

# NGHIÊN CỨU CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP LƯU HUỖNH POLYME

THE INFLUENCE OF FACTORS ON PROCESS FOR THE PREPARATION OF SULFUR POLYMERS

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

## TÓM TẮT

Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố đầu vào (tỷ lệ thể tích cacbon disulfua/Lưu huỳnh nguyên tố; số lần rửa; nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng) đối với quá trình tổng hợp lưu huỳnh polyme 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

Study the effect of input factors (volumetric ratio of carbon disulfide /elemental sulfur, number of washings, reaction temperature and reaction time) 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>Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam

<sup>2</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

\*Email: quangtungdchnh@gmail.com

Ngày nhận bài: 01/10/2017

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/01/2018

Ngày chấp nhận đăng: 15/10/2018

## 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Lưu huỳnh là một sản phẩm phụ hay chất thải từ các nhà máy lọc dầu hoặc khí hóa than công nghiệp. Hiện tại, một phần lớn lưu huỳnh thường được sử dụng để sản xuất axit sunfuric, phân bón, chất bọc Br<sub>2</sub>, Se, Te, polyme và sản xuất các chất hóa học khác. Tuy nhiên, thực tế một phần không nhỏ lưu huỳnh còn lại vẫn bị chất đống tại các kho lưu trữ.

Để làm tăng phạm vi ứng dụng của lưu huỳnh cũng như làm tăng giá trị sử dụng của nó, công nghệ hóa học biến lưu

huỳnh thành dạng polyme đã được nghiên cứu và ứng dụng trong thực tế.

Lưu huỳnh polyme là một polyme tổng hợp, được ứng dụng rộng rãi trong một số lĩnh vực:

Chất lưu hóa cho cao su và lưu huỳnh polyme là chất được lựa chọn trong ngành công nghiệp lốp. Crystex là một dạng lưu huỳnh polyme là một chất lưu hóa không nở cho cao su. Bởi vì không tan trong cao su, Crystex ngăn ngừa sự di chuyển của lưu huỳnh và lẫn lộn, nở gây cản trở quá trình xây dựng lốp [2, 3, 4].

Chất sử dụng trong pin và ắc quy công suất cao, điện cực làm từ lưu huỳnh polyme, tương tự như các sản phẩm chất dẻo khác, sẽ không đắt khi sản xuất trên quy mô lớn. Nguyên liệu để sản xuất điện cực này rất phong phú, Ắc quy polyme lưu huỳnh có thể là giải pháp cho những loại ắc quy nhỏ, không đắt tiền và có khả năng lưu trữ những lượng lớn năng lượng [1].

Nguyên liệu phụ quan trọng trong sản xuất xi măng, bê tông xây dựng chịu axit, muối và chống ăn mòn muối trong môi trường biển [3, 4].

Chất được ứng dụng trong sản xuất nhựa, chất dẻo....

Trên thế giới, nhu cầu sử dụng cho ngành cao su khoảng 20 triệu tấn/năm. Hiện nay trong lĩnh vực này, lưu huỳnh polyme đã được thay thế tới 40% lưu huỳnh nguyên tố (Số liệu của Viện Nghiên cứu lưu huỳnh Mỹ, TSI) và được sử dụng nhiều nhất trong sản xuất cao su có bố thép, cao su sang màu, băng tải và bánh xích cao su...

Ở Việt Nam, phụ gia lưu huỳnh nhập khẩu cho ngành cao su là rất lớn, khoảng 1500 tấn/năm. Tuy nhiên, lượng lưu huỳnh polyme sử dụng hiện tại là chưa cao, điều này không phải do nhu cầu thấp mà do giá nhập khẩu lưu huỳnh polyme cao gấp 10-20 lần lưu huỳnh thông thường. Với khả năng ứng dụng rộng rãi của lưu huỳnh polyme trong các ngành công nghiệp thì chắc chắn nhu cầu sử dụng lưu huỳnh polyme ở Việt Nam sẽ còn tăng mạnh trong những năm tới. Trong khi đó, nguồn nguyên liệu chính để tổng hợp lưu huỳnh polyme là lưu huỳnh nguyên tố rất sẵn có trong nước và là nguồn nguyên liệu có giá thành thấp.

