NGHIÊN CỨU KHỬ HYDRO SULFUA TRONG BIOGAS BẰNG PHƯƠNG PHÁP SINH HỌC

STUDY OF REMOVING HYDROGEN SULFIDE FROM BIOGAS USING BIOLOGICAL PROCESS

Trương Lê Bích Trâm[1], Phạm Đình Long[2]

[1]Đại học Đà Nẵng; tlbtram@ac.udn.vn

[2]Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; long_bkdn@yahoo.com

Tóm tắt - Khí sinh học (biogas) là nguồn năng lượng tái sinh được hình thành từ quá trình phân hủy kỵ khí các hợp chất hữu cơ, với thành phần chủ yếu là CH_4, CO_2, H_2S và hơi nước. Khí CH_4 cháy cho nhiệt lượng cao, nên biogas thường được dùng để đun nấu, thắp sáng, làm nhiên liệu cho động cơ máy phát điện tại các trang trại chăn nuôi,... Tuy nhiên, sự hiện diện của H_2S trong biogas gây ăn mòn các bộ phận kim loại của thiết bị làm giảm độ bền, giảm tuổi thọ của các thiết bị sử dụng biogas. Bài báo này trình bày hiệu quả khử H_2S trong biogas bằng phương pháp sinh học. Kết quả thử nghiệm khử H_2S trong biogas thực hiện tại trang trại chăn nuôi thuộc Công ty Cổ phần Chăn nuôi Trung Sơn, xã Hòa Phú, huyện Hòa Vang, Đà Nẵng cho thấy phương pháp lọc này có thể khử H_2S đạt hiệu suất 88 – 95%. Giá trị pH trong nước làm thoáng giảm từ 6,8 xuống 4,2, thời gian lưu khí là 220s và chủng vi sinh vật Acidithiobacillus thiooxidans chiếm ưu thế.

Từ khóa - quá trình sinh học; khử H_2S; khí sinh học; H_2S; làm sạch khí sinh học.

Abstract - Biogas is a renewable energy source formed by the anaerobic decomposition of organic compounds with CH_4, CO_2, H_2S and water vapor as the main component. Due to high combustion heat of CH_4, biogas is often used for cooking, lighting and as fuel for generators at livestock farms,... However, the presence of H_2S in biogas corrodes the metal parts of equipment, which reduces the reliability and the life of the equipment using biogas. This paper presents efficient H_2S removal of biogas by biological process. Pilot-scale biological experiments for H2S removal from biogas were done at the farm of Trung Son corporation, in Hoa Vang District, Da Nang. The results reveal that H_2S removal efficiency reaches about 88 - 95%. The pH value of water as a transient decreases from 6.8 to 4.2, and gas residence time is 220s and Acidithiobacillus microorganisms dominate.

Key words - biological process; remove hydrogen sulfide; biogas; H_2S; biogas filtration.

