

CHẤT THẢI RẮN TỪ QUÁ TRÌNH KHÍ HÓA VỎ MẮC-CA: TIỀM NĂNG SỬ DỤNG LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ

SOLID WASTE FROM MACADAMIA NUTSHELL GASIFICATION: POTENTIAL USED AS ADSORBENT

Nguyễn Văn Đông¹, Trần Văn Bấy²,
Nguyễn Hồng Nam², Vũ Ngọc Linh^{1,*}

DOI: <https://doi.org/10.57001/huih5804.46>

TÓM TẮT

Việc mở rộng sản xuất mắc-ca trên toàn cầu dẫn đến nguy cơ ngày càng tăng của các sản phẩm phụ như vỏ hạt mắc ca gây ô nhiễm môi trường. Sự kết hợp giữa năng lượng và sản xuất than sinh học từ hạt mắc ca là một giải pháp khả thi để tận dụng phụ phẩm nông nghiệp và tạo ra các chất hấp phụ gốc sinh học có giá trị cao, mang lại nhiều ứng dụng trong việc xử lý môi trường. Trong nghiên cứu này, các kết quả thực nghiệm thu được về các đặc tính của vỏ hạt mắc ca đã làm nổi bật tính thích hợp của nó làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sinh khối với độ ẩm và hàm lượng tro tương đối thấp lần lượt là 5,62% và 0,99%. Hàm lượng chất bốc bay được tìm thấy trong vỏ hạt mắc-ca là đáng kể 82,59% và nhiệt trị cao của vỏ mắc-ca được xác định là 18,71MJ/kg. Phân tích SEM, BET về chất thải rắn cho thấy bề mặt than có độ xốp tương đối lớn, diện tích bề mặt là 783,04m²/g. Hơn nữa, phân tích FT-IR cho thấy ít nhóm chức lưu lại trên bề mặt than.

Từ khóa: Than sinh học, vỏ hạt mắc-ca, khí hóa, nông nghiệp bền vững, hấp phụ.

ABSTRACT

The global expansion of macadamia production leads to an increasing risk of the by-products such as nutshell causing environmental pollution. The combination of energy and biochar production from macadamia nutshell is a propable solution to utilize agricultural residues and generate high-value bio-based adsorbents that offer numerous applications in environmental remediation. In this study, the obtained experimental results on the properties of macadamia nutshell highlighted its suitability as feedstock for biomass gasification with the relatively low moisture content and ash content of 5.62% and 0.99%, respectively. The volatile matter content of macadamia nutshell was found to be significant at 82.59%, and its higher calorific value was identified to be 18.71MJ/kg. The SEM, BET analysis of the solid waste suggested that the char surface has a relatively large porosity, the surface area is 783.04m²/g. Moreover, the FT-IR analysis showed little functional groups retaining on the char surface.

Keywords: Biochar, macadamia nutshell, gasification, sustainable agriculture, adsorbent.

¹Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội

²Khoa Cơ khí, Trường Đại học Giao thông Vận tải

³Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội

*Email: vungoclinh96@gmail.com

Ngày nhận bài: 25/8/2022

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 12/10/2022

Ngày chấp nhận đăng: 27/10/2022

1. GIỚI THIỆU

Mắc-ca là một loại cây thân gỗ có nguồn gốc ở ven biển phía bắc New South Wales và phía nam Queensland của nước Úc [1]. Hạt mắc-ca gồm hai loại vỏ, lớp vỏ cứng bên trong và vỏ mềm bọc bên ngoài lớp vỏ cứng và nhân, Mắc-ca được công nhận là loại hạt cao cấp trên thế giới do hàm lượng và chất lượng dầu cao và hương vị đặc biệt [2]. Tổng sản lượng mắc-ca toàn cầu năm 2020 đạt gần 63000 tấn. Úc, Nam Phi và Trung Quốc là ba quốc gia sản xuất mắc-ca hàng đầu chiếm đến 2/3 sản lượng mắc-ca toàn cầu [3]. Cây mắc-ca được du nhập vào Việt Nam từ cuối thế kỷ XX và phân bố chủ yếu ở các tỉnh Tây Nguyên và Tây Bắc [4]. Sản lượng mắc-ca của Việt Nam năm 2020 đạt khoảng 1600 tấn chiếm 3% sản lượng mắc-ca toàn cầu [3].

