

KẾT HỢP GIỮA SẢN XUẤT NĂNG LƯỢNG VÀ THAN SINH HỌC TỪ PHỤ PHẨM NÔNG NGHIỆP

COMBINATION OF ENERGY AND BIOCHAR PRODUCTION FROM AGRICULTURAL RESIDUES

Trần Văn Bấy¹, Cao Thị Anh Ngọc², Nguyễn Hồng Nam^{2,*}

TÓM TẮT

Vỏ hạt điều và vỏ hạt cà phê có rất nhiều ở hầu hết các nước đang phát triển. Chúng có thể trở thành nguyên liệu tiềm năng để sản xuất năng lượng ở quy mô vừa và nhỏ thông qua việc sử dụng công nghệ khí hóa. Tuy nhiên, công nghệ này đã bị hạn chế do hiệu suất chuyển hóa thấp, tạo ra một lượng chất thải rắn sau quá trình khí hóa. Nghiên cứu này đã khảo sát các đặc tính của vỏ hạt điều và vỏ hạt cà phê, cũng như sự phù hợp của chúng trong việc kết hợp giữa sản xuất năng lượng và than sinh học bằng công nghệ khí hóa. Kết quả trong phòng thí nghiệm chỉ ra vỏ hạt cà phê chỉ phù hợp với việc sản xuất năng lượng, trong khi vỏ hạt điều có thể đáp ứng cả hai mục đích năng lượng và than sinh học. Đặc tính kết cấu của chất thải rắn sau khi khí hóa vỏ hạt điều ở quy mô bán công nghiệp chỉ ra chất thải này vẫn chứa hàm lượng carbon cao và độ xốp cao nên có thể đáp ứng được nhiều loại sản phẩm than sinh học. Kết quả này chỉ ra rằng, có thể xây dựng được quy trình chế biến hạt điều mà hoàn toàn không có chất thải ra môi trường, là cơ sở để nghiên cứu các sản phẩm nông nghiệp khác và cũng là một ý tưởng các hệ thống chế biến nông nghiệp "không chất thải".

Từ khóa: Than sinh học, vỏ hạt điều, vỏ hạt cà phê, khí hóa, nông nghiệp bền vững.

ABSTRACT

Cashew nut shell and coffee husk, abundantly available in most developing countries, they could become a potential feedstock for the production of energy at small and medium scales using gasification. This technology, however, has been hindered due to the low conversion efficiency, generating important amounts of solid waste after the process. This study investigated the properties of cashew nut shell and coffee husk, as well as their suitability for use as feedstock for combination of energy and biochar production using gasification. The results indicated that while the coffee husk was more suitable for energy production, cashew nut shell would be prominent for production of both energy and biochar at the same time. The textural properties of the residue after gasification of cashew nut shell on a semi-industrial scale indicated that the residue still contained a high carbon content and a high porosity that meets the range of commercial biochar. This result shows that it is possible to build a cashew nut processing process without any waste to the environment, which is the basis for research on other agricultural products and also an idea of systems "zero waste" agricultural processing systems.

Keywords: Biochar, cashew nut shell, coffee husk, gasification, sustainable agriculture.

¹Khoa Cơ khí, Trường Đại học Giao thông Vận tải

²Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội

*Email: nguyen-hong.nam@usth.edu.vn

Ngày nhận bài: 26/8/2021

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 27/9/2021

Ngày chấp nhận đăng: 25/10/2021

1. GIỚI THIỆU

Việt Nam có lợi thế lớn về chế biến và sản xuất các sản phẩm nông nghiệp, đặc biệt là hạt điều và hạt cà phê. Điều là cây công nghiệp quan trọng được trồng ở hầu hết các nước trên thế giới. Tổng sản lượng điều thô toàn thế giới năm 2020 - 2021 ước đạt 3,7 triệu [1]. Các nước sản xuất hạt điều nhiều nhất là Ấn Độ, chiếm 25 đến 30% tổng sản lượng. Tiếp theo là Brazil, Việt Nam, các nước châu Phi như Bờ Biển Ngà, Tanzania, Guinea Bissau, Benin, Nigeria, Mozambique, Senegal và Kenya. Ngoài sản phẩm chính là nhân hạt điều, vỏ hạt điều chiếm 70 - 75% trọng lượng hạt điều [2]. Điều này dẫn đến hàng năm có khoảng 2,7 triệu tấn vỏ được thải ra trong quá trình lấy hạt. Trong khi đó, cây cà phê được trồng ở hơn 50 quốc gia, với sản lượng toàn cầu ước tính đạt khoảng 10 triệu tấn trong năm 2019 - 2020. Hiện nay, Việt Nam đứng thứ hai về sản xuất cà phê toàn cầu, chỉ sau Brazil, với sản lượng trung bình hàng năm vượt 1,5 triệu tấn [3]. Quá trình chế biến hạt cà phê tạo ra một lượng lớn vỏ hạt, chiếm 12% khối lượng khô, tức là mỗi tấn hạt cà phê khô sẽ tạo ra 0,12 tấn vỏ [4].