Việc nghiên cứu sản xuất thành công lưu huỳnh polyme trong nước sẽ tạo ra sản phẩm lưu huỳnh polyme giá thấp,

dự kiến giảm 30% - 50% so với giá nhập ngoại. Tạo ra cơ hội để lưu huỳnh polymer được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất, nâng cao giá trị sản phẩm ngành cao su. Đối với các nhà máy đạm than, tăng giá trị sử dụng của lưu huỳnh, tránh sự tồn kho gây ô nhiễm môi trường và lãng phí.

Nên việc nghiên cứu các công nghệ để tổng hợp lưu huỳnh polymer ngày một tân tiến và hiện đại như:

- Công nghệ tiếp xúc trực tiếp;
- Công nghệ khí hóa nhiệt độ cao;
- Công nghệ nóng chảy nhiệt độ thấp.

Như vậy, việc nghiên cứu công nghệ tổng hợp lưu huỳnh polymer từ những nguồn nguyên liệu trong nước là vấn đề mang tính cấp thiết trong việc tự sản xuất, tổng hợp phụ gia cho ngành cao su

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng trong tổng hợp lưu huỳnh polymer:

Lưu huỳnh nguyên tố 81,0% thu hồi từ các nhà máy sản xuất đạm than, sản xuất hóa dầu, chế biến khí. Do đó, nguyên liệu để tổng hợp dồi dào và rẻ tiền sản có trong nước.

Lưu huỳnh nguyên tố 99,0%, Trung Quốc.

Lưu huỳnh polymer thương mại 91,5%, Trung Quốc.

Lưu huỳnh polymer thương mại 99,9%, Hàn Quốc.

Dung dịch cacbon disulfua 76,14%, Trung Quốc.

Dung dịch n-hexan 97,0%, Trung Quốc.

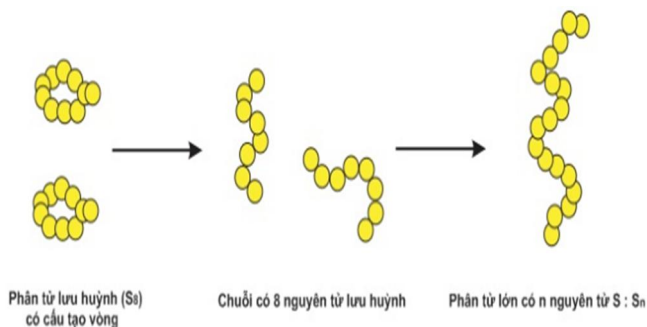
Metanol 99,0%, Trung Quốc.

### 2.2. Cách tiến hành

Phản ứng được tiến hành trong điều kiện nung nóng chảy lưu huỳnh nguyên tố, tăng nhiệt độ lưu huỳnh lỏng trở nên quánh nhớt có màu nâu đỏ. Sau đó dung dịch cacbon disulfua được cho vào mẫu phẩm rửa và khuấy liên tục, nhiều lần [5].

Nhiệt độ phản ứng được thay đổi trong khoảng 140°C ÷ 200°C [6]. Tỷ lệ thể tích CS<sub>2</sub>/S được thay đổi trong khoảng 0,875/1,0 đến 1,5/1,0. Thời gian phản ứng kéo dài từ 2,0 giờ đến 5,0 giờ.

Phản ứng xảy ra theo sơ đồ hóa học sau [3]:



Hỗn hợp sản phẩm tạo thành được lấy ra. Sau đó làm lạnh dung dịch, rửa bằng dung môi Cacbon disulfua, 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 căn cứ vào khối lượng sản phẩm thu được. Xác định độ tinh khiết của sản phẩm bằng dung dịch CS<sub>2</sub>. Phân tích sản phẩm bằng phương pháp SEM, EDX, TG/DTA và phương pháp hóa lý khác.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

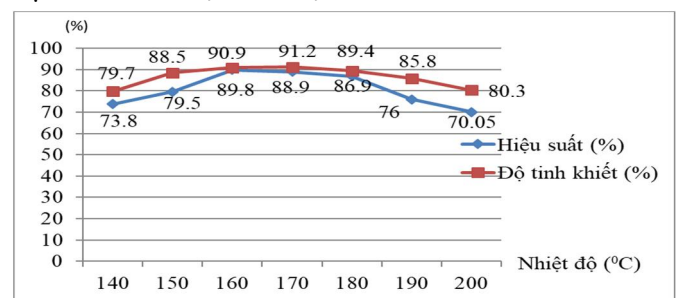
### 3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung

Nhiệt độ nung được khảo sát ở các nhiệt độ: 140°C; 150°C; 160°C; 170°C; 180°C; 190°C và 200°C.