Trong nông nghiệp vỏ mắc-ca được coi là một phụ phẩm, tỉ trọng của vỏ chiếm khoảng 70% - 77% của hạt mắc-ca [5]. Do lượng phụ phẩm trong sản xuất hạt mắc-ca là rất lớn nếu không được xử lý đúng cách sẽ gây ô nhiễm môi trường, vì vậy yêu cầu cần có một phương pháp thích hợp để xử lý vỏ hạt mắc-ca. Một vài nghiên cứu đã chỉ ra một số phương pháp để xử dụng vỏ mắc-ca như làm phân bón [6], sản xuất nhiên liệu rắn [7], sản xuất than hoạt tính [8]. Một giải pháp tiềm năng chuyển đổi vỏ hạt mắc-ca thành than sinh học bằng phương pháp khí hóa. Khí hóa sinh khối là một quá trình chuyển đổi nhiệt hóa nhằm chuyển hóa sinh khối thành khí tổng hợp (thành phần chủ yếu là CO, H₂). Khí tổng hợp có thể được sử dụng trực tiếp để sản xuất nhiệt hoặc điện. Vì vậy mục tiêu của nghiên cứu là sản xuất than sinh học bằng phương pháp khí hóa vỏ hạt mắc-ca và ứng dụng than sinh học làm chất hấp phụ chi phí thấp và thân thiện với môi trường.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Nguyên liệu sinh khối

Vỏ hạt mắc-ca được lấy từ huyện Krông Năng, tỉnh Đắk Lắk, Việt Nam. Sau khi được thu gom, sinh khối được rửa sạch và đựng trong túi sấy ở 60°C 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 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 (FCdb = 100 - V - A). Nhiệt trị cao được xác định bằng thiết bị Parr 6200 Calorimeter.

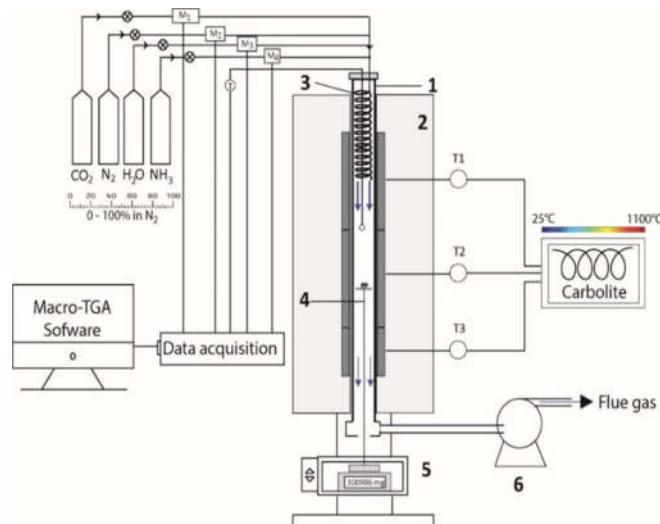
2.2. Than sinh khối

Than sinh khối được chế tạo bằng lò nung Nabertherm ở nhiệt độ 600°C trong 1 giờ. 300g vỏ cứng hạt mắc-ca được cho vào một hộp kín nung trong N₂ (3 lít/phút).

2.3. Quá trình khí hóa

Quá trình khí hóa được thực hiện ở nhiệt độ 950°C với xúc tác 20%CO₂ 20%H₂O bởi hệ thống Macro thermo-gravimetric analyzer (Macro-TGA) đặt tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH), được thiết kế bởi USTH và hãng CIRAD. Hệ thống này bao gồm một lò phản ứng được làm bằng ống gốm có kích thước 110 x 7,5cm (chiều dài x đường kính) (1) được đặt bên trong thiết bị gia nhiệt (2). Lò phản ứng được giữ nhiệt độ đồng nhất bởi ba vùng gia nhiệt độc lập T1, T2, T3. Mỗi loại khí được chỉ định bởi một đồng hồ đo lưu lượng riêng biệt. Mẫu sinh khối được đặt trong khay chứa gắn liền thang nâng hạ, khối lượng mẫu được đo liên tục bằng cân (5) và được ghi lại bằng máy tính mỗi 5 giây một lần.

