

NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT THAN HOẠT TÍNH TỪ GÁO DỪA

EXPERIMENTAL STUDY ON THE PRODUCTION PROCESS OF ACTIVATED COAL FROM COCONUT SHELL

Phạm Duy Vũ¹, Hoàng Ngọc Đồng¹, Nguyễn Đức Minh¹

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng; pduv@dut.udn.vn

(Nhận bài: 30/8/2020; Chấp nhận đăng: 12/11/2020)

Tóm tắt - Sản xuất than hoạt tính từ quá trình nhiệt phân chậm đang được nhiều nhà khoa học trên thế giới và Việt Nam nghiên cứu phát triển và ứng dụng. Tuy nhiên, ở Việt Nam hiện nay việc nghiên cứu sản xuất than hoạt tính từ gáo dừa với qui mô nhỏ phù hợp ở nông thôn chưa được nghiên cứu. Trong bài báo này, dựa vào kết quả nghiên cứu thực nghiệm của các nhà nghiên cứu trên thế giới tác giả lựa chọn được kiểu lò phù hợp với qui mô nhỏ. Đồng thời, thực hiện các kết quả nghiên cứu thực nghiệm quá trình nhiệt phân chậm nhằm xác định được độ bộ thông số vận hành tối ưu để sản xuất than từ gáo dừa là: nhiệt độ nhiệt phân từ 350 đến 360°C, thời gian thực hiện quá trình nhiệt phân là 120 phút. Than hoạt tính tạo ra từ nghiên cứu đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của than hoạt tính.

Từ khóa - Sinh khối; nhiệt phân chậm; than hoạt tính, nhiệt độ nhiệt phân; thời gian nhiệt phân.

1. Đặt vấn đề

Than hoạt tính là một dạng của cacbon được xử lý để tạo thành những lỗ rỗng có thể tích nhỏ và tăng diện tích bề mặt. Chỉ một gam than hoạt tính có diện tích bề mặt rất lớn từ 500 đến 2500 m²/g nên nó được ứng dụng như một chất lý tưởng để lọc hút nhiều loại hóa chất [1]. Ngoài cacbon thì phần còn lại trong than hoạt tính thường là tro, các kim loại kiềm và vụn cát. Với các ưu điểm vượt trội như diện tích bề mặt riêng lớn, giá thành rẻ, không độc hại nên than hoạt tính được sử dụng trong nhiều lĩnh vực như y tế, xử lý nước, xử lý khí thải, lọc không khí, công nghiệp. Trong công nghiệp, than hoạt tính được ứng dụng để xử lý nước, lọc các chất độc hữu cơ, kim loại nặng... Trong y tế, than hoạt tính là loại thuốc giải độc cho các bệnh nhân bị ngộ độc thuốc, thực phẩm hay hóa chất và một số chất độc nấm, phóng xạ... Trong cuộc sống, than hoạt tính lại được sử dụng để làm đẹp, tăng cường sức khỏe, lọc nước sinh hoạt,... Từ đó, ta có thể thấy nhu cầu than hoạt tính hiện nay rất lớn.

Than hoạt tính được sản xuất từ nhiều nguồn nguyên liệu khác nhau như than đá, sản phẩm dầu mỏ, phế phẩm từ quá trình khai thác nông lâm nghiệp (biomass): Vỏ trấu, vỏ hạt cà phê, xơ dừa, mùn cưa, bụi bông, vỏ hạt đậu cove, tre lõi ngô, vỏ xoài, gáo dừa. Trong đó, than hoạt tính sản xuất từ phế phẩm nông lâm nghiệp có giá thành rẻ nhất và là nguồn nguyên liệu chính sản xuất than hoạt tính ở Việt Nam.