Sự phụ thuộc hiệu suất phản ứng và độ tinh khiết của sản phẩm vào nhiệt độ phản ứng được thể hiện trong hình 1.

Từ hình 1, nhận thấy: Tại thời điểm nhiệt độ 140°C ÷ 160°C, hiệu suất lưu huỳnh polymer tăng rất nhanh từ 73,8% lên 89,8%. Từ 160°C ÷ 170°C hiệu suất thu hồi lưu huỳnh polymer giảm nhẹ từ 89,8% xuống 88,9%. Khi nhiệt độ tăng trên 170°C, hiệu suất thu hồi lưu huỳnh polymer bắt đầu giảm dần và giảm nhanh khi nhiệt độ tăng cao. Độ tinh khiết tương ứng thu được ở các nhiệt độ khác nhau cũng có sự biến đổi tương đồng với hiệu suất thu hồi. Độ tinh khiết của sản phẩm đạt cao nhất 91,2% ở 170°C. Hiệu suất thu hồi ổn định cao nhất tại mức nhiệt 160°C ÷ 170°C là 89,8% và 88,9%, độ tinh khiết đạt 90,9% ÷ 91,2%. Trong quá trình thực nghiệm màu của sản phẩm cũng cho thấy khoảng nhiệt 160°C ÷ 180°C phản ứng chuyển hoá thành lưu huỳnh polymer tốt nhất. Khi đó sản phẩm có màu hổ phách đặc trưng lưu huỳnh polymer. Nhiệt độ thấp hơn 160°C, màu đặc trưng của lưu huỳnh nguyên tố. Chứng tỏ ở khoảng nhiệt độ này, độ chuyển hoá của lưu huỳnh nguyên tố thành lưu huỳnh polymer còn thấp. Khi nhiệt độ tăng trên 170°C, tại nhiệt độ từ 180°C ÷ 200°C, hiệu suất giảm từ 86,9% xuống 70,05% và độ tinh khiết cũng giảm theo. Hỗn hợp sản phẩm có màu nâu đỏ, điều này chứng tỏ lưu huỳnh polymer đã chuyển sang thể rắn và cứng, mạch ngắn hơn. Nhiệt độ càng cao càng ưu tiên các phản ứng phụ này. Kết quả thực nghiệm cũng đã chứng minh trong những trường hợp bị quá nhiệt dung dịch từ màu hổ phách chuyển sang màu nâu đỏ, gây khó khăn cho quá trình tinh chế.

Vì vậy, nhiệt độ phản ứng thích hợp cho quá trình tổng hợp lưu huỳnh polymer là 160°C ÷ 170°C. Tại nhiệt độ thích hợp là 160°C ÷ 170°C thì hiệu suất đạt 89,8% ÷ 88,9% và độ tinh khiết ở 90,9% ÷ 91,2%.



Hình 1. Sự phụ thuộc hiệu suất và độ tinh khiết của tổng hợp lưu huỳnh polymer vào nhiệt độ nung

**3.2. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng**

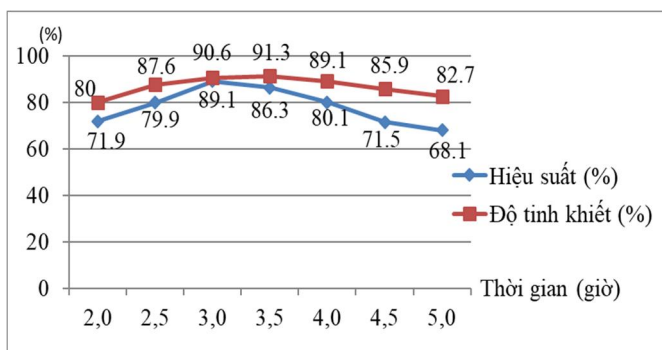
Sự ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến hiệu suất phản ứng và độ tinh khiết của sản phẩm được thể hiện trong hình 2.