1. Đặt vấn đề

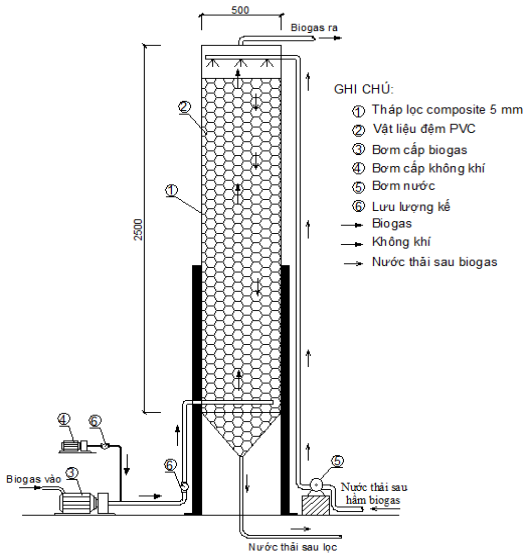
Công nghệ khí sinh học ngày càng được phát triển mạnh trên toàn thế giới [6]. Ở Việt Nam, việc sử dụng khí sinh học để làm nhiên liệu nhằm tiết kiệm nhiên liệu hóa thạch, giảm phát thải chất khí gây hiệu ứng nhà kính và bảo vệ môi trường là khá thuận lợi vì nước ta có gần 80% dân số sống ở nông thôn. Chất thải trong sản xuất nông nghiệp và chăn nuôi là nguồn nguyên liệu rất tốt để sản xuất biogas. Khí sinh học (biogas) là nguồn năng lượng tái sinh được hình thành từ quá trình phân hủy kỵ khí các hợp chất hữu cơ, với thành phần chủ yếu là CH_4, CO_2, H_2S và hơi nước. Khí CH_4 cháy cho nhiệt lượng cao nên biogas thường được dùng để đun nấu, thắp sáng, làm nhiên liệu cho động cơ máy phát điện tại các trang trại chăn nuôi, các nhà máy sản xuất quy mô lớn,... Tuy nhiên, sự hiện diện của H2S trong biogas là một trở ngại lớn cho việc ứng dụng làm nhiêu liệu vì nó gây ăn mòn các bộ phận kim loại của thiết bị. H_2S đặc biệt có hại khi sử dụng biogas làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong. Sản phẩm của chúng sinh ra trong quá trình cháy, SO_2 gây ăn mòn các bộ phận động cơ trong buồng đốt và các chi tiết tiếp xúc với khí thải. Trong mọi trường hợp sử dụng, việc lọc bỏ H_2S đều rất cần thiết. Theo kết quả nghiên cứu trước đây, hàm lượng H_2S trong biogas làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong tĩnh tại cho phép lên đến 500ppm [1]. Vì vậy việc lựa chọn phương pháp lọc phù hợp sẽ tiết kiệm được chi phí đầu tư và vận hành hệ thống sản xuất điện bằng biogas. Quá trình lọc "khô" (bằng phương pháp hấp phụ) là phù hợp với trạm sản xuất biogas quy mô nhỏ. Các giải pháp lọc "khô" này có thể được chấp nhận trên quan điểm mức độ phức tạp về kỹ thuật, yêu cầu bảo trì và hiệu quả lọc dựa trên phản ứng hóa học của H_2S với một chất phù hợp. Cách loại trừ H_2S thực tế nhất đối với trạm cấp biogas quy mô nhỏ là dùng phương pháp khô với chất hấp phụ chứa sắt [1], [5], [8]. Phương pháp hấp phụ để loại bỏ H_2S trong biogas ở các trang trại qui mô lớn thường gặp một số vấn đề như: hiệu quả các bộ lọc H_2S không cao, chi phí xử lý lại khá cao. Độ bền vật liệu lọc thấp nên phải thường xuyên bảo trì thay thế vật liệu lọc. Do đó các nhà máy, trang trại thường ít sử dụng các bộ lọc này hoặc nếu có thì cũng không bảo trì thường xuyên dẫn đến các thiết bị sử dụng khí sinh học thường rất nhanh giảm tuổi thọ. Vì vậy các dự án đầu tư thường không hiệu quả, chi phí khấu hao thiết bị lớn. Đối với các trạm sản xuất biogas qui mô lớn thì xử lý H_2S dùng phương pháp sinh học bằng cách sử dụng các nhóm vi sinh hữu cơ để thực hiện ôxy hoá tạp khí trong biogas là phù hợp nhất. H_2S bị oxy hóa bởi quá trình sinh học thành các sản phẩm axit hay lưu huỳnh tự do. Phương pháp này bao gồm phun một lượng không khí nhỏ (khoảng 2-8%) vào biogas. Lượng không khí tối thiểu cần thiết để xử lý H_2S được xác định bằng thực nghiệm. Oxy hóa sinh học hiện nay là một trong những phương pháp dùng phổ biến nhất ở những trạm biogas qui mô lớn trên thế giới [2-4], [7], [9]. Tuy nhiên ở Việt Nam, các nghiên cứu về phương pháp lọc sinh học để khử H_2S trong biogas mới chỉ là bước đầu, số lượng các nghiên cứu còn rất ít. Nghiên cứu này góp phần giải quyết một số vấn đề tồn tại về việc khử H_2S trong biogas ở các trang trại qui mô lớn ở nước ta bằng cách sử dụng phương pháp sinh hóa.