Hiện nay, ở Việt Nam các nguồn nguyên liệu chính được sử dụng để sản xuất than hoạt tính là gáo dừa, tre; Chủ yếu tập trung ở một số tỉnh ở Nam Bộ và Bắc Bộ với qui mô lớn được sản xuất trong các nhà máy công nghiệp. Còn ở miền trung, nguồn nguyên liệu này nằm rải rác dọc theo vùng ven biển, chi phí vận chuyển tập trung về một

Abstract - Production of activated carbon from slow pyrolysis is being researched, developed and applied by many scientists in the world and Vietnam. However, in Vietnam today, research on producing activated carbon from coconut shell with a small scale suitable in rural areas has not been studied. In this paper, based on the results of empirical research by researchers around the world, the author chooses the suitable furnace type with small scale. At the same time, performing experimental research on slow pyrolysis to determine the optimal set of operating parameters for coal production from coconut shells is: pyrolysis temperature from 350 to 360°C, Pyrolysis time is 120 minutes. Activated carbon generated from research meets the technical requirements of activated carbon.

Key words - Biomass; slow pyrolysis; activated carbon; pyrolysis temperature; pyrolysis time.

nhà máy tăng cao dẫn đến khó khăn trong việc cạnh tranh giá thành cũng như nâng cao năng suất của nhà máy. Vì vậy, một trong các biện pháp nhằm nâng cao giá trị của cây dừa là tận dụng nguồn gáo dừa này sản xuất than hoạt tính ngay tại mỗi địa phương. Tuy nhiên, hiện nay công nghệ cũng như thiết bị sản xuất than hoạt tính từ gáo dừa có công suất nhỏ phù hợp với qui mô và trình độ của bà con nông dân chưa được nghiên cứu và triển khai. Từ đó cho thấy, việc nghiên cứu lựa chọn công nghệ phù hợp cũng như chế tạo thiết bị có công suất nhỏ đặt tại các địa phương dọc theo vùng biển miền Trung nhằm sản xuất than hoạt tính từ gáo dừa có ý nghĩa khoa học và thực tế cao.

Quá trình sản xuất than hoạt tính gồm 2 giai đoạn chính là than hóa và hoạt hóa [5]. Vì vậy, để nghiên cứu quá trình sản xuất than hoạt tính ta cần phải nghiên cứu cả 2 quá trình này. Tuy nhiên, hiện nay ở Việt Nam chưa có mẫu lò cũng như công nghệ phù hợp cho quá trình than hóa và hoạt hóa từ gáo dừa có qui mô nhỏ phù hợp cho vùng nông thôn. Việc nghiên cứu tính toán, chế tạo mẫu lò này cũng như xác định các thông số vận hành phù hợp đóng vai trò quan trọng trong việc sản xuất than hoạt tính từ gáo dừa.

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả lựa chọn được mẫu lò phù hợp với qui mô nhỏ nhằm thực hiện cả 2 quá trình than hóa và hoạt hóa; Đồng thời thực hiện việc tính toán, thiết kế và chế tạo mẫu lò có công suất 5 kg/mẻ. Từ đó, thực hiện các nghiên cứu thực nghiệm nhằm xác định được các thông số vận hành như khoảng nhiệt độ, thời gian nhiệt phân phù hợp để than hoạt tính đạt được chất lượng cao nhất. Ngoài ra, kết quả nghiên cứu còn xác định được một số đặc tính đánh giá chất lượng của than hoạt tính được sản xuất từ nghiên cứu thực nghiệm.

¹ The University of Danang - University of Sciences and Technology (Vu Pham Duy, Hoang Ngoc Dong, Nguyen Duc Minh)

2. Phương pháp nghiên cứu

2.1. Giới thiệu phương pháp sản xuất than hoạt tính

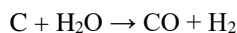
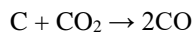
Quá trình sản xuất than hoạt tính được thể hiện trên Hình 1, bao gồm 2 giai đoạn: Than hóa và hoạt hóa.



