên 90% và có độ tinh khiết tương đương lưu huỳnh polime thương mại trên thị trường. Mặt khác việc phân tích đối chứng này cũng cho thấy mẫu polime tổng hợp không chỉ tương đương mẫu polime thương mại về hàm lượng lưu huỳnh hay độ tinh khiết mà còn tương đương cả về các thành phần nguyên tố khác có mặt trong các mẫu.

So sánh kết quả đo EDX của mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp và mẫu lưu huỳnh nguyên tố ban đầu thấy rằng quá trình tổng hợp đã loại bớt hàm lượng tạp chất C, Si. Và sản phẩm thu được có độ tinh sạch cao hơn so với nguyên liệu ban đầu.

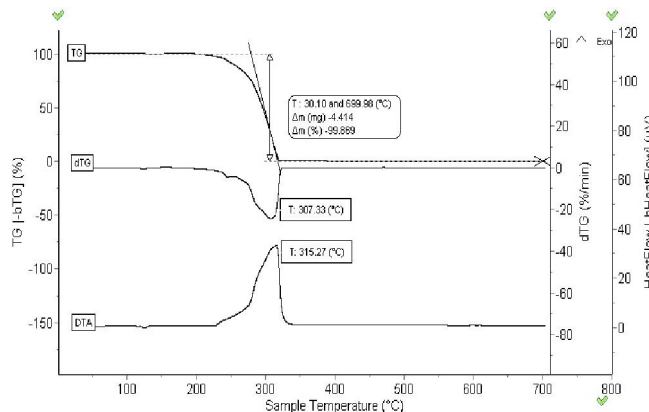
### 3.1.3. Phân tích nhiệt khối lượng (TG/DTA)

Phổ TG/DTA của các mẫu lần lượt được đưa ra trên các hình 7 và 8. Dữ liệu thu được từ phương pháp này cho thấy mẫu lưu huỳnh nguyên tố bắt đầu bị phân hủy nhiệt và giảm khối lượng ở 224°C và khối lượng mất đi hoàn toàn ở nhiệt độ trên 700°C.

Đối với mẫu lưu huỳnh polime, hiện tượng giảm khối xảy ra bắt đầu ở nhiệt độ 196°C và bị mất khối lượng hoàn toàn ở 430°C. Kết quả phân tích nhiệt cho thấy, tính chất bền nhiệt của mẫu polime tổng hợp đã hoàn toàn thay đổi so với nguyên liệu lưu huỳnh nguyên tố ban đầu. Lưu huỳnh polime có độ bền nhiệt kém hơn lưu huỳnh nguyên tố rất nhiều.



Hình 7. Phổ TG/DTA của mẫu lưu huỳnh nguyên tố



Hình 8. Phổ TG/DTA của mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp

## 3.2. Phân tích tính chất cơ học

### 3.2.1. Kết quả phân tích các tính chất hóa lý

Bảng 4. Một số tính chất của lưu huỳnh polime tổng hợp và thương mại

STT	Tính chất	Đơn vị	Mẫu polime tổng hợp	Mẫu polime đối chứng
1	Cảm quan		Màu vàng	Màu vàng
2	Hàm lượng lưu huỳnh tổng	%	90,9	91,5
3	Hàm lượng lưu huỳnh "polime"	%	87,5	88,2
4	Hàm lượng tro	%	0,02	0,02
5	Độ ổn định nhiệt (90°C,3h)	%	97,8	98,2
6	Hàm lượng axit	%	0,05	0,05

Một số tính chất hoá lý của lưu huỳnh polime tổng hợp, được đưa ra trong bảng 4 và được so sánh đối chứng với lưu huỳnh polime thương mại sử dụng cho lưu hoá cao su.

### 3.2.2. Kết quả thử nghiệm độ bền kéo đứt

Một số tính chất cơ học của lưu huỳnh nguyên tố, lưu huỳnh polime tổng hợp và lưu huỳnh polime thương mại được so sánh đối chứng thử nghiệm lưu hóa trong cao su.