Các phụ phẩm nông nghiệp tạo ra từ quá trình chế biến hai loại sản phẩm này thường gây ô nhiễm lớn tới môi trường và sức khỏe con người. Một số giải pháp để tận dụng nguồn sinh khối dồi dào này đã được đề xuất, chẳng hạn như làm phân bón [5], sử dụng làm chất hấp phụ [6], hoặc nguyên liệu để sản xuất nhiên liệu sinh học [7], nhưng những cách này chỉ có thể tận dụng một phần nhỏ so với tổng sản lượng phụ phẩm được tạo ra. Vì vậy, việc coi các phụ phẩm này là nguyên liệu thô cho các ứng dụng có giá trị cao khác, ví dụ như khí hóa để sản xuất năng lượng là điều cần thiết.

Khí hóa sinh khối là một công nghệ tiềm năng cho sự phát triển các công nghệ năng lượng tái tạo nhờ tận dụng được nguồn nguyên liệu sinh khối sẵn có tại nhiều quốc gia. Khí hóa sinh khối là một quá trình chuyển đổi nhiệt hóa học, biến sinh khối thành một loại khí giàu CO và H₂ được gọi là khí tổng hợp (syngas). Syngas cung cấp nhiều ứng dụng khác nhau như sản xuất nhiệt, điện hoặc nhiên liệu sinh học [8]. Chính vì vậy mà hiện nay, công nghệ khí hóa thu hút được sự chú ý của nhiều nhà đầu tư, nhiều quốc gia trên thế giới. Quá trình khí hóa gồm có các giai đoạn: sấy khô, nhiệt phân, oxy hóa /cracking các chất bay hơi và khí hóa than. Sinh khối được gia nhiệt trước, sau đó chịu sự

phân rã do nhiệt phân. Sản phẩm thu được (như khí, chất rắn và chất lỏng) phản ứng với nhau và với cả chất khí hóa để hình thành sản phẩm cuối cùng của quá trình khí hóa [9]. Tuy nhiên vấn đề đặt ra cho sự phát triển bền vững công nghệ khí hóa nằm ở hai khía cạnh: (1) sự dạng dạng hóa của nguồn nguyên liệu và (2) việc sử dụng các chất thải rắn sinh ra sau quá trình khí hóa. Những hệ thống khí hóa sinh khối tiên tiến nhất hiện nay được thiết kế để sử dụng nguyên liệu gỗ [10]. Với sự cạnh tranh ngày càng mạnh trong việc sử dụng gỗ, việc mở rộng nguồn nguyên liệu đầu vào cho công nghệ khí hóa là một nhiệm vụ quan trọng nhằm đáp ứng sự phát triển lâu dài của công nghệ này. Ngoài ra quá trình khí hóa sinh khối thường tạo ra một lượng lớn các chất thải rắn do đặc tính của sinh khối (hiệu suất chuyển đổi thấp, hàm lượng tro cao...). Vì vậy nếu không được xử lý phù hợp, chất thải rắn này có thể gây ảnh hưởng lớn tới môi trường, làm giảm độ tin cậy của công nghệ khí hóa.

Một số nghiên cứu gần đây đã chỉ ra các tính chất thích hợp của vỏ hạt điều và vỏ hạt cà phê trong việc sản xuất năng lượng [11-13]. Tuy nhiên các nghiên cứu này cũng cho rằng các vỏ hạt này có tính không đồng nhất khá cao. Ngoài ra, các đặc tính của sinh khối được hình thành từ đặc điểm nội tại của sinh khối, điều kiện thời tiết và vị trí địa lý. Vì vậy, không thể ngoại suy các kết quả từ các nghiên cứu trước đối với các sinh khối ở Việt Nam. Ngoài ra số lượng các nghiên cứu về quá trình khí hóa các phụ phẩm này còn rất hạn chế và không có tính hệ thống. Thêm vào đó, tính chất của chất thải rắn sau quá trình khí hóa và việc sử dụng chúng một cách hiệu quả chưa được đề cập tới. Vì vậy nghiên cứu này nhằm mục đích khảo sát đặc tính của vỏ hạt điều và chất thải rắn sau khi khí hóa chúng để có giải pháp về sự kết hợp giữa sản xuất năng lượng và sử dụng chất thải rắn sau quá trình khí hóa như dùng làm than sinh học.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu sinh khối

Một số nhà máy chế biến hạt điều và hạt cà phê ở miền Nam Việt Nam đã được chọn để lấy mẫu. Sau khi được thu gom, sinh khối được rửa sạch và phơi nắng trong 48 giờ trước khi được bảo quản trong hộp kín ở nhiệt độ phòng để phân tích. Để xác định các đặc điểm của sinh khối, một loạt các phân tích kỹ thuật và phân tích nguyên tố (Proximate and Ultimate analysis) đã được thực hiện. Với phân tích kỹ thuật, chất bốc V (tiêu chuẩn ASTM D-3175), hàm lượng tro A (tiêu chuẩn ASTM D-3174) và hàm lượng carbon cố định FC ($FC_{db} = 100 - V - A$) đã được xác định. Ngoài ra, máy phân tích nguyên tố PerkinElmer 2400 Series II được sử dụng để xác định hàm lượng các nguyên tố Carbon (C), Hydrogen (H), Nitrogen (N), và Oxy (O) của mẫu. Bảng 1 mô tả các đặc tính của các sinh khối được lựa chọn.