Hình 1. Quá trình sản xuất than hoạt tính

Than hóa được tạo ra từ quá trình nhiệt phân chậm, gia nhiệt trong điều kiện không có oxy. Sản phẩm của quá trình này chủ yếu là chất rắn tạo ra hệ thống lỗ rỗng [1]. Đối với nguyên liệu là các loại biomass, có cấu tạo từ những hệ phân tử lớn nên khi bị tác động nhiệt sẽ phân hủy thành các phân tử nhỏ hơn. Trong quá trình này, một số chất dễ phân hủy thường được giải phóng dưới dạng khí hoặc chất lỏng để lại các lỗ xốp trên chất rắn, các nguyên tử cacbon còn lại sẽ dịch chuyển lại với khoảng cách rất nhỏ (<1nm) trong khối vật liệu rắn được gọi là than.

Hoạt hóa là quá trình nâng cao hoạt tính cho than sau quá trình than hóa. Bản chất của hoạt hóa là quá trình lấy đi những nguyên tử cacbon trong thể tích hạt than dưới tác dụng của nhiệt độ và những tác nhân hoạt hóa. Nó được thực hiện từ hoạt hóa vật lý hoặc hoạt hóa hóa học [2]. Quá trình hoạt hóa vật lý có thể sử dụng tác nhân là hơi nước hoặc khí CO₂, ở nhiệt độ môi trường khoảng 850 đến 950°C các tác nhân này phản ứng với nguyên tử C theo phương trình phản ứng:



Cứ mỗi nguyên tử C bị phân ứng tạo thành một lỗ xốp trong cấu trúc của than hoặc phá vỡ thành các liên kết tạo ra hệ thống mạch mao quản làm tăng diện tích bề mặt của than.

Hoạt hóa hóa học thường được dùng để nâng cao hoạt tính cho than có nguồn gốc thực vật. Các tác nhân hóa học thường được sử dụng là ZnCl₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, H₃PO₄, HCl, NaOH. Nguyên liệu đầu vào được trộn với hóa chất này, ở môi trường phản ứng có nhiệt độ 500÷800 °C các tác nhân hoạt hóa phản ứng với C và tạo ra những lỗ xốp trong cấu trúc của than. Hoạt hóa bằng phương pháp hóa học có ưu điểm là hiệu suất thu hồi than cao hơn. Tuy nhiên, có nhược điểm là năng suất thấp hơn, việc cơ khí hóa và tự động hóa khó khăn hơn.

Như vậy, có thể thấy quá trình than hóa và hoạt hóa đóng vai trò quan trọng trong việc sản xuất than hoạt tính. Vì vậy, việc xác định mẫu lò phù hợp cho quá trình than hóa gáo dừa ở vùng nông thôn và xác định các yếu tố vận hành ảnh hưởng đến quá trình nhiệt phân đóng vai trò quyết định đến việc sản xuất thành công than hoạt tính từ gáo dừa. Để tiết kiệm chi phí đầu tư và thuận lợi trong vận hành vận hành mẫu lò được lựa chọn nghiên cứu thực hiện được cả hai quá trình than hóa và hoạt hóa.

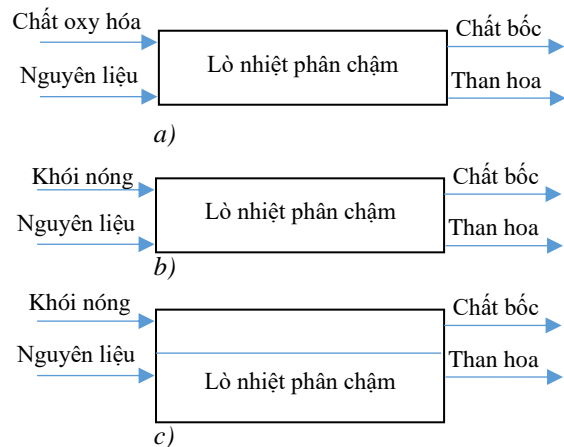
2.2. Lựa chọn mẫu lò nhiệt phân thực hiện quá trình sản xuất than hoạt tính phù hợp với qui mô nhỏ cho vùng nông thôn

