

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

-----o0o-----

**VŨ NGỌC LINH**

**NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH VÀ ỨNG DỤNG CỦA SẢN PHẨM KHÍ  
VÀ RẮN CẤU TRÚC MICRO-NANO TỪ QUÁ TRÌNH KHÍ HÓA  
CÁC PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ  
CHUYÊN NGÀNH VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO**

**Hà Nội - 2024**

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ**

-----o0o-----

**VŨ NGỌC LINH**

**NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH VÀ ỨNG DỤNG CỦA SẢN PHẨM KHÍ  
VÀ RẮN CẤU TRÚC MICRO-NANO TỪ QUÁ TRÌNH KHÍ HÓA  
CÁC PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA**

Ngành đào tạo: Vật liệu và Linh kiện Nano

Mã số: 944012801.QTD

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ CHUYÊN NGÀNH VẬT LIỆU VÀ LINH  
KIỆN NANO**

**NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:**

**1. GS. TS. NGUYỄN NĂNG ĐỊNH**

**2. TS. NGUYỄN HỒNG NAM**

**Hà Nội - 2024**

## LỜI CẢM ƠN

Trước tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và chân thành đến giáo sư hướng dẫn của tôi, GS.TS. Nguyễn Năng Định, vì sự chỉ dẫn quý báu, hỗ trợ kịp thời và những lời phê bình mang tính xây dựng trong suốt quá trình thực hiện luận văn. Sự chỉ dẫn của thầy là yếu tố then chốt giúp tôi đạt được thành công.

Tôi cũng muốn gửi lời cảm ơn chân thành tới thầy đồng hướng dẫn của tôi, TS. Nguyễn Hồng Nam, vì sự hỗ trợ đáng kể của thầy trong suốt quá trình ba năm rưỡi thực hiện chương trình tiến sĩ. Thầy luôn mang lại những góp ý hữu ích và thú vị về nghiên cứu của tôi, cũng như gợi ý các chủ đề đầy thách thức để tôi khám phá. Nghiên cứu đổi mới trong quá trình làm tiến sĩ luôn đi kèm với nhiều thử thách và rủi ro, nhưng thầy đã truyền cảm hứng cho tôi và cùng chia sẻ những thành quả, đồng hành cùng tôi qua những thăng trầm trong nghiên cứu. Sự hỗ trợ liên tục của thầy trong những thời điểm khó khăn đã an ủi và thúc đẩy tôi tiếp tục con đường học tập của mình.

Tôi cũng xin gửi lời cảm ơn đến nhóm nghiên cứu "Phát triển Năng lượng Bền vững và Môi trường" (SEED) tại Trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH) - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam. Sự hỗ trợ nhiệt tình của họ trong suốt quá trình làm việc tại phòng thí nghiệm đã đặt nền móng quan trọng cho nghiên cứu của tôi.

Tôi cũng muốn gửi lời cảm ơn chân thành nhất tới ban lãnh đạo cùng tập thể cán bộ Khoa Vật lý Kỹ thuật và Công nghệ Nano, trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội vì đã cho tôi cơ hội tham gia vào công việc giảng dạy và nghiên cứu. Đồng thời, các quý thầy/cô tại đơn vị luôn sẵn sàng hướng dẫn và hỗ trợ tôi thông qua các cuộc thảo luận thẳng thắn về những khó khăn, cũng như cho tôi những lời khuyên quý giá trong cả các vấn đề cá nhân và chuyên môn.

Là một nghiên cứu sinh và giảng viên tại Trường Đại học Công nghệ, Đại học Quốc gia Hà Nội, tôi rất vinh dự và biết ơn khi nhận được sự ngưỡng mộ và tin tưởng của các bạn

sinh viên. Do đó, tôi muốn gửi lời cảm ơn đến Nguyễn Văn Đông, Trần Trọng Quyền, Đỗ Quang Hợp, Văn Huy Đạt, Trần Thanh Lương, Đặng Ngọc Cường, Phạm Phú Nhuận, Đỗ Minh, và các bạn khác. Sự giúp đỡ và đồng hành của họ đã là động lực rất lớn trong suốt quá trình nghiên cứu, giúp tôi hoàn thành luận văn.

Tôi cũng vô cùng biết ơn những người bạn thân thiết nhất của tôi là Nguyễn Đăng Quang, Nguyễn Bảo Thắng, Đoàn Hải Tuyên, Nguyễn Minh Quang, Nguyễn Việt Hưng, Bùi Thế Anh, Phạm Quang Lễ. Sự hỗ trợ không ngừng của họ là minh chứng cho việc các khó khăn trong hành trình tìm kiếm tri thức của tôi dần trở nên nhẹ nhàng hơn. Sự đồng viên của họ thúc đẩy tôi vượt qua những trở ngại nhỏ và mở rộng tầm nhìn.

Hơn hết, tôi mãi mãi biết ơn gia đình tôi, những người đã cho tôi cuộc sống, luôn ủng hộ và sẵn sàng giúp đỡ tôi. Tình yêu và sự kiên nhẫn của họ đã là nguồn cảm hứng lớn nhất trong suốt chặng đường, và tôi biết rằng họ sẽ luôn bên cạnh tôi khi tôi đối mặt với những thử thách trong cuộc sống.

Cuối cùng, tôi muốn gửi lời cảm ơn tới vợ tôi, Nguyễn Thị Tố Linh, vì đã luôn là chỗ dựa tinh thần vững chắc cho tôi trong những thời điểm khó khăn nhất của hành trình này.

Nghiên cứu này được hỗ trợ một phần bởi Trung tâm Hỗ trợ Nghiên cứu Châu Á, Đại học Quốc gia Hà Nội với nguồn kinh phí từ Viện Nghiên cứu Cao cấp CHEY, mã số CA.23.03A. Cùng với đó là quỹ học bổng Ươm tạo tài năng trẻ dành cho nghiên cứu sinh và thực tập sinh sau tiến sĩ có năng lực nghiên cứu xuất sắc của Đại học Quốc Gia Hà Nội, và Chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới Sáng tạo Vingroup – VINIF đã hỗ trợ tôi trong quá trình nghiên cứu thực hiện luận án này.

**Vũ Ngọc Linh**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan các kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận án này do tôi thực hiện dưới sự hướng dẫn của tập thể cán bộ hướng dẫn gồm GS.TS. Nguyễn Năng Định, và TS. Nguyễn Hồng Nam. Kết quả nghiên cứu trong luận án là trung thực, các tài liệu tham khảo đã được trích dẫn đầy đủ.

**Tác giả**

**Vũ Ngọc Linh**

## MỤC LỤC

<b>MỞ ĐẦU .....</b>	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN.....</b>	<b>6</b>
1.1. Mắc ca .....	6
1.1.1. Định nghĩa và lịch sử phát triển .....	6
1.1.2. Tình hình sản xuất.....	7
1.1.3. Phụ phẩm hạt mắc ca .....	7
1.1.3.1. Đặc tính phụ phẩm hạt mắc ca.....	10
1.1.3.2. Ứng dụng phụ phẩm hạt mắc ca .....	15
1.2. Bối cảnh phát triển năng lượng sinh học.....	21
1.3. Công nghệ khí hóa: giải pháp tiềm năng để sản xuất năng lượng từ phụ phẩm nông nghiệp .....	26
1.3.1. Công nghệ khí hóa .....	26
1.3.2. Cơ chế chuyển hóa .....	27
1.4. Nghiên cứu điều kiện khí hóa .....	30
1.4.1. Nhiệt độ khí hóa .....	30
1.4.2. Tác nhân khí hóa .....	31
1.5. Nghiên cứu quá trình khí hóa .....	34
1.6. Ứng dụng phụ phẩm khí hóa.....	36
1.7. Cơ chế hấp phụ của than khí hóa .....	46
1.8. Nghiên cứu khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca .....	47
<b>KẾT LUẬN CHƯƠNG.....</b>	<b>49</b>
<b>CHƯƠNG 2: VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM .....</b>	<b>51</b>
2.1. Thu thập và phân tích đặc tính nguyên liệu .....	51
2.1.1. Thu thập nguyên liệu.....	51
2.1.2. Phân tích đặc tính nguyên liệu .....	52
2.2. Khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm .....	56

2.2.1. Nhiệt phân nguyên liệu .....	56
2.2.2. Khí hóa than ở quy mô phòng thí nghiệm .....	57
2.2.2.1. Hệ thống nhiệt trọng lượng.....	58
2.2.2.2. Quy trình và điều kiện khí hóa.....	59
2.3. Khí hóa ở quy mô thử nghiệm .....	59
2.3.1. Hệ thống khí hóa Power Pallet 20kW .....	59
2.3.2. Quy trình vận hành.....	60
2.4. Phân tích đặc tính sản phẩm khí hóa.....	61
2.4.1. Phân tích sản phẩm khí tổng hợp .....	61
2.4.2. Phân tích đặc tính than .....	64
2.4.2.1. Thành phần nhóm chức bề mặt (Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier)	64
2.4.2.2. Phân tích nguyên tố (Huỳnh quang tia X) .....	65
2.4.2.3. Phân tích cấu trúc rỗng xốp .....	66
2.4.2.4. Phân tích đặc tính hình thái (SEM-EDS).....	70
2.5. Nghiên cứu khả năng ứng dụng than làm vật liệu hấp phụ.....	72
2.5.1. Hấp phụ CO <sub>2</sub> .....	72
2.5.2. Hấp phụ thuốc nhuộm .....	74
2.5.2.1. Xác định điểm đẳng điện của than phụ phẩm hạt mắc ca.....	74
2.5.2.2. Hấp phụ thuốc nhuộm bằng than phụ phẩm hạt mắc ca.....	74
2.5.2.3. Đường chuẩn dung dịch thuốc nhuộm BG .....	75
<b>CHƯƠNG 3: NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA LÀM</b>	
<b>NGUYÊN LIỆU KHÍ HÓA SINH KHỐI SINH NHIÊN LIỆU .....</b>	<b>77</b>
3.1. Khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm .....	77
3.1.1 Đặc tính nguyên liệu phụ phẩm hạt mắc ca .....	77
3.1.1.1. Tính chất lý-hóa .....	77
3.1.1.2. Tính chất nhiệt của phụ phẩm hạt mắc ca.....	78
3.1.2. Biến đổi sản phẩm khí trong quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.....	80
3.2. Khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô thử nghiệm .....	87

KẾT LUẬN CHƯƠNG.....	91
<b>CHƯƠNG 4: NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH VẬT LIỆU THAN KHÍ HÓA PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA.....</b>	<b>93</b>
4.1. Biến đổi đặc tính than khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm .....	93
4.1.1. Tốc độ chuyển hóa than trong quá trình khí hóa .....	93
4.1.2. Biến đổi thành phần nhóm chức trên bề mặt than .....	95
4.1.3. Biến đổi thành phần hữu cơ và vô cơ của than .....	98
4.1.4. Biến đổi cấu trúc than .....	101
4.1.4.1. Cấu trúc rỗng xốp của vật liệu .....	101
4.1.4.2. Cấu trúc micro-nano của vật liệu .....	106
4.1.5. Biến đổi hình thái than .....	109
4.2. Đặc tính than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô thử nghiệm.....	113
4.2.1. Đặc tính cấu trúc vật liệu than .....	113
4.2.2. Thành phần hữu cơ và vô cơ của vật liệu than .....	114
4.2.3. Đặc tính hình thái của vật liệu than .....	117
4.2.4. Thành phần nhóm chức trên bề mặt vật liệu than .....	118
KẾT LUẬN CHƯƠNG.....	120
<b>CHƯƠNG 5: THỬ NGHIỆM ỨNG DỤNG THAN KHÍ HÓA PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA.....</b>	<b>122</b>
5.1. Thử nghiệm ứng dụng than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm .....	122
5.1.1. Thử nghiệm khả năng hấp phụ CO <sub>2</sub> .....	122
5.1.2. Thử nghiệm khả năng hấp phụ thuốc nhuộm.....	125
5.1.2.1. Giá trị pH <sub>pzc</sub> của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.....	125
5.1.2.2. Dung lượng hấp phụ thuốc nhuộm BG của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.....	127
5.2. Nghiên cứu ứng dụng hấp phụ CO <sub>2</sub> của vật liệu than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm .....	130
KẾT LUẬN CHƯƠNG.....	132



<b>KẾT LUẬN .....</b>	<b>133</b>
<b>DANH SÁCH CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC.....</b>	<b>137</b>
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO .....</b>	<b>139</b>

## DANH MỤC HÌNH VẼ

<b>Hình 1.1:</b> Hình thái quả mắc ca trưởng thành. (a) Chùm quả mắc ca với vỏ xanh (b) Từ trái sang phải: quả nứt vỏ; h, rón hạt; m, lỗ noãn; s, đường nối giữa rón hạt và lỗ noãn. (c) Theo chiều kim đồng hồ: hạt trong vỏ quả ('vỏ quả'); bên trong vỏ quả với vỏ hạt phủ tannin; vỏ trong ('vỏ hạt') cho thấy lớp men trên bề mặt bên trong, m, lỗ noãn nằm ở đầu có men; h, rón hạt nằm ở đầu ngược lại; phôi nằm bên trong vỏ hạt với đỉnh lá mầm hướng về phía lỗ noãn (m) [6] .....	8
<b>Hình 1.2:</b> Nhân hạt mắc ca [6] .....	9
<b>Hình 1.3:</b> Phân tử cellulose trong quá trình khí hóa với tác nhân không khí.....	32
<b>Hình 1.4:</b> Phân tử cellulose trong quá trình khí hóa với tác nhân (a) hơi nước, và (b) CO <sub>2</sub> .....	33
<b>Hình 1.5:</b> Quá trình khí hóa than trong môi trường tác nhân hỗn hợp CO <sub>2</sub> và H <sub>2</sub> O.....	35
<b>Hình 2.1:</b> Nhiệt lượng kế Parr6200 .....	54
<b>Hình 2.2:</b> Hệ thống nhiệt phân than: (a) sơ đồ và (b) hình ảnh thực tế.....	57
<b>Hình 2.3:</b> Hình minh họa hệ thống nhiệt trọng lượng cỡ lớn (bên trái), và hệ thống thực tế (bên phải).....	58
<b>Hình 2.4:</b> Hệ thống Power Pallet 20kW .....	60
<b>Hình 2.5:</b> Hệ thống phân tích khí tổng hợp.....	63
<b>Hình 2.6:</b> Tương tác của tia X với vật chất .....	66
<b>Hình 2.7:</b> Máy phân tích ASAP 2060 Micromeritics.....	73
<b>Hình 2.8:</b> Đường chuẩn của thuốc nhuộm BG .....	75
<b>Hình 3.1:</b> Đường (a) TGA, và (b) DTG của phụ phẩm hạt mắc ca trong môi trường khí tro .....	79

<b>Hình 3.2:</b> Biến đổi lưu lượng khí tổng hợp và các khí thành phần trong quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.....	81
<b>Hình 3.3:</b> Phân bố thành phần khí tổng hợp sinh ra từ (a) vỏ quả mắc ca, và (b) vỏ hạt mắc ca.....	84
<b>Hình 3.4:</b> Nhiệt trị thấp của khí tổng hợp sinh ra từ hai loại phụ phẩm hạt mắc ca .....	86
<b>Hình 3.5:</b> Hiệu suất chuyển đổi nhiệt của quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 .....	90
<b>Hình 4.1:</b> Tốc độ chuyển hóa (a) than vỏ quả và (b) than vỏ hạt xuyên suốt quá trình khí hóa ở 950 °C, trong môi trường N <sub>2</sub> với 20 % CO <sub>2</sub> , và 20 % H <sub>2</sub> O.....	95
<b>Hình 4.2:</b> Phổ FTIR của (a) than vỏ quả, và (b) than vỏ hạt mắc ca.....	96
<b>Hình 4.3:</b> Phổ XRF của (a) than khí hóa vỏ quả mắc ca ở $X = 0,75$ và (b) than khí hóa vỏ hạt mắc ca ở $X = 0,85$ .....	99
<b>Hình 4.4:</b> Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N <sub>2</sub> của (a) than vỏ quả mắc ca, và (b) than vỏ hạt mắc ca.....	103
<b>Hình 4.5:</b> Phân bố kích thước mao quản của (a) than vỏ quả mắc ca, và (b) than vỏ hạt mắc ca.....	104
<b>Hình 4.6:</b> Phổ Raman của than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca.....	107
<b>Hình 4.7:</b> Hình ảnh SEM bề mặt than vỏ quả mắc ca .....	111
<b>Hình 4.8:</b> Hình ảnh SEM bề mặt than vỏ hạt mắc ca.....	112
<b>Hình 4.9:</b> Phổ XRF của than khí hóa vỏ quả mắc ca ở hệ thống PP20.....	115
<b>Hình 4.10:</b> Hình ảnh SEM của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20.....	117
<b>Hình 4.11:</b> Phổ FTIR của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20.....	119

<b>Hình 5.1:</b> Biến đổi dung lượng hấp phụ CO <sub>2</sub> của than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca trong quá trình khí hóa .....	124
<b>Hình 5.2:</b> Giá trị pH <sub>pzc</sub> của than vỏ quả (trái), và than vỏ hạt mắc ca (phải) .....	127
<b>Hình 5.3:</b> Phổ UV-Vis của (a) than vỏ quả mắc ca, (b) và than vỏ hạt mắc ca trong dung dịch thuốc nhuộm .....	128
<b>Hình 5.4:</b> Hấp phụ CO <sub>2</sub> của than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thực nghiệm .....	131

## DANH SÁCH THUẬT NGỮ VIẾT TẮT

A	Hàm lượng tro	HHV	Nhiệt trị cao
ar	Mẫu thô nguyên trạng	LHV	Nhiệt trị thấp
BET	Brunauer – Emmett – Teller	$M$	Độ ẩm
BG	Brilliant Green	$m_o$	Khối lượng ban đầu
BJH	Barrett-Joyner-Halenda	$m_{tro}$	Khối lượng tro
BSE	Nhiều xạ điện tử tán xạ ngược	$m_{(t)}$	Khối lượng tại thời gian t
daf	Mẫu khô không tro	$S_{Total}$	Diện tích bề mặt riêng
db	Mẫu khô	SEM	Kính hiển vi điện tử quét
DTG	Vi phân nhiệt trọng lượng	TGA	Phân tích nhiệt trọng lượng
EDS	Phổ tán sắc năng lượng tia X	VM	Hàm lượng chất bốc bay
ER	Hệ số tương đương	$V_{total}$	Tổng thể tích mao quản
FC	Hàm lượng carbon cố định	wt%	Phần trăm khối lượng
FTIR	Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier	XRF	Huỳnh quang tia X
FWHM	Độ rộng tối đa tại nửa cực đại	UV-Vis	Quang phổ tử ngoại khả kiến
GC	Sắc ký khí		

## MỞ ĐẦU

Hiện trạng bùng nổ dân số kéo theo sự phát triển của các nền kinh tế toàn cầu, nhu cầu về năng lượng đang gia tăng nhanh chóng, tạo áp lực lớn lên các nguồn tài nguyên nhiên liệu hóa thạch truyền thống. Hơn nữa, kết hợp với các thách thức về môi trường và địa chính trị liên quan đến nhiên liệu hóa thạch, đã làm nổi bật tính cấp thiết trong việc phát triển các nguồn năng lượng tái tạo. Không giống như nhiên liệu hóa thạch có giới hạn, năng lượng tái tạo—chẳng hạn như năng lượng mặt trời, gió, và sinh khối—mang lại giải pháp bền vững đáp ứng nhu cầu năng lượng của thế giới, đồng thời hạn chế tác động tiêu cực môi trường và khí hậu. Trong số các nguồn năng lượng tái tạo này, năng lượng sinh khối nổi lên như một trong những công nghệ tiềm năng nhất, mang đến một giải pháp thay thế khả thi cho nhiên liệu hóa thạch trong việc theo đuổi một tương lai năng lượng bền vững.

Sinh khối, bao gồm các vật liệu hữu cơ như phụ phẩm nông-lâm nghiệp và các loại cây trồng chuyên dụng cho sản xuất năng lượng, đã thu hút sự chú ý lớn nhờ tiềm năng góp phần hạn chế mức độ phụ thuộc vào các nguồn tài nguyên không tái tạo. Đặc biệt, khí hóa sinh khối đã nổi lên như một quy trình linh hoạt và hiệu quả, cho phép chuyển đổi nguyên liệu sinh khối rắn thành khí tổng hợp (hay còn gọi là syngas) – một loại nhiên liệu khí có nhiều ứng dụng khác nhau như sản xuất điện, tạo nhiệt và làm nguyên liệu đầu vào cho sản xuất nhiên liệu sinh học và hóa chất. Ngoài sản phẩm chính là syngas với nhiều ứng dụng tiềm năng, quá trình khí hóa sinh khối còn tạo ra một lượng lớn phụ phẩm rắn gọi là than. Các tương tác giữa ma trận carbon của than và các chất phản ứng trong điều kiện nhiệt độ cao tạo ra cấu trúc rỗng xốp với các mao quản có kích cỡ micro-nano, làm gia tăng đáng kể diện tích bề mặt và thể tích của vật liệu. Mặc dù thành phần chính của than là carbon, nhưng do sự đa dạng về đặc tính của nguyên liệu sinh khối, quá trình khí hóa sinh khối tạo ra phụ phẩm than với các tính chất riêng biệt.

Sự đa dạng về tính chất của than khí hóa mở ra nhiều ứng dụng tiềm năng cho vật liệu này. Vì vậy, việc nghiên cứu kỹ lưỡng các đặc tính của phụ phẩm than là điều cần thiết khi đánh giá các loại sinh khối khác nhau làm nguyên liệu cho khí hóa, nhằm xác định những ứng dụng phù hợp. Điều này không chỉ giúp giảm thiểu các tác động tiêu cực đến môi trường của hệ thống phát năng lượng bằng cách tái sử dụng phụ phẩm rắn, mà còn cải thiện tính bền vững của công nghệ và tránh lãng phí tài nguyên quý giá.

Mắc ca hiện đang được trồng rộng rãi trên toàn thế giới. Theo Hội đồng Hạt & Trái cây Quốc tế, sản lượng hạt mắc ca toàn cầu trong năm 2019 vượt qua 60 triệu tấn, với tốc độ tăng trưởng hàng năm khoảng 3.500 tấn. Hơn nữa, việc trồng cây mắc ca ngày càng trở nên phổ biến trên toàn cầu, đặc biệt là ở các nước đang phát triển, nhờ vào giá trị hiệu quả kinh tế đáng kể của hạt mắc ca và các sản phẩm có nguồn gốc từ mắc ca. Do đó, sản lượng hạt mắc ca toàn cầu được dự đoán sẽ tiếp tục tăng trong những năm tới. Trong nghiên cứu của Bada và cộng sự (2015), nhóm tác giả phát hiện rằng phụ phẩm hạt mắc ca chiếm hơn 70 % trọng lượng tổng thể của quả mắc ca chưa xử lý [1]. Như vậy, sự tăng trưởng sản lượng hạt mắc ca sẽ kéo theo sự gia tăng đáng kể lượng phụ phẩm hạt mắc ca, mà phần lớn hiện nay được coi là chất thải. Điều này thể hiện tính thực tiễn và cấp thiết của việc nghiên cứu xác định ứng dụng phù hợp cho phụ phẩm hạt mắc ca nhằm hạn chế những tác động tiêu cực tới môi trường cũng như tránh lãng phí tài nguyên.

Giữa bối cảnh thế giới đang chú trọng vào các nguồn năng lượng tái tạo, phụ phẩm hạt mắc ca đã nổi lên như một nguồn tài nguyên tiềm năng cho sản xuất năng lượng sinh học. Bên cạnh đó, gần đây, phụ phẩm hạt mắc ca đã được các nhóm nghiên cứu trong nước và trên thế giới ứng dụng làm nguyên liệu tổng hợp vật liệu hấp phụ cấu trúc micro-nano hiệu suất cao thông qua nhiều phương pháp vật lý, hóa học khác nhau. Như vậy, bằng việc tận dụng phụ phẩm hạt mắc ca để đồng thời sản xuất khí nhiên liệu và vật liệu hấp phụ thông qua khí hóa sinh khối, chúng ta không chỉ có thể hạn chế mức độ phụ

thuộc vào các nguồn năng lượng không tái tạo mà còn góp phần giảm thiểu ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, những hiểu biết về đặc tính và ứng dụng phù hợp của sản phẩm khí và rắn cấu trúc micro-nano xuyên suốt quá trình khí hóa các phụ phẩm hạt mắc ca (vỏ quả và vỏ hạt), vốn rất cần thiết cho việc thiết kế và phát triển các hệ thống khí hóa hiệu quả, vẫn chưa được làm rõ.

**Mục tiêu của luận án** là nghiên cứu đặc tính của các sản phẩm khí và rắn cấu trúc micro-nano từ quá trình khí hóa các phụ phẩm hạt mắc ca (vỏ quả và vỏ hạt), từ đó tìm ra các ứng dụng phù hợp cho các sản phẩm này. Đối với sản phẩm khí, mục tiêu cụ thể nhằm phân tích tính chất lý-hóa, tính chất nhiệt, tốc độ chuyển hóa của nguyên liệu, chất lượng sản phẩm khí và hiệu suất chuyển đổi nhiệt từ quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca. Đối với sản phẩm rắn, mục tiêu cụ thể nhằm nghiên cứu sự biến đổi đặc tính thành phần, cấu trúc, hình thái vật liệu than xuyên suốt quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca, và khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm của vật liệu.