2.2. Than sinh khối

Than sinh khối được chế tạo bằng lò nung Nabertherm ở nhiệt độ 600°C trong 1 giờ, tương ứng với điều kiện được tìm thấy trong vùng khử của các hệ thống khí hóa thương mại. Khoảng 200g mỗi loại vỏ hạt điều và vỏ hạt cà phê

được cho vào một hộp kín nung trong N₂ (3 lít/phút). Sau khi quá trình nhiệt phân kết thúc, than được để nguội và lấy ra đem đi phân tích đặc tính bằng các phương pháp được trình bày ở phần 2.1. Kết quả được tổng kết trong bảng 1.

Bảng 1. Đặc tính của các sinh khối và than sinh khối

TT	V _{db} (%)	A _{db} (%)	FC _{db} (%)	C _{daf} (%)	H _{daf} (%)	O _{daf} (%)	N _{daf} (%)	HHV (MJkg ⁻¹)
A0	76,8	5,0	18,2	55,7	5,7	38,4	0,2	20,2
B0	72,8	11,2	16,0	54,6	5,5	39,7	0,2	17,6
A1	8,8	15,5	75,7	88,3	3,2	8,5	-	26,8
B1	10,3	27,5	62,2	87,1	3,2	9,7	-	23,1

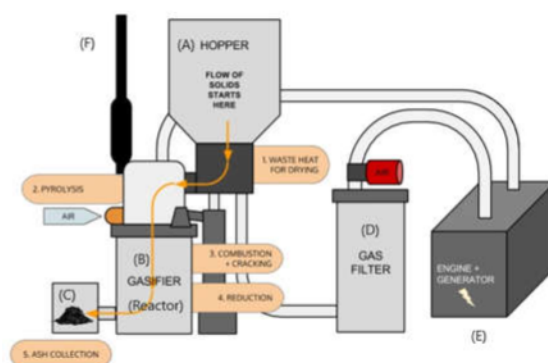
A0 & A1: Vỏ hạt điều và than, B0 & B1 : Vỏ hạt cà phê và than, V: Chất bốc, A: Tro, FC: Carbon cố định, HHV: nhiệt trị cao, db: Mẫu khô, daf: Mẫu khô loại bỏ tro.

2.3. Quá trình khí hóa

Nghiên cứu này được thực hiện bằng thiết bị khí hóa PP20 do All Power Labs thiết kế (hình 1) và đặt tại Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Thiết bị này là một hệ thống sản xuất điện sinh khối hoàn chỉnh với công suất điện tối đa khoảng 17kW ở tần số 50Hz.



Ảnh thực tế



Sơ đồ nguyên lý

Hình 1. Thiết bị khí hóa PP20

(A): Hopper - Phễu nhiên liệu; (B): Reactor - Lò phản ứng; (C): Residue container - Thùng chứa chất thải rắn; (D): Filter - Bộ lọc; (E): Generator - Động cơ điện; (F): Flare - Phần đốt khí thải

1. Vùng sấy nhiên liệu; 2. Vùng nhiệt phân; 3. Vùng cháy và cracking; 4. Vùng khử; 5. Nơi chứa chất thải rắn

Hệ thống bao gồm bộ phận khí hóa, bộ phận lọc và động cơ đốt trong. Trong bộ phận khí hóa, một phễu ở phía trên của lò phản ứng cung cấp nhiên liệu vào lò. Giai đoạn sấy khô và giai đoạn nhiệt phân diễn ra ở phần trên của lò phản ứng. Không khí đi vào lò phản ứng thông qua van một chiều và được làm nóng trước trước khi đi vào vùng cháy. Sau đó, các khí như CO và H₂ sẽ được sinh ra từ các phản ứng giữa khí nóng từ vùng cháy và char từ vùng khử. Cuối cùng, phần chất thải rắn không phản ứng với khí cháy từ lò phản ứng được đẩy ra thùng chứa thông qua hệ thống trục vít. Hai cảm biến nhiệt độ được lắp vào lò để đo nhiệt độ dưới vùng cháy và trên đỉnh của ghi lò. Áp suất tại hai điểm bên trong lò phản ứng là trước vùng đốt và tại cửa ra khí cũng được đo. Tại đầu ra của thiết bị khí hóa, khí tổng hợp được lọc bụi bằng bộ lọc cyclone. Sau đó, khí tổng hợp đi qua bộ trao đổi nhiệt để được làm mát. Hơn nữa, một bộ lọc lớp than được lắp đặt để loại bỏ các hạt bụi và độ ẩm trong khí tổng hợp. Cuối cùng, khí tổng hợp được hòa trộn với không khí đầu ra từ bộ trao đổi nhiệt theo tỷ lệ thích hợp và được đốt trong động cơ. Động cơ này được kết nối với máy phát điện để tạo ra điện năng. Ban đầu, thiết bị khí hóa được kích hoạt bằng một ngọn lửa của bình gas mini để tăng nhiệt độ trong vùng khử (reduction zone) lên đến 200°C. Sau khoảng 20 phút làm nóng, khi nhiệt độ vượt quá 600°C thì động cơ được khởi động. Dần dần, tải điện được nâng lên mức mong muốn. Khi đạt đến trạng thái ổn định, hệ thống sẽ hoạt động liên tục trong 4 giờ. Cuối cùng, khi hệ thống ngừng hoạt động, tải điện được giảm dần cho đến khi động cơ ngừng hoạt động.