Theo kết quả nghiên cứu Bridgwater A.V. [3], các yếu

tố chính ảnh hưởng đến quá trình nhiệt phân chậm:

- Tốc độ gia nhiệt thấp: 0 ÷ 2 °C/phút;
- Tốc độ phát ra các chất dễ bay hơi từ các hạt sinh khối thấp;
- Thời gian lưu sản phẩm quá trình nhiệt phân rất lâu, từ vài phút tới vài ngày;
- Nhiệt độ phản ứng: 200 ÷ 400 °C.

Các điều kiện này được thực hiện trong lò nhiệt phân chậm [4] với các phương pháp cấp nhiệt được thực hiện theo Hình 2. Theo đó, quá trình cấp nhiệt được phân thành 2 loại trực tiếp (Hình 2a, 2b) và gián tiếp (Hình 2c). Với việc cấp nhiệt trực tiếp nhiên liệu được đốt một phần hoặc đốt toàn bộ trong buồng đốt phụ. Phương pháp này có hiệu quả thu hồi than cao, tuy nhiên chất lượng than thấp hơn phương pháp cấp nhiệt gián tiếp [4]. Cho nên với mục đích tiếp tục sử dụng sản phẩm than để thực hiện quá trình hoạt hóa sản xuất than hoạt tính thì phương pháp cấp nhiệt gián tiếp thường được lựa chọn.



Hình 2. Các phương pháp cấp nhiệt cho quá trình nhiệt phân chậm. a), b): Cấp nhiệt trực tiếp; c): Cấp nhiệt gián tiếp

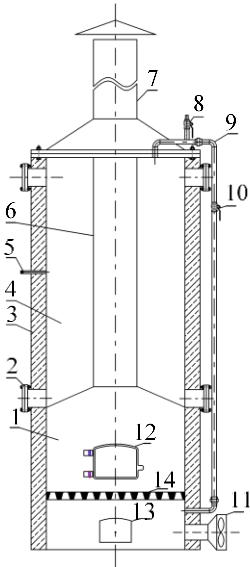
Với mục đích sử dụng nguồn nguyên liệu gáo dừa dọc theo vùng nông thôn sản xuất than hoạt tính và nguồn nhiên liệu cung cấp nhiệt cũng tận dụng từ nguồn phế phụ phẩm ở vùng nông thôn tại các địa phương dọc theo vùng biển ở miền Trung nên kiểu lò lựa chọn phải phù hợp với qui mô công suất nhỏ, chi phí đầu tư rẻ, thiết bị vận hành đơn giản. Vì vậy, nhóm nghiên cứu đã lựa chọn kiểu lò cấp nhiệt gián tiếp, buồng đốt phụ có năng suất nguyên liệu cung cấp là 5 kg/m². Sơ đồ nguyên lý hệ thống thiết bị được thể hiện trên Hình 3.

2.3. Mô tả lò nhiệt phân chậm sản xuất than hoạt tính năng suất 5 kg nguyên liệu/m²

Quá trình sản xuất than hoạt tính gồm 2 giai đoạn: Than hóa và hoạt hóa. Để giảm chi phí đầu tư thiết bị, vận hành đơn giản mẫu lò lựa chọn đều thực hiện được cả 2 quá trình này.