2.4. Phân tích hành vi nhiệt



Hình 1. Hệ thống khí hóa Macro thermo-gravimetric analysis

Trong nghiên cứu này hành vi nhiệt của vỏ hạt mắc-ca được thể hiện bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng trường vi mô (TGA-DTG) bởi hệ thống khí hóa Macro thermo-gravimetric analyzer trong hình 1. Mô tả chi tiết hệ thống tại phần 2.3. Đầu tiên 8,5g vỏ macadamia được đặt trên giá đỡ mẫu (4) và đưa vào lò phản ứng. Sau đó khí N₂ bên trong lò phản ứng được thiết lập (3 lít/phút). Với tốc độ gia nhiệt 5°C/phút, lò phản ứng được làm nóng từ nhiệt độ phòng đến 900°C. Sự giảm khối lượng liên tục được theo dõi và ghi lại trên máy tính, sau đó dữ liệu thu được sẽ được phân tích thông qua phần mềm Origin 2018. Sử dụng phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) với phân tích đo nhiệt trọng lượng vi sai (DTG), các đặc điểm nhiệt quan trọng của vỏ hạt mắc-ca đã được khảo sát, chẳng hạn như tốc độ phân hủy và nhiệt độ phân hủy ban đầu và tối đa.

2.5. Phân tích hấp/nhả N₂

Máy phân tích BET của hãng Micromeritics 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 sấy ở 300°C trong dòng khí N₂ trong 4 giờ. Dữ liệu được ghi lại trong khoảng áp suất 0 < p/p₀ < 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. Quét kính hiển vi điện tử

Kính hiển vi điện tử (SEM) TM4000plus Hitachi. SEM cung cấp hình ảnh trực quan về hình thái của bề mặt than và độ rỗng xốp của nó.

2.7. Phân tích Phổ hồng ngoại

Sự hiện diện của các nhóm chức trên bề mặt than sinh học từ hạt mắc-ca được phát hiện thông qua phương pháp phân tích quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR), sử dụng phổ kế UATR-FTIR (PerkinElmer-) với dải MIR 450 - 4000cm⁻¹ và độ phân giải 4cm⁻¹.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất hóa lý của sinh khối

Đặc tính của vỏ cứng hạt mắc-ca được thể hiện trong bảng 1, có thể thấy độ ẩm chỉ chiếm 5,62% khối lượng, độ ẩm thấp sẽ giúp quá trình khí hóa nhanh hơn và tiết kiệm một năng lượng khi bỏ qua giai đoạn sấy. Hàm lượng tro là 0,99%, hàm lượng tro thấp sẽ làm giảm khả năng bị tắc nghẽn hệ thống khí hóa. Hàm lượng chất bốc là 82,59%, hàm lượng chất bốc cao sẽ thu được nhiều năng lượng trong quá trình khí hóa. Nhiệt trị cao bằng 18,71(MJ/kg) cao hơn nhiệt của một số loại gỗ như gỗ sồi và gỗ phi lao [9].

Bảng 1. Đặc tính lý hóa của vỏ hạt mắc-ca

M* (%)	A** (%)	V** (%)	FC** (%)	HHV* (MJ/kg)
5,62	0,99	82,59	16,42	18,71

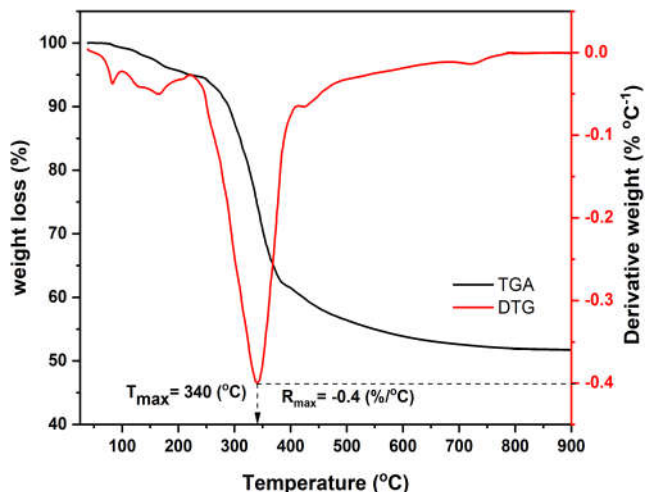
M: Độ ẩm, A: Hàm lượng tro, V Hàm lượng chất bốc, FC Hàm lượng các-bon cố định, HHV: Nhiệt trị cao. * Kết quả tính trên mẫu ướt, ** Kết quả tính trên mẫu khô.