2.4. Quét kính hiển vi điện tử

Sau khi kết thúc quá trình khí hóa, chất thải rắn sinh ra (các hạt than đã được chuyển đổi một phần) được thu gom và đưa vào Kính hiển vi điện tử (SEM) Hitachi S-4800. SEM cung cấp hình ảnh trực quan về tình trạng của bề mặt than và độ rỗng xốp của nó.

2.5. Phân tích hấp/nhả N₂

Máy phân tích BELSORP-mini II được sử dụng để đo sự hấp/nhả N₂ của chất thải rắn sau khí hóa ở nhiệt độ -196°C. Mẫu ban đầu được thoát khí trong chân không ở 300°C trong 6 giờ. Dữ liệu được ghi lại trong khoảng áp suất $0 < p/p_0 < 0,99$. Với dữ liệu thu được, phương pháp Brunauer - Emmett - Teller (BET) đã được sử dụng để xác định tổng diện tích bề mặt riêng của mẫu và tổng thể tích lỗ rỗng. Ngoài ra, phương pháp t-plot đã được sử dụng để ước tính diện tích và thể tích của các vi mao quản. Về kích thước, các mao quản được chia thành: vi mao quản có đường kính nhỏ hơn 2nm; mao quản trung bình có đường kính từ 2nm đến 50nm; và mao quản lớn có đường kính lớn hơn 50nm.

2.6. Quang phổ Raman

Cấu trúc carbon của chất thải rắn sau quá trình khí hóa được nghiên cứu thông qua quang phổ Raman. Do tính nhạy cảm của than sinh học đối với các cấu trúc phân tử có trật tự trong phạm vi hẹp nên việc sử dụng kỹ thuật quang phổ Raman là rất cần thiết. Máy đo phổ Raman Laser NRS

5100 được sử dụng để thu thập phổ Raman của mẫu. Ở bước sóng 532nm, công suất của laze được đặt là 5mW.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

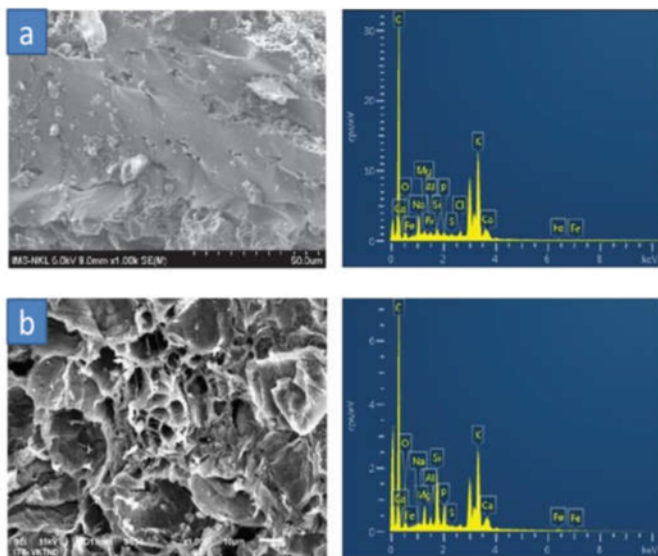
3.1. Tính chất hóa lý của sinh khối và than

Bảng 1 cho thấy các kết quả phân tích các đặc điểm của của vỏ hạt điều và vỏ hạt cà phê cùng các than tương ứng. Nhiệt trị cao là lượng nhiệt tỏa ra trong quá trình đốt cháy hoàn toàn một kilogram vật chất khô hoàn toàn. Đó là đại lượng quan trọng đánh giá tính phù hợp của vật liệu cho một quá trình chuyển hóa nhiệt hóa. Nhiệt trị cao sẽ giúp xác định công suất và kích thước của hệ thống thiết bị. Nhiệt trị cao của vỏ hạt điều là 20,2MJKg⁻¹, rất cao nếu so sánh với sinh khối. Giá trị này có thể so sánh với một số loại than đá nói chung [14]. Kết quả này có thể được lý giải bởi lượng dầu điều có trong vỏ giúp làm tăng giá trị nhiệt trị. Trong khi đó, nhiệt trị cao của vỏ hạt cà phê thấp hơn, đạt 17,6MJKg⁻¹ và tương đồng với phần lớn các sinh khối khác. Một lượng rất nhỏ N bị giữ lại trong cây trong quá trình sinh trưởng, do đó, khả năng phát thải NO_x từ các nguyên liệu sinh khối này là không đáng kể. Cả hai sinh khối đều có hàm lượng chất bốc cao và hàm lượng than các bon cố định cao, thích hợp làm nhiên liệu cho quá trình khí hóa. Tuy nhiên, hàm lượng tro của vỏ hạt cà phê khá cao (11,2%) so với vỏ hạt điều (5,0%). Điều này chỉ ra vỏ hạt điều phù hợp hơn so với vỏ hạt cà phê cho quá trình khí hóa ở quy mô lớn hơn vì hàm lượng tro lớn có thể dẫn đến các vấn đề tắc nghẽn hệ thống. Ngoài ra chất thải sau quá trình khí hóa đối với sinh khối có hàm lượng than cao cũng khó xử lý hơn và khó ứng dụng hơn trong thực tế.