2. Giải quyết vấn đề

2.1. Nội dung nghiên cứu

Để xác định khả năng loại bỏ H_2S trong biogas nhóm nghiên cứu đã thiết lập mô hình tháp lọc H_2S bằng phương

pháp oxi hóa sinh học. Tháp lọc được làm bằng vật liệu composite với các thông số như sau: đường kính 500 mm, chiều cao 2800 mm, thể tích 550 lít. Thể tích hữu ích 280 lít. Trong tháp bổ sung vật liệu đệm sinh học hình cầu. Sơ đồ cấu tạo của tháp lọc được thể hiện ở Hình 1.



Hình 1. *Cấu tạo tháp lọc H_2S*

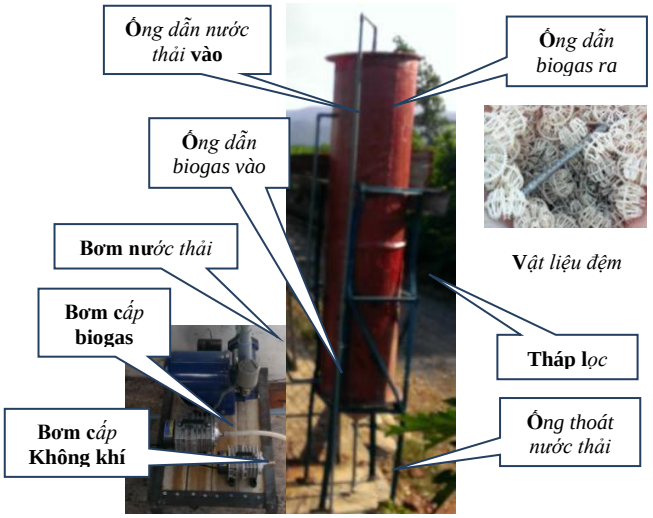
Nguồn biogas được lấy từ hầm biogas xử lý nước thải chăn nuôi heo tại trang trại chăn nuôi thuộc Công ty Cổ phần Chăn nuôi Trung Sơn, xã Hòa Phú, huyện Hòa Vang, Đà Nẵng với các thành phần như sau: CH_4 (65–72%),
CO_2 (27–35%), H_2S > 2000 ppm..., Biogas được cấp vào tháp lọc bằng máy nén khí với Q_b = 70lit/p ± 5%, dòng biogas được trộn với không khí bằng máy nén khí nhỏ với Q_k = 3lit/p ± 1%; tháp lọc được tưới với lưu lượng Q_n = 40lit/p ± 5%; thời gian lưu khí t = 220s

Trong quá trình hoạt động của tháp lọc tiến hành theo dõi các thông số sau:

+ CH_4, H_2S trong biogas trước và sau khi xử lý (tần suất 3 ngày/lần đo);

+ pH nước tưới vật liệu đệm sinh học (tần suất hằng tuần);

+ Phát triển vi sinh vật (theo từng giai đoạn).



Hình 2. *Tháp lọc H_2S và các thiết bị*

2.2. Phương pháp nhiên cứu

- Phương pháp thực nghiệm

Thiết lập mô hình khử H_2S trong biogas bằng quá trình oxi hóa sinh học.

- Phương pháp đo nhanh

Sử dụng các máy đo nhanh thành phần biogas.

Hình 3. *Máy đo thành phần bioags GFM 435 và Gas 2000 Plus*

Sử dụng giấy quỳ tím và máy đo pH cầm tay để xác định giá trị pH của nước tưới.

- Phương pháp phân tích vi sinh

Sử dụng TCVN xác định chủng vi sinh vật hình thành trong tháp lọc.

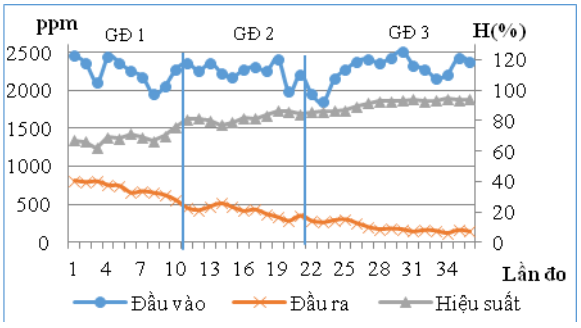
- Phương pháp xử lý số liệu

Sử dụng phần mềm Origin để tổng hợp và xử lý số liệu thu được.