Từ việc lựa chọn kiểu lò ở Hình 3.a, nhóm tác giả đã tính toán, thiết kế và chế tạo lò nhiệt phân sản xuất than hoạt tính thể hiện trên Hình 3.b. Gáo dừa được nạp vào khoang chứa nguyên liệu. Sử dụng nguồn biomass có sẵn tại địa phương làm nhiên liệu để đốt cháy cấp nhiệt cho lò nhiệt phân. Nhằm tiết kiệm năng lượng hệ thống được lắp đặt thêm bộ sấy không khí và bộ hồi lưu khí nhiệt phân. Quá trình cấp nhiệt được kiểm soát bằng việc điều chỉnh lưu lượng không khí

cấp cho buồng đốt bằng biến tần (V) thông qua bộ thermostat với đầu cảm biến nhiệt độ (T) đặt dọc bên trong khoang chứa nguyên liệu. Quá trình nhiệt phân được kiểm soát bằng cách quan sát khí nhiệt phân thoát ra khỏi van (8). Quá trình này kết thúc khi không còn khí nhiệt phân sinh ra. Sản phẩm của quá trình nhiệt phân này là than.



Hình 3. Lò nhiệt phân biomass sản xuất than hoạt tính

a) Nguyên lý lò nhiệt phân; b) Lò nhiệt phân nghiên cứu thực nghiệm

1. Buồng đốt, 2. Cửa tháo liệu, 3. Lớp vật liệu cách nhiệt,
4. Khoang chứa nguyên liệu, 5. Đầu gắn cảm biến nhiệt độ,
6. Ống dẫn sản phẩm cháy, 7. Ống khói, 8. Van lấy mẫu khí,
9. Ống dẫn khí nhiệt phân, 10. Quạt cấp gió,
11. Cửa cấp nhiên liệu, 12. Ghi

Ngâm than này với dung dịch NaOH 10% trong khoảng 2 giờ, sau đó tháo dung dịch NaOH ra ngoài. Tiếp tục gia nhiệt cho lò cho đến khi nhiệt độ trong khoang nguyên liệu đạt $650 \div 700^\circ\text{C}$ và được duy trì trong 90 phút. Quá trình hoạt hóa kết thúc, than được chuyển thành than hoạt tính.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Phương pháp nghiên cứu thực nghiệm xác định thông số vận hành tối ưu cho quá trình than hóa

Để làm chủ được công nghệ sản xuất than hoạt tính từ gáo dừa bằng công nghệ nhiệt phân chậm trên thiết bị đã chế tạo, chúng ta phải cần xác định nhiệt độ nhiệt phân và khoảng thời gian thực hiện quá trình nhiệt phân tối ưu tương ứng với khối lượng than thu được nhỏ nhất. Nhiệt độ quá trình nhiệt phân được theo dõi thông qua nhiệt kế T, thời gian nhiệt phân được tính từ khi bắt đầu có khí nhiệt phân sinh ra đến khi kết thúc bằng cách quan sát lượng khí thông qua van 8. Khối lượng nguyên liệu gáo dừa và than được xác định bằng cân Satorius.

Các đặc tính cơ bản của than hoạt tính được phân tích theo các tiêu chuẩn hiện hành như chỉ số hấp phụ iod, độ cứng, độ ẩm, độ tro [5]. Ngoài ra, có thể đánh giá sơ bộ chất lượng của than hoạt tính bằng cách dùng phích cắm có gắn đèn sãn, cho 2 chân phích cắm chạm vào than cần thử. Nếu là than hoạt tính thì đèn sáng, đèn càng sáng thì chỉ số hấp phụ iod càng cao, chất lượng than càng tốt.

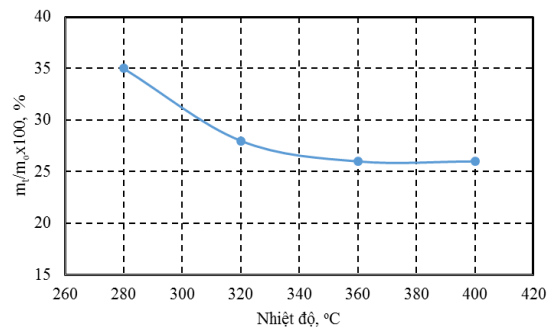
Để nâng cao độ tin cậy của kết quả thu được, mỗi mẫu

thí nghiệm được tiến hành 3 lần trong cùng điều kiện. Kết quả thu được là trung bình cộng của 3 lần thí nghiệm đó.