Kết quả hình 2 ta thấy, sau 2 giờ phản ứng hiệu suất phản ứng thấp chỉ đạt 71,9%. Hiệu suất tăng khi thời gian phản ứng tăng đến 3 giờ. Tại đây hiệu suất gần như đạt cao nhất là 89,1% và sau đó hiệu suất giảm nhẹ đến 4 giờ. Khi kéo dài thời gian nung trên 4 giờ, hiệu suất thu hồi lưu huỳnh polyme giảm nhanh rõ rệt. Kết quả thu được về hiệu suất nêu trên được giải thích trên cơ sở độ chuyển hoá. Độ chuyển hoá của lưu huỳnh thành lưu huỳnh polyme tăng theo thời gian phản ứng: 2,0 giờ ÷ 3,0 giờ đầu, hiệu suất tăng từ 71,9% ÷ 89,1%. Tuy nhiên trong khoảng thời gian 3,0 giờ ÷ 3,5 giờ, hiệu suất gần như ổn định. Chứng tỏ phản ứng đã đạt đến trạng thái cân bằng. Khi duy trì điều kiện phản ứng và thời gian phản ứng kéo dài thêm nữa sẽ không làm tăng thêm độ chuyển hoá mà ngược lại độ chuyển hoá giảm dần do sự phân huỷ ngược của lưu huỳnh polyme thành lưu huỳnh nguyên tố ban đầu và những dạng mạch ngắn hơn.

Qua hình 2 ta cũng thấy rằng, độ tinh khiết cũng biến đổi gần như tương đồng với độ chuyển hoá. Điều này chứng tỏ ở thời gian phản ứng ngắn, độ chuyển hoá từ lưu huỳnh nguyên tố thành lưu huỳnh polyme thấp dẫn đến độ tinh khiết thấp. Mặt khác khi kéo dài thời gian phản ứng, có sự chuyển hoá ngược từ lưu huỳnh polyme thành lưu huỳnh nguyên tố làm giảm hiệu suất đồng thời độ tinh khiết cũng giảm theo. Độ tinh khiết thu được cao nhất đạt trên 90% tại thời gian phản ứng 3,0 ÷ 3,5 giờ.

Trên thực tế thực nghiệm, thời gian khi phản ứng kéo dài trên 4,0 giờ hỗn hợp dung dịch phản ứng càng đậm màu. Gây khó khăn trong quá trình tinh chế.

Như vậy, tại thời gian phản ứng thích hợp là 3,0 ÷ 3,5 giờ; hiệu suất và độ tinh khiết của sản phẩm lưu huỳnh polyme cao nhất đạt tương ứng 89,1% ÷ 86,3% và 90,6% ÷ 91,3%.



Hình 2. Sự phụ thuộc hiệu suất phản ứng và độ tinh khiết của sản phẩm vào thời gian phản ứng

**3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ thể tích dung môi trên chất phản ứng**

Theo tổng quan tài liệu và kế thừa các kết quả nghiên cứu trên thế giới, để phản ứng tổng hợp lưu huỳnh polyme

đạt hiệu suất cao và hạn chế phản ứng phụ, cần sử dụng dư lượng dung môi cacbon disulfua [7].

Từ bảng 1, ta thấy: Khi tỷ lệ thể tích dung môi cacbon disulfua/lưu huỳnh tăng dần từ 0,875/1,0 ÷ 1,25/1,0; độ tinh khiết tăng dần 66,4% ÷ 90,5%. Cơ sở giải thích cho sự tăng độ tinh khiết khi tăng tỷ lệ thể tích cacbon disulfua/lưu huỳnh nguyên tố là do khi tăng thể tích dung môi sẽ làm tăng khả năng hoà tan của lưu huỳnh nguyên tố ban đầu và các tạp chất lẫn trong sản phẩm. Tuy nhiên, khi thể tích dung môi tăng đến mức độ nhất định không thể hoà tan thêm các tạp chất ở hàm lượng rất thấp. Cảm quan thực nghiệm cũng cho thấy, khi thể tích dung môi rửa thấp sản phẩm có màu vàng chanh, màu của lưu huỳnh polyme còn lẫn nhiều tạp chất. Khi tăng thể tích dung môi rửa, sản phẩm thu được có màu vàng nhạt, màu đặc trưng của lưu huỳnh polyme.