**Phương pháp nghiên cứu** được sử dụng để thực hiện nội dung luận án bao gồm: nghiên cứu tài liệu, thực nghiệm trên quy mô phòng thí nghiệm và quy mô thử nghiệm. Đối với phương pháp nghiên cứu tài liệu, tổng quan về các phương pháp tổng hợp vật liệu hấp phụ cấu trúc micro-nano từ phụ phẩm hạt mắc ca (các phương pháp vật lý và hóa học) sẵn có hiện nay, ưu và nhược điểm của các phương pháp này đã được làm rõ. Đối với phương pháp thực nghiệm trên quy mô phòng thí nghiệm, điều kiện khí hóa được lựa chọn là sự kế thừa tiếp nối từ những kết quả nghiên cứu trước đây liên quan tới quá trình khí hóa sinh khối trên thế giới và tại Việt Nam. Cụ thể, sau khi tính chất lý-hóa và tính chất nhiệt của phụ phẩm hạt mắc ca được phân tích, đặc tính sản phẩm khí (khí tổng hợp) thu được từ quá trình khí hóa ở nhiệt độ 950 °C trong môi trường phản ứng hỗn hợp gồm 20 % H<sub>2</sub>O và 20 % CO<sub>2</sub> trên hệ thống macro-TGA được khảo sát. Đặc tính của sản phẩm rắn (than khí hóa) ở các mức độ chuyển hóa khác nhau cũng được thu hồi và phân tích. Đối với phương pháp thực nghiệm trên quy mô thử nghiệm, phụ phẩm hạt mắc ca thô



được khí hóa trên hệ thống Power Pallet 20kW của All Power Lab, hiệu suất chuyển đổi nhiệt của sản phẩm khí của hệ thống được tính toán và than khí hóa được thu thập. Khí tổng hợp được phân tích bằng thiết bị sắc ký khí micro-GC (Agilent 990). Than khí hóa ở cả hai quy mô được phân tích đặc tính thông qua phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR), hấp phụ - giải hấp phụ N<sub>2</sub>, kính hiển vi điện tử quét – phổ tán sắc năng lượng tia X (SEM-EDS), quang phổ Raman, huỳnh quang tia X (XRF). Cuối cùng, khả năng hấp phụ chất ô nhiễm, CO<sub>2</sub> và thuốc nhuộm, của vật liệu than khí hóa cấu trúc micro-nano được khảo sát.

**Ý nghĩa khoa học và tính cấp thiết của đề tài luận án:** Kết quả thu được trong luận án có ý nghĩa xác định tính khả thi và hiệu quả của việc sản xuất than cấu trúc micro-nano ứng dụng hấp phụ chất ô nhiễm từ phụ phẩm hạt mắc ca thông qua quá trình khí hóa sinh khối sinh năng lượng. Việc tổng hợp vật liệu hấp phụ hiệu suất cao từ phụ phẩm hạt mắc ca bằng công nghệ khí hóa cho thấy khả năng sử dụng loại nguyên liệu sinh khối tiềm năng này một cách hiệu quả và bền vững khi có thể đồng thời sản xuất khí nhiên liệu chất lượng cao. Việc khảo sát biến đổi thành phần, đặc tính của cả khí tổng hợp và vật liệu than khí hóa xuyên suốt quá trình chuyển hóa góp phần quan trọng trong việc xác định khả năng ứng dụng của cả hai loại sản phẩm; qua đó thúc đẩy sự phát triển của quy trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.

**Cấu trúc luận án** bao gồm phần mở đầu, năm chương nội dung, và kết luận.

- Chương 1 trình bày tổng quát về mắc ca và phụ phẩm hạt mắc ca, bao gồm định nghĩa, sản lượng, và hiện trạng nghiên cứu sử dụng phụ phẩm hạt mắc ca làm nguyên liệu sản xuất vật liệu hấp phụ cấu trúc micro-nano. Thêm vào đó là tổng quan về công nghệ khí hóa, những thách thức ảnh hưởng tới sự phát triển của công nghệ này, và tình hình nghiên cứu sản xuất vật liệu hấp phụ cấu trúc micro-nano thông qua khí hóa sinh khối.

- Chương 2 trình bày quy trình thực nghiệm và các phương pháp phân tích được áp dụng để khảo sát đặc tính nguyên liệu đầu vào, sản phẩm khí, và than thu được từ quá trình khí hóa sinh khối phụ phẩm hạt mắc ca. Cùng với đó là quy trình thử nghiệm khả năng hấp phụ của than khí hóa cấu trúc micro-nano, hướng tới việc thu thập đủ dữ liệu để giải quyết các mục tiêu đã được đề ra của luận án.

- Chương 3 trình bày kết quả ứng dụng phụ phẩm hạt mắc ca làm nguyên liệu khí hóa sinh khối sản xuất khí nhiên liệu ở cả quy mô phòng thí nghiệm và quy mô thử nghiệm.

- Chương 4 trình bày và thảo luận về kết quả khảo sát biến đổi đặc tính, cấu trúc, hình thái của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.

- Chương 5 trình bày kết quả thử nghiệm ứng dụng làm vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.

Kết quả của luận án được công bố trong 08 bài báo khoa học trên các tạp chí chuyên ngành và kỷ yếu hội nghị.

## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1.1. Mắc ca

#### 1.1.1. Định nghĩa và lịch sử phát triển

Cây mắc ca được xếp vào họ *Proteaceae* và có nguồn gốc từ vùng đông bắc nước Úc, tiệp cận vùng khí hậu nhiệt đới. Trong năm loài khác nhau, chỉ có hai loài được trồng rộng rãi với mục đích lấy hạt ăn được: *Macadamia integrifolia* Maiden & Betche, thường được gọi là mắc ca vỏ trơn, và *Macadamia tetraphylla* L. Johnson, được biết đến với tên gọi mắc ca vỏ sần. Loài phổ biến nhất là *Macadamia integrifolia*. Hạt mắc ca được trồng chủ yếu để lấy nhân, thường được ép lấy dầu ăn hoặc sấy khô để tiêu thụ trực tiếp.

Việc canh tác thương mại cây mắc ca ở Úc bắt đầu từ những năm 1870. Trước đó, người thổ dân bản địa ở Úc đã thu nhặt các quả mắc ca rơi xuống từ cây để làm thực phẩm. Tuy nhiên, việc sản xuất thương mại hạt mắc ca chỉ thực sự phát triển từ năm 1954, khi nhà máy chế biến đầu tiên được xây dựng, giúp hạt mắc ca có thể được bóc vỏ an toàn mà không bị hư hại. Hiện nay, hạt mắc ca có giá trị kinh tế đáng kể trên toàn cầu, với sự phát triển nổi bật tại Hoa Kỳ, Úc, New Zealand, Nam Phi, một số khu vực ở Trung và Nam Mỹ, cũng như khu vực châu Á - Thái Bình Dương.

Về mặt thực vật học, quả của cây mắc ca được phân loại là một loại hạt. Quả mắc ca bao gồm ba thành phần chính: vỏ quả, vỏ hạt, và nhân. Khi quả mắc ca (còn gọi là hạt được bọc trong vỏ) chín, nó sẽ rụng xuống mặt đất một cách tự nhiên và được thu gom bằng tay hoặc bằng máy móc.

Trong suốt quá trình phát triển, hạt mắc ca được bao bọc bởi hai lớp vỏ: một lớp vỏ cứng bảo vệ nhân và một lớp vỏ sợi bên ngoài. Khi đạt đến độ chín nhất định, lớp vỏ bao ngoài sẽ tự nhiên nứt ra, dẫn đến việc hạt rụng xuống mặt đất. Phương pháp thu hoạch mắc ca chính là thu nhặt những quả chín từ mặt đất, thay vì hái trực tiếp từ cây.

### **1.1.2. Tình hình sản xuất**

Nghiên cứu của Hội đồng Hạt & Trái cây Sấy Quốc tế (INC) cho thấy sản lượng hạt mắc ca trên toàn cầu đã liên tục tăng trong thập kỷ qua. Theo niên giám INC năm 2023, sản lượng dự kiến cho năm 2022 là 78.415 tấn, tăng 19 % so với năm trước. Năm 2021, tổng lượng nhân mắc ca tách vỏ xuất khẩu đạt 37.622 tấn. Các quốc gia nhập khẩu chính hạt mắc ca Hoa Kỳ, Liên minh châu Âu và Vương quốc Anh, cũng như các thị trường châu Á quan trọng như Việt Nam và Trung Quốc [2].

Chính phủ Việt Nam đã thể hiện sự quan tâm đến việc sản xuất hạt mắc ca với sản lượng ổn định, giá trị kinh tế cao. Hiện nay, việc trồng mắc ca đang được triển khai tại 29 tỉnh thành, với tổng diện tích khoảng 20.000 hecta. Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn báo cáo rằng nhu cầu toàn cầu đối với các sản phẩm mắc ca ngày càng tăng. Các dự báo cho thấy đến năm 2025, nhu cầu sẽ đạt khoảng 220.000 tấn nhân, tương đương với 850.000 tấn hạt nguyên vỏ. Nhật Bản, Hàn Quốc, Trung Quốc, Hoa Kỳ, Hà Lan, và Đức là những thị trường nhập khẩu mắc ca có tiềm năng lớn.

### **1.1.3. Phụ phẩm hạt mắc ca**

Vỏ quả mắc ca (Hình 1.1a), là lớp vỏ ngoài cùng của quả mắc ca, có kết cấu cứng và xơ đặc trưng [3]. Khi quả mắc ca chín, lớp vỏ quả bên ngoài sẽ nứt và tách ra (Hình 1.1b), khiến phần hạt bên trong rơi xuống đất. Chính vì vậy, nhằm tránh những yếu tố ngoại lực ảnh hưởng tới chất lượng hạt mắc ca, lớp vỏ quả cần phải được bóc tách một cách chủ động.

Hạt mắc ca là loại hạt có hàm lượng dầu lớn nhất, lên tới 80 % khối lượng hạt [3–5]. Bada và cộng sự (2015) xác định rằng phần nhân hạt mắc ca (Hình 1.2) chỉ chiếm khoảng 30 % khối lượng quả. Phần còn lại bao gồm hai loại phụ phẩm riêng biệt, vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, mang đặc tính khác nhau, phù hợp làm nguyên liệu sinh khối [1]. Sản lượng hạt mắc ca toàn cầu được xác định là 78.415 tấn, tương đương với khoảng hơn 183 nghìn tấn phụ phẩm phát sinh hàng năm từ hoạt động sản xuất mắc ca. Trong bối

cảnh của Việt Nam, sản lượng hạt mắc ca hàng năm đạt khoảng 9.000 tấn, tương đương với 21.000 tấn vỏ mắc ca. Mặc dù khối lượng phụ phẩm hạt mắc ca hiện tại vẫn còn tương đối nhỏ so với các loại phụ phẩm nông nghiệp phổ biến khác trong nước, nhưng sự phát triển dự kiến trong việc trồng trọt và sản xuất hạt mắc ca được kỳ vọng sẽ tạo ra lượng lớn phụ phẩm trong tương lai gần. Hơn nữa, cây mắc ca, sau khi trưởng thành, có khả năng cho thu hoạch đều đặn hàng năm, liên tục trong khoảng thời gian kéo dài lên đến 100 năm. Đặc trưng này đóng vai trò quan trọng trong việc đảm bảo nguồn cung phụ phẩm ổn định và đảm bảo khi sử dụng vỏ mắc ca làm nguyên liệu sinh khối.



**Hình 1.1:** Hình thái quả mắc ca trưởng thành. (a) Chùm quả mắc ca với vỏ xanh (b) Từ trái sang phải: quả nứt vỏ; h, rón hạt; m, lỗ noãn; s, đường nối giữa rón hạt và lỗ noãn. (c) Theo chiều kim đồng hồ: hạt trong vỏ quả (‘vỏ quả’); bên trong vỏ quả với vỏ hạt phủ tannin; vỏ trong (‘vỏ hạt’) cho thấy lớp men trên bề mặt bên trong, m, lỗ noãn nằm ở đầu có men; h, rón hạt nằm ở đầu ngược lại; phôi nằm bên trong vỏ hạt với đỉnh lá mầm hướng về phía lỗ noãn (m) [6]



**Hình 1.2:** Nhân hạt mắc ca [6]

Ngoài ra, theo mô hình trồng trọt tập trung, việc thành lập các vườn và đồn điền mắc ca quy mô lớn sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho việc thu gom phụ phẩm, qua đó củng cố tính khả thi của phụ phẩm hạt mắc ca làm nguyên liệu cho các công nghệ chuyển đổi sinh khối tại chỗ. Phụ phẩm hạt mắc ca có một lợi thế vượt trội so với các loại nguyên liệu sinh khối phụ phẩm nông nghiệp phổ biến như rơm rạ, vỏ trấu gạo, thân cây ngô, bã mía và các phụ phẩm khác. Lợi thế này xuất phát từ việc các loại cây trồng này được canh tác theo cả hai phương thức, tập trung và phân tán. Chính vì vậy mà việc thu gom và vận chuyển đã tạo ra một rào cản đối với việc sử dụng phụ phẩm hạt mắc ca làm nguyên liệu cho các công nghệ năng lượng sinh khối.

Hơn nữa, với hoạt động canh tác đang được mở rộng trên toàn cầu đã kéo theo sự gia tăng đáng kể cả về sản lượng hạt và phụ phẩm, tạo điều kiện cho việc sử dụng vỏ mắc ca làm nguyên liệu cho các quy trình chuyển hóa sinh khối thành năng lượng. Đáng chú ý, Bada và cộng sự (2015) đã xác định rằng tính chất lý-hóa của một trong hai loại phụ

phẩm hạt mắc ca, cụ thể là vỏ hạt mắc ca, phù hợp để thay thế gỗ làm nguyên liệu cho công nghệ năng lượng sinh khối [1].

#### **1.1.3.1. Đặc tính phụ phẩm hạt mắc ca**

Bảng 1.1 trình bày dữ liệu về các tính chất lý-hóa và thành phần của vỏ hạt mắc ca so với các loại phụ phẩm nông nghiệp điển hình khác ở Việt Nam và trên thế giới. Hiện tại, không có tài liệu khoa học nào về các đặc tính của vỏ quả mắc ca do phụ phẩm này chưa nhận được nhiều sự quan tâm. Do đó, không có dữ liệu nào để trình bày và so sánh liên quan đến vỏ quả mắc ca. Để đảm bảo tính khách quan của dữ liệu, các tính chất lý-hóa của một số loại sinh khối được trình bày dưới dạng khoảng giá trị, phản ánh sự biến đổi vốn có trong các đặc điểm sinh khối trong phạm vi thống kê được chỉ định. Những biến đổi này có thể dẫn đến sự khác biệt đáng kể về các tính chất lý-hóa của các phụ phẩm.

**Bảng 1.1:** Tính chất lý-hóa và thành phần của các loại nguyên liệu sinh khối

	<b>Độ ẩm (wt%)</b>	<b>Mật độ khối (kg m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Chất bốc bay (wt%)</b>	<b>Tro (wt%)</b>	<b>Carbon cố định (wt%)</b>	<b>Nhiệt trị cao (MJ kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>C (wt%)</b>	<b>H (wt%)</b>	<b>O (wt%)</b>	<b>N (wt%)</b>	<b>S (wt%)</b>	<b>Tài liệu tham khảo</b>
<b>Rơm</b>	10,01	80,1	71,02	13,51	15,47	14,27	47,56	6,55	45,72	0,01	0,16	[7–9]
<b>Trấu</b>	9,53	117,9	66,17	16,21	17,62	13,68	48,89	6,22	44,72	0,09	0,08	[7,10]
<b>Rơm ngô</b>	66,16	119,1	74,31	7,11	18,58	15,02	45,05	6,27	48,56	0,01	0,11	[7,9]
<b>Lõi ngô</b>	10,01	155,3	80,01	1,92	18,07	16,67	43,61	6,55	49,74	0,01	0,09	[7,11,12]
<b>Bã mía</b>	10,21	82,1	69,99- 84,79	1,42- 7,91	11,82-17,11	15,76	49,3	6,55	43,88	0,02	0,25	[7,13,14]
<b>Vỏ cà phê</b>	-	-	69,8- 83,24	0,87-9,2	15,89-20,9	18,3- 20,16	49,33	5,86	43,24	0,66	0,04	[15–18]
<b>Vỏ hạt điều</b>	-	-	76,81- 81,8	0,9-2,02	11,5-18,17	20,16- 24,05	45,7	3,7	44,6	0,2	5,8	[19–22]
<b>Mùn cưa</b>	32,19- 33,91	380,9- 470,8	77,65- 80,21	1,91- 3,81	17,88-18,54	15,93- 16,77	51,44	6,32	41,99	0,17	0,08	[7]
<b>Vỏ hạt mắc ca</b>	7,97	415	76,25	0,36	23,40	19,64	49,70	6,20	35,20	0,30	0,30	[1]



<b>Vỏ dừa</b>	12,29	111,1	68,12	3,45	28,43	13,91– 18,21	53,11	6,22	40,55	0,01	0,11	[7,23]
<b>Vỏ lạc</b>	-	-	65,65	4,11- 5,96	13,4-17,34	18,5	44,34	6,35	45,47	0,79	0,29	[16,24–27]
<b>Vỏ sắn</b>	15,13	299,1	85,12	1,12	13,76	17,51	45,53	7,11	47,29	0,03	0,04	[7,14,28]

---

wt%: phân trăm khối lượng

Bảng dữ liệu cho thấy đa phần các loại sinh khối rắn có độ ẩm thấp, cụ thể là dưới 20 wt%. Đáng chú ý, vỏ hạt mắc ca có độ ẩm là 7,97 wt%, thấp hơn so với các loại sinh khối phổ biến khác như rơm rạ (10,01 wt%), trấu (9,53 wt%), lõi ngô (10,01 wt%), và bã mía (10,21 wt%). Độ ẩm thấp nhấn mạnh sự phù hợp của vỏ hạt mắc ca làm nguyên liệu cho các quy trình chuyển hóa nhiệt hóa sản xuất năng lượng [29]. Hơn nữa, vỏ hạt mắc ca sẽ không cần phải tiền xử lý với công đoạn sấy khô, từ đó giảm tiêu thụ năng lượng của hệ thống. Ngoài độ ẩm, mật độ khối cũng là yếu tố quan trọng đối với việc vận chuyển và lưu trữ, ảnh hưởng đến chi phí vận hành và hiệu quả kinh tế của toàn bộ hệ thống. Với mật độ khối có giá trị lên đến  $415 \text{ kg m}^{-3}$ , cao hơn hầu hết các loại sinh khối khác và tương đương với mùn cưa ( $380,9 - 470,8 \text{ kg m}^{-3}$ ), vỏ hạt mắc ca cho thấy tiềm năng lớn làm nguyên liệu thay thế cho sinh khối gỗ trong sản xuất năng lượng.

Các thông số về hàm lượng chất bốc bay và carbon cố định là hết sức quan trọng đối với việc xác định công nghệ và điều kiện xử lý phù hợp với từng loại nguyên liệu sinh khối. Những loại sinh khối có hàm lượng chất bốc bay cao (trên 70 wt%) thường phù hợp với quá trình khí hóa sản xuất năng lượng. Vỏ hạt mắc ca có thành phần chất bốc bay lên tới 76,25 wt%, cao hơn so với rơm (71,02 wt%) và thân cây ngô (74,31 wt%), những loại nguyên liệu sinh khối phổ biến. Thành phần chất bốc bay cao cho thấy vỏ hạt mắc ca phù hợp làm nguyên liệu cho khí hóa sinh khối.

Ngoài ra, thành phần carbon cố định là yếu tố tiên quyết trong việc đánh giá khả năng sản xuất than trong quá trình khí hóa. Vỏ hạt mắc ca có hàm lượng carbon cố định là 23,40 wt%, thể hiện tiềm năng trong việc sản xuất than ở số lượng lớn. Để cải thiện hiệu suất của quá trình khí hóa và giá trị của phụ phẩm, việc đánh giá cả hàm lượng chất bốc bay và carbon cố định của nguyên liệu, cùng với các thông số xử lý là cần thiết. Những thông số này giúp tối ưu hóa sản lượng khí tổng hợp và than, trong đó khả năng ứng dụng của than phụ thuộc vào các đặc tính và cấu trúc riêng của chính vật liệu.

Hàm lượng tro, bao gồm các thành phần vô cơ còn lại sau quá trình đốt cháy hoàn toàn sinh khối, là một yếu tố quan trọng để xác định tính phù hợp của sinh khối đối với các công nghệ khác nhau. Sinh khối có hàm lượng tro cao cần được cân nhắc kỹ lưỡng cho các quá trình chuyển hóa năng lượng nhiệt hóa do khả năng gây ô nhiễm môi trường và tác động xấu đến hệ thống sản xuất năng lượng, bao gồm cả máy móc, thiết bị, và cơ sở hạ tầng đường ống. Vỏ hạt mắc ca có hàm lượng tro đặc biệt thấp (0,36 wt%), cho thấy tác động tiêu cực tối thiểu lên các hệ thống khí hóa.

Nhiệt trị là chỉ số đại diện cho tổng lượng nhiệt năng được giải phóng trong quá trình đốt cháy một lượng nhiên liệu nhất định. Đối với các loại sinh khối được khảo sát, nhiệt trị dao động từ 13,68 đến 24,5 MJ kg<sup>-1</sup>. Việc đánh giá tính phù hợp của sinh khối làm nguyên liệu cho quá trình chuyển hóa năng lượng nhiệt hóa có thể được thực hiện bằng cách xem xét nhiệt trị cùng với các tham số định tính khác, chẳng hạn như hàm lượng tro. Nhiệt trị cao (HHV) của vỏ hạt mắc ca được xác định là 19,64 MJ kg<sup>-1</sup>, vượt trội so với các loại sinh khối thông thường như trấu (13,68 MJ kg<sup>-1</sup>), rơm rạ (14,27 MJ kg<sup>-1</sup>), bã mía (15,76 MJ kg<sup>-1</sup>), và mùn cưa (15,93 – 16,77 MJ kg<sup>-1</sup>). Điều này cho thấy vỏ hạt mắc ca có tiềm năng lớn trong việc ứng dụng làm nguyên liệu cho các công nghệ chuyển hóa năng lượng nhiệt hóa.

Hơn nữa, bên cạnh những thông tin về tính chất lý-hóa của nguyên liệu sinh khối, bảng số liệu cũng bao gồm những thông số thành phần nguyên tố của C, H, O, N, và S. Sự biến đổi thành phần C, H, và O có thể ảnh hưởng tới tiềm năng sản xuất năng lượng từ các loại sinh khối khác nhau.

Nhìn chung, tương tự như các loại sinh khối khác, vỏ hạt mắc ca chứa lượng N và S rất thấp vì chúng thường được cây hấp thụ trong quá trình phát triển. Hàm lượng N và S trong sinh khối cho thấy khả năng sinh ra NO<sub>x</sub> và SO<sub>x</sub>, những chất gây ra sự suy thoái môi trường.

Như vậy, có thể thấy rõ rằng vỏ hạt mắc ca hội tụ đủ các đặc tính phù hợp để làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sinh khối nhằm sản xuất năng lượng. Tuy nhiên, những dữ liệu cần thiết để đánh giá mức độ phù hợp của vỏ quả mắc ca trong các quy trình công nghệ chuyên hóa nhiệt hóa, bao gồm khí hóa sinh khối, hiện còn hạn chế. Vì vậy, cần có một phân tích và đánh giá chi tiết về phụ phẩm này.

### **1.1.3.2. Ứng dụng phụ phẩm hạt mắc ca**

Hiện tại, phụ phẩm hạt mắc ca, bao gồm vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, đều chưa được tận dụng triệt để khi thường chủ yếu được dùng làm nhiên liệu đốt hoặc bị vứt bỏ. Ngoài ra, một số hoạt động sử dụng phụ phẩm hạt mắc ca làm phân bón cải tạo đất hoặc thức ăn cho gia cầm được đánh giá là có mang lại hiệu quả nhưng chưa tối ưu [1,30]. Hiện trạng này không chỉ là gây ra lãng phí nguồn tài nguyên tiềm năng mà còn mang lại những tác động tiêu cực tới môi trường, sức khỏe cộng đồng. Chính vì vậy mà việc nghiên cứu và xác định những ứng dụng phù hợp, có giá trị cao đối với phụ phẩm hạt mắc ca là hết sức cấp thiết, góp phần hạn chế ô nhiễm môi trường và tăng cường tính bền vững cho hoạt động canh tác mắc ca đang ngày càng được mở rộng trên toàn thế giới.

#### ***Trên thế giới***

Các nhóm nghiên cứu trên toàn thế giới đã thể hiện sự quan tâm đến các nghiên cứu khảo sát và đánh giá đặc tính cũng như ứng dụng phù hợp của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca trong việc khắc phục ô nhiễm môi trường. Hiện tại, giữa vỏ hạt mắc ca và vỏ quả mắc ca, có một sự thiếu hụt đáng kể các nghiên cứu liên quan đến ứng dụng của vỏ quả mắc ca. Tuy nhiên, vỏ quả mắc ca cũng đã bước đầu được sử dụng để thử nghiệm làm vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm. Các kết quả thử nghiệm sơ bộ đã cho thấy tiềm năng sử dụng loại nguyên liệu sinh khối này cho mục đích hấp phụ chất ô nhiễm, mở ra cơ hội tốt cho các nghiên cứu sâu hơn trong tương lai.

Wattanasiriwech và cộng sự (2023) gần đây đã nghiên cứu việc sử dụng than sinh học từ vỏ quả mắc ca được hoạt hóa bằng  $H_2SO_4$  làm chất hấp phụ cho thuốc nhuộm malachite green trong nước. Kết quả nghiên cứu đã chỉ ra tiềm năng đáng kể của loại vật liệu carbon có nguồn gốc từ sinh khối này trong việc hấp phụ chất ô nhiễm, với hiệu suất trên 99 % ở nồng độ 40 ppm của malachite green, tương đương khoảng  $130 \text{ mg g}^{-1}$  [31]. Như vậy, kết quả ban đầu cho thấy rằng than sinh học từ vỏ quả mắc ca có nhiều triển vọng làm vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm. Hiện tại, nghiên cứu của Wattanasiriwech và các cộng sự là công bố duy nhất trong lĩnh vực này.