3.2. Đặc tính và hình thái của than sinh khối

Than sinh khối từ vỏ hạt cà phê và vỏ hạt điều được chế tạo và phân tích đặc tính với kết quả thể hiện trong bảng 1. Có thể thấy than của các sinh khối này còn chứa một lượng nhỏ hàm lượng chất bốc (khoảng 10%). Hàm lượng carbon cố định tăng mạnh ở than, đặc biệt ở than của vỏ hạt điều (75,7%). Tuy nhiên hàm lượng tro cũng tăng rất mạnh. Đối với than từ vỏ hạt cà phê, hàm lượng tro đạt 27,5%. Điều này cho thấy việc ứng dụng chất thải rắn sau quá trình khí hóa của vỏ hạt cà phê là không hiệu quả nếu như hiệu suất chuyển đổi của quá trình khí hóa thấp.

Hình ảnh SEM-EDX của hai loại than được hiển thị trong hình 2. Hình ảnh SEM cho phép hình dung trực tiếp hình thái bề mặt và độ xốp vĩ mô của than. Đối với than của vỏ hạt cà phê (hình 2a), ảnh SEM cho thấy bề mặt nhẵn với rất ít cấu trúc rỗng xốp. Độ rỗng xốp có liên quan trực tiếp đến khả năng hấp phụ của than, vì vậy có thể suy đoán than từ vỏ hạt cà phê tạo ra sau quá trình không phù hợp để làm than sinh học. Trong khi đó, bề mặt của than từ vỏ hạt điều cho thấy rõ ràng sự hiện diện của các lỗ rỗng với kích thước và hình dạng khác nhau. Những cấu trúc rỗng xốp này cho phép quá trình truyền nhiệt và chuyển khối trở nên hiệu quả hơn trong quá trình khí hóa. Vì vậy, có thể kết luận rằng, sử dụng than của vỏ hạt điều sau quá trình khí hóa là khả quan và hiệu quả hơn nhiều so với than của vỏ hạt cà phê.



Hình 2. Hình ảnh SEM-EDX của (a) than từ vỏ hạt cà phê và (b) than từ vỏ hạt điều

Kết quả EDS cho thấy sự tương đồng của các than có nguồn gốc từ hai loại sinh khối này. Nguyên tố chiếm ưu thế xuất hiện trên bề mặt cả hai loại than là carbon, C (khoảng 55 - 60%), Kali K (khoảng 7 - 10%), Silic Si (4 - 8%) và oxy O (khoảng 5 - 8%). Sự khác nhau chỉ thể hiện ở các nguyên tố chiếm tỷ lệ phần trăm rất nhỏ còn lại (< 3%). Dấu vết của các nguyên tố như Na, Ca, Mg, S, P, Al, Mg, Si, Fe được tìm thấy ở cả hai loại than, trong khi đó Br và Cl chỉ được tìm thấy trên than từ vỏ hạt cà phê. Điều này chỉ ra rằng một số nguyên tố tồn tại tự nhiên trong cây vẫn được bảo tồn sau một quá trình khí hóa ở nhiệt độ cao. Các nguyên tố này có thể vẫn có tác dụng, ví dụ như chất thải rắn này sử dụng làm phân bón thì nó vẫn cung cấp vi lượng cho cây trồng.