3.2. Kết quả nghiên cứu thực nghiệm xác định nhiệt độ và thời gian nhiệt phân chậm tối ưu cho quá trình sản xuất than

Từ thiết bị lò nhiệt phân được chế tạo nhóm tác giả đã thực hiện các nghiên cứu thực nghiệm nhằm xác định nhiệt độ và thời gian nhiệt phân tối ưu.

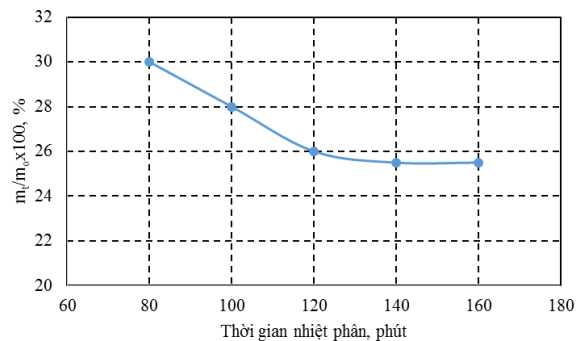
Gáo dừa được đập nhỏ thành nhiều mảnh, các mảnh gáo dừa được sắp xếp sao cho thể tích điền đầy lớn nhất. Tiến hành quá trình đốt cháy nhiên liệu, nhiệt độ trong khoang chứa nguyên liệu gáo dừa tăng dần đến nhiệt độ t_{np} . Từ kết quả nghiên cứu [3] ta lựa chọn được các giá trị nhiệt độ thực hiện quá trình nhiệt phân là $t_{np} = 280, 320, 360, 400^\circ\text{C}$. Khối lượng gáo dừa ban đầu $m_0 = 5 \text{ kg}$. Sau thời gian nhiệt phân khối lượng than thu được là m_t . Tỷ số m_t/m_0 phụ thuộc vào t_{np} được thể hiện trên Hình 4.



Hình 4. Hàm lượng than thu hồi phụ thuộc vào nhiệt độ nhiệt phân

Từ kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy, khi nhiệt độ lò phản ứng tăng dần từ 280°C thì hàm lượng than thu hồi có xu hướng giảm nhanh. Khi giá trị nhiệt độ nhiệt phân lớn hơn 360°C thì hàm lượng than thu hồi ổn định, không giảm nữa. Từ đó có thể thấy, khoảng nhiệt độ tối ưu tương ứng với khối lượng than thu hồi ổn định nhất trong điều kiện nhiệt phân chậm là từ 350 đến 360°C .

Thực hiện nghiên cứu thực nghiệm xác định thời gian nhiệt phân tối ưu tương ứng với nhiệt độ nhiệt phân 350°C . Kết quả thí nghiệm thực nghiệm thể hiện trên đồ thị Hình 5.



Hình 5. Hàm lượng than thu hồi phụ thuộc vào thời gian nhiệt phân

Từ kết quả trên Hình 5 cho thấy, khi thời gian nhiệt phân tăng từ 80 đến 120 phút thì khối lượng than thu hồi giảm nhanh. Tuy nhiên, tiếp tục gia tăng thời gian nhiệt phân thì hàm lượng than thu hồi tiến đến xu hướng ổn định, không giảm nữa. Như vậy, thời gian nhiệt phân tối ưu là khoảng 120 phút.