Vỏ hạt mắc ca chủ yếu được nghiên cứu để sử dụng làm tiền chất cho các vật liệu hấp phụ, nhờ vào các tính chất vượt trội của cấu trúc carbon rỗng xốp kích thước micro-nano hình thành từ nguyên liệu sinh khối này (như diện tích bề mặt riêng và thể tích). Các chất ô nhiễm thường được sử dụng để đánh giá khả năng hấp phụ của các vật liệu từ vỏ hạt mắc ca bao gồm thuốc nhuộm, ion kim loại, khí thải, và một số hóa chất nguy hiểm như phenol, benzene, toluene, ethylbenzene, và xylene [32]. Khi sử dụng than vỏ hạt mắc ca cho quá trình hấp phụ ion kim loại, các kim loại nặng như Pb, Cr, Fe, Ni, v.v., vốn phổ biến trong môi trường và là những chất ô nhiễm được biết đến có thể gây hại cho sức khỏe con người, động vật cũng như thảm thực vật, đã được thử nghiệm chuyên sâu. Nhóm nghiên cứu do Chimanlal (2022) dẫn đầu đã thành công trong việc sản xuất vật liệu than hoạt tính từ vỏ hạt mắc ca thông qua các phương pháp hoạt hóa hóa học sử dụng  $KMnO_4$  và  $HNO_3$ . Những vật liệu này đã được sử dụng để hấp phụ các ion  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ , và  $Zn^{2+}$  trong dung dịch. Kết quả thu được cho thấy than hoạt tính từ vỏ hạt mắc ca có khả năng hấp phụ và loại bỏ hiệu quả các ion kim loại này trong nước thải hầm mỏ có tính acid và nước rỉ rác. Cụ thể, than hoạt tính từ vỏ hạt có dung lượng hấp phụ đỉnh điểm là  $3,5 \text{ mg g}^{-1}$ , trong khi than sinh học chưa hoạt hóa từ vỏ hạt mắc ca hấp phụ được  $3 \text{ mg g}^{-1}$  [33]. Kết quả này thể hiện khả năng hấp phụ các ion kim loại nặng vượt trội của cả than hoạt tính và than sinh học có nguồn gốc từ vỏ hạt mắc ca. Hơn nữa, hướng nghiên cứu này đã thu hút được sự quan tâm đáng kể từ nhiều nghiên cứu khác.

Ngoài sự khác biệt trong việc lựa chọn các chất hoạt hóa than từ vỏ hạt mắc ca và các loại ion kim loại được hấp phụ, các nhóm nghiên cứu cũng có những phương pháp tiếp cận khác nhau. Boas và cộng sự (2015) đã sử dụng NaOH để hoạt hóa than từ vỏ hạt mắc ca nhằm hấp phụ các ion  $Pb^{2+}$  và  $Cr^{3+}$  [34]. Pakade (2015) sử dụng HCl và NaOH để hoạt hóa than sinh học từ vỏ hạt mắc ca nhằm mục đích hấp phụ và loại bỏ  $Cr^{6+}$  [35]. Kamau (2020) sử dụng lần lượt  $H_2SO_4$ , HCl và NaOH để hoạt hóa than sinh học từ vỏ hạt mắc ca cho việc hấp phụ  $Cd^{2+}$  trong nước [36]. Hơn nữa, than hoạt hóa thông qua phương pháp hóa học từ vỏ hạt mắc ca cũng đã được thử nghiệm khả năng tách vàng trong dung dịch cyanide [37].

Bên cạnh đó, đã có những kết quả đáng chú ý liên quan tới việc sử dụng than sinh học từ vỏ hạt mắc ca để tổng hợp các vật liệu hấp phụ thuốc nhuộm và các hợp chất có hại. Các nghiên cứu về việc hấp phụ các hóa chất nguy hiểm bằng than sinh học vỏ hạt mắc ca hoạt hóa bao gồm các nghiên cứu sau: Machedi và cộng sự (2019) sử dụng  $NH_3PO_4$  và  $NaNO_2$  để hoạt hóa than sinh học và hấp phụ chlorophenols, là các loại thuốc trừ sâu phổ biến [38]; Phele và cộng sự (2019) đã hấp phụ các dư lượng thuốc diệt cỏ organochlorine với than sinh học vỏ hạt mắc ca hoạt hóa bằng HCl [39]. Một số nhóm nghiên cứu đã cố gắng cải thiện hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm và các hóa chất độc hại của than sinh học vỏ hạt mắc ca bằng cách bổ sung các ion kim loại vào ma trận carbon của than, vốn có cấu trúc rỗng xốp và ổn định. Năm 2022, Damdib và các đồng nghiệp đã sử dụng  $Fe(NO_3)_3$  để tổng hợp các vật liệu từ tính từ than vỏ hạt mắc ca nhằm mục đích hấp phụ thuốc nhuộm Reactive Black. Nghiên cứu của họ đã đạt được hiệu suất hấp phụ rất khả quan, lên tới  $123,5 \text{ mg g}^{-1}$  [40]. Yegon và cộng sự (2022) đã kết hợp ion  $Zr^{4+}$  vào than sinh học vỏ hạt mắc ca nhằm hấp phụ ion  $F^-$  thông qua cơ chế trao đổi ion. Phương pháp này đã mang lại hiệu suất hấp phụ lên đến 99,05 % [41]. Than sinh học vỏ hạt mắc ca đã được sử dụng làm tiền chất để tạo ra các vật liệu composite với khả năng hấp phụ vượt trội, ví dụ như bộ lọc gốm làm từ đất sét và bột vỏ hạt mắc ca [42]. Ngoài ra, vật liệu composite gồm polyaniline và vỏ hạt mắc ca đã được phát triển để hấp phụ

ion  $\text{Cr}^{6+}$ , đạt hiệu suất hấp phụ ấn tượng lên đến  $384,6 \text{ mg g}^{-1}$  [43]. Hơn nữa, các vật liệu lai cấu trúc nano tổng hợp từ vỏ hạt mắc ca, polypyrrole, và oxit kim loại Mn-Cu đã được tổng hợp để hấp phụ ion  $\text{Cr}^{6+}$ , với khả năng hấp phụ tối đa là  $199,2 \text{ mg g}^{-1}$  và có thể tái sử dụng tới 6 chu kỳ [44]. Vật liệu lai polyaniline-vỏ hạt mắc ca cũng đã được chứng minh là có khả năng hấp phụ hiệu quả ion  $\text{Ni}^{2+}$ , đạt dung lượng  $238,1 \text{ mg g}^{-1}$  dựa trên mô hình đẳng nhiệt Langmuir. Bên cạnh đó, các vật liệu lai này còn có thể được sử dụng làm chất xúc tác cho quá trình quang xúc tác phân hủy thuốc nhuộm tổng hợp ngay cả sau khi đã được sử dụng để hấp phụ ion kim loại [45].

Ngoài ra, một số nhóm nghiên cứu đã chọn tổng hợp vật liệu hấp phụ bằng cách phủ một lớp hạt nano kim loại lên bề mặt than sinh học vỏ hạt mắc ca. Chẳng hạn, Moyo và cộng sự (2020) đã sử dụng Pd kết hợp với than sinh học vỏ hạt mắc ca để loại bỏ ion  $\text{Cr}^{6+}$  trong dung dịch lỏng [46], trong khi Nthwane và cộng sự (2023) đã sử dụng oxit nano  $\text{TiO}_2$  để phủ lên bề mặt than sinh học vỏ hạt mắc ca nhằm hấp phụ ion  $\text{Pb}^{2+}$ , có tiềm năng ứng dụng trong việc phát hiện dấu vân tay máu tại hiện trường vụ án [47]. Than sinh học vỏ hạt mắc ca, đặc biệt khi được hoạt hóa bằng KOH và pha tạp nitrogen, đã thể hiện tiềm năng làm điện cực cho siêu tụ điện với diện tích bề mặt lên tới  $1615 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  với giá trị điện dung là  $229,7 \text{ F g}^{-1}$  [48].

Wu và cộng sự (2023) đã hoạt hóa hóa học than sinh học vỏ hạt mắc ca với phân tử nitrogen và oxygen, và tạo ra một vật liệu hấp phụ có tính chất vượt trội, có thể hấp phụ  $\text{CO}_2$  trong khí thải với hiệu suất lên tới  $61,17 \text{ mg g}^{-1}$  và độ chọn lọc là 39,33. Ngoài ra, vật liệu này còn có thể hoạt động như một điện cực cho siêu tụ điện, với điện dung đạt  $245,5 \text{ F g}^{-1}$  ở  $1 \text{ A g}^{-1}$  [49]. Bai và cộng sự (2023) đã tổng hợp vật liệu carbon pha tạp nitrogen từ vỏ hạt mắc ca, đạt được khả năng hấp phụ  $\text{CO}_2$  tối đa là  $191,4 \text{ mg g}^{-1}$  ở nhiệt độ  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , với độ chọn lọc lên tới 20 [50]. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu tương tự được thực hiện bởi Shen (2022) và Karimi (2022) [51,52].

Có thể thấy, các phương pháp hóa học, đặc biệt là sử dụng acid hoặc base, thường được lựa chọn để hoạt hóa hoặc biến đổi than sinh học vỏ hạt mắc ca với mục đích là cải thiện các đặc tính như độ rỗng xốp, diện tích bề mặt và thể tích mao quản. Lí do chủ yếu là chi phí thấp cùng với khả năng tiếp cận các loại hóa chất phù hợp dễ dàng trong điều kiện quy mô phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, trong thực tế, những kỹ thuật này có thể tác động tiêu cực tới môi trường và sức khỏe do việc sử dụng rộng rãi hóa chất độc hại cũng như khó khăn trong việc mở rộng quy mô sản xuất hàng loạt, từ đó ảnh hưởng đến tính khả thi của những ứng dụng tiềm năng này.

Mặt khác, các kỹ thuật hoạt hóa vật lý không chỉ giảm thiểu việc sử dụng hóa chất nguy hiểm mà còn có thể tích hợp liền mạch với các công nghệ năng lượng tái tạo như khí hóa sinh khối trong bối cảnh thực tế. Khí hóa than thường được xem như một quá trình hoạt hóa không hoàn toàn khi có nhiều điểm tương đồng với các phương pháp hoạt hóa vật lý như cải thiện độ rỗng xốp, diện tích bề mặt, thể tích than dưới tác động của nhiệt độ cao trong môi trường phản ứng sử dụng hơi nước, CO<sub>2</sub>, không khí, O<sub>2</sub> hoặc một hỗn hợp trộn của chúng [53]. Do đó, vỏ hạt mắc ca có thể được sử dụng làm nguyên liệu cho khí hóa sinh khối sinh năng lượng. Sau đó, phụ phẩm than khí hóa có thể được sử dụng làm vật liệu hấp phụ với mục đích loại bỏ các chất ô nhiễm.

Thật vậy, một số nghiên cứu đã hoạt hóa vật lý than sinh học vỏ hạt mắc ca để làm vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm. Ví dụ, Rodrigues và cộng sự (2012) đã hoạt hóa vật lý than sinh học vỏ hạt mắc ca bằng CO<sub>2</sub> ở nhiệt độ 850 °C. Quy trình này tạo ra vật liệu than với khả năng hấp phụ phenol tối đa lên đến 341 mg g<sup>-1</sup>. Ngược lại, Pakade và cộng sự (2017) đã hoạt hóa than sinh học vỏ hạt mắc ca bằng hơi nước ở nhiệt độ 900 °C, vật liệu thu được đạt hiệu suất hấp phụ ion Cr<sup>6+</sup> lên tới 22,3 mg g<sup>-1</sup> [54,55].

Đáng chú ý, ngoài khả năng cải thiện đặc tính và cấu trúc vật liệu than, quá trình khí hóa than vẫn tạo ra sản phẩm chính là khí tổng hợp, một loại khí nhiên liệu. Điều này mở ra một hướng nghiên cứu mới về sự kết hợp giữa khí hóa sinh khối để tạo ra năng lượng và



việc ứng dụng phụ phẩm rắn làm vật liệu hấp phụ hiệu suất cao. Cách tiếp cận này không chỉ nâng cao tính khả thi việc sử dụng vỏ hạt mắc ca làm nguyên liệu sinh khối mà còn cải thiện đáng kể tính bền vững của công nghệ khí hóa sinh khối.

### ***Tại Việt Nam***

Hiện tại, có một số nhóm nghiên cứu trong nước đã thể hiện sự quan tâm đến việc nghiên cứu các ứng dụng tiềm năng của vỏ hạt mắc ca. Trong đó, đáng chú ý nhất là nhóm nghiên cứu do Tiến sĩ Đào Minh Trung đứng đầu, với các nghiên cứu tập trung vào tổng hợp vật liệu hấp phụ thông qua hoạt hóa hóa học than sinh học vỏ hạt mắc ca để loại bỏ thuốc nhuộm và ion kim loại. Tiến sĩ Đào Minh Trung và các đồng nghiệp đã sử dụng nhiều loại acid ( $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_3PO_4$ ) và base (KOH, NaOH,  $K_2CO_3$ ) để hoạt hóa than sinh học vỏ hạt mắc ca. Quy trình này nhằm cải thiện các đặc tính, cấu trúc và khả năng hấp phụ của vật liệu than. Vật liệu than sau khi hoạt hóa được thử nghiệm để xác định khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm, chẳng hạn như thuốc nhuộm xanh methylene, cũng như các ion kim loại như  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  và  $Pb^{2+}$ .

Kết quả của nhóm nghiên cứu đã chỉ ra rằng than sinh học vỏ hạt mắc ca sau khi hoạt hóa có hiệu suất hấp phụ thuốc nhuộm xanh methylen tối đa từ 67,29 % đến 98,55 % [56–61]. Bên cạnh đó, than sinh học vỏ hạt mắc ca sau khi hoạt hóa có khả năng hấp phụ cao đối với các ion kim loại nặng. Cụ thể, vật liệu đạt khả năng hấp phụ 95,92 % đối với  $Cu^{2+}$  và 67,41 % đối với  $Zn^{2+}$  khi hoạt hóa bằng  $H_3PO_4$  [62]. Ngoài ra, than sinh học vỏ hạt mắc ca hoạt hóa bằng  $H_2O_2$  có khả năng hấp phụ tối đa đối với các ion  $Pb^{2+}$  lên tới 94,05% [63]. Tiến sĩ Đào Minh Trung và các cộng sự (2021) đã tổng hợp vật liệu than từ tính bằng cách kết hợp than vỏ hạt mắc ca được hoạt hóa bằng  $K_2CO_3$  với các hạt nano  $Fe_3O_4$ . Vật liệu này sau đó được thử nghiệm hấp phụ loại bỏ  $Zn^{2+}$  trong dung dịch. Kết quả thu được cho thấy việc sử dụng composite than từ tính để hấp phụ  $Zn^{2+}$  là khả thi, thông qua các quy trình phức hợp bề mặt [64].

Như vậy, có thể thấy rằng phụ phẩm hạt mắc ca, đặc biệt là vỏ hạt, đã và đang nhận được sự quan tâm từ các nhóm nghiên cứu trong nước với hướng tiếp cận chính là làm nguyên liệu tổng hợp vật liệu hấp phụ thông qua các phương pháp hoạt hóa hóa học. Mặc dù tạo ra vật liệu than hoạt hóa với hiệu suất hấp phụ tốt, nhưng những phương pháp này không bền vững bằng việc tận dụng phụ phẩm than khí hóa (thường được xem như một quá trình hoạt hóa vật lý không toàn phần). Hơn nữa, tương tự như trên thế giới, vỏ quả mắc ca hiện tại vẫn chưa nhận được nhiều sự chú ý ở bối cảnh nghiên cứu trong nước do loại phụ phẩm này thường được thu gom và vứt bỏ ngay trong quá trình thu hoạch mắc ca. Điều này dẫn tới việc lãng phí tài nguyên sinh khối, ảnh hưởng tiêu cực tới môi trường.

## **1.2. Bối cảnh phát triển năng lượng sinh học**

Cơ quan Năng lượng Quốc tế (IEA) dự báo rằng mức tiêu thụ năng lượng toàn cầu sẽ tăng gần 25 % vào năm 2040 [65]. Cùng với đó, những lo ngại ngày càng gia tăng về môi trường đã đặt ra nhu cầu cấp thiết cho việc chuyển dịch sang các nguồn năng lượng bền vững và tái tạo. Phương pháp sản xuất năng lượng truyền thống sử dụng nhiên liệu hóa thạch – hiện chiếm khoảng 80 % mức tiêu thụ năng lượng toàn cầu – không chỉ làm trầm trọng thêm quá trình biến đổi khí hậu mà còn dấy lên lo ngại về tính bền vững của nguồn cung năng lượng. Để đối mặt với thách thức này, các chính phủ và ngành công nghiệp trên toàn thế giới đang từng bước chuyển đổi sang các nguồn năng lượng tái tạo nhằm giải quyết khó khăn và thúc đẩy một tương lai bền vững hơn.

Trong các nguồn năng lượng tái tạo, năng lượng sinh học nổi lên như một giải pháp đầy hứa hẹn, đặc biệt đối với những quốc gia có nền kinh tế phụ thuộc vào nông nghiệp. Theo Tổ chức Lương thực và Nông nghiệp Liên Hợp Quốc (FAO), tiềm năng sản xuất năng lượng sinh học toàn cầu không ngừng gia tăng. Năm 2020, năng lượng sinh học chiếm gần 10 % tổng nguồn cung năng lượng sơ cấp trên toàn thế giới [66].

Trước hết, năng lượng sinh học thúc đẩy sản xuất năng lượng phi tập trung, cho phép các cộng đồng tự sản xuất điện ở cấp địa phương. Quá trình này không chỉ cải thiện an

năng lượng bằng cách giảm thiểu mức độ phụ thuộc vào các hệ thống điện tập trung, mà còn thúc đẩy tăng trưởng kinh tế ở cấp địa phương. Ví dụ, theo Bộ Năng lượng Mới và Tái tạo của Ấn Độ (MNRE), các hệ thống năng lượng sinh học phi tập trung chiếm gần 40 % nguồn cung năng lượng ở vùng nông thôn Ấn Độ vào năm 2019 [67].

Thêm vào đó, năng lượng sinh học tận dụng nguồn nguyên liệu dồi dào ở các nền kinh tế nông nghiệp. Các phụ phẩm nông - lâm nghiệp, và chất thải hữu cơ - thường bị coi là phế thải - có thể được chuyển đổi thành nguồn năng lượng hữu ích thông qua công nghệ năng lượng sinh học. Theo Ngân hàng Thế giới, ngành nông nghiệp đóng góp hơn 30 % tổng lượng chất thải rắn toàn cầu, thể hiện tiềm năng đáng kể cho việc sử dụng làm nguyên liệu cho năng lượng sinh học [68]. Điều này không chỉ giúp quản lý chất thải và giảm thiểu ô nhiễm môi trường mà còn tạo ra nguồn thu nhập bổ sung cho nông dân và các cơ sở quản lý chất thải.

Ngoài ra, năng lượng sinh học cung cấp một giải pháp thay thế khả thi và thân thiện với môi trường cho nhiên liệu hóa thạch, bởi sinh khối là nguồn năng lượng tái tạo và trung hòa carbon. REN21 công bố rằng năng lượng sinh học có khả năng giảm gần 9,5 gigatons khí thải CO<sub>2</sub> toàn cầu vào năm 2050. Quá trình này diễn ra theo chu trình carbon khép kín, trong đó CO<sub>2</sub> phát ra trong quá trình đốt cháy sinh khối được cân bằng bởi lượng CO<sub>2</sub> hấp thụ trong quá trình sinh trưởng của nguyên liệu sinh khối. Chu trình này giúp giảm lượng khí nhà kính, góp phần vào các nỗ lực giảm thiểu biến đổi khí hậu.

Vì vậy, năng lượng sinh học cung cấp một lộ trình khả thi để đạt được an ninh năng lượng và môi trường bền vững, đặc biệt đối với các quốc gia có nền kinh tế phụ thuộc vào nông nghiệp như Việt Nam. Thông qua sản xuất năng lượng phi tập trung và tận dụng nguồn nguyên liệu nông nghiệp phong phú, năng lượng sinh học có tiềm năng đáng kể trong việc thúc đẩy chuyển đổi sang một tương lai năng lượng bền vững, đồng thời giải quyết các vấn đề cấp bách về môi trường và xã hội.

Từ năm 1990, Việt Nam liên tục được công nhận là một trong những nền kinh tế tăng trưởng nhanh nhất châu Á, với tốc độ tăng trưởng GDP trung bình hàng năm đạt 6 %. Sự phát triển kinh tế vượt bậc này đi đôi với nhu cầu năng lượng ngày càng gia tăng, phục vụ cả các hoạt động công nghiệp và hộ gia đình trên toàn quốc. Theo ước tính của Bộ Công Thương trong Báo cáo Triển vọng Năng lượng Việt Nam năm 2019, tổng mức tiêu thụ năng lượng của Việt Nam dự kiến tăng đáng kể, từ hơn 750 TWh năm 2017 lên gần 2.800 TWh vào năm 2050 [69]. Điều này đặt ra thách thức lớn nhưng cũng mở ra cơ hội cho chính phủ và cả quốc gia trong việc thiết lập các nguồn năng lượng mới đáp ứng nhu cầu tăng trưởng kinh tế.

Chính phủ Việt Nam đã áp dụng các chính sách tiến bộ để giải quyết khó khăn và tận dụng cơ hội trong ngành năng lượng. Mục tiêu chính của những chính sách này là thúc đẩy phát triển các nguồn năng lượng thay thế, đồng thời đưa ra khuôn khổ và kế hoạch phát triển rõ ràng cho ngành nhằm đáp ứng nhu cầu tiêu thụ năng lượng của quốc gia trong khi vẫn đảm bảo tiêu chuẩn bền vững cho cả nền kinh tế và môi trường.

Quy hoạch Điện VIII, được Thủ tướng phê duyệt vào tháng 5/2023, là một tài liệu chính sách quan trọng tập trung vào phát triển ngành năng lượng của quốc gia. Tài liệu này chi tiết hóa kế hoạch chiến lược về xây dựng nguồn điện và lưới truyền tải điện với điện áp 220kV trở lên, cũng như các ngành công nghiệp và dịch vụ liên quan đến năng lượng tái tạo và các nguồn năng lượng mới trong lãnh thổ Việt Nam. Kế hoạch bao gồm giai đoạn 2021–2030, với tầm nhìn dài hạn đến năm 2050. Chính phủ Việt Nam tích cực ủng hộ việc phát triển nhanh chóng các nguồn điện tái tạo như thủy điện, điện gió, điện mặt trời, điện sinh khối và các nguồn khác, nhằm giảm sự phụ thuộc vào các nhà máy nhiệt điện chạy bằng nhiên liệu hóa thạch.

Quy hoạch Điện VIII nhấn mạnh mục tiêu của Việt Nam trong việc chuyển đổi sang các nguồn năng lượng tái tạo, đặt mục tiêu các nguồn năng lượng tái tạo sẽ chiếm từ 30,9 - 39,2 % tổng sản lượng điện quốc gia vào năm 2030 [70]. Hơn nữa, đặt mục tiêu đến năm

2050, năng lượng tái tạo sẽ chiếm từ 67,5 - 71,5 % trong tổng cơ cấu năng lượng toàn quốc. Để đạt được những mục tiêu này, bên cạnh việc thúc đẩy áp dụng rộng rãi các nguồn năng lượng tái tạo như năng lượng mặt trời và gió, Chính phủ Việt Nam cũng đặt trọng tâm và hỗ trợ phát triển các nhà máy điện sinh khối (với công suất tiềm năng khoảng 7.000 MW), sử dụng phụ phẩm nông - lâm nghiệp và chất thải.

Như vậy, đến năm 2030, công suất quy hoạch của các nguồn điện sinh khối dự kiến đạt 2.270 MW, chiếm khoảng 1,5 % tổng công suất phát điện quốc gia với mức 150.489 MW. Hướng tới đạt công suất 6.015 MW từ các nguồn điện sinh khối, chiếm khoảng 1 - 1,2 % tổng công suất phát điện quốc gia, dự kiến trong khoảng từ 490.529 - 573.129 MW vào năm 2050. Ngoài ra, Chính phủ Việt Nam cũng hướng tới giảm sự phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch bằng cách loại bỏ hoàn toàn than đá khỏi các nguồn phát điện vào năm 2050. Thay vào đó, Việt Nam sẽ chuyển sang sử dụng sinh khối và amoniac, với tổng công suất dự kiến đạt từ 25.632 - 32.432 MW, tạo ra sản lượng từ 72,5 - 80,9 tỷ kWh.

Do những quan ngại về môi trường và kinh tế đã đề cập ở trên, việc tái sử dụng và tiết kiệm năng lượng trở nên cần thiết hơn bao giờ hết. Nhiều phương pháp đã được phát triển để tận dụng sinh khối làm nguyên liệu sản xuất năng lượng. Cụ thể, nguyên liệu sinh khối có thể được chuyển hóa thành năng lượng thông qua các phương pháp nhiệt-hóa và sinh hóa, bên cạnh quá trình transester hóa. Phương pháp chuyển đổi sinh hóa sử dụng vi khuẩn hoặc enzyme để biến đổi sinh khối hoặc chất thải thành năng lượng, trong khi phương pháp nhiệt-hóa sử dụng nhiệt để phân hủy các hợp chất hữu cơ.

Quá trình chuyển hóa nhiệt-hóa là một quy trình bao gồm việc phá vỡ và tái cấu trúc các liên kết hóa học trong vật chất hữu cơ ở nhiệt độ cao. Quá trình này tạo ra than sinh học, khí tổng hợp và dầu sinh học có mức độ oxygen hóa cao. Chuyển hóa nhiệt-hóa bao gồm ba phương pháp chính: khí hóa, nhiệt phân và hóa lỏng. Loại phương pháp phù hợp phụ thuộc vào các yếu tố như đặc tính và khối lượng nguyên liệu sinh khối đầu vào, dạng

năng lượng mong muốn, điều kiện sử dụng cụ thể, các yếu tố môi trường, và tình hình tài chính [71].

Chuyển hóa sinh hóa sử dụng nấm men và/hoặc vi khuẩn đặc hiệu để biến đổi sinh khối hoặc chất thải thành năng lượng có giá trị. Các lựa chọn quy trình khả dụng bao gồm phân hủy kỵ khí, lên men rượu và các phương pháp quang sinh học, mỗi phương pháp tạo ra các loại nhiên liệu sinh học khác nhau.