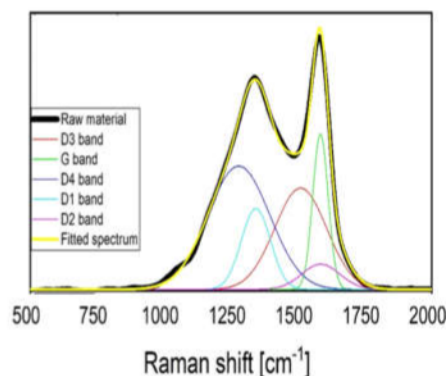
Dựa trên kết quả đặc tính của sinh khối và các than tương ứng, có thể thấy rằng vỏ hạt cà phê nên được sử dụng hoàn toàn cho quá trình sản xuất năng lượng, nghĩa là tăng tối đa hiệu suất chuyển hóa của hệ thống nhằm làm giảm lượng chất thải rắn sau quá trình khí hóa vì chất thải này không phù hợp làm than sinh học. Trong khi đó, vỏ hạt điều rất phù hợp cho quá trình chuyển hóa năng lượng, thêm vào đó than của vỏ hạt điều có các tiềm năng để sử dụng như than sinh học. Vì vậy, nếu hiệu suất chuyển đổi của hệ thống không cao, vẫn có các giải pháp phù hợp để sử dụng chất thải rắn sau quá trình khí hóa của loại nguyên liệu này. Trong phần sau của nghiên cứu này, vỏ hạt điều đã được lựa chọn để chạy thử nghiệm trên hệ thống khí hóa thương mại PP20. Hệ thống được tự động hóa cho phép sự vận hành dễ dàng và chất thải rắn sau quá trình khí hóa đã được thu thập để phân tích thêm khả năng hấp phụ.

3.3. Đặc tính kết cấu và hấp phụ của chất thải rắn

3.3.1. Đặc tính cấu trúc carbon

Phổ Raman của chất thải rắn được phân tích theo năm dải tín hiệu ứng với năm cấu trúc carbon và được hiện thị trên hình 3.

- Dải G ở 1590cm⁻¹ là dải duy nhất tương ứng với cấu trúc graphite hoàn hảo.
- Dải D1 ở 1350cm⁻¹ và D2 ở 1620cm⁻¹ tương ứng với các khuyết tật trong cấu trúc carbon ở cạnh và bề mặt của các lớp graphene.
- Dải D3 ở 1500cm⁻¹ và D4 ở 1200cm⁻¹ tương ứng với các cấu trúc carbon vô định hình (phân tử hữu cơ, mảnh, nhóm chức) kém bền vững và được cho là liên quan đến khả năng phản ứng của than.



Hình 3. Phổ Raman của chất thải rắn

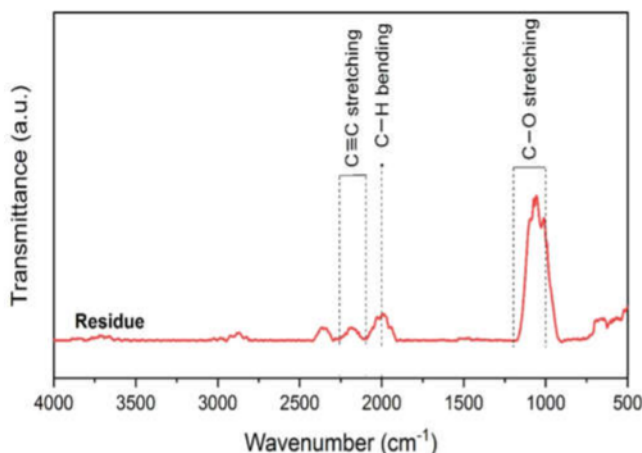
Phần mềm Origin đã được sử dụng để phân tích và tính toán các tỷ lệ cường độ của các dải Raman, kết quả được thể hiện trong bảng 2.

Bảng 2. Tỷ lệ cường độ giữa các dải tín hiệu Raman

ID1/IG	ID2/IG	ID3/IG	ID4/IG
12,8	4,2	9,3	6,8

Tỷ lệ cường độ ID1/IG và ID3/IG cao đáng kể khi so sánh với hai tỷ lệ cường độ còn lại, cho thấy tỷ trọng lớn của các cấu trúc D1 và D3 trong cấu trúc carbon của chất thải rắn. Phần lớn cấu trúc của chất thải rắn là các lớp graphene, tiếp đó là các cấu trúc carbon vô định hình. Tỷ lệ các cấu trúc D3 và D4 cao cũng cho thấy khả năng phản ứng của than cao, có lợi trong các ứng dụng liên quan tới các phản ứng khóa học.