Khi tỉ lệ dung môi cacbon disulfua/lưu huỳnh, trên 1,25/1,0, độ tinh khiết thu được thay đổi gần như không đáng kể và luôn dao động quanh giá trị 90%. Điều này chứng tỏ rằng việc tăng thêm tỷ lệ dung môi trên mức 1,25/1,0 chỉ làm tiêu tốn thêm dung môi mà không làm tăng hiệu quả làm sạch. Vì thế tỷ lệ dung môi sử dụng để làm sạch sản phẩm phù hợp là 1,25/1,0; khi đó độ tinh khiết sản phẩm đạt trên 90%.

Bảng 1. Độ tinh khiết của sản phẩm lưu huỳnh polyme phụ thuộc vào tỷ lệ thể tích cacbon disulfua/hỗn hợp phản ứng

Tỷ lệ thể tích $V_{CS_2} : V_S$	0,875/ 1,0	1,0/ 1,0	1,125/1,0	1,25/1,0	1,375/1,0	1,5/ 1,0
Độ tinh khiết (%)	66,4	78,05	82,9	90,5	90,8	90,2
Màu sản phẩm	Vàng chanh	Vàng chanh	Vàng chanh	Vàng nhạt	Vàng nhạt	Vàng nhạt

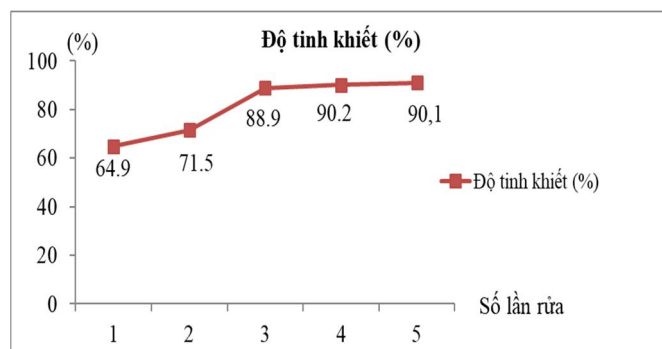
**3.4. Ảnh hưởng của số lần rửa**

Sự ảnh hưởng của số lần rửa đến độ tinh khiết của sản phẩm: Sau quá trình rửa lần đầu tiên, độ tinh khiết lưu huỳnh polyme 64,9%. Để tăng độ tinh khiết của sản phẩm, tiến hành rửa sản phẩm 1 lần, 2 lần, 3 lần, 4 lần và 5 lần.

Theo kết quả thu được ở hình 3 ta thấy, số lần rửa tăng lên từ 1 lần lên 4 lần thì độ tinh khiết của sản phẩm lại tăng từ 64,9% đến 90,2%.

Khi tăng số lần rửa lên 5 lần độ tinh khiết gần như không thay đổi. Điều này chứng tỏ khi độ tinh khiết lưu huỳnh polyme tổng hợp đạt đến 90%, dung môi cacbon disulfua không còn hiệu quả làm tăng thêm độ tinh khiết của sản phẩm. Trên thực tế, các sản phẩm lưu huỳnh polyme thương mại thường chỉ đạt đến độ tinh khiết tối đa là 90%. Các sản phẩm lưu huỳnh polyme thương mại sử dụng cho ngành lưu hoá cao su cũng yêu cầu độ tinh khiết từ 60% ÷ 90%.

Do đó, với kết quả thu được tại hình 3, số lần rửa thích hợp trong quá trình tinh chế lưu huỳnh polyme được lựa chọn rửa đến lần 4, độ tinh khiết lưu huỳnh polyme đạt 90,2% phù hợp cho ứng dụng trong lưu hóa cao su.