Theo nhiều nghiên cứu, các công nghệ chuyển hóa nhiệt-hóa đã trở nên phổ biến hơn nhờ sự phát triển cơ sở hạ tầng công nghiệp tiên tiến cùng thiết bị hiện đại. Những công nghệ này có ưu điểm như thời gian xử lý ngắn, hạn chế tiêu thụ nước và khả năng sản xuất năng lượng từ rác thải nhựa không thể phân hủy sinh học [72]. Hơn nữa, chuyển hóa nhiệt-hóa hầu như không bị ảnh hưởng bởi các điều kiện môi trường khi áp dụng ở quy mô công nghiệp, nêu bật tính linh hoạt vượt trội so với các công nghệ năng lượng sinh học khác.

Theo các báo cáo, khí hóa là phương pháp hiệu quả nhất trong các phương pháp chuyển hóa nhiệt-hóa để sản xuất khí  $H_2$  từ sinh khối [73]. Khí hóa sinh khối đã được chứng minh là hiệu quả hơn trong việc thu hồi năng lượng và có dung lượng nhiệt lớn hơn so với đốt cháy và nhiệt phân. Điều này là do khả năng sử dụng hiệu quả nguyên liệu sinh khối sẵn có để tạo ra nhiệt và điện.

Ngược lại, quá trình chuyển đổi CO và  $H_2$  thông qua nhiệt phân và hóa lỏng lại kém hiệu quả hơn do tính chất phức tạp của quy trình. Quá trình này phụ thuộc nhiều vào các thông số vận hành và chịu ảnh hưởng bởi các phản ứng thứ cấp [74]. Một lợi ích khác của quá trình khí hóa là khả năng chuyển đổi đơn giản khí tổng hợp thành khí tự nhiên nhân tạo thông qua quá trình xúc tác methane hóa CO và  $CO_2$  [75]. Do đó, khí hóa được coi là phương pháp tối ưu để chuyển hóa các loại sinh khối đầu vào khác nhau, bao gồm phụ phẩm nông-lâm nghiệp, chất thải công nghiệp và sinh hoạt.

### **1.3. Công nghệ khí hóa: giải pháp tiềm năng để sản xuất năng lượng từ phụ phẩm nông nghiệp**

Theo như những nghiên cứu trước, quá trình khí hóa là phương pháp sản xuất H<sub>2</sub> từ nguyên liệu sinh khối hiệu quả nhất trong số các công nghệ chuyển hóa nhiệt hóa [73]. Khí hóa được coi là một quá trình tự động nhiệt tự thân dựa vào cân bằng năng lượng. Khí hóa sinh khối đã được chứng minh là hiệu quả hơn trong việc thu hồi năng lượng và có nhiệt dung lớn hơn so với đốt cháy và nhiệt phân. Một ưu điểm khác của quá trình khí hóa là sự chuyển hóa đơn giản khí tổng hợp thành khí tự nhiên tổng hợp thông qua quá trình methane hóa xúc tác CO và CO<sub>2</sub> [75]. Do đó, khí hóa được coi là phương pháp tối ưu để chuyển hóa các loại nguyên liệu sinh khối khác nhau, bao gồm chất thải nông nghiệp, công nghiệp và sinh hoạt thành nhiên liệu khí sinh năng lượng.

#### **1.3.1. Công nghệ khí hóa**

Khí hóa là một quy trình chuyển hóa nguyên liệu rắn có nguồn gốc carbon thành khí nhiên liệu thông qua các quá trình oxy hóa một phần ở nhiệt độ cao. Quá trình khí hóa là sự kết hợp của các phản ứng hóa học và biến đổi vật lý, bao gồm sự tương tác giữa thành phần carbon trong nguyên liệu và các chất phản ứng như không khí, oxygen, hơi nước, CO<sub>2</sub>, hoặc hỗn hợp của chúng, trong khoảng nhiệt độ từ 700 °C đến 1400 °C [76]. Khí tổng hợp (syngas) là sản phẩm chính của quá trình khí hóa. Các thành phần chính của khí tổng hợp bao gồm CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, và CH<sub>4</sub>. Khí tổng hợp thường được sử dụng trực tiếp làm nhiên liệu trong các buồng đốt hoặc động cơ khí để cung cấp nhiệt năng, động năng, hoặc điện năng cho các mục đích đa dạng. Bên cạnh đó, khí tổng hợp còn có khả năng làm nguyên liệu đầu vào cho các quy trình tổng hợp methane, hydrogen, nhiên liệu sinh học, và hóa chất [77]. Ngoài sản phẩm chính là khí tổng hợp, khí hóa còn tạo ra phụ phẩm rắn, than khí hóa, với những đặc tính và cấu trúc đặc trưng kéo theo tiềm năng ứng dụng đa dạng.

### **1.3.2. Cơ chế chuyển hóa**

Quá trình khí hóa bao gồm bốn giai đoạn phản ứng chính: sấy khô, nhiệt phân, đốt cháy và khử. Thông thường, các phản ứng hóa học diễn ra một cách liên tục và chồng chéo giữa các giai đoạn này. Do đó, việc phân biệt giữa các giai đoạn kế tiếp nhau là rất phức tạp.

#### ***Sấy khô***

Quá trình sấy khô liên quan đến việc làm các phân tử nước không liên kết bay hơi, làm giảm độ ẩm của nguyên liệu đầu vào. Sự bay hơi là kết quả của nhiệt độ tăng cao từ các quá trình tỏa nhiệt, chẳng hạn như quá trình oxy hóa một phần hoặc toàn phần, diễn ra ở các giai đoạn tiếp theo. Theo Patra (2015) và Udomsirichakorn (2014), nhiệt độ trong giai đoạn này thường nằm trong khoảng từ 100 đến 200 °C, không đủ để nhiệt phân nguyên liệu [78,79]. Tốc độ sấy khô chủ yếu phụ thuộc vào quá trình truyền nhiệt, truyền khối giữa nguyên liệu và môi trường xung quanh. Quá trình này liên quan chặt chẽ đến các yếu tố như diện tích bề mặt riêng của nguyên liệu, chênh lệch nhiệt độ, độ ẩm, lưu lượng của dòng khí xung quanh và tốc độ khuếch tán của nước trong nguyên liệu đầu vào [80,81].

#### ***Nhiệt phân***

Trong giai đoạn nhiệt phân, nguyên liệu đầu vào bị phân hủy dưới tác động của nhiệt độ cao, dẫn đến sự giải phóng các hợp chất bốc bay và hình thành than, thường được gọi là than sinh học. Hơn nữa, quá trình này cũng tạo ra hắc ín do một số chất bốc bay trong phần nguyên liệu đầu vào có nhiệt độ thấp hơn điểm ngưng tụ. Các phản ứng trong giai đoạn này diễn ra trong điều kiện thiếu oxygen, trái với giai đoạn oxy hóa và khử sau đó. Quá trình nhiệt phân thường xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 200 đến 700 °C đối với các lò phản ứng tầng cố định, từ 300 đến 800 °C đối với các lò phản ứng tầng sôi, và từ 600 đến 1600 °C trong cấu hình lò phản ứng dòng cuốn [78,82–90]. Than sinh học là sản phẩm chính của quá trình nhiệt phân sau khi các chất bốc bay được giải phóng hết. Một

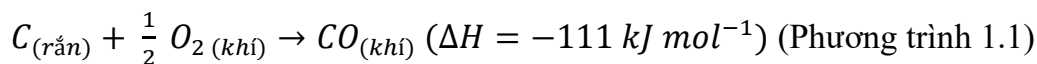


số thông số, bao gồm nhiệt độ, áp suất, tốc độ gia nhiệt, thời gian lưu, cũng như các tính chất lý-hóa của nguyên liệu đầu vào (như kích thước hạt và thành phần), và cấu hình lò khí hóa, ảnh hưởng đến hiệu suất và tính chất của than sinh học [91–93]. Diện tích bề mặt riêng và độ pH của than sinh học bị ảnh hưởng đáng kể bởi các thông số nhiệt phân, như nhiệt độ, thời gian lưu và tốc độ gia nhiệt. Ngoài ra, hàm lượng carbon và tro của than sinh học được quyết định bởi các đặc tính của nguyên liệu đầu vào [94,95].

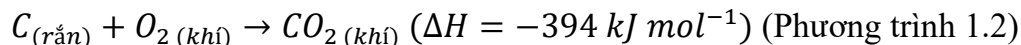
### ***Đốt cháy***

Trong bước này, vật liệu carbon và một số khí nhiệt phân ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , và  $\text{C}_2\text{-C}_3$ ) trải qua quá trình oxy hóa toàn phần hoặc một phần, tạo ra  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , và  $\text{CO}$ . Giai đoạn này là một quá trình tỏa nhiệt, thường diễn ra ở nhiệt độ từ 700 đến 1500 °C [78], sinh nhiệt cho quá trình sấy khô, cũng như giai đoạn nhiệt phân và khử. Theo Di Blasi (2013), McKendry (2002), và Patra (2015), khi tiếp xúc với nhiệt độ cao trong khoảng từ 900 đến 1100 °C, một số phân tử nặng bị phân tách thành các phân tử nhẹ hơn, trong khi một phần than sinh học bị phân hủy do tác động của nhiệt độ cao [78,96,97]. Các quá phản ứng diễn ra trong quá trình đốt cháy bao gồm:

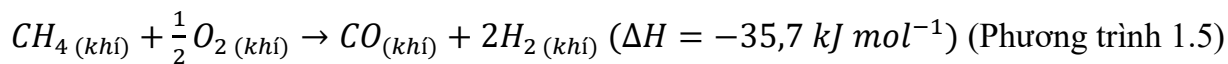
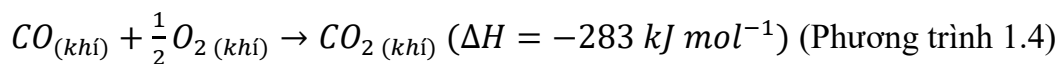
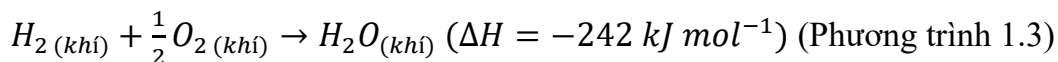
Oxy hóa carbon không toàn phần:



Oxy hóa carbon toàn phần:



Oxy hóa khí:

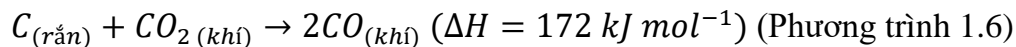


Các quá trình oxy hóa pha khí (3) của các chất bốc bay diễn ra nhanh chóng, và tiêu thụ gần như toàn bộ oxygen trước khi tác động đến bề mặt của than. Quá trình này cản trở sự oxy hóa của than (Phương trình 1.1) và (Phương trình 1.2) [80]. Than được oxygen hóa một phần tạo ra khí CO (Phương trình 1.1). Ngoài ra, quá trình đốt cháy cũng sinh ra hơi nước, tạo điều kiện cho phản ứng chuyển đổi khí-nước trong giai đoạn khử. Trong khi than sinh học được oxy hóa không hoàn toàn trong môi trường thiếu oxygen, các thành phần còn lại tham gia vào phản ứng Boudouard và các phản ứng chuyển đổi khí-nước trong giai đoạn khử tiếp theo.

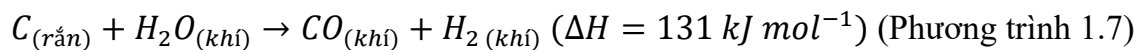
### ***Khử***

Theo Patra (2015), giai đoạn khử diễn ra trong khoảng nhiệt độ từ 800 – 1000 °C [78]. Trong quá trình này, than sinh học phản ứng với H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, và H<sub>2</sub>, dẫn tới sự hình thành các loại khí cháy như CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, cùng với một lượng nhỏ các hydrocarbons như acetylene và ethylene. Quá trình khử bao gồm các phản ứng sau [98]:

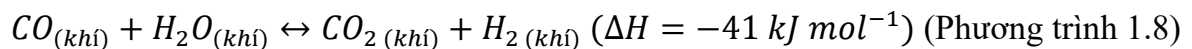
Phản ứng Boudouard:



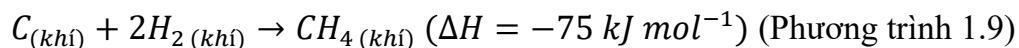
Phản ứng nước-khí:



Phản ứng chuyển đổi nước-khí:



Phản ứng methane hóa:



Trong giai đoạn này, các phản ứng khử được hỗ trợ bởi nhiệt năng sinh ra từ pha khí, với một phần năng lượng này được chuyển giao cho pha rắn cho đến khi đạt được trạng thái cân bằng nhiệt. Việc tiêu thụ than dần dần tăng cường khả năng truyền nhiệt giữa cả

hai pha, dẫn đến sự gia tăng tương tác giữa các pha khí và rắn (Phương trình 1.7). Ở trạng thái cân bằng, các quá trình hóa học duy trì tốc độ nhất quán, trong khi nhiệt độ của cả pha rắn và khí giảm do hiện tượng tỏa nhiệt qua lớp vỏ của lò phản ứng. Theo Di Blasi (2009), các phản ứng khử thường có tốc độ chậm hơn so với quá trình đốt cháy [99]. Tuy nhiên, điều kiện thiếu oxygen trong lò khí hóa tạo điều kiện cho các quá trình khử, mang lại một lợi thế rõ rệt so với các phản ứng đốt cháy thông thường.

#### **1.4. Nghiên cứu điều kiện khí hóa**

Trong các thông số kỹ thuật ảnh hưởng tới chuyển hóa nguyên liệu sinh khối trong quá trình khí hóa, nhiệt độ, thành phần chất phản ứng, và áp suất riêng phần của chúng là những yếu tố quan trọng nhất [100].

##### **1.4.1. Nhiệt độ khí hóa**

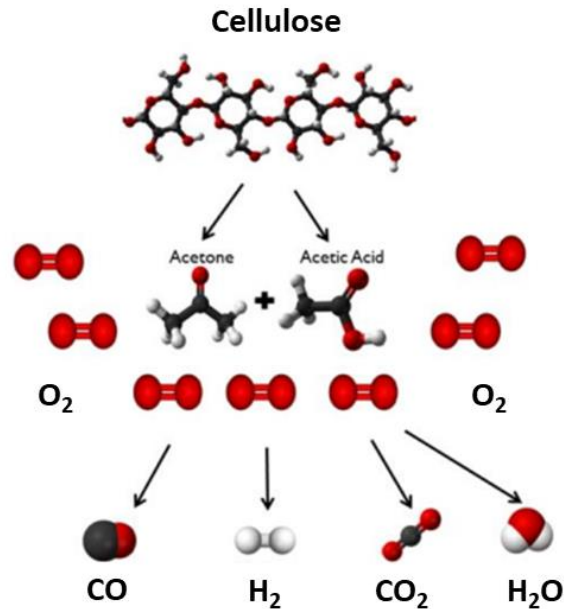
Tương tự như quá trình nhiệt phân, nhiệt độ là yếu tố quan trọng nhất. Cụ thể, nhiệt độ phản ứng càng cao, quá trình này sẽ tạo ra càng nhiều H<sub>2</sub> và CO hơn, đồng thời giảm lượng thành phần CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hydrocarbon và hắc ín trong khí tổng hợp [101,102]. Trên lý thuyết, nhiệt độ khí hóa sinh khối thường từ 700 °C trở lên trong môi trường thiếu oxygen, với các tác nhân phản ứng như CO<sub>2</sub>, hơi nước, hoặc hỗn hợp của cả hai. Nhiệt độ đóng vai trò rất quan trọng trong việc quyết định thành phần khí, lượng hắc ín, và tốc độ phản ứng [103]. Cụ thể, khi nhiệt độ vượt quá 850 °C, quá trình khí hóa sinh khối sẽ tạo ra khí tổng hợp chứa lượng lớn H<sub>2</sub> [104,105]. Trong nghiên cứu của He và cộng sự, khi nhiệt độ khí hóa tăng cao, tốc độ chuyển hóa và thành phần khí khô tăng, trong khi lượng than và hắc ín giảm [105]. Ngoài ra, Pu và cộng sự cũng đã nghiên cứu đánh giá tác động của nhiệt độ khí hóa lên thành phần khí tổng hợp và nhiệt trị thấp (LHV). Kết quả cho thấy rõ ràng việc tăng nhiệt độ làm tăng thành phần H<sub>2</sub>. Tại 850 °C, lượng H<sub>2</sub> bắt đầu giảm. Ban đầu, nhiệt độ tăng giúp quá trình khí hóa sản xuất H<sub>2</sub> hiệu quả hơn vì các phản ứng dịch chuyển khí nước và chuyển hóa hơi nước là phản ứng thu nhiệt. Mặt khác, nhiệt độ quá cao có thể gây ra các phản ứng oxy hóa, làm giảm sản lượng H<sub>2</sub>. Hơn

nữa, nồng độ  $H_2$  có ảnh hưởng lớn đến LHV của khí tổng hợp, đặc biệt ở khoảng nhiệt độ 650 – 750 °C. Trong khoảng này, LHV có xu hướng tăng khi lượng  $H_2$  tăng. Vì vậy, có thể thấy rằng thành phần  $H_2$  là yếu tố quyết định chính đến LHV của khí tổng hợp [106]. Tuy nhiên, một số kết quả nghiên cứu cũng chỉ ra rằng khi nhiệt độ khí hóa sinh khối tăng đến 1000 °C, thành phần  $H_2$  và CO trong khí tổng hợp cũng tăng lên, kéo theo LHV cao hơn [107,108]. Mặc dù vậy, khi nhiệt độ phản ứng vượt quá 1000 °C, các thành phần vô cơ trong than sẽ có khả năng bị nung chảy, gây ảnh hưởng xấu đến hệ thống. Vì vậy, nên tránh để nhiệt độ khí hóa vượt quá 1000 °C để giảm thiểu các tác động tiêu cực.

#### **1.4.2. Tác nhân khí hóa**

Hiệu suất chuyển hóa carbon, cùng với thành phần và nhiệt trị của sản phẩm khí, cũng như tính chất lý-hóa của phụ phẩm than, đều bị ảnh hưởng bởi các tác nhân khí hóa. Các tác nhân thường được sử dụng trong quá trình này bao gồm hơi nước, không khí,  $O_2$ ,  $CO_2$ , hoặc một hỗn hợp của chúng [109]. Không khí là tác nhân khí hóa phổ biến nhất nhờ vào tính sẵn có và chi phí thấp (Hình 1.3). Tuy nhiên, thành phần không khí trong hệ thống lại có nhược điểm là làm giảm nhiệt trị của khí sinh ra do nồng độ cao của  $NO_2$  [98]. Theo một số nghiên cứu, nhiệt trị của khí tổng hợp dao động đáng kể giữa các quá trình khí hóa sử dụng tác nhân khác nhau, cụ thể là từ 3 đến 7  $MJ Nm^{-3}$  đối với khí hóa bằng không khí, từ 14 đến 28  $MJ Nm^{-3}$  cho khí hóa bằng oxygen nguyên chất, từ 3 đến 16  $MJ Nm^{-3}$  cho khí hóa bằng hơi nước, và từ 5 đến 18  $MJ Nm^{-3}$  cho khí hóa bằng  $CO_2$ . Sự chênh lệch trong tỷ lệ khối lượng giữa tác nhân khí hóa và sinh khối (hoặc carbon cố định), cũng như sự khác biệt trong nhiệt độ phản ứng, là nguyên nhân dẫn đến sự dao động đáng kể trong nhiệt trị của khí tổng hợp ngay cả khi sử dụng cùng một loại tác nhân khí hóa [110–117]. Theo nghiên cứu của Fernandez-Lopez (2017), nhiệt trị của khí tổng hợp tăng đáng kể từ 4 đến 5 lần khi tỷ lệ khối lượng giảm từ 2,1 xuống 0,1 trong quá trình khí hóa bằng hơi nước và  $CO_2$  [112]. Theo Yao (2017), khi tỷ lệ  $CO_2/C$  bằng 1, việc tăng nhiệt độ phản ứng từ 800 đến 1000 °C làm tăng nhiệt trị của khí tổng hợp từ khoảng 14 lên 16  $MJ Nm^{-3}$  [117]. Hơn nữa, chất xúc tác thường được bổ sung cùng với

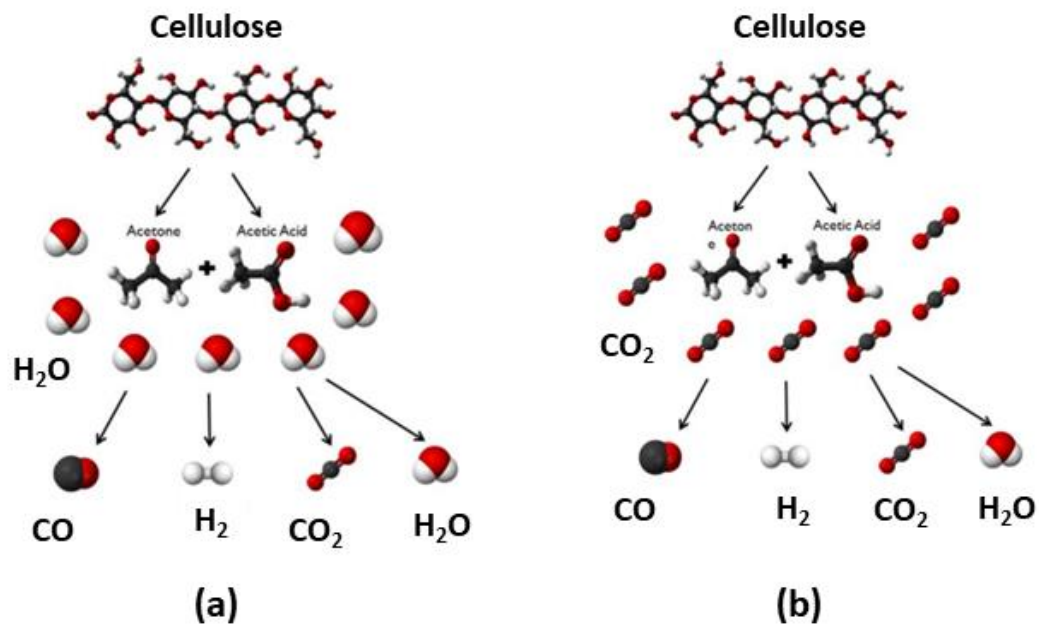
CO<sub>2</sub> để hỗ trợ quá trình chuyển hóa than sinh học, muối và methane thành khí tổng hợp [118–120].



**Hình 1.3:** Phân tử cellulose trong quá trình khí hóa với tác nhân không khí

Theo Iliuta (2010), Lee (2017), và Pfeifer (2011), khí hóa hơi nước hoặc CO<sub>2</sub> thường cần bổ sung nguồn nhiệt từ bên ngoài do tính chất thu nhiệt của quá trình này [121–123]. Trong trường hợp này, không khí hoặc O<sub>2</sub> có thể được đưa vào để sinh nhiệt thông qua các phản ứng oxy hóa (đốt cháy). Trong nghiên cứu của Tay và cộng sự (2013), họ đã tiến hành phân tích so sánh cấu trúc và mức độ phản ứng của quá trình khí hóa than sinh học dưới ba điều kiện khí hóa khác nhau: 15 % H<sub>2</sub>O trong Ar, 4000 ppm O<sub>2</sub> trong CO<sub>2</sub>, và 4000 ppm O<sub>2</sub> trong hỗn hợp 15 % H<sub>2</sub>O và CO<sub>2</sub> [124]. Kết quả cho thấy, việc sử dụng H<sub>2</sub>O làm giảm tỷ lệ các cấu trúc thơm nhỏ (ít hơn 6 vòng thơm) so với các vòng thơm lớn hơn, tác động đáng kể đến khả năng giữ lại các kim loại kiềm (chủ yếu là Mg và Ca) thông qua việc thay đổi các tính chất lý-hóa của than. Hiện tượng này được cho là do sự phân ly của H<sub>2</sub>O trong quá trình khí hóa than, tạo ra các gốc hydroxyl. Những gốc này thâm nhập vào ma trận carbon của than và kích hoạt các phản ứng từ bên trong, giúp gia

tăng sự ngưng tụ của các vòng thơm. Theo Lee (2017), Manya (2012), và Xiu (2017), quá trình khí hóa bằng hơi nước hoặc CO<sub>2</sub> có nhiều điểm tương đồng với quá trình hoạt hóa vật lý trong sản xuất than hoạt tính [93,125,126]. Do đó, khí hóa bằng hơi nước hoặc CO<sub>2</sub> có thể cải thiện diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản của than sinh học, khiến sản phẩm than khí hóa có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ hiệu quả.