3.2. Hành vi nhiệt của sinh khối vỏ cứng hạt mắc-ca

Hành vi nhiệt của vỏ cứng hạt mắc-ca được thực hiện trong điều kiện khí N₂, tốc độ gia nhiệt là 5°C/phút cho đến khi đạt đến 900°C. Các đường cong TGA-DTG được thể hiện trên hình 2. Quá trình phân hủy nhiệt của vỏ cứng hạt mắc-ca được chia làm 3 giai đoạn liên tiếp nhau đó là quá trình mất nước, phân hủy và hình thành than.

Xem xét các đường cong TGA-DTG trong hình 2, đỉnh chính của quá trình mất nước ở 167°C thể hiện sự giảm khối lượng do bay hơi của các phân tử H₂O. Ở dải nhiệt độ từ (220 - 450°C) khối lượng của mẫu giảm đi 40% và tỉ lệ hao hụt khối lượng lớn nhất R_{max} = -0,41 (%/°C) đỉnh của quá

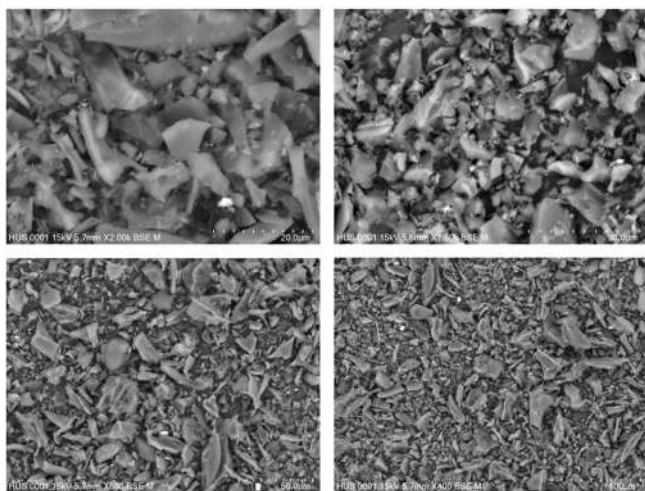
trình ở nhiệt độ 340°C điều này có thể được giải thích do sự phân hủy của hemicellulose, cellulose và một phần lignin. Ở giai đoạn trên 450°C khối lượng của mẫu giảm đi không đáng kể do phần lớn chất bay hơi và phân hủy ở hai quá trình trước, vật liệu còn lại chỉ là than.



Hình 2. TGA-DTG của vỏ cứng hạt mắc-ca

3.3. Hình thái học bề mặt của chất thải rắn

Hình thái học của chất thải rắn được thể hiện bằng hình ảnh SEM, ảnh SEM cho phép hình dung về hình thái bề mặt và độ xốp vi mô của vật liệu. Hình 3 cho thấy bề mặt của chất thải rắn gỗ ghe không đồng nhất, xuất hiện một số cấu trúc rỗng xốp.



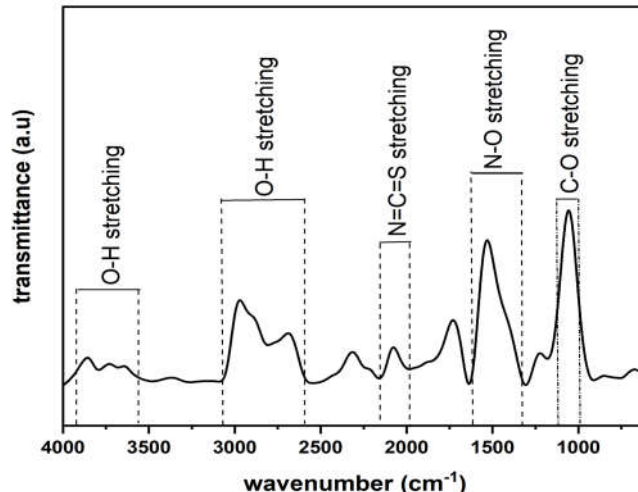
Hình 3. Hình ảnh SEM bề mặt của chất thải rắn