3.3.2. Nhóm chức hóa học bề mặt



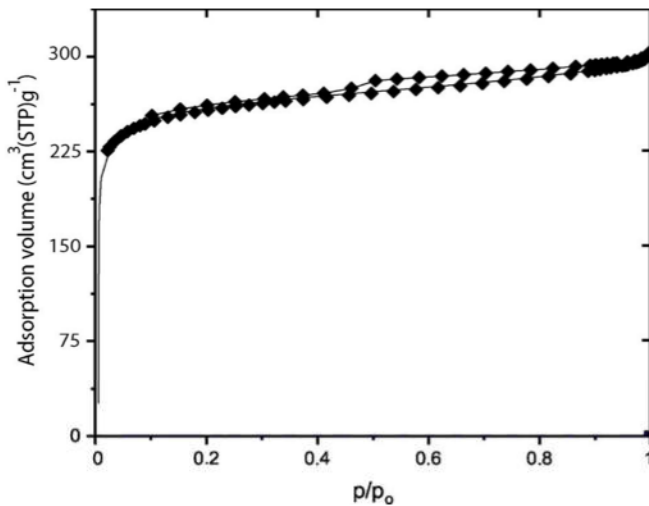
Hình 4. Kết quả FTIR của chất thải rắn

Hình 4 thể hiện kết quả phân tích FTIR được sử dụng để khảo sát các nhóm chức hóa học bề mặt của chất thải rắn. Nhìn chung, rất ít nhóm chức được phát hiện trên bề mặt của chất thải rắn. Các đỉnh ở khoảng 2260 - 2220 cm^{-1} có thể được gán cho các nhóm chức $\text{C}\equiv\text{C}$, và các đỉnh ở 2000 cm^{-1} có thể được gán cho các nhóm C-H. Các đỉnh ở khoảng 1050 cm^{-1} có thể được đặc trưng bởi các nhóm carbonyl (C-O). Kết quả này cho thấy sự không phù hợp của chất thải rắn đối với các ứng dụng đòi hỏi sự hiện diện của nhiều nhóm chức bề mặt để giữ các phân tử tự do khác, ví dụ xử lý nước... Thay vào đó, sự hấp phụ bằng các cơ chế vật lý nên được khuyến khích đối với ứng dụng của chất thải rắn này, ví dụ như sử dụng làm than sinh học để cải tạo đất.

3.3.3. Độ rỗng xốp

Đường hấp/nhả N_2 của chất thải rắn sau khi khí hóa vỏ hạt điều được thể hiện trong hình 5.

Đối với chất thải rắn sau khi khí hóa, kết quả hấp/nhả N_2 cho thấy độ rỗng xốp cao của vật liệu do phản ứng khí hóa, được chứng minh bằng độ dốc từ áp suất tương đối p/p_0 trên 0,1. Đường hấp/nhả N_2 của chất thải rắn tương đồng với đường loại IV trong phân loại của IUPAC [15] với hiện tượng trễ trong quá trình N_2 . Hiện tượng này thường liên quan đến sự hấp phụ không thể đảo ngược của các phân tử N_2 trong các mao quản với đường kính miệng lỗ có cùng chiều rộng với chiều rộng của phân tử N_2 [16]. Bảng 3 tóm tắt tổng diện tích bề mặt (S_{BET}), tổng thể tích mao quản (V_{Total}), được ước tính bằng phương pháp BET, cũng như diện tích vi mao quản (S_{Micro}) và thể tích vi mao quản (V_{Micro}) được xác định bằng phương pháp t-plot cho chất thải rắn.



Hình 5. Đường hấp/nhả N_2 của chất thải rắn

Bảng 3. Diện tích bề mặt và thể tích mao quản của chất thải rắn

S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{Total} (cm^3g^{-1})	S_{Micro} (m^2g^{-1})	V_{Micro} (cm^3g^{-1})
755,67	0,355	491,22	0,275

S_{BET} của chất thải rắn đạt giá trị cao 755,67 m^2g^{-1} . Diện tích bề mặt này nằm trong khoảng của carbon hoạt tính thương mại (> 500 m^2g^{-1}) [17]. Ngoài ra, S_{Micro} và V_{Micro} cũng đạt các giá trị cao, lần lượt là 491,22 m^2g^{-1} và 0,275 cm^3g^{-1} .

Có thể khẳng định rằng chất thải rắn có độ xốp cao, cho thấy có thể sử dụng chất thải rắn sau quá trình khí hóa làm than sinh học, ví dụ như trong các ứng dụng cải thiện độ rỗng xốp và độ giữ nước của đất... Khi so sánh với than của các loại sinh khối khác nhau, chẳng hạn như than trấu [10], than cây dương xỉ [18] hoặc than bã mía [11], độ rỗng xốp của chất thải rắn này có giá trị cao hơn nhiều.

4. KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Nghiên cứu này đã khảo sát các đặc tính của vỏ hạt cà phê và vỏ hạt điều, cũng như khả năng ứng dụng các vật liệu này trong quá trình sản xuất đồng thời năng lượng và than sinh học bằng công nghệ khí hóa. Kết quả trong phòng thí nghiệm cho thấy đối với vỏ hạt cà phê, nên tìm cách cải thiện hiệu suất chuyển hóa để tập trung sản xuất năng lượng do tính chất than của vỏ hạt cà phê không phù hợp để làm than sinh học. Trong khi đó, nhiệt trị cao cùng độ rỗng xốp cao và hàm lượng tro thấp của vỏ hạt điều giúp cho vật liệu này là ứng viên phù hợp cho việc đồng thời sản xuất năng lượng và than sinh học. Chất thải rắn sau quá trình khí hóa vỏ hạt cà phê trên hệ thống khí hóa thương mại PP20 (All Power Lab) cho thấy phần chất thải rắn sau khi khí hóa vẫn còn chứa một lượng carbon đáng kể, đánh dấu sự chuyển hóa không hoàn toàn của vật liệu. Tổng diện tích bề mặt và tổng thể tích lỗ rỗng của chất thải rắn khá cao: 755,67 m^2g^{-1} (S_{Total}) và 0,355 cm^3g^{-1} (V_{Total}). Những giá trị này làm nổi bật tiềm năng của việc sử dụng chất thải rắn này như than sinh học. Các kết quả và dữ liệu được cung cấp trong nghiên cứu này có thể hữu ích cho các nhà nghiên cứu và kỹ sư trong việc mô hình hóa hoặc thiết kế hệ thống khí hóa bền vững từ các phụ phẩm nông nghiệp.

LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH), đề tài USTH.YOUTH.EN.01/21 và Trường Đại học Giao thông vận tải cho đề tài NCKH cấp Trường mã số T2021-CK-016.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. INC - International Nut and Dried Fruit Council. <https://www.nutfruit.org/consumers> (accessed Aug. 11, 2021).

[2]. A. G. Mohod, Y. P. Khandetod, S. Sengar, 2010. *Eco-friendly utilization of parabolic concentrating solar cooker for extraction of cashew nut shell oil and household cooking*. Int. J. Sustain. Energy, vol. 29, no. 3, doi: 10.1080/14786460903497383.

[3]. V. Byrareddy, L. Kouadio, S. Mushtaq, J. Kath, R. Stone, 2021. *Coping with drought: Lessons learned from robusta coffee growers in Vietnam*. Clim. Serv., vol. 22, doi: 10.1016/j.cliser.2021.100229.

[4]. P. S. Murthy, M. Madhava Naidu, 2012. *Sustainable management of coffee industry by-products and value addition - A review*. Resour. Conserv. Recycl., vol. 66, doi: 10.1016/j.resconrec.2012.06.005.

[5]. Nguyen Anh Dzung, Dzung TT, Tran Trung Dzung, Vo Thi Phuong Khanh, 2013. *Evaluation of Coffee Husk Compost for Improving Soil Fertility and*

Sustainable Coffee Production in Rural Central Highland of Vietnam. Resour. Environ., vol. 3, pp. 77–82.

[6]. W. E. Oliveira, A. S. Franca, L. S. Oliveira, S. D. Rocha, 2008. *Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions*. J. Hazard. Mater., vol. 152, no. 3, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.085.

[7]. L. Wilson, G. R. John, C. F. Mhilu, W. Yang, W. Blasiak, 2010. *Coffee husks gasification using high temperature air/steam agent*. Fuel Process. Technol., vol. 91, no. 10, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.05.003.

[8]. V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. S. Fennell, N. Shah, E. J. Anthony, 2017. *Progress in biofuel production from gasification*. Prog. Energy Combust. Sci., vol. 61, doi: 10.1016/j.pecs.2017.04.001.

[9]. N. Couto, A. Rouboa, V. Silva, E. Monteiro, K. Bouziane, 2013. *Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas*. Energy Procedia, vol. 36, doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.068.

[10]. H. N. Nguyen, L. Van De Steene, D. D. Le, 2018. *Kinetics of rice husk char gasification in an H₂O or a CO₂ atmosphere*. Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff., vol. 40, no. 14, doi: 10.1080/15567036.2018.1486900.

[11]. H. N. Nguyen, T. Tsubota, 2020. *Complete Parametric Study of Bagasse Pellets During High-Temperature Steam Gasification*. J. Therm. Sci. Eng. Appl., vol. 12, no. 4, doi: 10.1115/1.4045698.

[12]. C. Setter, F. A. Borges, C. R. Cardoso, R. F. Mendes, T. J. P. Oliveira, 2020. *Energy quality of pellets produced from coffee residue: Characterization of the products obtained via slow pyrolysis*. Ind. Crops Prod., vol. 154, doi: 10.1016/j.indcrop.2020.112731.

[13]. C. Rodriguez, G. Gordillo, 2011. *Adiabatic Gasification and Pyrolysis of Coffee Husk Using Air-Steam for Partial Oxidation*. J. Combust., vol. 2011, doi: 10.1155/2011/303168.

[14]. P. Tan, C. Zhang, J. Xia, Q. Y. Fang, G. Chen, 2015. *Estimation of higher heating value of coal based on proximate analysis using support vector regression*. Fuel Process. Technol., vol. 138, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.06.013.

[15]. H. N. Nguyen, et al., 2021. *Kinetic and structural changes during gasification of cashew nut shell char particles*. Environ. Prog. Sustain. Energy, vol. 40, no. 3, doi: 10.1002/ep.13580.

[16]. K. S. W. Sing, 1985. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984)*. Pure Appl. Chem., vol. 57, no. 4, doi: 10.1351/pac198557040603.

[17]. J. Saleem, U. Bin Shahid, M. Hijab, H. Mackey, G. McKay, 2019. *Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones*. Biomass Convers. Biorefinery, vol. 9, no. 4, doi: 10.1007/s13399-019-00473-7.

[18]. A. T. Q. Nguyen, et al., 2020. *Release kinetics of potassium from silica-rich fern-derived biochars*. Agron. J., vol. 112, no. 3, doi: 10.1002/agj2.20209.

AUTHORS INFORMATION

Tran Van Bay¹, Cao Thi Anh Ngoc², Nguyen Hong Nam²

¹Faculty of Mechanical Engineering, University of Transport and Communications

²University of Science and Technology of Hanoi