3.3. Các đặc tính của than hoạt tính được sản xuất từ quá trình nhiệt phân gáo dừa

Than được tạo thành từ quá trình nhiệt phân gáo dừa được tiếp tục thực hiện quá trình hoạt hóa. Mẫu than được hoạt hóa lấy từ than tạo ra từ điều kiện vận hành tối ưu: nhiệt độ 350°C, thời gian nhiệt phân 120 phút. Than được ngâm với dung dịch NaOH 10% trong khoảng 2 giờ; Sau đó được ủ trong lò với nhiệt độ đạt 700°C và duy trì khoảng nhiệt độ này trong thời gian 90 phút. Tiến hành giảm nhiệt độ trong lò và thu hồi than hoạt tính (Hình 6). Để đánh giá chất lượng, than hoạt tính được kiểm nghiệm nhằm xác định các đặc tính của nó tại trung tâm kỹ thuật đo lường chất lượng 2; Kết quả được thể hiện ở Bảng 1.



Hình 6. Than hoạt tính thu được từ nghiên cứu thực nghiệm
Bảng 1. Các đặc tính của than hoạt tính từ gáo dừa

Stt	Thông số	Đơn vị	Kết quả	Phương pháp
1	Độ ẩm (105°C)	%	2,8	Phương pháp sấy
2	pH (dung dịch 10%)	%	9,82	Theo yêu cầu
3	Tro	%	3,6	DDVN IV, 9.8
4	Chỉ số hấp phụ Iod	mg/g	631,3	ASTM(D4607:2006) và TCXDVN (310:2004)
5	Benzen		0	

So sánh kết quả ở Bảng 1 với các đặc điểm cơ bản của than hoạt tính [5] cho thấy, than hoạt tính tạo ra từ nghiên

cứu thực nghiệm của nhóm tác giả thỏa mãn các đặc tính cơ bản của than hoạt tính.

4. Kết luận

Từ kết quả của việc nghiên cứu thực nghiệm sản xuất than hoạt tính từ gáo dừa, nhóm tác giả đã lựa chọn được kiểu lò phù hợp với qui mô nhỏ, dễ dàng vận hành phù hợp ở vùng nông thôn. Thiết bị có cấu tạo đơn giản, giá thành phù hợp, có thể lưu chuyển dễ dàng. Đây cũng là ưu điểm của thiết bị, một lò có thể sử dụng được cho nhiều hộ gia đình có gáo dừa.

Các kết quả nghiên cứu quá trình nhiệt phân chậm nhằm xác định độ bộ thông số vận hành tối ưu để sản xuất than từ gáo dừa là: Nhiệt độ nhiệt phân từ 350 đến 360°C, thời gian thực hiện quá trình nhiệt phân là 120 phút.

Từ mẫu than tạo ra từ quá trình nhiệt phân chậm thực hiện quá trình hoạt hóa để sản xuất than hoạt tính. Kết quả kiểm nghiệm các đặc tính cơ bản cho thấy than hoạt tính từ nghiên cứu thực nghiệm đáp ứng yêu cầu của than hoạt tính.

Trong thời gian tới, nhóm tác giả tiếp tục nghiên cứu nhằm hoàn thiện hệ thống để nâng cao chất lượng than hoạt tính cũng như nghiên cứu sản xuất than hoạt tính từ các nguồn nguyên liệu biomass khác nhau.

Lời cảm ơn: Bài báo này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa – Đại học Đà Nẵng với đề tài có mã số: T2019-02-01.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Bridgwater, A.V., Meier, D., Radlein, D., "An overview of fast pyrolysis of biomass", Org. Geochem., 1999, 30 pp. 1479-1493.
- [2] Xuan Liu, Yang Zhang and co-workers, *Characterization of corn-cob-derived biochar and pyrolysis kinetics in comparison with corn stalk and sawdust*, 2014.
- [3] A.V. Bridgwater (2011), *Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*, Biomass and bioenergy, volume 38, pages 68-94.
- [4] W. Emrich (1985), *Handbook of Charcoal Making: The traditional and industrial methods*, D. Reidel Publishing Company.
- [5] <http://thantrau.vn/than-hoat-tinh-la-gi-tong-quan-ve-than-hoat-tinh/>
- [6] [https://vi.wikipedia.org/wiki/ Than_hoat_tinh](https://vi.wikipedia.org/wiki/Than_hoat_tinh)