3.4. Đặc tính hấp phụ của chất thải rắn

3.4.1. Nhóm chức hóa học bề mặt

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. Một số nhóm chức quan sát được của than sinh học từ vỏ cứng hạt mắc-ca, các đỉnh ở khoảng 3700 - 3584cm⁻¹ và 3200 - 2700cm⁻¹ được gán cho nhóm chức O-H và các đỉnh ở khoảng 2140 - 1990cm⁻¹ được gán cho nhóm N=C=S. Các đỉnh ở khoảng 1600-1300cm⁻¹ được đặc trưng

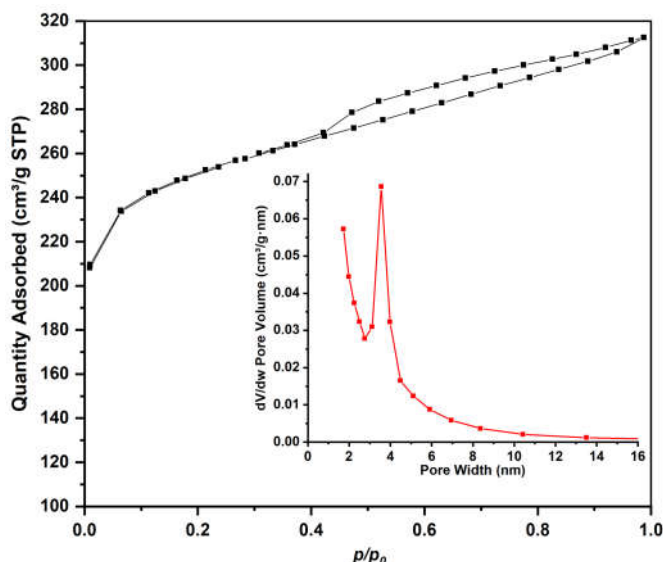
bởi nhóm (N-O). Các đỉnh ở khoảng 1124 - 1087cm⁻¹ được gán cho nhóm (C-O). Kết quả này cho thấy có ít nhóm chức xuất hiện trên bề mặt chất thải rắn, do đó cơ chế hấp phụ vật lý đóng vai trò quan trọng trong việc sử dụng vật liệu làm chất hấp phụ.



Hình 4. Hình ảnh nhóm chức bề mặt của chất thải rắn

3.4.2. Diện tích bề mặt và phân bố lỗ

Đường hấp/nhả N₂ và phân bố lỗ của than sinh học sau quá trình khí hóa vỏ hạt mắc-ca được thể hiện trong hình 5. Đường hấp/nhả N₂ của chất thải rắn tương đồng với đường loại IV trong phân loại của IUPAC chứng tỏ vật liệu có nhiều vi mao quản và độ rỗng xốp lớn. Bảng 2 tóm tắt tổng diện tích bề mặt (S_{BET}), tổng thể tích mao quản (V_{Total}), đường kính lỗ xốp (D_{mean pore}) 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 N₂ và phân bố lỗ xốp của chất thải rắn

S_{BET} của chất thải rắn đạt giá trị cao 783,04m²/g. Ngoài ra, S_{Micro}, V_{Micro} và D_{mean pore} cũng đạt các giá trị cao, lần lượt là 567,13m²/g và 0,29cm³/g, 2,42nm.

Bảng 2 Diện tích bề mặt và thể tích mao quản của chất thải rắn

S_{BET} (m^2/g)	V_{Total} (cm^3/g)	S_{Micro} (m^2/g)	V_{Micro} (cm^3/g)	$D_{mean\ pore}$ (nm)
783,04	0,47	567,13	0,29	2,42

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 và sử dụng như một chất hấp phụ.