Bảng 5 là kết quả thí nghiệm độ cứng, độ giãn dài kéo đứt và độ bền kéo đứt. Giữa các mẫu lưu huỳnh nguyên tố ( $S_1$ ), mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp ( $S_2$ ) và lưu huỳnh polime thương mại ( $S_3$ ). Ta thấy rằng, lưu huỳnh polime tổng hợp có độ bền tương đương với lưu huỳnh polime thương mại trên thị trường. Mặt khác việc thử nghiệm cơ lý cho biết với lưu hóa bằng lưu huỳnh nguyên tố thì thời gian lưu hóa dài hơn. Độ cứng, độ giãn dài kéo đứt và độ bền kéo đứt thấp hơn so với lưu huỳnh polime tổng hợp.

So sánh kết quả thí nghiệm của mẫu lưu huỳnh polime tổng hợp, mẫu lưu huỳnh nguyên tố ban đầu và lưu huỳnh polime thương mại thấy rằng quá trình tổng hợp có tính cơ lý cao và sản phẩm thu được có độ tinh sạch, độ cứng cao hơn so với lưu huỳnh nguyên tố ban đầu.

Bảng 5. Kết quả thí nghiệm độ bền kéo đứt

Số hiệu mẫu	Độ cứng	Độ giãn dài kéo đứt	Định giãn ở 300%	Độ bền kéo đứt
	Sh <sup>o</sup> A	%	Mpa	Mpa
$S_1$	37,59	666,25	1,90	19,05
$S_2$	39,0	687,75	1,98	20,06
$S_3$	39,3	696,67	2,03	21,03

## 4. KẾT LUẬN

Lưu huỳnh polime đã được tổng hợp từ lưu huỳnh nguyên tố 81,0% phản ứng thực hiện trong quá trình gia nhiệt kết hợp với dung môi rửa để tạo sản phẩm đạt chất lượng cao. Dung môi sử dụng ở đây là cacbon disulfua 76,14%. Các thông số của phản ứng được khảo sát, tính hiệu suất thu hồi lưu huỳnh polime.

Sản phẩm lưu huỳnh polime thu được có hình thái cấu trúc, phổ đồ EDX phù hợp với phổ đồ lưu huỳnh polime chuẩn. Độ bền nhiệt của lưu huỳnh polime tổng hợp được kém hơn độ bền nhiệt của lưu huỳnh nguyên tố rất nhiều.

Chỉ tiêu hoá lý của lưu huỳnh polime tổng hợp thu được cũng tương đương lưu huỳnh polime thương mại trên thị trường cùng hàm lượng.

Sản phẩm lưu huỳnh polime đã được lưu hóa vào cao su. Sau khi lưu hóa, phân tích xác định tính chất cơ học để đối chứng với các mẫu sử dụng lưu huỳnh nguyên tố và lưu huỳnh thương mại. Kết quả cho thấy: Độ bền kéo đứt, độ cứng và độ giãn dài kéo đứt tương đương với lưu huỳnh polime thương phẩm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. *Polyme lưu huỳnh với triển vọng sản xuất đặc quy công suất cao*, Tập đoàn Hóa chất Việt Nam.
- [2]. F.G.R.Gimblett (1963). *Inorganic polymer chemistry*. London Butter Worths.
- [3]. Eastman Crystex Insoluble Sulfur | Overview | Eastman Chemical
- [4]. *Sulfur Polymers Could Enable Long-Lasting, High-Capacity Batteries*, February 28, 2014
- [5]. Rauchfuss, T. Under sulfur's spell. *Nat. Chem.* 2011, 3, 648. [CrossRef] [PubMed]
- [6]. Duda, A.; Penczek, S. Anionic copolymerisation of elemental sulfur with 2,2-dimethylthiirane. *Makromol. Chem.* 1980, 181, 995–1001. [CrossRef]