**Hình 1.4:** Phân tử cellulose trong quá trình khí hóa với tác nhân (a) hơi nước, và (b) CO<sub>2</sub>

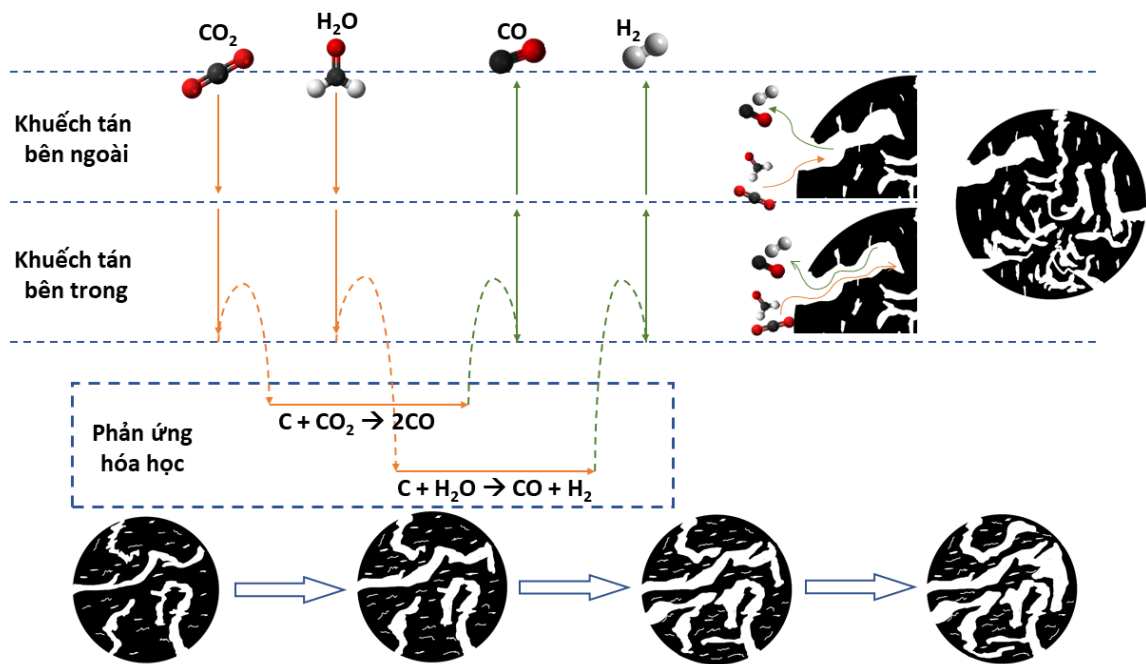
Các nghiên cứu trước đây chủ yếu tập trung vào thiết lập khí hóa sử dụng từng loại tác nhân phản ứng riêng lẻ, như CO<sub>2</sub> hoặc H<sub>2</sub>O (Hình 1.4). Trong khi đó, hầu hết các hệ thống khí hóa sinh khối thương mại hiện nay đều sử dụng không khí làm tác nhân phản ứng. Thực tế, trong quá trình chuyển hóa, các hợp chất hữu cơ trong nguyên liệu sinh khối phản ứng với O<sub>2</sub> trong không khí ở nhiệt độ cao, tạo ra cả H<sub>2</sub>O và CO<sub>2</sub>. Điều này biến môi trường phản ứng thành một hỗn hợp gồm CO<sub>2</sub>, hơi nước, và nitrogen. Vì vậy, nghiên cứu về quá trình khí hóa sinh khối ở nhiệt độ cao trong môi trường hỗn hợp H<sub>2</sub>O và CO<sub>2</sub> không chỉ tạo ra các sản phẩm khí chất lượng cao mà còn tạo ra phụ phẩm than có các đặc tính gần giống với các hệ thống khí hóa thực tế.

### 1.5. Nghiên cứu quá trình khí hóa

Như đã trình bày ở trên, trong giai đoạn đầu của quá trình khí hóa, nguyên liệu sinh khối trải qua giai đoạn sấy khô và sau đó là nhiệt phân, dẫn đến việc hình thành than và giải phóng chất bốc bay. Sau đó, các sản phẩm từ quá trình nhiệt phân tiếp tục bị oxy hóa một phần, cung cấp năng lượng cho quá trình chuyển hóa. Khí tổng hợp được sản xuất thông qua quá trình chuyển hóa các chất bốc bay và khí hóa than dưới ảnh hưởng của tác nhân phản ứng như  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}$  (Hình 1.5). Như vậy, khí hóa than đóng vai trò quan trọng trong việc quyết định hiệu quả của toàn bộ quá trình chuyển hóa thông qua việc xác định mức độ chuyển hóa carbon rắn [19,127]. Trong quá trình chuyển hóa than, các cấu trúc rỗng xốp kích thước micro-nano phát triển và mở rộng nhanh chóng do sự tương tác giữa thành phần carbon và các tác nhân phản ứng. Hơn nữa, các nhóm chức trên bề mặt của than cũng bị ảnh hưởng đáng kể trong quá trình chuyển hóa than. Trong quá trình nhiệt phân và khí hóa, phần lớn thành phần nhóm chức trên bề mặt than bị loại bỏ do tác động của môi trường nhiệt độ cao [128,129]. Ngược lại, các tác nhân khí hóa như hơi nước,  $\text{CO}_2$ , hoặc hỗn hợp của chúng đã thúc đẩy sự hình thành các nhóm chức mới [130]. Ngoài ra, sự gia tăng về tỉ lệ khối lượng các khoáng chất vô cơ ở cuối quá trình khí hóa có thể mang lại hiệu ứng tăng cường hoặc ức chế đối với các phản ứng khí hóa [131]. Trong giai đoạn này, các hạt than có khả năng bị phân mảnh, khiến cấu trúc của than có thể bị thay đổi đáng kể khi tác động đến quá trình truyền nhiệt và truyền khối trong quá trình khí hóa [19].

Ngoài ra, công nghệ khí hóa sinh khối hiện tại tạo ra một lượng lớn chất thải rắn với các đặc điểm khác nhau do sự đa dạng về đặc tính của nguyên liệu đầu vào [132]. Ví dụ, phụ phẩm rắn thu được sau quá trình khí hóa bã mía được cho là rất phù hợp làm vật liệu hấp phụ  $\text{CO}_2$  nhờ vào cấu trúc rỗng xốp kích thước ultra-micro [132]. Mặt khác, nhờ vào cấu trúc rỗng xốp và thành phần nhóm chức trên bề mặt, than khí hóa vỏ và xơ dừa đã được đề xuất làm vật liệu hấp phụ tiềm năng cho cả ứng dụng môi trường và công nghiệp [133]. Do đó, vấn đề quan trọng là xác định các ứng dụng phù hợp cho phụ phẩm than

dựa trên các đặc tính cụ thể của vật liệu, điều này có tác động trực tiếp đến tính bền vững dài hạn của công nghệ [19]. Để đạt được mục đích này, một nghiên cứu chuyên sâu về đặc tính và cấu trúc than ở xuyên suốt quá trình chuyển hóa là hết sức cần thiết. Điều này bao gồm việc khảo sát thành phần nhóm chức bề mặt, thành phần nguyên tố, độ rỗng xốp, cấu trúc carbon và hình thái của vật liệu than.



**Hình 1.5:** Quá trình khí hóa than trong môi trường tác nhân hỗn hợp CO<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O

Tóm lại, những thay đổi lớn về kết cấu và cấu trúc của than, đặc biệt là ở giai đoạn đầu và cuối của quá trình khí hóa, có ảnh hưởng đáng kể đến hiệu suất tổng thể của toàn bộ hệ thống. Để thiết kế một hệ thống khí hóa vừa hiệu quả vừa thân thiện với môi trường, cần có sự hiểu biết toàn diện về quá trình khí hóa than. Tuy nhiên, do những thách thức trong việc kiểm soát chính xác điều kiện khí hóa, các nghiên cứu hiện có vẫn chưa đủ để cung cấp một cái nhìn toàn diện về những biến đổi của nguyên liệu sinh khối trong quá trình khí hóa [19,134]. Thêm vào đó, việc tạm dừng quy trình khí hóa và thu thập các mẫu than tại các mức độ chuyển hóa cụ thể trong khi vẫn đảm bảo tính toàn vẹn của than là một thách thức lớn. Đáng chú ý, các nghiên cứu về sự biến đổi tính chất của phụ phẩm



hạt mắc ca trong quá trình khí hóa sinh khối còn rất hạn chế. Do đó, hiểu biết về hai loại nguyên liệu sinh khối tiềm năng vẫn tồn đọng một khoảng trống lớn, ảnh hưởng đến khả năng thiết kế và phát triển quy trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca hiệu quả và bền vững.

### **1.6. Ứng dụng phụ phẩm khí hóa**

Than khí hóa đã thu hút sự quan tâm đáng kể của các nhóm nghiên cứu trên thế giới trong những năm gần đây nhờ vào đặc tính riêng biệt và tiềm năng ứng dụng đa dạng của loại vật liệu này. Than khí hóa được sử dụng làm vật liệu hỗ trợ xúc tác để cải thiện hiệu suất và độ bền của các chất xúc tác. Hơn nữa, than khí hóa đã được ứng dụng trong việc nâng cao sản lượng và chất lượng khí tổng hợp. Trong lĩnh vực nông nghiệp, than khí hóa có thể được sử dụng để cải thiện độ phì nhiêu của đất và tăng năng suất cây trồng. Ngoài ra, than khí hóa còn được ứng dụng trong quy trình tổng hợp vật liệu polymer, màng lọc khí sinh học, phân compost, điện cực hóa học, vật liệu xây dựng và nhiều lĩnh vực khác. Đặc biệt, than khí hóa đã được xác định là một vật liệu hấp phụ hiệu quả, cụ thể là trong xử lý nước, hấp phụ khí, và xử lý ô nhiễm đất.

Các nghiên cứu đã chỉ ra rằng than khí hóa có thể hấp phụ, loại bỏ các chất ô nhiễm như hợp chất hữu cơ, thuốc nhuộm, và kim loại nặng khỏi nước thải một cách hiệu quả. Độ hiệu quả của than khí hóa trong việc loại bỏ một số kim loại nặng trong đất cũng đã được chứng minh. Ngoài ra, than khí hóa còn được thử nghiệm làm vật liệu hấp phụ khí như  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2\text{S}$ .

Than khí hóa có thể được coi là một giải pháp chi phí thấp thay thế cho than hoạt tính trong lĩnh vực xử lý nước. Trên thực tế, hai loại vật liệu này có nhiều điểm tương đồng. Diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính thường nằm trong khoảng từ 500 đến 1500  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  [135]. Trong khi đó, diện tích bề mặt riêng của hầu hết các loại than khí hóa sinh khối cũng nằm trong khoảng 500  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ . Ngoài ra, vật liệu này có thể được sử dụng ngay mà không cần biến đổi hay hoạt hóa thông qua các phương pháp vật lý hoặc hóa học. Than hoạt tính được tổng hợp thông qua một quy trình kiểm soát để đảm bảo các đặc tính

chính xác cho một nhóm hợp chất cụ thể mà nó có thể hấp phụ. Trong khi đó, than khí hóa là phụ phẩm của quá trình khí hóa và không được thiết kế đặc biệt để hoạt động như một vật liệu hấp phụ. Hơn nữa, đặc tính của than khí hóa phụ thuộc nhiều vào các thông số điều kiện của quá trình khí hóa, như nhiệt độ, tác nhân phản ứng, hệ số tương đương, cũng như loại sinh khối được sử dụng [136]. Kích thước và quy mô của hệ thống cũng có thể tác động tới đặc tính than. Chính vì vậy mà kết quả hấp phụ chất ô nhiễm, ví dụ như thuốc nhuộm, của các vật liệu than khí hóa sinh khối khác nhau có sự chênh lệch đáng kể.

Trong thực tế, gỗ băm thường được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất than, tuy nhiên, các nguyên liệu khác như rác thải đô thị [137], vỏ dừa [138], và vỏ hạt óc chó [139] cũng đã được thử nghiệm ứng dụng. Các chất ô nhiễm thường được lựa chọn khảo sát bao gồm hóa chất hữu cơ, chẳng hạn như chất ô nhiễm và thuốc nhuộm. Tuy nhiên, rất ít nghiên cứu được thực hiện về việc hấp phụ loại bỏ các chất dinh dưỡng và kim loại nặng. Bảng 1.3 tổng hợp thông tin về điều kiện khí hóa, đặc tính than và các chất ô nhiễm được thử nghiệm hấp phụ. Bảng này cũng đề cập tới một số nghiên cứu riêng lẻ nhằm cung cấp thêm thông tin về loại dung dịch được sử dụng (bao gồm cả nước thải thực tế hoặc nước thải tổng hợp), nồng độ chất ô nhiễm, và dung lượng hấp phụ dự kiến và thực tế. Thông thường, gỗ băm được sử dụng làm nguyên liệu sản xuất than khí hóa hấp phụ ô nhiễm trong nước với diện tích bề mặt riêng của vật liệu nằm trong khoảng từ  $308 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [140] đến  $714 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [141].

**Bảng 1.3:** Tổng hợp thông số khí hóa, đặc tính than, và khả năng hấp phụ chất ô nhiễm của than

Khí hóa		Đặc tính than			Ứng dụng			Tài liệu tham khảo		
Sinh khối	Quy mô hệ thống	C	Tro	$S_{Total}$	Chất ô nhiễm	Dung dịch	Nồng độ ban đầu	Dung lượng hấp phụ (của than hoạt tính tương tự)		
		%	%	$m^2 g^{-1}$			$mg L^{-1}$	$mg g^{-1}$		
<b>Vi chất hữu cơ</b>										
Gỗ vân sam vụn	Thương mại		3,7	308	Benzotriazole		$5,60 \times 10^{-3}$	166,9 <sup>a</sup>	635,8	[140]
					Carbamazepine	Nước thải nhà máy xử lý nước	$0,28 \times 10^{-3}$	9,3 <sup>a</sup>	46,5	
					Diclofenac		$1,60 \times 10^{-3}$	20,9 <sup>a</sup>	126	
					Metoprolol		$0,76 \times 10^{-3}$	58,7 <sup>a</sup>	172,7	
Gỗ Gliricidia băm	Thương mại			28	Oxytetracycline	Nước khử ion	500	520,0 <sup>c</sup>	[142]	

Vỏ hạt cọ	Thương mại			712	Carbamaze pine	Nước siêu sạch		268,7 <sup>b</sup>		[138]
<b>Thuốc nhuộm</b>										
Rễ cây cao su	Thương mại	68	5,5	478	Malachite Green		300	259,5 <sup>d</sup>		[143]
Phụ phẩm sinh khối	Thử nghiệm			404	Reactive Black 5			35,7 <sup>a</sup>	128,2	[144]
					Basic Blue 12	Nước khử ion		80,4 <sup>a</sup>	86,2	
Phụ phẩm gỗ				350	Black NF1200		400	805 <sup>a</sup>		[145]
Gỗ mesquite băm				776	Rhodamine B		30	189,8 <sup>a</sup>		[146]
<b>Kim loại nặng</b>										
Gỗ gliricidia băm	Thương mại			28	Cr <sup>4+</sup>	Nước khử ion		7,5 <sup>c</sup>		[142]
					Cd <sup>2+</sup>		922 <sup>c</sup>			
Vỏ trấu gạo và polyethylene	Thử nghiệm	25,9	68,3	5	Cr <sup>3+</sup>	Nước thải công nghiệp	100	14,9	14	[147]
<b>Chất ô nhiễm khác</b>										

Vỏ hạnh nhân	Thương mại			63	Phenol	Nước khử ion	$5 \times 10^3$	65 <sup>a</sup>	270	[139]
Gỗ gliricidia	Thương mại			28	Glyphosate		250	83 <sup>c</sup>		[142]
bấm	mại	50	19,7	714	Glyphosate		100	44 <sup>a</sup>	48	[141]
Gỗ bấm	Thử nghiệm	52,1		590	Phosphate Nitrate	Nước cất	140	30,2 <sup>a</sup> 11,2 <sup>a</sup>	8,7 14,6	[148]

<sup>a</sup> Lang, <sup>b</sup> Redlich-Peterson, <sup>c</sup>Hill, <sup>d</sup> n-BET

Than khí hóa được sử dụng chủ yếu để loại bỏ các chất ô nhiễm hữu cơ, thường được tổng hợp từ các nguyên liệu sinh khối như viên nén gỗ hoặc gỗ phế liệu. Back và cộng sự (2020) đã khảo sát sử dụng than khí hóa từ một hệ thống khí hóa thương mại việc hấp phụ loại bỏ benzotriazole, carbamazepine, diclofenac, metoprolol, và sulfamethoxazole trong nước thải của nhà máy xử lý nước [140]. Vật liệu than có hàm lượng carbon lên tới 91 % với diện tích bề mặt riêng là  $308 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  đạt hiệu suất hấp phụ lên tới hơn 90 % [140]. Hiệu suất trung bình của than khí hóa, tùy thuộc vào thành phần chất ô nhiễm mục tiêu, đạt mức tối thiểu từ 65 - 80 % so với than hoạt tính. Các nghiên cứu về khả năng hấp phụ của than khí hóa trong nước thải thực tế cho thấy hàm lượng chất hữu cơ hòa tan có ảnh hưởng đáng kể đến quá trình hấp phụ. Điều này chủ yếu là do sự cạnh tranh các vị trí hoạt động giữa các phân tử chất ô nhiễm và hiện tượng tắc nghẽn mao quản, tương tự như quá trình hấp phụ ở than hoạt tính.

Ramanayaka và cộng sự (2020) đã tổng hợp được than cấu trúc nano từ phụ phẩm than của một nhà máy điện khí hóa sinh khối thương mại [142]. Mục tiêu là nghiên cứu khả năng loại bỏ oxytetracycline khỏi dung dịch nước khử ion. Than này có hình thái bản mỏng cấu trúc nano, đặc trưng bởi chiều dài hơn  $1 \mu\text{m}$  và đường kính từ 50 đến 150 nm. Nhóm tác giả đã phát hiện ra rằng sự biến đổi cấu trúc của than đã tạo ra vật liệu tương tự graphite, có hiệu quả hấp phụ cao, với dung lượng hấp phụ tối đa đạt  $520 \text{ mg g}^{-1}$  [142]. Carnimeo và cộng sự (2023) đã khảo sát khả năng hấp phụ xenoestrogen, cụ thể là 4-tert-octylphenol và bisphenol A, cũng như thuốc diệt cỏ metribuzin, trong nước sử dụng than khí hóa có nguồn gốc từ cây bạch dương. Than có thành phần carbon là 74,5 % và hàm lượng tro là 8,8 %. Nhóm nghiên cứu cũng ghi nhận tốc độ hấp phụ rất nhanh, tương ứng với tính ưa nước của vật liệu trong quá trình hấp phụ [149].

Theo đánh giá gần đây của Parthasarathy (2022), trong khi than sinh học đã được nghiên cứu và ghi nhận rộng rãi là một vật liệu hấp phụ loại bỏ thuốc nhuộm hiệu quả, thì việc thử nghiệm than khí hóa vẫn còn trong giai đoạn sơ khai [150]. Việc sử dụng than khí

hóa từ gỗ cây cao su đã cho thấy khả năng hấp phụ thuốc nhuộm xanh malachite, một loại thuốc nhuộm cation, vượt trội với dung lượng hấp phụ tối đa ( $q_m$ ) được xác định là  $259 \text{ mg g}^{-1}$  [143]. Vật liệu than có diện tích bề mặt riêng là  $478 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  cùng với tổng thể tích mao quản lên tới  $0,273 \text{ cm}^3$ . Theo Parthasarathy và cộng sự (2022), diện tích bề mặt riêng của than sinh học được sử dụng làm vật liệu hấp phụ loại bỏ thuốc nhuộm dao động từ 3 đến  $640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , với tổng thể tích mao quản từ  $0,03$  đến  $0,271 \text{ cm}^3$  [150]. Bên cạnh đó, than khí hóa phụ phẩm gỗ đã đạt hiệu suất loại bỏ 99 % hàm lượng thuốc nhuộm khỏi dung dịch với nồng độ ban đầu  $50 \text{ mg L}^{-1}$  và  $\text{pH} = 2$ . Trạng thái cân bằng hấp phụ đạt được sau 3 giờ ở  $\text{pH} = 12$ , và  $q_m$  khoảng  $14 \text{ mg g}^{-1}$ . Ngược lại, khi  $\text{pH} = 2$ , trạng thái cân bằng được đạt sau 5 phút, với giá trị  $q_m$  là  $185 \text{ mg g}^{-1}$  [145]. Như vậy, thuốc nhuộm anion được hấp phụ hiệu quả hơn ở mức pH thấp hơn giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ . Than khí hóa từ phụ phẩm gỗ cũng đã được sử dụng để loại bỏ thuốc nhuộm anion reactive black 5 [RB5] và thuốc nhuộm cation basic blue 12 (BB12). Vật liệu than có diện tích bề mặt  $403 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  và giá trị  $q_m$  đạt  $35,67 \text{ mg g}^{-1}$  (RB5) và  $80,41 \text{ mg g}^{-1}$  (BB12) [144].

Nhóm nghiên cứu của Ramanayaka và cộng sự (2020) đã sử dụng than khí hóa cấu trúc nano để hấp phụ loại bỏ chất ô nhiễm kích thước micro và nano, tập trung vào các anion  $\text{Cr}^{6+}$  và cation  $\text{Cd}^{2+}$  trong nước tinh khiết [142]. Giá trị  $q_m$  được xác định lần lượt là  $7,46$  và  $922 \text{ mg g}^{-1}$  đối với  $\text{Cr}^{6+}$  và  $\text{Cd}^{2+}$ . Các ion Cd trong môi trường nước tồn tại dưới dạng cation tích điện dương ( $\text{Cd}^{2+}$ ). Các cation này có thể bám vào bề mặt tích điện âm của than khí hóa cấu trúc nano khi pH vượt quá 7,4 (được gọi là giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ). Ngược lại, các ion dichromate tích điện âm không bị hút vào bề mặt của than khí hóa do hiện tượng đẩy nhau, hạn chế quá trình hấp phụ vật lý [142].

Than khí hóa từ hỗn hợp 80 % vỏ trấu gạo và 20 % polyethylene đã được thử nghiệm hấp phụ loại bỏ ion  $\text{Cr}^{3+}$  khỏi nước thải công nghiệp. Các thử nghiệm cột cho thấy giá trị  $q_m$  của than khí hóa và than hoạt tính thương mại lần lượt là  $3,25$  và  $7,83 \text{ mg g}^{-1}$  [151]. Ngược lại, các thí nghiệm theo mẻ với than khí hóa cho giá trị  $q_m$  lên tới  $8 \text{ mg g}^{-1}$  [147].

Nói chung, quá trình hấp phụ loại bỏ kim loại nặng chủ yếu diễn ra trên bề mặt kiềm của than đối với các ion tích điện dương hơn là các ion tích điện âm.

Than khí hóa cũng đã được nghiên cứu làm vật liệu hấp phụ các anion như phosphate và nitrate trong dung dịch nước. Kiplimaa và cộng sự (2015) đã tiến hành một nghiên cứu sử dụng than từ hệ thống khí hóa gỗ dạng dòng khí đi xuống quy mô nhỏ. Kết quả cho thấy than khí hóa được hoạt hóa có khả năng loại bỏ phosphate tốt hơn so với than hoạt tính thương mại trong khoảng nồng độ phosphate từ 20 đến 140 mg L<sup>-1</sup>. Bên cạnh đó, giá trị pH dung dịch lý tưởng cho quá trình này được xác định là 6 [148].

Mayakaduwa và cộng sự (2016) đã sử dụng than vỏ gỗ *Gliricidia* từ nhà máy điện khí hóa sinh khối thương mại để thử nghiệm hấp phụ glyphosate, một loại thuốc trừ sâu phổ biến, trong dung dịch nước cất. Vật liệu than có diện tích bề mặt riêng là 714 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, và đạt giá trị  $q_m$  trong khoảng pH từ 5 đến 6 là 21,6 mg g<sup>-1</sup> [141]. Ngoài ra, Ramanayaka và cộng sự (2020) đã nghiên cứu đặc tính của than khí hóa cấu trúc nano và hiệu quả hấp phụ loại bỏ glyphosate khỏi nước sạch của vật liệu. Kết quả thí nghiệm xác định giá trị  $q_m$  trung bình của than khí hóa cấu trúc nano là 83 mg g<sup>-1</sup> [142]. Nhóm tác giả giả thuyết rằng đây là quá trình hấp phụ vật lý được thúc đẩy bởi các tương tác tĩnh điện và lực Van der Waals.

Catizzzone và cộng sự (2021) đã thực hiện một nghiên cứu đánh giá hiệu quả của than sinh học và than khí hóa sinh khối với than hoạt tính thương mại trong việc hấp phụ phenol trong nước thải từ hệ thống kiểm soát khí thải của một nhà máy khí hóa sinh khối. Than khí hóa sinh khối được thu từ hệ thống khí hóa dòng khí đi xuống, sử dụng vỏ hạt dẻ làm nguyên liệu. Giá trị  $q_m$  của than khí hóa sinh khối được xác định là 65 mg g<sup>-1</sup>, trong khi giá trị tương ứng của than hoạt tính là 270 mg g<sup>-1</sup> [139]. Kết quả này nằm trong phạm vi chấp nhận được đối với hiệu suất hấp phụ loại bỏ ô nhiễm sử dụng than hoạt tính thương mại. Ngoài ra, hiệu quả thực tế của quá trình hấp phụ tạp chất trong nước



thải cũng đã được xác định là cao hơn 1,5 lần so với số liệu khảo sát trong thí nghiệm hấp phụ [152].

Than khí hóa, với diện tích bề mặt riêng là  $491,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  và thể tích mao quản là  $0,315 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , tổng hợp từ vỏ hạt acai, đã được sử dụng để hấp phụ các chất ức chế quá trình lên men như furfural với giá trị  $q_m$  được xác định là  $48,02 \text{ mg g}^{-1}$ . Bên cạnh đó, hiệu suất hấp phụ 5-Hydroxymethyl Furfural, furfural và acid acetic của than được xác định lần lượt đạt 100 %, 52 % và 40,4 % [144].

Các nghiên cứu về việc sử dụng than khí hóa sinh khối trong những ứng dụng liên quan đến thu giữ và lưu trữ carbon cũng đã được thực hiện. Cụ thể, than khí hóa đạt hiệu suất hấp phụ  $\text{CO}_2$  tối đa là 3,7 %, tương đương với khả năng hấp phụ của than hoạt tính thương mại được đánh giá (3,01 %) [153]. Trong một nghiên cứu gần đây, hai loại than khí hóa sinh khối, một từ gỗ băm và một từ hỗn hợp 70:30 giữa gỗ băm và phân gia cầm, đã được thử nghiệm làm vật liệu hấp phụ  $\text{CO}_2$ . Nhóm tác giả báo cáo rằng than khí hóa từ hỗn hợp gỗ băm và phân gia cầm có diện tích bề mặt riêng vượt trội, lên tới  $1408 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , cùng với hiệu suất hấp phụ  $\text{CO}_2$  đạt 12,85 % [154].

Ngoài ra, khả năng hấp phụ  $\text{H}_2\text{S}$  của than khí hóa cũng đã được khảo sát trong nhiều công trình nghiên cứu. Marchelli và cộng sự (2019) đã tiến hành phân tích so sánh hiệu quả của năm loại than khác nhau lấy từ các hệ thống khí hóa sinh khối quy mô nhỏ và hai loại than hoạt tính thương mại. Theo Marchelli (2019), than thu được từ hệ thống khí hóa hai bước, bao gồm giai đoạn nhiệt phân sinh khối và khí hóa than riêng biệt, đã thể hiện khả năng hấp phụ  $\text{H}_2\text{S}$  cao nhất, đạt  $6,88 \text{ mg g}^{-1}$ . Hệ thống khí hóa này hoạt động ở nhiệt độ  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  và có diện tích bề mặt riêng là  $586,72 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , lớn nhất trong số các điều kiện thử nghiệm [155]. Nhóm tác giả giải thích rằng kết quả này là do hàm lượng kim loại (Fe) và nồng độ oxygen cao trong vật liệu than than [155]. Tương tự, than khí hóa vỏ cây thông patula và gỗ mahogany grandis lấy từ hệ thống khí hóa dòng khí đi xuống quy mô nhỏ đã được thử nghiệm ứng dụng hấp phụ thành phần  $\text{H}_2\text{S}$  trong khí tổng hợp.