Hình 3. Sự phụ thuộc độ tinh khiết của sản phẩm vào số lần rửa

### 3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy sản phẩm

Nhiệt độ sấy cũng ảnh hưởng rất nhiều đến chất lượng sản phẩm. Sự phụ thuộc thời gian sấy và cảm quan sản phẩm thu được vào nhiệt độ sấy được thể hiện trong bảng 2.

Trong bảng 2, thời gian sấy ở đây được xác định là thời gian mà mẫu sấy có khối lượng không thay đổi. Trong quá trình thực nghiệm cứ 30 phút chúng tôi tiến hành lấy mẫu sấy ra và cân lại. Đến khi mẫu sấy có khối lượng không đổi thì thời gian sấy được ghi là thời gian của lần cân mẫu trước đó.

Từ bảng trên cho thấy, khi nhiệt độ sấy ở 50°C; 60°C; thời gian sấy cần thiết tương ứng là 2 giờ. Khi nhiệt độ sấy ở 70°C và 80°C thời gian sấy mẫu cần thiết là 1,5 giờ. Lúc này, tinh thể lưu huỳnh polyme thu được có màu vàng nhạt - màu đặc trưng của lưu huỳnh polyme. Khi nhiệt độ sấy tăng lên 90°C mẫu lưu huỳnh bị cháy khét (điều này đã được cảnh báo trong tính chất của dung môi cacbon disulfua CS<sub>2</sub>, điểm nhiệt độ tự cháy 90°C). Mẫu cháy là do ở nhiệt độ 90°C, dung môi bay hơi và tự bốc cháy. Như vậy, sản phẩm lưu huỳnh polyme nên được sấy ở nhiệt độ 60°C ÷ 70°C trong khoảng thời gian 1,5 ÷ 2,0 giờ.

Bảng 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy, thời gian sấy và cảm quan sản phẩm thu hồi lưu huỳnh polyme

Nhiệt độ (°C)	50	60	70	80	90
Thời gian (giờ)	2	2	1,5	1,5	1,5
Cảm quan sản phẩm	vàng nhạt	vàng nhạt	vàng nhạt	vàng nhạt	Mẫu bị cháy

### 4. KẾT LUẬN

Lưu huỳnh polyme 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: Nhiệt độ phản ứng trong khoảng 140°C ÷ 200°C. Tỷ lệ thể tích CS<sub>2</sub>/S trong khoảng 0,875/1,0 đến 1,5/ 1,0. Số lần rửa sau khi nung là 4 lần. Thời gian phản ứng 3 giờ. Hiệu suất phản ứng thu được 86,3% và độ tinh khiết 90,2%.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Polyme lưu huỳnh với triển vọng sản xuất ắc quy công suất cao, Tập đoàn Hóa chất Việt Nam 08:15' PM - Thứ năm, 18/09/2014, theo *Chemical & Engineering News* 2-2014
- [2]. Major industrial polymer; WRITTEN BY: Alan N. Gent, George B. Kauffman, Malcolm P. Stevens, J. Preston, Ferdinand Rodriguez, Gordo P. Bierwagen.
- [3]. Eastman Crystex Insoluble Sulfur | Overview | Eastman Chemical
- [4]. The use of elemental sulfur as an alternative feedstock for polymeric materials, 14 april 2013. Woo Jin Chung, Jared J. Griebel, Eui Tae Kim, Hyunsik Yoon, Adam G. Simmonds, Hyun Jun Ji, Philip T. Dirlam, Richard S.Glass, Jeong Jae Wie
- [5]. Michael P. Crockett, Austin M. Evans, Max J. H. Worthington, S. Albuquerque, Ashley D. Slattery, Christopher T. Gibson, Jonathan A. Campbell, David A. Lewis, Gonçalo J. L. Bernardes, Justin M. Chalker (2016), *Sulfur-Limonene Polysulfide: A Material Synthesized Entirely from Industrial By*
- [6]. Meyer, B. Elemental sulfur. *Chem. Rev.* 1976, 76, 367–388. [CrossRef]
- [7]. Study on Production Technology of Insoluble Sulphur, Author: SongCaiXia, Year: 2009, China University of Petroleum.