4. KẾT LUẬN VÀ ĐỀ XUẤT

Nghiên cứu này đã khảo sát các đặc tính của vỏ cứng hạt mắc-ca, cũng như khả năng ứng dụng vật liệu này trong quá trình sản xuất đồng thời năng lượng và than sinh học bằng công nghệ khí hóa. Các kết quả trên cho thấy vỏ cứng hạt mắc-ca phù hợp để trở thành nguyên liệu cho quá trình khí hóa do có hàm lượng tro và độ ẩm thấp. Các kết quả phân tích SEM, BET, FT-IR của chất thải rắn từ quá trình khí hóa vỏ cứng hạt mắc-ca cho thấy vật liệu có độ rỗng xốp và diện tích bề mặt lớn, bề mặt có ít nhóm chức nên cơ chế hấp phụ vật lý là chủ đạo. 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, nghiên cứu cũng cho thấy rằng chất thải rắn từ quá trình khí hóa vỏ cứng hạt mắc-ca có thể trở thành một chất hấp phụ hiệu quả với chi phí thấp để chế tạo và thân thiện với môi trường.

LỜI CẢM ƠN

Tác giả Vũ Ngọc Linh thực hiện nghiên cứu được tài trợ bởi Tập đoàn Vingroup và hỗ trợ bởi Chương trình học bổng thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (VINIF), Viện Nghiên cứu Dữ liệu lớn, mã số VINIF.2021.TS.137.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. M. A. Nagao, H. H. Hirae, R. A. Stephenson, 1992. *Macadamia: Cultivation and physiology*. Critical Reviews in Plant Sciences, vol. 10, no. 5, pp. 441–470, doi: 10.1080/07352689209382321.
- [2]. J. Lin, W. Zhang, X. Zhang, X. Ma, S. Zhang, S. Chen, 2022. *Signatures of selection in recently domesticated macadamia*. Nat Commun, vol. 13, no. 1, Art. no. 1, doi: 10.1038/s41467-021-27937-7.
- [3]. *Nuts and dried fruits statistical yearbook 2019/2020*. INC international Nut & Dried Fruits, 2020.
- [4]. N. La, D. Catacutan, J. Roshetko, A. Mercado, T. My, V. Hanh, 2016. *Agroforestry guide for sloping land in Northwest Viet Nam*. Tri Thuc Publishing House, ISBN: 1978-604-943-397-9.
- [5]. E. dos S. Penoni, R. Pio, F. A. Rodrigues, L. A. C. Maro, F. C. Costa, 2011. *Análise de frutos e nozes de cultivares de nogueira-macadâmia*. Cienc. Rural, vol. 41, pp. 2080–2083, doi: 10.1590/S0103-84782011001200007.
- [6]. D. Maselesele, J. B. O. Ogola, R. N. Murovhi, 2021. *Macadamia Husk Compost Improved Physical and Chemical Properties of a Sandy Loam Soil*. Sustainability, vol. 13, no. 13, p. 6997, doi: 10.3390/su13136997.

[7]. U. Samaksaman, W. Pattaraprakorn, A. Neramittagapong, E. Kanchanatip, 2021. *Solid fuel production from macadamia nut shell: effect of hydrothermal carbonization conditions on fuel characteristics*. Biomass Conv. Bioref., doi: 10.1007/s13399-021-01330-2.

[8]. A. C. Martins, O. Pezoti, A. I. Cazetta, K. C. Bedin, D. A. S. Yamazaki, G. F. G. Bandoch, 2015. *Removal of tetracycline by NaOH-activated carbon produced from macadamia nut shells: Kinetic and equilibrium studies*. Chemical Engineering Journal, vol. 260, pp. 291–299, doi: 10.1016/j.cej.2014.09.017.

[9]. Huu Linh Nguyen, Duc Dung Le, Hong Nam Nguyen, Viet Thieu Trinh, 2020. *Thermal Behavior of Woody Biomass in a Low Oxygen Atmosphere Using Macro-Thermogravimetric Analysis*. GMSARN International Journal, 14, pp. 37–41.

AUTHORS INFORMATION

Nguyen Van Dong¹, Tran Van Bay², Nguyen Hong Nam², Vu Ngoc Linh

¹VNU University of Engineering and Technology

²Faculty of Mechanical Engineering, University of Transport and Communications

³University of Science and Technology of Hanoi