Cụ thể, mẫu khí tổng hợp gồm 65,0 % CH<sub>4</sub>, 34,8 % CO<sub>2</sub>, và 2000 ppm H<sub>2</sub>S. Kết quả thử nghiệm cho thấy than khí hóa vỏ cây thông patula và gỗ mahogany grandis có hiệu suất hấp phụ lần lượt là 18,0 và 15,5 mg g<sup>-1</sup> [156]. Trong khi đó, than hoạt tính thương mại có dung lượng hấp phụ đạt 20,3 mg g<sup>-1</sup>.

Ở Việt Nam, một số nghiên cứu liên quan tới việc khảo sát tiềm năng ứng dụng của than phụ phẩm rắn từ quá trình khí hóa sinh khối cũng đã được thực hiện thời gian gần đây. Cụ thể, tiến sĩ Nguyễn Hồng Nam và cộng sự (2021) đã sử dụng than khí hóa viên nén bã mía trên hệ thống quy mô thử nghiệm để hấp phụ CO<sub>2</sub> ở cả nhiệt độ phòng (25 °C) và điều kiện khí thải công nghiệp (100 °C, 15 % CO<sub>2</sub> trong môi trường N<sub>2</sub>). Kết quả thí nghiệm cho thấy ở 25 °C, than khí hóa viên nén bã mía có dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> lên tới 2,6 mmol g<sup>-1</sup> [132]. Hơn nữa, kể cả ở điều kiện khí thải công nghiệp, vật liệu than vẫn có mức độ gia tăng khối lượng lên tới 2,6 wt%. Ngoài ra, vào năm 2021, nhóm nghiên cứu của thạc sĩ Khương Duy Anh cũng đã thử nghiệm tổng hợp than hoạt tính từ tre và thủy nhiệt tre bằng quá trình khí hóa trong CO<sub>2</sub> làm vật liệu hấp phụ CO<sub>2</sub> và đạt hiệu suất tối đa lên tới 3,4 mmol g<sup>-1</sup> với diện tích bề mặt riêng vượt trội là 976 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> đối với tre và 1496 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> đối với phụ phẩm thủy nhiệt tre [157]. Tương tự, Khương Duy Anh và cộng sự (2021) cũng đã thử nghiệm ứng dụng than hoạt tính tổng hợp từ tre và phụ phẩm thủy nhiệt tre thông qua khí hóa với CO<sub>2</sub> làm điện cực cho siêu tụ. Đáng chú ý, trong nghiên cứu này, vật liệu tổng hợp từ phụ phẩm thủy nhiệt tre đạt diện tích bề mặt riêng lên tới gần 2150 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> và có điện dung riêng lên tới 160 F g<sup>-1</sup> cùng giá trị mật độ năng lượng là 7,8 W h g<sup>-1</sup> [158].

Như vậy, có thể thấy rằng công nghệ khí hóa sinh khối có thể tạo ra phụ phẩm than có khả năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm, bao gồm cả những vi chất kích thước micro-nano và các phân tử khí, với hiệu suất tiệm cận so với than hoạt tính thương mại. Điều này cho thấy vật liệu than khí hóa sinh khối có cấu trúc rỗng xốp ưu việt với các vi mao quản kích thước micro-nano cho phép các phân tử tiếp cận được các vùng

hoạt động trên bề mặt than. Ngoài ra, cấu trúc rỗng xốp đặc trưng của than khí hóa sinh khối khi kết hợp với một số các đặc tính phù hợp như nhóm chức bề mặt và thành phần khoáng chất vô cơ có thể góp phần tăng cường ái lực của vật liệu với các chất hấp phụ mục tiêu, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ. Chính vì vậy mà ngoài đặc điểm về hình thái, cấu trúc, những thông tin về thành phần nhóm chức, và khoáng chất vô cơ trên bề mặt than cũng cần được xác định khi đánh giá khả năng hấp phụ của vật liệu than khí hóa sinh khối.

### **1.7. Cơ chế hấp phụ của than khí hóa**

Than khí hóa có khả năng hấp phụ các chất ô nhiễm hữu cơ và vô cơ đáng kể thông qua nhiều cơ chế vật lý và hóa học khác nhau như lấp đầy mao quản, tương tác tĩnh điện, trao đổi ion, kết tủa và hấp phụ bề mặt, cùng các cơ chế khác [159]. Các cơ chế này không chỉ phụ thuộc vào loại chất ô nhiễm mục tiêu mà còn bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi các tính chất lý-hóa của than [160–162].

Cơ chế hấp phụ của than đối với các loại chất ô nhiễm khác nhau không hoàn toàn đồng nhất. Cụ thể, cơ chế hấp phụ kim loại nặng chủ yếu bao gồm tạo phức bề mặt, kết tủa bề mặt, trao đổi ion và lực hút tĩnh điện [163,164]. Bề mặt của than thường mang điện tích âm, tạo ra các vị trí hấp phụ hiệu quả để thu hút tĩnh điện các ion kim loại nặng [165]. Đối với muối vô cơ, cơ chế hấp phụ chủ yếu là tương tác nhóm chức bề mặt, tương tác tĩnh điện, đồng kết tủa và tạo phức, với điện tích bề mặt của vật liệu than đóng vai trò quan trọng trong việc quyết định hiệu suất hấp phụ [166]. Quá trình loại bỏ thuốc nhuộm chủ yếu dựa vào lực hút tĩnh điện và liên kết hydro; trong khi đó, việc loại bỏ kháng sinh chủ yếu thông qua phức hợp bề mặt, lực hút tĩnh điện và liên kết hydro [167]. Cụ thể, các cơ chế hấp phụ chính bao gồm tạo phức bề mặt, lực hút tĩnh điện và liên kết hydrogen, tiếp theo là các cơ chế đa lớp như lấp đầy lỗ xốp và tương tác  $\pi$ - $\pi$ .

Ngoài ra, đối với chất khí, ví dụ như  $\text{CO}_2$ , quá trình hấp phụ chủ yếu diễn ra thông qua hấp phụ vật lý, được thúc đẩy bởi lực Van der Waals yếu, thể hiện tính chất thuận nghịch

của quá trình này. Hơn nữa, CO<sub>2</sub> có moment tứ cực mạnh và cấu trúc thẳng giúp dễ dàng tương tác với các vị trí hoạt tính trên bề mặt than. Chính vì vậy, diện tích bề mặt đóng vai trò quan trọng trong cơ chế hấp phụ này [168]. Bên cạnh đó, việc bổ sung các nhóm chức chứa nitrogen (như amine, amide, nitrile) làm tăng cường khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> nhờ vào tương tác mạnh giữa CO<sub>2</sub> có tính acid và các nhóm chức chứa nitrogen có tính base. Các nhóm chức chứa nitrogen trong cấu trúc than, được tích hợp thông qua các hợp chất chứa amine, hỗ trợ quá trình hấp phụ hóa học thông qua sự hình thành zwitterion hoặc carbamate và quá trình hydrate hóa CO<sub>2</sub> để tạo thành bicarbonate. Đối với vật liệu than, hấp phụ hóa học CO<sub>2</sub> thường liên quan đến các nhóm chức tự nhiên trong sinh khối hoặc được bổ sung thông qua các biến đổi hóa học, chẳng hạn như thêm các oxide kim loại [169].

Như vậy, việc nghiên cứu xác định cơ chế hấp phụ có ý nghĩa quan trọng trong việc khám phá các đặc tính và ứng dụng của vật liệu hấp phụ, đồng thời cung cấp cơ sở lý thuyết để loại bỏ hiệu quả các loại chất ô nhiễm khác nhau.

### **1.8. Nghiên cứu khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca**

Đến nay, các nghiên cứu về việc sử dụng phụ phẩm hạt mắc ca làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sinh khối vẫn còn hạn chế. Các nghiên cứu hiện có chủ yếu tập trung vào vỏ hạt mắc ca và hoàn toàn bỏ qua vỏ quả mắc ca. Những nghiên cứu ban đầu của Dai và cộng sự (1999), cùng với Tam và cộng sự (1999) về sản xuất than hoạt tính thông qua quá trình khí hóa vỏ hạt mắc ca trong không khí là một trong những nghiên cứu đầu tiên khám phá khả năng sử dụng vỏ hạt mắc ca như một nguyên liệu tiềm năng cho khí hóa sinh khối. Dai và cộng sự (1999) phát hiện ra rằng than hoạt tính từ vỏ hạt mắc ca có thể là chất hấp phụ hiệu quả về chi phí trong xử lý nước, cung cấp một giải pháp thay thế rẻ hơn so với than hoạt tính thương mại tổng hợp từ vỏ dừa [170]. Ngoài ra, Tam và cộng sự (1999) đã thành công trong việc sản xuất than hoạt tính với diện tích bề mặt lên đến 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> thông qua khí hóa vỏ hạt mắc ca [171]. Mặc dù những nghiên cứu này đã

chứng minh tính khả thi của việc sử dụng vỏ hạt mắc ca để sản xuất vật liệu hấp phụ thông qua khí hóa, nhưng các nghiên cứu tiếp nối trong lĩnh vực này còn hạn chế, khiến tiềm năng của vỏ hạt mắc ca và vỏ quả mắc ca đối với khí hóa sinh khối chưa được khám phá một cách toàn diện.

Gần đây, Njuguna và cộng sự (2023) đã thực hiện các nghiên cứu mô hình hóa và thí nghiệm nhằm tối ưu hóa quá trình khí hóa vỏ hạt bằng không khí [172,173]. Kết quả cho thấy hệ số tương đương (ER) là một tham số quan trọng quyết định sản lượng, nhiệt trị cao (HHV), và hiệu suất khí tổng hợp trong quá trình khí hóa sử dụng không khí. Cụ thể, họ đã xác định được các giá trị tối ưu của ER và nhiệt độ không khí lần lượt là 0,195 và 620 °C đối với quá trình khí hóa vỏ hạt mắc ca trong lò khí hóa tầng sôi theo từng mẻ [173]. Bất chấp những đóng góp này, tài liệu hiện có về khí hóa vỏ hạt mắc ca vẫn còn hạn chế và chưa cung cấp một cái nhìn toàn diện về mối quan hệ giữa các điều kiện khí hóa và chất lượng của khí tổng hợp cũng như đặc điểm của than khí hóa. Sự thiếu hụt nghiên cứu trong lĩnh vực này nhấn mạnh nhu cầu cần có thêm các nghiên cứu để tìm hiểu về cách các tham số khí hóa khác nhau, như nhiệt độ, áp suất, và thành phần nguyên liệu, ảnh hưởng đến hiệu quả của quá trình và tính chất của các sản phẩm sinh ra.

Do những khoảng trống trong tài liệu và hiểu biết chuyên sâu về khí hóa vỏ hạt mắc ca hiện tại, các nhóm nghiên cứu thường phải dựa vào kết quả về các loại nguyên liệu sinh khối khác để lựa chọn điều kiện khí hóa tốt nhất cho phụ phẩm hạt mắc ca. Hơn nữa, những nghiên cứu chuyên sâu hơn về đặc tính và các ứng dụng tiềm năng của các phụ phẩm rắn là hết sức cần thiết. Bởi khả năng ứng dụng của vật liệu này có thể thay đổi tùy thuộc vào đặc tính của chúng. Điều này làm nổi bật tầm quan trọng của việc tiến hành các nghiên cứu toàn diện nhằm thiết lập cơ sở dữ liệu vững chắc cho việc sử dụng hiệu quả phụ phẩm hạt mắc ca trong khí hóa sinh khối.

## KẾT LUẬN CHƯƠNG

Phụ phẩm hạt mắc ca, đặc biệt là vỏ hạt, là một nguyên liệu sinh khối tiềm năng với những đặc tính phù hợp cho các quá trình tổng hợp vật liệu hấp phụ cấu trúc carbon kích thước micro-nano. Hơn nữa, vật liệu than tổng hợp từ vỏ hạt mắc ca đã được chứng minh là có hiệu suất hấp phụ chất ô nhiễm hiệu quả, tương đương hoặc thậm chí là vượt trội so với than hoạt tính thương mại (đối với một số chất mục tiêu nhất định). Cụ thể, một số nghiên cứu đã tổng hợp vật liệu carbon từ vỏ hạt mắc ca để hấp phụ các chất ô nhiễm với hiệu suất cao như: CO<sub>2</sub> trong khí thải với hiệu suất 61,17 mg g<sup>-1</sup> cùng độ chọn lọc là 39,33 [49]; thuốc nhuộm malachite green nồng độ 40 ppm với hiệu suất trên 99 % ở (tương đương khoảng 130 mg g<sup>-1</sup>) [31]. Ngoài ra, vỏ hạt mắc ca cũng đã được thử nghiệm làm nguyên liệu chế tạo vật liệu điện cực cho siêu tụ với diện tích bề mặt lên tới 1615 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> và giá trị điện dung là 229,7 F g<sup>-1</sup> [48]. Tuy nhiên, các nghiên cứu liên quan tới tổng hợp vật liệu hấp phụ cấu trúc carbon kích thước micro-nano từ vỏ hạt mắc ca hiện nay chủ yếu tập trung vận dụng các phương pháp hoạt hóa hóa học. Cách tiếp cận này mặc dù có hiệu quả cao về cả kinh tế và hiệu suất, cho phép tạo ra vật liệu có đặc tính cấu trúc rỗng xốp vượt trội, lại tiềm ẩn những tác động tiêu cực tới môi trường khi được áp dụng trong thực tế cũng như gây lãng phí tài nguyên. Trên thực tế, phụ phẩm hạt mắc ca, đặc biệt là vỏ hạt, cũng đã được xác định là một nguồn nguyên liệu sinh khối phù hợp cho công nghệ khí hóa sinh năng lượng với những đặc tính phù hợp như độ ẩm (7,97 wt%), hàm lượng tro (0,36 wt%) thấp cùng với hàm lượng chất bốc bay (76,25 wt%), carbon cố định (23,4 wt%), và nhiệt trị (19,64 MJ kg<sup>-1</sup>) cao, ở cả quy mô phòng thí nghiệm và trên các hệ thống khí hóa thương mại [1]. Trong khi đó, một số nghiên cứu tổng hợp vật liệu hấp phụ thông qua hoạt hóa than sinh học từ vỏ hạt mắc ca bằng phương pháp vật lý cũng đã được thực hiện và thu được một số kết quả đáng chú ý như vật liệu than hoạt hóa bằng CO<sub>2</sub> ở 900 °C với khả năng hấp phụ phenol tối đa lên đến 341 mg g<sup>-1</sup> [54]; những kết quả này đã chỉ ra tính khả thi của hướng tiếp cận nghiên cứu này.

Bên cạnh đó, quá trình khí hóa không chỉ cho phép chuyển hóa nguyên liệu sinh khối rắn thành khí nhiên liệu có nhiều ứng dụng trong sản xuất năng lượng và hóa chất mà còn được coi là một quá trình hoạt hóa than không toàn phần bằng cơ chế vật lý thông qua tương tác giữa than và các tác nhân phản ứng trong môi trường nhiệt độ cao. Như vậy, việc sử dụng vỏ hạt mắc ca làm nguyên liệu cho khí hóa sinh khối không chỉ có thể tạo ra khí nhiên liệu mà còn có thể đồng thời tổng hợp than cấu trúc micro-nano có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm xử lý môi trường hiệu quả. Ngoài ra, vỏ quả mắc ca, một trong hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, cũng đã được chứng minh là phù hợp làm nguyên liệu tổng hợp vật liệu hấp phụ thuốc nhuộm hiệu quả. Tuy nhiên, loại nguyên liệu sinh khối này hiện vẫn chưa nhận được nhiều sự quan tâm trong các nghiên cứu đặc tính để xác định những ứng dụng phù hợp và thường bị vứt bỏ một cách lãng phí trong thực tế.

Như vậy, việc sử dụng phụ phẩm hạt mắc ca, vỏ hạt mắc ca và vỏ quả mắc ca, làm nguyên liệu khí hóa sinh khối không chỉ tạo ra khí nhiên liệu có ý nghĩa về mặt năng lượng mà còn đồng thời cho phép tổng hợp vật liệu hấp phụ cấu trúc carbon kích thước micro-nano có tiềm năng ứng dụng làm vật liệu hấp phụ trong xử lý ô nhiễm môi trường. Tuy nhiên, hướng tiếp cận này hiện chưa được nhận được sự quan tâm, tạo ra một khoảng trống trong nghiên cứu, gây ảnh hưởng lớn tới sự phát triển bền vững của cả công nghệ khí hóa sinh khối lẫn việc sản xuất mắc ca đang ngày càng được mở rộng trên toàn thế giới.

## **CHƯƠNG 2: VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM**

Chương này trình bày các phương pháp thu thập nguyên liệu thô và sản xuất vật liệu than cấu trúc micro-nano từ khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở cả hai quy mô phòng thí nghiệm và thử nghiệm. Bên cạnh đó, các phương pháp phân tích đặc tính nguyên liệu đầu vào, sản phẩm khí, và phụ phẩm than carbon cùng với quy trình khảo sát tính ứng dụng của chúng cũng được thảo luận chi tiết.

### **2.1. Thu thập và phân tích đặc tính nguyên liệu**

#### **2.1.1. Thu thập nguyên liệu**

Nguyên liệu phụ phẩm hạt mắc ca sử dụng trong nghiên cứu này được thu thập từ xã Ea Toh, huyện Krông Năng, tỉnh Đắk Lắk, Việt Nam. Giống "Own Choice" đã được lựa chọn vì đây là một trong những giống mắc ca được Bộ Nông nghiệp và Phát triển Nông thôn Việt Nam công nhận phù hợp cho canh tác quy mô lớn, đặc biệt là tại Đắk Lắk, vùng Tây Nguyên, Việt Nam.

Sau khi thu thập, phụ phẩm hạt mắc ca được phân loại và phơi nắng trong ít nhất 48 giờ trước khi được đóng gói vào các bao lớn để vận chuyển đến phòng thí nghiệm. Tại phòng thí nghiệm, các bao lớn được lưu trữ trong một khu vực rộng rãi, khô ráo và thông thoáng để tránh bị ảnh hưởng bởi các yếu tố bên ngoài như thời tiết và côn trùng.

Tiếp theo, các mẫu phụ phẩm hạt mắc ca được lấy ra từng đợt để tiến hành tiền xử lý trước khi sử dụng. Các bước tiền xử lý cho phụ phẩm mắc ca được thực hiện theo quy trình sau:

- Rửa: Phụ phẩm hạt mắc ca được rửa kỹ bằng nước máy để loại bỏ bụi bám bên ngoài. Sau đó, nguyên liệu được rửa lại bằng nước cất để loại bỏ tạp chất trên bề mặt.



- Sấy: Sau khi được rửa sạch, phụ phẩm hạt mắc ca được sấy khô trong lò sấy ở 105 °C trong ít nhất 12 tiếng.
- Lưu trữ: Một lượng vừa phải phụ phẩm hạt mắc ca sẽ được dùng để thực hiện các thí nghiệm, bao gồm phân tích đặc tính và nhiệt phân tạo than sinh học. Phần nguyên liệu còn lại sẽ được lưu trữ trong các hộp kín khí ở nhiệt độ phòng trước khi sử dụng.

### 2.1.2. Phân tích đặc tính nguyên liệu

#### *Độ ẩm*

Độ ẩm ( $M$ ) của nguyên liệu sinh khối được xác định bằng phương pháp sấy theo tiêu chuẩn ASTM D-3173. Đầu tiên, một lượng mẫu tươi chưa qua tiền xử lý với khối lượng xác định được đặt vào lò sấy ở nhiệt độ 105 °C cho tới khi đạt khối lượng ổn định (trong ít nhất 4 giờ). Sau đó, khối lượng của mẫu khô được xác định và áp dụng vào công thức tính toán độ ẩm như sau:

$$M_{(wt\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \% \text{ (Phương trình 2.1)}$$

#### *Hàm lượng chất bốc bay*

Đầu tiên, lò múp điện (Nabertherm LT 3/11) được gia nhiệt và duy trì ở nhiệt độ 900 °C (theo tiêu chuẩn ASTM D-3175). Tiếp theo, 2 gam mẫu nguyên liệu khô được đặt vào một chén nung chịu nhiệt có đậy nắp. Sau đó, mẫu được nung trong 7 phút ở 900 °C. Cuối cùng, để ngăn ngừa mẫu bị oxy hóa ở nhiệt độ cao, hộp đựng mẫu được làm nguội xuống nhiệt độ phòng trong trạng thái đậy kín nắp. Tiếp theo, mẫu được lấy ra và cân. Mức độ hụt khối được ghi nhận dưới dạng phần trăm hàm lượng chất bốc bay ( $VM$ ).

$$VM_{(wt\%)} = \frac{m_2 - m_3}{m_1} \times 100 \% \text{ (Phương trình 2.2)}$$

### ***Hàm lượng tro***

Phụ phẩm hạt mắc ca sau khi được xác định hàm lượng chất bốc bay sẽ tiếp tục được đưa trở lại lò nung trong vòng 30 phút ở nhiệt độ 800 °C trong môi trường không khí (theo tiêu chuẩn ASTM D-3174). Sau đó, mẫu được thu hồi và làm nguội tự nhiên trong không khí trước khi cân. Quá trình đốt cháy, làm nguội, và cân sẽ được lặp đi lặp lại cho đến khi mẫu nguyên liệu sinh khối đạt khối lượng ổn định. Phần vật liệu còn lại sau quá trình này chính là thành phần tro (*A*) của nguyên liệu sinh khối với tỉ lệ phần trăm khối lượng được tính toán như sau:

$$A_{(wt\%)} = \frac{m_4}{m_1} \times 100 \% \text{ (Phương trình 2.3)}$$

### ***Hàm lượng carbon cố định***

Thành phần carbon cố định (*FC*) được tính toán dựa trên nguyên lý cân bằng khối lượng của mẫu sinh khối theo công thức sau:

$$FC_{(\%daf)} = 100 - (M + VM + A) \text{ (Phương trình 2.4)}$$

Trong đó:

$m_1$  = Khối lượng ban đầu

$m_2$  = Khối lượng mẫu sau khi sấy khô

$m_3$  = Khối lượng mẫu sau khi nhiệt phân trong môi trường khí N<sub>2</sub> tro

$m_4$  = Khối lượng mẫu sau khi đốt cháy

### ***Nhiệt trị cao***

Trong nghiên cứu này, nhiệt trị cao (HHV) của phụ phẩm hạt mắc ca được xác định bằng nhiệt lượng kế Parr6200 (Hình 2.1). Nhiệt lượng kế được sử dụng để định lượng nhiệt được truyền vào hoặc ra khỏi một chất. Trong quá trình phân tích, nhiệt được trao đổi với một vật chuẩn, được gọi là nhiệt lượng kế. Sự thay đổi nhiệt độ xác định bằng nhiệt lượng kế được sử dụng để suy ra lượng nhiệt được trao đổi trong quá trình.



**Hình 2.1:** Nhiệt lượng kế Parr6200

Nhiệt lượng kế là một thiết bị dùng để đo lượng nhiệt liên quan đến một quá trình hóa học hoặc vật lý. Ví dụ, trong một nhiệt lượng kế, khi một phản ứng tỏa nhiệt xảy ra trong một dung dịch, nhiệt sinh ra từ phản ứng được hấp thụ bởi dung dịch, làm tăng nhiệt độ của dung dịch. Ngược lại, trong một phản ứng thu nhiệt, nhiệt lượng cần thiết được hấp thụ từ dung dịch, dẫn đến sự sụt giảm nhiệt độ của dung dịch. Sau đó, từ sự thay đổi nhiệt độ, kết hợp với nhiệt dung riêng và khối lượng của dung dịch, lượng nhiệt liên quan trong cả hai trường hợp có thể được tính toán.

Những dữ liệu này có ý nghĩa quan trọng đối với việc đánh giá tính phù hợp của nguyên liệu cho sản xuất năng lượng thông qua các quá trình chuyển đổi nhiệt.

### ***Phân tích nguyên tố***

Trong nghiên cứu này, thành phần nguyên tố (C, H, N, O) của các mẫu được phân tích bằng máy phân tích nguyên tố PerkinElmer 2400 Series II. Nguyên lý hoạt động của máy phân tích dựa trên phương pháp Pregl-Dumas cổ điển, trong đó các mẫu được đốt cháy trong môi trường oxygen tinh khiết và các khí thu được được đo tự động.

Hệ thống Series II 2400 bao gồm bốn khu vực chính: đốt cháy, kiểm soát khí, tách và phát hiện. Trong vùng đốt cháy, mẫu được đưa vào bằng hệ thống lấy mẫu hoặc hệ thống tiêm tự động riêng lẻ và được đốt cháy trong môi trường giàu oxygen để tạo ra các khí CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> và SO<sub>2</sub>.

Các khí này sau đó được trộn và kiểm soát để đảm bảo điều kiện nhất quán. Hỗn hợp được dẫn qua một cột trong khu vực tách bằng phương pháp sắc ký mặt trước, nơi các khí được tách ra dựa trên tính chất của chúng.

Cuối cùng, trong khu vực xác định, các khí đã tách được đo bằng đầu dò dẫn nhiệt. Bằng cách kiểm soát chính xác các thông số của quá trình, các yếu tố bên ngoài được loại bỏ, đảm bảo phân tích chính xác thành phần nguyên tố của các mẫu.