3. Kết quả và thảo luận

Hình 4 mô tả diễn biến nồng độ H_2S trước và sau khi qua cột lọc sinh học. Từ Hình 4 ta thấy hiệu quả lọc H_2S của tháp lọc bằng phương pháp oxi hóa sinh học trải qua 3 giai đoạn:

+ Giai đoạn 1 là giai đoạn khởi động. Hiệu suất lọc H_2S ở giai đoạn này rất thấp khoảng 55 - 60%; nồng độ H_2S đầu vào khoảng (1950 - 2460) ppm và nồng độ H_2S đầu ra khoảng (450 - 810) ppm. Ở giai đoạn này chủ yếu diễn ra quá trình oxi hóa H_2S thành S hoặc SO_4^{2-} và quá trình hấp thụ S và SO_4^{2-} của nước tưới với thời gian khởi động khoảng 30 ngày (10 lần đo).

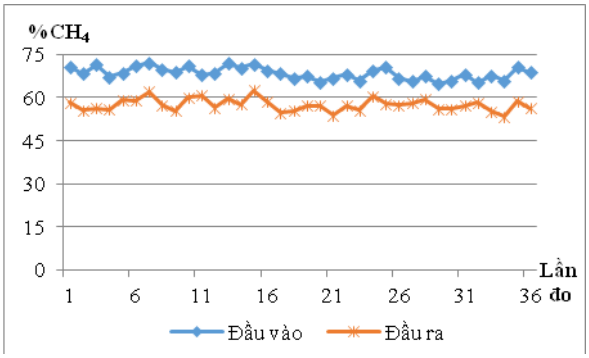


Hình 4. *Đồ thị biểu diễn hiệu quả lọc H_2S của tháp lọc qua từng giai đoạn*

+ Giai đoạn 2 là giai đoạn hình thành màng vi sinh vật. Hiệu suất lọc ở giai đoạn này đạt khoảng 70 – 80%. Nồng độ H_2S đầu vào khoảng (1980-2410) ppm và nồng độ H_2S đầu ra khoảng (280-620) ppm. Ở giai đoạn này, nhờ hình thành màng vi sinh vật mà hiệu suất lọc H_2S tăng lên rõ rệt. Thời gian hình thành và ổn định màng vi sinh vật khoảng 36 ngày (từ lần đo thứ 11 đến lần đo thứ 22).

+ Giai đoạn 3 là giai đoạn hiệu suất lọc H_2S ổn định nhất và hiệu suất đạt 88 – 95%, nồng độ H_2S đầu vào

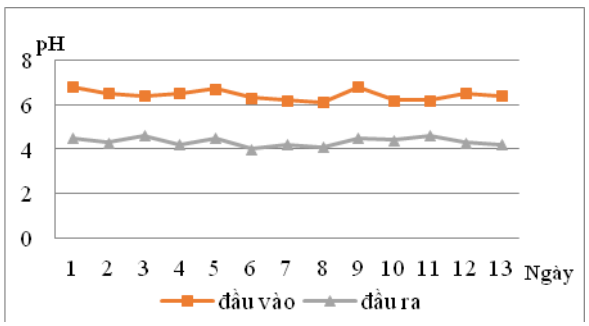
khoảng (1850 - 2510) ppm và nồng độ H_2S đầu ra khoảng (120 - 350) ppm và duy trì dưới 120 ppm. Trong giai đoạn này chủng vi sinh vật Acidithiobacillus thiooxidans chiếm ưu thế với mật độ $2,8x10^7$ CFU/g, thời gian khảo sát ở giai đoạn 3 là 42 ngày (từ lần đo thứ 23 đến lần đo thứ 36).



Hình 5. *Đồ thị biểu diễn nồng độ CH_4 của biogas trước và sau khi qua tháp lọc*

Nồng độ CH_4 trong thành phần của biogas trước và sau khi qua tháp lọc được thể hiện trong Hình 5. Theo Hình 5, nồng độ CH_4 sau lọc có sự suy giảm do lượng không khí được tiêm vào dòng biogas đầu vào. Nồng độ CH_4 trước lọc dao động khoảng (64 – 72%) và sau lọc dao động khoảng (53 – 62%). Tuy vậy, nồng độ CH_4 đầu ra vẫn đảm bảo làm nguồn nhiên liệu cung cấp cho các mục đích sử dụng như làm chất đốt, làm nhiên liệu cho máy phát điện, ... [1].