### ***Phân tích tính chất nhiệt***

Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) là một phương pháp phân tích nhiệt hiệu quả được sử dụng để khảo sát sự thay đổi khối lượng của một chất theo nhiệt độ ở tốc độ gia nhiệt cụ thể. Phương pháp này giúp xác định tính chất nhiệt và quá trình phân hủy của các chất theo nhiệt độ trong một khoảng thời gian và dưới điều kiện nhiệt độ được kiểm soát. Tính chất nhiệt của các vật liệu khác nhau như than đá, phụ phẩm sinh khối, chất thải rắn sinh hoạt, polycarbonate, vi tảo, và các vật liệu khác đều có thể được khảo sát bằng phân tích nhiệt trọng lượng. Phương pháp này có thể được sử dụng để xác định một loạt các thông số bao gồm hao hụt độ ẩm, khử carboxyl, nhiệt phân, hao hụt dung môi, oxy hóa và phân hủy. Sự biến đổi khối lượng cung cấp thông tin chi tiết về động học phân hủy, động học phản ứng, mức độ ổn định nhiệt, cơ chế phản ứng, xác định hàm lượng và thành phần với tác động tối thiểu của truyền nhiệt và truyền khối. Phương pháp này cũng có thể được sử dụng để xác định hàm lượng carbon, hỗ trợ quá trình đánh giá chất lượng và phân tích vật liệu nano.

TGA đánh giá sự thay đổi khối lượng của một mẫu theo nhiệt độ hoặc thời gian do sự giải phóng các phân tử trong quá trình phân hủy nhiệt. Tốc độ phản ứng tối đa của mẫu

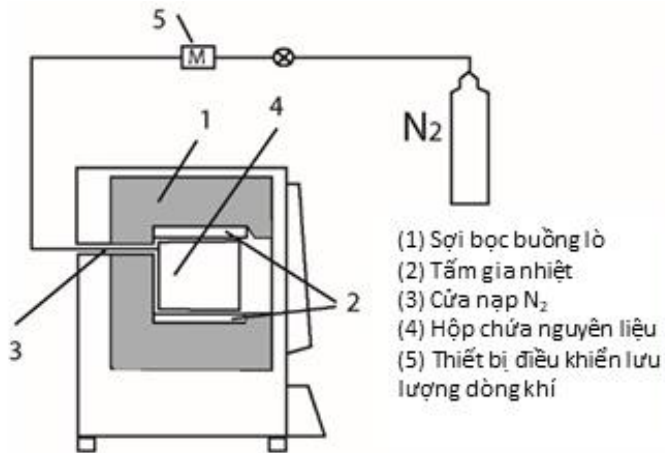
sau đó có thể được ước tính bằng cách sử dụng đạo hàm bậc nhất của đường TGA ( $dx/dt$ ), được gọi là đường vi phân nhiệt trọng lượng (DTG). Đây là một kỹ thuật phân tích cơ bản để xác định tính chất động học của các hợp chất hữu cơ khác nhau. DTG có thể được thực hiện trong điều kiện đẳng nhiệt hoặc không đẳng nhiệt; phương pháp không đẳng nhiệt có một số ưu điểm, bao gồm thời gian thí nghiệm ngắn hơn, yêu cầu dữ liệu thí nghiệm ít hơn, khả năng khảo sát động học trong toàn bộ phạm vi nhiệt độ liên tục và loại bỏ lỗi do giai đoạn kích hoạt nhiệt. Do đó, hầu hết các nghiên cứu đã sử dụng phương pháp không đẳng nhiệt để nghiên cứu động học phân hủy nhiệt của các chất.

Trong nghiên cứu này, 1,5 gam nguyên liệu được đặt trên giá đỡ mẫu và nâng lên bên trong lò phản ứng. Sau đó, một môi trường trợ bên trong lò phản ứng được thiết lập với dòng khí  $N_2$  ( $3 \text{ L phút}^{-1}$ ). Với tốc độ gia nhiệt  $5 \text{ }^\circ\text{C phút}^{-1}$ , lò phản ứng được gia nhiệt từ nhiệt độ phòng lên  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sự sụt giảm khối lượng được theo dõi và ghi lại liên tục trên máy tính, và dữ liệu thu được được phân tích thông qua phần mềm OriginPro 2019. Bằng cách sử dụng dữ liệu TGA kết hợp với DTG, các đặc tính nhiệt của phụ phẩm hạt mắc ca đã được xác định, bao gồm nhiệt độ phân hủy ban đầu và tối đa cũng như tốc độ phân hủy tương ứng.

## **2.2. Khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm**

### **2.2.1. Nhiệt phân nguyên liệu**

Trong nghiên cứu này, than sinh học từ phụ phẩm hạt mắc ca được sản xuất thông qua một hệ thống nhiệt phân đơn giản (Hình 2.2). Hệ thống bao gồm một lò múp điện dạng sợi (1) (Nabertherm LT 3/11) với các tấm gia nhiệt (2) được sắp xếp cả phía trên và phía dưới bên trong lò. Nguyên liệu được chứa trong một hộp thép kín khí (4) kết nối với bình chứa khí  $N_2$  thông qua một cổng vào (3).



**Hình 2.2:** Hệ thống nhiệt phân than: (a) sơ đồ và (b) hình ảnh thực tế

Khoảng 100 g nguyên liệu thô được đặt vào hộp thép kín khí, kết nối với một bình chứa khí  $N_2$  tinh khiết (được bơm trực tiếp vào hộp với lưu lượng  $3 \text{ L phút}^{-1}$ ) và đặt vào lò. Để ngăn ngừa quá trình oxy hóa của than, dòng khí  $N_2$  được duy trì trong suốt giai đoạn làm nguội. Các điều kiện nhiệt phân phụ phẩm hạt mắc ca được thiết lập như sau:

- (a) Tốc độ gia nhiệt:  $5 \text{ }^\circ\text{C phút}^{-1}$ ;
- (b) Nhiệt độ nhiệt phân:  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- (c) Thời gian lưu mẫu ở nhiệt độ nhiệt phân: 30 phút.

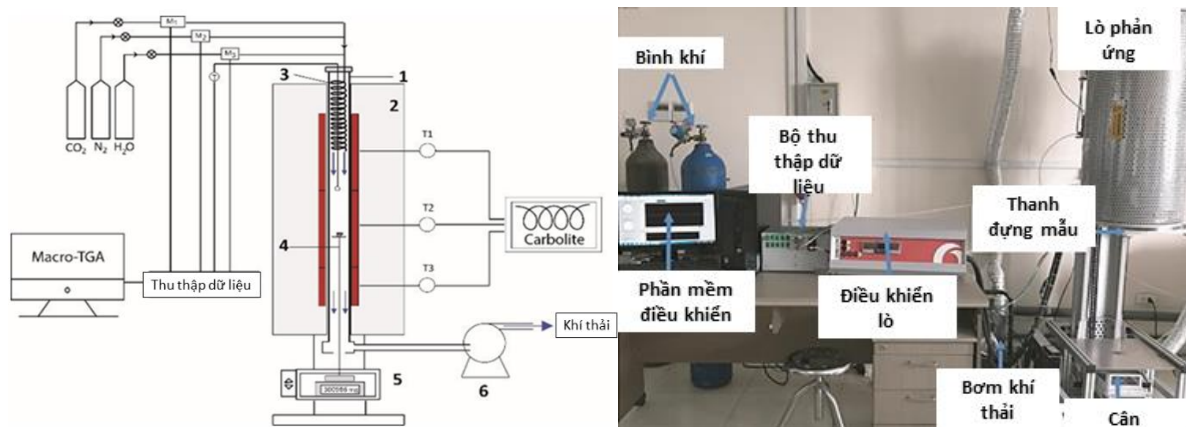
Những thông số này được thiết lập nhằm mô phỏng các điều kiện thực tế đo được trong vùng nhiệt phân của hệ thống khí hóa Power Pallet 20 kW (Hình 2.4).

### 2.2.2. Khí hóa than ở quy mô phòng thí nghiệm

Than sinh học thu được từ quá trình nhiệt phân được làm nguội tự nhiên và bảo quản trong bình hút ẩm. Sau đó, than được sử dụng là nguyên liệu cho thí nghiệm khí hóa trên hệ thống macro-TGA.

### 2.2.2.1. Hệ thống nhiệt trọng lượng

Trong nghiên cứu này, một lò phản ứng nhiệt trọng lượng cỡ lớn (macro-TGA) (Hình 2.3) được thiết kế bởi Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội (USTH) và Trung tâm Nghiên cứu Quốc tế về Phát triển Nông nghiệp (CIRAD) của Pháp đã được sử dụng cho các thí nghiệm khí hóa.



**Hình 2.3:** Hình minh họa hệ thống nhiệt trọng lượng cỡ lớn (bên trái), và hệ thống thực tế (bên phải)

Lò phản ứng được chế tạo từ một ống gốm (1) có chiều dài 111 cm với đường kính trong là 7,5 cm, đặt bên trong một lò điện (2) được trang bị ba vùng gia nhiệt độc lập ( $T_i$ ) để có thể duy trì nhiệt độ đồng đều. Môi trường khí hóa được thiết lập bằng cách bơm các tác nhân phản ứng khác nhau ( $N_2$ ,  $H_2O$  và  $CO_2$ ), ở nồng độ xác định, vào lò phản ứng. Lưu lượng dòng khí phản ứng được điều khiển chính xác bằng các đồng hồ đo lưu lượng khí ( $M_i$ ). Trước khi tiếp xúc với mẫu, các khí đi qua một ống xoắn dài 2 m (3) để đảm bảo tính đồng nhất và ổn định của dòng khí hỗn hợp. Đối với mỗi thí nghiệm, lò phản ứng được tiền gia nhiệt đến nhiệt độ hoạt động mong muốn. Sau đó, giá đỡ mẫu (4) chứa nguyên liệu được nâng lên đến giữa lò phản ứng. Sự sụt giảm khối lượng của mẫu được theo dõi liên tục bằng một cân vi điện tử (5) và được ghi lại trên máy tính. Trong khi đó, khí thải được rút ra khỏi hệ thống bằng một hệ thống hút (6).

### 2.2.2.2. Quy trình và điều kiện khí hóa

Than nhiệt phân được khí hóa bằng hệ thống macro-TGA. Để đảm bảo than khí hóa có các đặc tính tương tự như phụ phẩm rắn tạo ra từ các quá trình khí hóa thương mại, than nhiệt phân được đưa trực tiếp vào lò phản ứng ở nhiệt độ cao. Lò phản ứng được tiền gia nhiệt đến nhiệt độ cao 950 °C [10]. Sau đó, các điều kiện khí hóa được thiết lập với hỗn hợp khí phản ứng bao gồm 20 % CO<sub>2</sub> và 20 % H<sub>2</sub>O trong môi trường N<sub>2</sub> với lưu lượng dòng 3 L phút<sup>-1</sup>. Than nhiệt phân phụ phẩm hạt mắc ca được đặt lên giá đỡ mẫu và đưa vào lò phản ứng để khởi động quá trình khí hóa. Trong suốt giai đoạn này, khối lượng than giảm dần. Quá trình được dừng lại ở các mức độ chuyển hóa khác nhau bằng cách thay thế hỗn hợp khí phản ứng bằng một dòng N<sub>2</sub> tinh khiết để ngăn chặn quá trình chuyển hóa than. Sau đó, than khí hóa ở các mức độ chuyển hóa khác nhau được thu hồi ở nhiệt độ phòng để phân tích thêm.

Mức độ chuyển hóa  $X$  được xác định như sau:

$$X = \frac{m_i - m_{(t)}}{m_i - m_{tro}} \text{ (Phương trình 2.5)}$$

Trong đó,  $m_i$ ,  $m_{(t)}$ ,  $m_{tro}$  lần lượt đại diện cho khối lượng ban đầu của than, khối lượng than tại thời điểm nhất định  $t$ , và khối lượng tro.

## 2.3. Khí hóa ở quy mô thử nghiệm

### 2.3.1. Hệ thống khí hóa Power Pallet 20kW

Hệ thống khí hóa thực nghiệm được sử dụng trong nghiên cứu này là một lò phản ứng khí hóa tầng cố định với dòng khí chảy xuống, cụ thể là hệ thống Power Pallet 20kW, viết tắt là PP20, được sản xuất bởi All Power Labs. Hệ thống bao gồm ba thành phần chính: bộ phận khí hóa, bộ phận lọc và động cơ đốt trong (xem Hình 2.4).





**Hình 2.4:** Hệ thống Power Pallet 20kW

### 2.3.2. Quy trình vận hành

Hệ thống khí hóa được khởi động sau khi nạp 100 kg vỏ quả mắc ca vào thùng chứa nguyên liệu. Sau khi bật công tắc nguồn thì hệ thống PP20 sẽ tự động chạy. Nguyên liệu được đưa vào lò phản ứng thông qua một trục vít xoắn. Khi lò phản ứng đã chứa đủ nguyên liệu, trục vít sẽ tự động dừng lại. Tiếp theo, van khí đốt được mở và đóng van dẫn khí vào động cơ. Công suất quạt thổi không khí được điều chỉnh so với quạt thổi khí sản phẩm sao cho chỉ số  $P_{\text{reac}}$  đạt giá trị bằng 15. Khi  $P_{\text{reac}}$  có giá trị lớn hơn 5, hệ thống đánh lửa tự động sẽ được kích hoạt. Thêm khoảng 15 – 25 mL nhiên liệu đốt như dầu hỏa, xăng, hoặc kerosene vào lỗ đánh lửa. Lò phản ứng được khởi động một cách thủ công bằng đèn khò thông qua lỗ đánh lửa này. Trong quá trình gia nhiệt này, một lượng khói và hơi nước có thể thoát ra từ cột đốt khí. Khi nhiệt độ  $T_{\text{rst}}$  đạt 80 °C, đóng kín lỗ đánh lửa để ngăn chặn không khí bị hút vào lò phản ứng. Tiếp đó, tăng công suất quạt thổi khí sản phẩm cho tới khi giá trị  $P_{\text{reac}}$  bằng -40. Sau đó, tiếp tục tăng công suất quạt

thổi khí lên tối đa và điều chỉnh quạt thổi không khí cho đến khi quan sát thấy cột đốt xuất hiện ngọn lửa. Khi xuất hiện ngọn lửa trên miệng cột đốt, tăng dần cài đặt quạt gió cho đến khi ngọn lửa rút vào bên trong cột đốt. Toàn bộ quy trình khởi động hệ thống khí hóa PP20 mất khoảng 20 phút.

Tiếp theo, khởi động động cơ khi màn hình điều khiển kết nối lưới điện hiển thị “Generator at rest”. Đóng van lửa và mở van động cơ, điều chỉnh công suất quạt khí và quạt không khí về 0. Sau đó nhấn nút khởi động động cơ. Nếu động cơ khởi động không thành công, bộ điều khiển kết nối lưới điện sẽ tự động thử ba lần. Sau khi động cơ khởi động, nhấn nút “Open/Close Genset” của bộ điều khiển kết nối lưới điện để đồng bộ máy phát điện với lưới điện và đóng công tắc. Hệ thống sẽ bắt đầu xuất ra dòng điện ba pha cung cấp cho một hệ thống gồm 06 lò sưởi, công suất mỗi lò khoảng 2,5 kW.

## **2.4. Phân tích đặc tính sản phẩm khí hóa**

### **2.4.1. Phân tích sản phẩm khí tổng hợp**

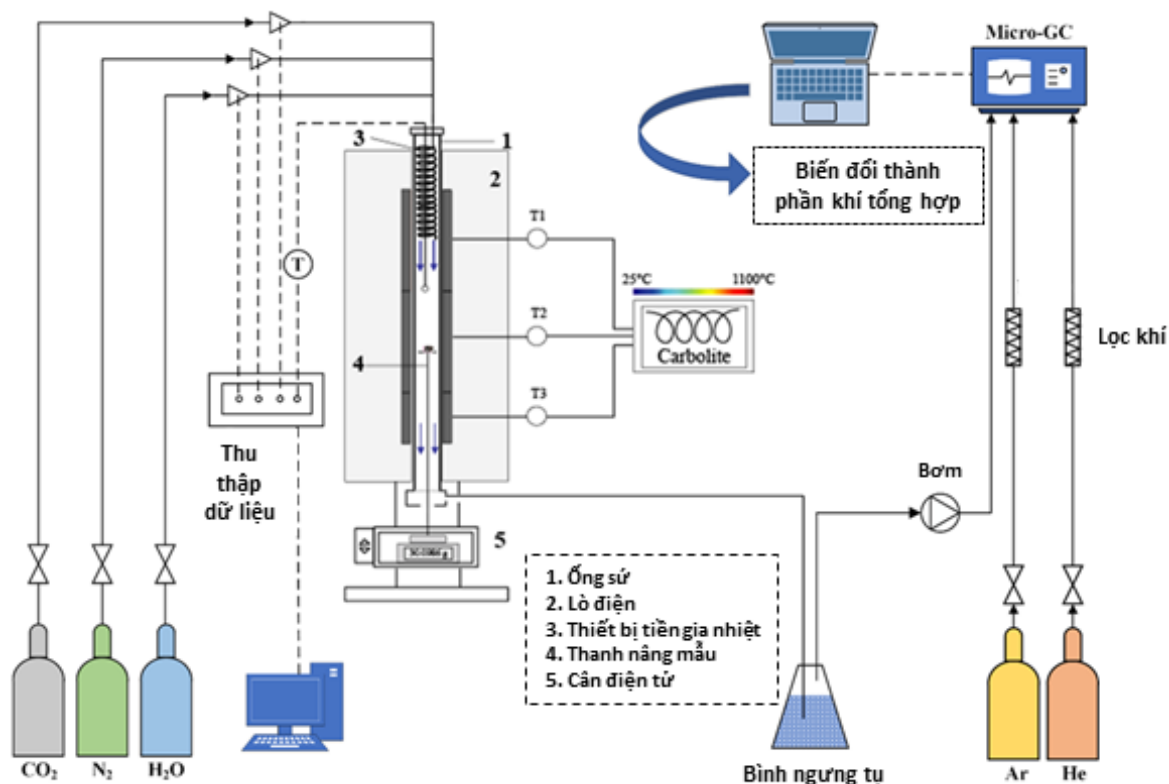
Trong nghiên cứu này, thành phần của khí tổng hợp được phân tích bằng sắc ký khí. Sắc ký khí là một phương pháp phân tích áp dụng cho mẫu khí, lỏng và rắn (các thành phần có thể bay hơi dưới tác dụng của nhiệt). Khi một hỗn hợp các hợp chất được phân tích bằng hệ thống sắc ký khí, mỗi hợp chất có thể được tách và định lượng riêng lẻ. Trong sắc ký khí, các thành phần của mẫu được hòa tan trong một dung môi và hóa hơi để tách các chất phân tích bằng cách phân bố mẫu giữa hai pha: pha tĩnh và pha động. Pha động, được gọi là khí mang, chảy tuần tự từ bộ phận tiêm mẫu đến cột sắc ký và sau đó đến đầu dò. Pha tĩnh có thể là chất hấp phụ rắn, được gọi là sắc ký khí-rắn, hoặc chất lỏng trên một chất mang trơ, được gọi là sắc ký khí-lỏng.

Với hệ thống sắc ký khí, khí mang liên tục chảy từ bộ phận tiêm mẫu đến cột sắc ký và sau đó đến đầu dò. Các thành phần trong mẫu khí phân tích được dẫn bởi khí mang đến cột sắc ký. Khi ở trong cột, hỗn hợp các hợp chất được tách thành các thành phần khác nhau và lượng của mỗi hợp chất sau đó được đo bằng đầu dò. Đầu dò chuyển đổi lượng

của mỗi hợp chất thành tín hiệu điện và gửi các tín hiệu này đến bộ phận xử lý dữ liệu. Dữ liệu thu được cho phép xác định các hợp chất có trong mẫu và nồng độ của chúng.

Để nghiên cứu sự biến đổi của khí tổng hợp trong suốt quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca, các thí nghiệm riêng biệt đã được tiến hành với vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca. Cụ thể, 20 gam nguyên liệu được đặt vào lò phản ứng macro-TGA với nhiệt độ và điều kiện khí hóa đã xác định trước. Vì hệ thống khí hóa theo mẻ là cấu hình được sử dụng phổ biến nhất cho các quá trình khí hóa sinh khối quy mô vừa và nhỏ, thí nghiệm đã được thiết lập để mô phỏng các điều kiện tương tự để thu được kết quả gần với thực tế hơn. Phân tích khí tổng hợp được tiến hành trong 60 phút, tương ứng với thời gian khí hóa sinh khối thương mại. Khí sinh ra được thu thập và lọc định kỳ (3 phút một lần) trong suốt quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca.

Sau đó, khí đã lọc được đưa vào máy sắc ký khí (Agilent 990 Micro GC) để phân tích. Các đường ống dẫn khí được xả khí Argon để loại bỏ các tạp chất từ các phân tích trước đó. Một dòng khí N<sub>2</sub>, đóng vai trò là chất truy vết, được áp dụng để tính toán tỷ lệ lưu lượng thể tích từ dữ liệu nồng độ mol tương đối ghi lại từ khí tổng hợp bởi máy sắc ký khí. Argon và helium được sử dụng làm khí mang, và nhiệt độ đầu vào của máy sắc ký khí được duy trì ở 110 °C trong suốt quá trình phân tích. Sơ đồ thiết lập hệ thống phân tích khí tổng hợp được minh họa trong Hình 2.5 dưới đây:



**Hình 2.5:** Hệ thống phân tích khí tổng hợp

Giả sử khí sản phẩm tuân theo định luật khí lý tưởng, thành phần  $N_2$  trong khí tổng hợp không phản ứng và thành phần khí không đổi trong đường dẫn mẫu, lưu lượng thể tích của từng thành phần của khí tổng hợp có thể được xác định bằng công thức sau:

$$M_i = \frac{x_i}{x_{N_2}} \times V_{N_2} \times \rho_i \quad (\text{Phương trình 2.6})$$

Trong đó,  $M_i$  là lưu lượng của khí  $i$ ,  $X_i$  và  $X_{N_2}$  lần lượt là tỉ lệ mol của  $i$  và  $N_2$ ;  $V_{N_2}$  là lưu lượng dòng chuẩn của  $N_2$ , và  $\rho_i$  là mật độ khối của  $i$  tại  $110^\circ\text{C}$ .

Hơn nữa, nhiệt trị thấp (LHV) của khí tổng hợp, đại diện cho năng lượng đầu ra của quá trình khí hóa, được xác định bằng công thức dưới đây:

$$\text{LHV}_{\text{khí tổng hợp}} = \sum [(\text{LHV}_{\text{khí thành phần}}) * (\text{Tỉ lệ khối của mỗi loại khí})] \quad (\text{Phương trình 2.7})$$

## **2.4.2. Phân tích đặc tính than**

### **2.4.2.1. Thành phần nhóm chức bề mặt (Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier)**

Trong nghiên cứu này, quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) được sử dụng để phát hiện thành phần nhóm chức trên bề mặt của các mẫu than, sử dụng một quang phổ kế UATR-FTIR (PerkinElmer) với phạm vi MIR từ 500 đến 4000  $\text{cm}^{-1}$  và độ phân giải 4  $\text{cm}^{-1}$ .

Quang phổ hồng ngoại (IR) là một kỹ thuật phân tích phổ biến được sử dụng để nghiên cứu và xác định các tính chất hóa học hoặc thành phần nhóm chức. Phương pháp này sử dụng dao động chuyển tiếp của các phân tử để cung cấp thông tin về cấu trúc của chúng.

Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) là một loại quang phổ hồng ngoại được sử dụng để phân tích phổ trong miền tần số dựa trên biến đổi Fourier. Điều này cho phép đo phổ trong một phạm vi số sóng với một lần quét duy nhất và cho phép phân tích mẫu chính xác.

Dựa trên phân tích sự tương tác giữa bức xạ hồng ngoại và một phân tử, quang phổ hồng ngoại xác định các dao động của các nguyên tử trong một phân tử và có thể xác định các nhóm chức dựa trên các dao động này.

Bằng cách áp dụng biến đổi Fourier, những nhiễu động được chuyển đổi thành phổ với các đỉnh tương ứng với các liên kết hóa học hoặc dao động phân tử cụ thể. Phạm vi phổ được ghi lại thường ở chế độ hấp thụ trong phạm vi số sóng từ 4000 đến 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Quang phổ hồng ngoại của một mẫu được thu thập bằng cách cho một chùm tia hồng ngoại đi qua mẫu. Bức xạ truyền từ thiết bị mà mẫu hấp thụ được chuyển đổi thành năng lượng quay hoặc dao động bởi các phân tử của mẫu. Mỗi phân tử hoặc cấu trúc hóa học tạo ra một phổ tương ứng.

Các liên kết và nhóm chức khác nhau hấp thụ các tần số khác nhau. Quang phổ được ghi lại trên một biểu đồ với số sóng được vẽ trên trục x và độ truyền được vẽ trên trục y.

Quang phổ FTIR là kỹ thuật chính để xác định phổ hấp thụ và phát xạ hồng ngoại của hầu hết các vật liệu. Ưu điểm chính của FTIR so với các phương pháp quang phổ tán xạ là hầu như tất cả các hợp chất đều thể hiện sự hấp thụ/phát xạ đặc trưng trong vùng phổ hấp thụ hồng ngoại, cho phép phân tích cả định tính và định lượng.