Hình 6 biểu diễn giá trị pH của nước tưới vật liệu đệm. Từ Hình 6, ta thấy giá trị pH của nước tưới vật liệu đệm đầu vào và đầu ra có sự thay đổi rõ rệt và khá ổn định, giá trị pH đầu vào dao động từ 6 - 6,8, trong khi đó giá trị pH đầu ra dao động 4 - 4,2. Nguyên nhân của việc giảm giá trị pH này là do trong tháp lọc diễn ra quá trình hấp thụ, một lượng S và SO_4^{2-} được hình thành từ quá trình oxi hóa H_2S của nước tưới.



Hình 6. *Đồ thị biểu diễn giá trị pH của nước tưới vật liệu đệm*

4. Kết luận

Có thể áp dụng phương pháp sinh học để xử lý H_2S trong biogas.

Hiệu suất lọc H_2S của phương pháp sinh học đạt 88 – 95% và hiệu suất này được duy trì trong thời gian dài.

Trong quá trình xử lý hình thành môi trường axit yếu trong tháp lọc, thể hiện ở giá trị pH nước tưới đầu ra.

Có thể áp dụng phương pháp sinh hóa để lọc H_2S trong biogas với lưu lượng lớn và nguồn tiêu thụ liên tục, phù hợp với cho việc cấp biogas cho lò hơi và máy phát điện biogas công suất lớn.

Chi phí lọc H_2S thấp và ít tạo ra sản phẩm phụ.

Cần các nghiên cứu để tối ưu hóa thời gian lưu khí, lượng không khí thêm vào, tải trọng bề mặt vật liệu đệm,…

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Bùi Văn Ga, Nghiên cứu công nghệ sử dụng biogas dùng để phát điện, káo máy công tác và vận chuyển cơ giới, đề tài cấp Nhà nước, Mã số: 2010G/35, năm 2012.

[2] Kuo-Ling Ho, Wei-Chih Lin, Ying-Chien Chung, Yu-Pei Chen, Ching-Ping Tseng, *Elimination of high concentration hydrogen sulfide and biogas purification by chemical-biological process*, Chemosphere, Volume 92, 2013, Pages 1396-1401

[3] Maikel Fernández, Martín Ramírez, Rosa María Pérez, José Manuel Gómez, Domingo Cantero, Hydrogen sulphide removal from biogas by an anoxic biotrickling filter packed with Pall rings Original Research Article, *Chemical Engineering Journal*, Volume 225, 1 June 2013, Pages 456-463.

[4] N. de Arespacochaga, C. Valderrama, C. Mesa, L. Bouchy, J. L. Cortinaa, Biogas biological desulphurisation under extremely acidic conditions for energetic valorisation in Solid Oxide Fuel Cells, *Chemical Engineering Journal*, Volume 255, 1 November 2014, Pages 677–685

[5] Phạm Đình Long, Nghiên cứu ứng dụng oxit sắt xử lý H2S trong khí biogas phục vụ động cơ phát điện công suất 80 – 600KVA, Mã số: T2010-02-99, 2010.

[6] The Environment, Health and Safety Division Georgia Tech Research Institute Atlanta, Georgia Biogas Utilisation handbook, 2008.

[7] Teodorita AlSeadu, Dominik Rutz, Heinz Prassl, Michael Korttner, Tobias Finsterwalder, Silke Volk, Rainer Janssen, Biogas handbook, University of Southern Denmark Esbjerg, Niels Bohrs Vej 9-10, DK-6700 Esbjerg, Denmark, 2008.

[8] Trương Lê Bích Trâm, Nghiên cứu sản xuất, tinh luyện khí biogas để làm nhiên liệu cho động cơ cỡ nhỏ ở khu vực nông thôn, đề tài hỗ trợ học viên cao học, Mã số: SĐH08-CH-07, năm 2009.

[9] Wei-Chih Lin, Yu-Pei Chen, Ching-Ping Tseng, Pilot-scale chemical – biological system for efficient H2S removal from biogas, *Bioresource Technology*, Volume 135, May 2013, Pages 283-291.

(BBT nhận bài: 20/12/2014, phản biện xong: 26/12/2014)