#### **2.4.2.2. Phân tích nguyên tố (Huỳnh quang tia X)**

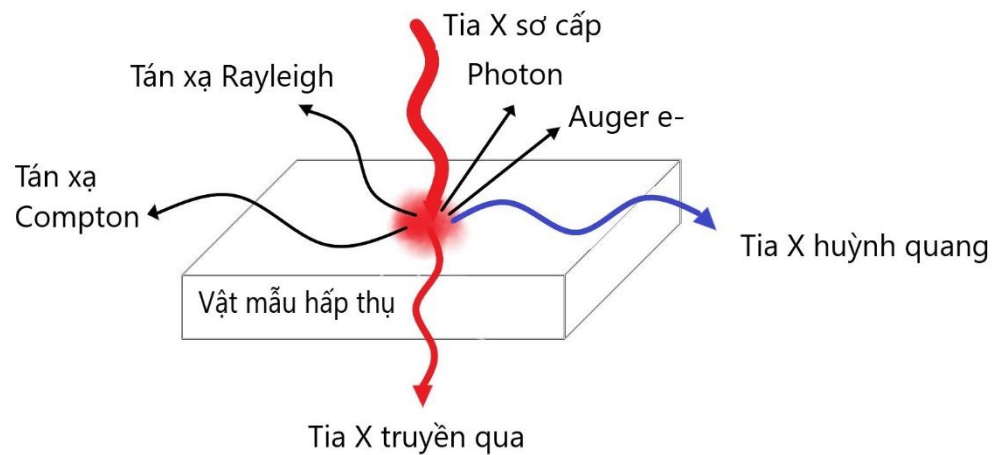
Phân tích thành phần nguyên tố của than được thực hiện bằng máy quang phổ huỳnh quang X (XRF) JSX-1000S do Jeol phát triển. XRF là một kỹ thuật quang phổ quang học chủ yếu áp dụng cho mẫu rắn, trong đó phát xạ tia X thứ cấp được tạo ra bằng cách kích thích các electron của mẫu bằng nguồn tia X. Dựa trên phổ được ghi lại, có thể phân tích thành phần và nồng độ của mẫu. XRF cung cấp độ kết quả có chính xác cao, khả năng phân tích nhiều nguyên tố và không yêu cầu chiết xuất mẫu.

XRF là một quá trình mà bức xạ năng lượng cao (ống tia X của máy XRF) kích thích các nguyên tử bằng cách bắn ra các electron từ cùng một orbital. Khi các nguyên tử giãn nở, nghĩa là các electron ngoài cùng lấp đầy các lớp vỏ bên trong, huỳnh quang tia X được phát ra và sau đó được phát hiện bởi một đầu dò. Tất cả điều này xảy ra mà không làm hỏng mẫu.

Quy trình phân tích thường được mô tả như sau:

- Một chùm tia X năng lượng cao sơ cấp được phát ra từ ống tia X của máy phân tích XRF.
- Chùm tia X năng lượng cao này tương tác với các nguyên tử trong mẫu. Vì chùm tia X phát ra có năng lượng cao hơn năng lượng liên kết các electron với lớp của chúng, các electron bị bắn ra khỏi các orbital trong vỏ của nguyên tử.

- Khi các electron này bị bắn ra khỏi lớp của chúng, nguyên tử trở nên không ổn định và cần phải lấp đầy khoảng trống ngay lập tức. Các electron từ lớp cao hơn sẽ di chuyển xuống lớp thấp hơn để lấp đầy khoảng trống. Sự chuyển động của các electron này phát ra huỳnh quang X.
- Lớp electron càng xa hạt nhân của một nguyên tử thì càng cần nhiều năng lượng để một electron liên kết ở đó. Sự khác biệt về năng lượng này được xác định bởi khoảng cách giữa các lớp vỏ electron, là duy nhất đối với mỗi nguyên tố.
- Năng lượng này sau đó được phát hiện bởi đầu dò trong máy phân tích XRF.
- Vì lượng năng lượng bị mất trong quá trình huỳnh quang là duy nhất đối với mỗi nguyên tố, nên năng lượng huỳnh quang được phát hiện là một dấu hiệu cho biết nguyên tố nào có mặt trong mẫu.



**Hình 2.6:** Tương tác của tia X với vật chất

### 2.4.2.3. Phân tích cấu trúc rỗng xốp

#### *Hấp phụ/giải hấp phụ N<sub>2</sub>*

Các đặc tính cấu trúc của than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đã được đánh giá thông qua phương pháp hấp phụ/giải hấp phụ N<sub>2</sub>. Cụ thể, thiết bị Micromeritics ASAP 2060 đã được sử dụng để kiểm tra hành vi hấp phụ/giải hấp phụ N<sub>2</sub> của than vỏ quả mắc ca và

vỏ hạt mắc ca. Trước khi phân tích, các mẫu than được tiền xử lý trong 6 giờ ở 300 °C để khử khí. Sau đó, dữ liệu liên quan đến quá trình hấp phụ và giải hấp phụ của các mẫu than được ghi trên một phổ áp suất tương đối ( $p/p_0$ ) từ 0 đến 0,99. Sử dụng các phương pháp Brunauer-Emmett-Teller (BET), Barrett-Joyner-Halenda (BJH) và t-plot, để ước tính một cách toàn diện các đặc tính khác nhau của cấu trúc mao quản, bao gồm diện tích bề mặt toàn phần, diện tích bề mặt vi mao quản kích thước micro-nano, diện tích bề mặt trung mao quản, thể tích mao quản và phân bố kích thước mao quản của than.

Mô hình BET (Brunauer – Emmett – Teller) và BJH (Barrett – Joyner – Halenda) được sử dụng để khảo sát diện tích bề mặt riêng, phân bố kích thước và thể tích mao quản của chất hấp phụ. Phương pháp này dựa trên việc phân tích các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp phụ vật lý của một khí thích hợp trong các vùng hấp phụ đơn lớp và đa lớp. Khí phổ biến nhất là Nitrogen mặc dù Argon hoặc Krypton có thể được sử dụng, trong trường hợp cần đo chính xác hơn.

Thí nghiệm bắt đầu với việc loại bỏ hoàn toàn tạp chất khỏi vị trí hoạt động của vật liệu bằng cách áp dụng nhiệt và chân không. Chất hấp phụ được đặt trong một ống phân tích dưới điều kiện chân không và làm lạnh đến nhiệt độ của nitrogen lỏng (77 K). Khí nitrogen được nạp vào chất hấp phụ theo từng bước áp suất tăng dần. Sau mỗi bước tăng, hệ thống được phép đạt đến trạng thái ổn định và thể tích khí hấp phụ được đo. Các bước tăng áp suất và các phép đo cân bằng được tiếp tục cho đến khi đạt đến áp suất bão hòa và hấp phụ ngừng. Một đường đẳng nhiệt được vẽ thể hiện thể tích hấp phụ so với áp suất tương đối (tỷ lệ áp suất thực tế so với áp suất bão hòa). Vùng áp suất thấp tương ứng với hấp phụ đơn lớp trong khi các vùng áp suất cao hơn cho thấy mức tăng đột biến trong quá trình hấp thụ và đại diện cho cơ chế hấp thụ đa lớp. Đoạn đẳng nhiệt đơn lớp được sử dụng để xác định diện tích bề mặt bằng phương pháp BET. Phương trình BET cung cấp một mối tương quan về mặt lý thuyết giữa thể tích khí hấp phụ, thể tích khí cần thiết để tạo thành một đơn lớp và áp suất hệ thống. Sử dụng các phép đo thể tích hấp phụ



trong đoạn đơn lớp, diện tích bề mặt BET có thể được tính toán, biết kích thước phân tử  $N_2$  và thể tích đơn lớp BET. Diện tích bề mặt thực tế tương quan rất tốt với diện tích bề mặt BET.

Phương pháp BJH là một công cụ để tính toán thể tích và phân bố kích thước mao quản từ các đường đẳng nhiệt thực nghiệm, sử dụng phương trình Kelvin. Phương pháp này chỉ áp dụng cho phạm vi kích thước mao quản trung bình và lớn. Phương trình Kelvin cung cấp một mối tương quan giữa đường kính và áp suất ngưng tụ mao quản.

Để xác định thể tích và phân bố kích thước mao quản sử dụng BJH, áp suất  $N_2$  được tăng dần theo từng bước, tiếp theo là đo thể tích hấp phụ, trong vùng hấp phụ đa lớp. Ở áp suất tương đối cao hơn, ngưng tụ mao dẫn xảy ra và các mao quản được lấp đầy bằng  $N_2$  lỏng. Quá trình này sau đó được đảo ngược bằng cách giảm áp suất tương đối và đo cân bằng giải hấp. Các đường cong hấp phụ và giải hấp phụ có thể không trùng nhau và điều này được gọi là hiện tượng trễ. Đối với trung mao quản (đường kính từ 2 nm đến 50 nm), áp suất xảy ra ngưng tụ phụ thuộc vào đường kính mao quản. Phân bố kích thước mao quản được tính toán từ đường đẳng nhiệt giải hấp.

Phương pháp t-plot là một phương pháp phổ biến để xác định những đặc điểm phức tạp của cấu trúc vi mao quản kích thước micro-nano trong các vật liệu rỗng xốp. Bắt nguồn từ việc khảo sát đoạn tuyến tính ban đầu của đường đẳng nhiệt hấp phụ, kỹ thuật này đi sâu vào hiện tượng lấp đầy vi mao quản. Các vi mao quản, được đặc trưng bởi kích thước nhỏ của chúng, đường kính thường nhỏ hơn 2 nm, tạo ra tương tác hấp phụ đáng kể với các phân tử khí do tỷ lệ diện tích bề mặt trên thể tích cao của chúng.

Về cơ bản, phương pháp t-plot bao gồm việc mô tả một phiên bản biến đổi của dữ liệu đường đẳng nhiệt hấp phụ để phân biệt sự tương tác giữa các hiện tượng hấp phụ xảy ra trên bề mặt bên ngoài của ma trận cấu trúc rỗng xốp so với những hiện tượng xảy ra bên trong các giới hạn của vi mao quản kích thước micro-nano. Phân tích biến đổi này giả định rằng sự hấp phụ trên bề mặt bên ngoài tuân theo mô hình BET (Brunauer–Emmett–

Teller) được thiết lập tốt, trong khi sự hấp phụ trong các vi mao quản kích thước micro-nano lệch khỏi mô hình này do khả năng tiếp cận hạn chế của các phân tử khí đối với các khoảng trống nhỏ này.

Thông qua việc kiểm tra kỹ lưỡng sự chênh lệch so với mô hình BET trong phạm vi áp suất thấp của đường đẳng nhiệt hấp phụ, phương pháp t-plot tạo điều kiện thuận lợi cho việc ước tính thể tích khí hấp phụ trong các vi mao quản. Do đó, t-plot cung cấp một khung lý thuyết mạnh mẽ để ước tính thể tích và diện tích bề mặt vi mao quản của vật liệu rỗng xốp.

### ***Quang phổ Raman***

Ngoài việc khảo sát hấp phụ/giải hấp phụ  $N_2$ , cấu trúc mao quản kích thước micro-nano của than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca cũng được phân tích bằng quang phổ Raman laser NRS 5100. Một laser có công suất đầu ra 5 mW và bước sóng 532 nm được chiếu vào một lớp bột than trên lam kính. Các phổ Raman sau đó được đo ở ba vị trí khác nhau.

Kỹ thuật Raman dựa trên hiện tượng tán xạ không đàn hồi. Đầu tiên, bức xạ của sóng điện từ đi qua một vật liệu sẽ bị tán xạ. Quá trình này dẫn đến hai hiện tượng: duy trì bước sóng ban đầu của ánh sáng (tán xạ đàn hồi) hoặc dịch chuyển bước sóng (tán xạ không đàn hồi), lần lượt được gọi là tán xạ Rayleigh và Raman. Sự dịch chuyển tần số liên quan đến năng lượng là cần thiết để phân tử biến đổi trạng thái và là một đặc tính đặc trưng của các liên kết phân tử. Quang phổ Raman có khả năng xác định năng lượng dao động và quay bên trong một phân tử, bất kể nguồn bước sóng.

Quang phổ Raman cung cấp thông tin về các chế độ dao động của vật liệu. Mỗi đỉnh trong phổ Raman tương ứng với một chế độ dao động cụ thể đặc trưng của hợp chất. Số sóng của đỉnh Raman được xác định bởi mức năng lượng của chế độ dao động, trong khi cường độ của đỉnh được xác định bởi mức độ thay đổi độ phân cực do dao động gây ra. Quang phổ Raman cho phép xác định các hợp chất khác nhau và đặc trưng các dao động phân tử.

Quang phổ Raman không chỉ cung cấp thông tin về các chế độ dao động của vật liệu mà còn cho phép thu được dữ liệu đặc tính cấu trúc. Sự phụ thuộc vào phân cực của tán xạ Raman cho phép xác định định hướng phân tử trong một mẫu. Bằng cách thay đổi phân cực của laser kích thích, có thể thu được dữ liệu về sự sắp xếp của các nhóm chức bên trong phân tử.

Quang phổ Raman có thể được sử dụng để nghiên cứu mức độ tinh thể của vật liệu. Quang phổ Raman của một tinh thể sẽ hiển thị các đỉnh rõ ràng do các chế độ dao động của mạng tinh thể. Thông tin về tính tinh thể và định hướng của tinh thể có thể được suy ra bằng cách kiểm tra độ rộng và cường độ của các đỉnh.

#### **2.4.2.4. Phân tích đặc tính hình thái (SEM-EDS)**

Hình thái bề mặt của than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đã được phân tích bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) TM4000Plus Hitachi. Kỹ thuật SEM cung cấp góc nhìn chi tiết về tình trạng bề mặt của than cũng như sự hình thành của cấu trúc rỗng xốp vĩ mô. Kính hiển vi điện tử tán xạ ngược (BSE) được tích hợp cho phép phát hiện các pha khác nhau trên bề mặt của mẫu. Hơn nữa, phân tích quang phổ phân tán năng lượng tia X (EDS) thông qua micsF+ từ Oxford Instrument cung cấp thông tin về thành phần hóa học và sự phân bố của chúng trên bề mặt than.

Trong kính hiển vi điện tử quét (SEM), một chùm electron năng lượng cao được phát ra và tập trung chính xác để quét mảnh trên bề mặt mẫu. Kỹ thuật này cho phép quan sát và phân tích các tương tác khác nhau giữa chùm electron tới và các electron trong mẫu. Trong khi một phần của các electron sơ cấp vẫn không bị tán xạ, phần lớn trải qua cả quá trình tán xạ đàn hồi và không đàn hồi khi tương tác với vật liệu.

Trong tán xạ đàn hồi, lớp electron sơ cấp bị thay đổi trong khi tổng mức năng lượng được bảo toàn. Ngược lại, tán xạ không đàn hồi dẫn đến các electron tán xạ thay đổi hướng và mất năng lượng. Mặc dù phần lớn năng lượng của chùm electron bị tiêu tán

trong mẫu dưới dạng năng lượng nhiệt, một số hiện tượng khác xảy ra và được phát hiện bên ngoài mẫu vật, được gọi là các hiệu ứng thứ cấp.

Các hiệu ứng thứ cấp này bao gồm các hiện tượng như phát xạ electron thứ cấp, tán xạ ngược electron và phát xạ tia X đặc trưng. Các electron thứ cấp được tạo ra khi một electron tới thay đổi quỹ đạo của nó, truyền một phần năng lượng của nó cho một nguyên tử trong mẫu và sau đó thoát ra khỏi mẫu với mức năng lượng tối thiểu. Mỗi electron tới có thể tạo ra nhiều electron thứ cấp, dẫn đến sự phong phú và được áp dụng thường xuyên trong hình ảnh SEM.

Tán xạ ngược electron xảy ra như một hệ quả của các va chạm giữa một electron tới và một nguyên tử của mẫu, dẫn đến electron mất năng lượng và tán xạ ngược 180 độ. Một số electron tán xạ ngược có thể tạo ra nhiều electron thứ cấp khi thoát ra khỏi mẫu. Sự tạo ra các electron tán xạ ngược chịu ảnh hưởng trực tiếp bởi số nguyên tử của các nguyên tố cấu thành mẫu, với các số nguyên tử cao hơn tạo ra các vùng sáng rõ hơn.

Hơn nữa, hiện tượng phát xạ tia X xảy ra khi một nguyên tử trong mẫu mất năng lượng sau khi tạo ra một electron thứ cấp. Tín hiệu tia X này có giá trị phân tích quan trọng sẽ được trình bày chi tiết trong các thảo luận tiếp theo. Một khía cạnh quan trọng của phân tích SEM là thể tích tương tác, đại diện cho vùng mà electron thâm nhập vào mẫu. Thể tích tương tác này là một không gian ba chiều được hình thành từ sự tương tác giữa chùm electron và các thành phần nguyên tử của mẫu vật.

Độ sâu phát xạ cho các tín hiệu khác nhau được sử dụng trong hình ảnh SEM chịu ảnh hưởng bởi các yếu tố như năng lượng của chùm electron, đặc tính, thành phần và quá trình chuẩn bị mẫu. Điện áp gia tốc cao hơn áp dụng cho chùm electron dẫn đến các thể tích tương tác lớn hơn. Hình ảnh SEM dựa vào việc phát hiện các electron thứ cấp phát ra để phân tích hình thái và tán xạ ngược electron để xác định số nguyên tử. Ngoài ra, phân tích tia X cho phép đánh giá định tính và định lượng thành phần của mẫu. Do đó,

SEM đóng vai trò là một công cụ mạnh mẽ để khám phá hình thái, thành phần và tính chất tinh thể của các vật liệu đang được nghiên cứu.

Tia X là các photon năng lượng cao được tạo ra từ sự chuyển động của các electron bên trong các nguyên tử của một chất mục tiêu bằng một chùm electron gia tốc. Thông thường, khi chùm electron tác động vào một nguyên tử của mẫu, nó bắn ra một electron từ lớp vỏ ngoài, để lại một lỗ trống. Nếu một electron từ lớp vỏ khác lấp đầy lỗ này (chuyển tiếp electron), tia X sẽ được phát ra. Sự chuyển tiếp này của của mỗi nguyên tố hóa học là duy nhất, cho phép phát triển hệ thống phát hiện EDS trong kính hiển vi điện tử, do đó mở rộng tính hữu dụng của thiết bị trong việc khảo sát đặc tính của vật liệu. Như đã đề cập trước đây, thể tích tương tác và số lượng tia X được tạo ra là các yếu tố chính xác định chất lượng của phổ EDS. Hơn nữa, lượng tín hiệu được tạo ra phụ thuộc rất nhiều vào năng lượng của tia X và khối lượng nguyên tử trung bình của mẫu.

## **2.5. Nghiên cứu khả năng ứng dụng than làm vật liệu hấp phụ**

### **2.5.1. Hấp phụ CO<sub>2</sub>**

Khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca được khảo sát bằng máy phân tích Micromeritics ASAP 2060 (Hình 2.7). Trước khi phân tích, các mẫu than được khử khí ở 200 °C trong 3 giờ dưới môi trường N<sub>2</sub> trơ để loại bỏ bất kỳ tạp chất hấp phụ nào từ mẫu. Các phép đo được thực hiện ở 0 °C và áp suất 1 bar. Thể tích hấp phụ CO<sub>2</sub> được định lượng bằng phương pháp Dubinin-Astakhov (DA).



**Hình 2.7:** Máy phân tích ASAP 2060 Micromeritics

Quá trình thí nghiệm bắt đầu bằng việc xác định thể tích chết, còn được gọi là không gian tự do, là thể tích được sử dụng để tính toán lượng hấp phụ trong các thí nghiệm hấp phụ/giải hấp phụ. Sau đó, tiến hành đo đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ với áp suất tăng dần lên đến 1 bar, trong khi duy trì nhiệt độ ở mức 0 °C. Để đánh giá chính xác quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> trên mẫu than, thể tích của hệ thống đo cần được xác định chính xác thông qua phương trình trạng thái khí. Do đó, lượng hấp phụ được suy ra từ sự biến đổi của áp suất khí trong hệ thống đo, theo phương trình trạng thái. Áp suất mục tiêu được tăng dần lên đến 1 bar tạo điều kiện thuận lợi cho việc xác định lượng khí CO<sub>2</sub> tại mỗi khoảng áp suất. Ngược lại, trong quá trình giải hấp, áp suất ống mẫu giảm dần tới chân không và thể tích khí CO<sub>2</sub> được xác định tại mỗi điểm áp suất. Quy trình thí nghiệm này được lặp lại ba lần và kết quả sẽ được trình bày dưới dạng giá trị trung bình được bổ sung thanh lỗi để mô tả mức độ dao động.

## **2.5.2. Hấp phụ thuốc nhuộm**

### **2.5.2.1. Xác định điểm đẳng điện của than phụ phẩm hạt mắc ca**

Để xác định  $pH_{pzc}$ , các dung dịch KCl được chuẩn bị ở nồng độ và  $5 \times 10^{-2}$  M với nước khử ion đã loại bỏ  $CO_2$ . Dung dịch được điều chỉnh pH bằng cách sử dụng HCl và KOH để đạt các giá trị pH khác nhau, bao gồm 2, 4, 6, 8, 10 và 12. Sau đó, các loại than được cho vào các chai duran chứa dung dịch đậm theo tỷ lệ  $5 \text{ g L}^{-1}$  đã điều chỉnh pH với 20 mL thể tích làm việc. Các chai được đặt vào máy lắc với tốc độ  $150 \text{ vòng phút}^{-1}$  trong tủ ủ ở nhiệt độ cố định trong vòng 24 giờ. Sau thời gian lắc, giá trị pH cuối được đo để lập biểu đồ so sánh pH ban đầu và  $\Delta pH$  sau thí nghiệm.

Mối tương quan giữa giá trị pH ban đầu của dung dịch ( $pH_i$ ) và  $\Delta pH = pH_i - pH_f$  của mỗi mẫu than được và giá trị pH tại điểm giao nhau giữa trục hoành và đường cong  $\Delta pH$  chính là giá trị  $pH_{pzc}$  cần xác định.

### **2.5.2.2. Hấp phụ thuốc nhuộm bằng than phụ phẩm hạt mắc ca**

Thuốc nhuộm Brilliant Green (BG) được sử dụng để khảo sát khả năng hấp phụ của than. Thí nghiệm được thực hiện trong 20 mL dung dịch chứa  $10^{-4}$  M dung dịch thuốc nhuộm và  $5 \text{ g L}^{-1}$  than, đựng trong chai Duran 100 mL. Giá trị pH ban đầu được điều chỉnh dựa trên dữ liệu  $pH_{pzc}$  của biochar, sử dụng dung dịch  $H_2SO_4$  và NaOH. Một loạt thí nghiệm với điều kiện trộn đã được thiết lập và dung dịch được lắc đều trong máy lắc IKA KS 4000i với tốc độ  $150 \text{ vòng phút}^{-1}$ . Tất cả các thí nghiệm đều được tiến hành ở nhiệt độ phòng. Mỗi mẫu được thu thập sau 2 giờ.

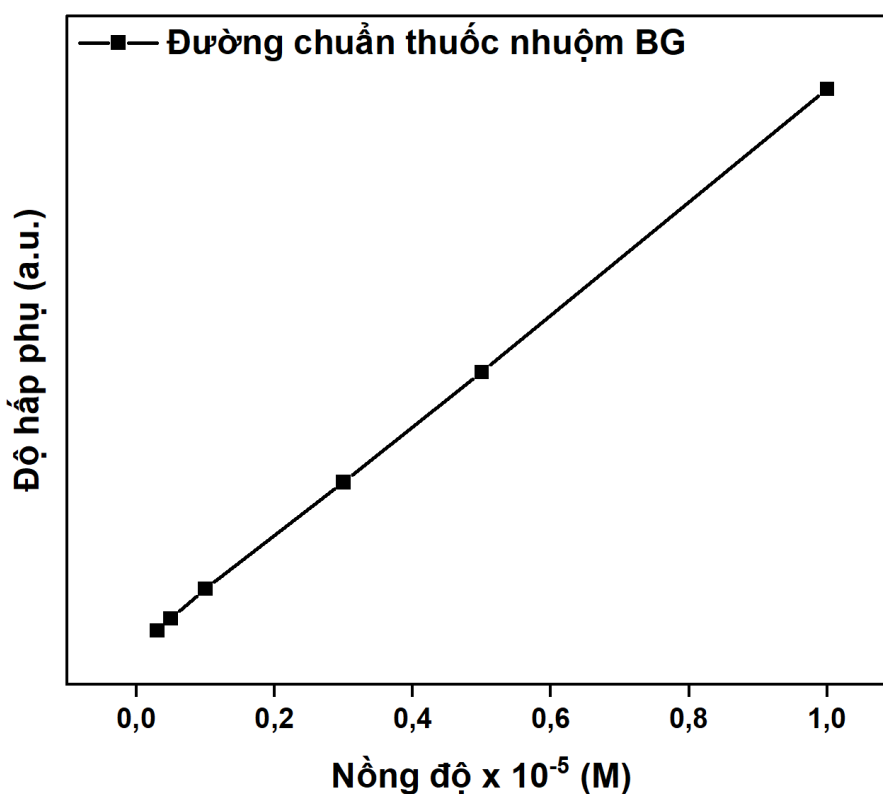
Các chất hấp phụ được ly tâm bằng máy ly tâm Hermle Z 366 K ở tốc độ  $4500 \text{ vòng phút}^{-1}$  trong 5 phút, sau đó tách bằng màng lọc cellulose acetate với kích thước lỗ  $0,20 \mu\text{m}$ .

Các mẫu trắng gồm nước cất và than khí hóa cũng được chuẩn bị cùng điều kiện với hấp phụ dung dịch thuốc nhuộm. Các mẫu kiểm soát cũng được đánh giá để so sánh mức độ hấp thụ.

Sự thay đổi nồng độ của các dung dịch thuốc nhuộm được đo bằng máy quang phổ UV-Vis Shimadzu UV-1800 tại bước sóng cực đại  $\lambda_{\max} = 625 \text{ nm}$ . Thí nghiệm được thực hiện lặp lại tối thiểu ba lần để đảm bảo độ tin cậy của kết quả. Giá trị pH của các mẫu nghiên cứu được xác định bằng máy đo đa chỉ tiêu cầm tay Hanna HI98197, tuân theo tiêu chuẩn TCVN 6492:2011 và ISO 10523:2008.

### 2.5.2.3. Đường chuẩn dung dịch thuốc nhuộm BG

Đường chuẩn cho thuốc nhuộm Brilliant Green (BG) được lập với 6 nồng độ khác nhau trong khoảng từ  $0,1 \times 10^{-5} \text{ M}$  đến  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$  (Hình 2.8):



Hình 2.8: Đường chuẩn của thuốc nhuộm BG



Đồ thị biểu diễn nồng độ hấp thụ ( $y$ ) theo nồng độ thuốc nhuộm ( $x$ ) cho đường chuẩn (Phương trình 2.8) có độ tuyến tính rất cao, với hệ số hồi quy  $R^2 = 0.99989$ .

$$y = 0,70842 \times x + 0,0037 \text{ (Phương trình 2.8)}$$

Hiệu suất loại bỏ BG ( $H \%$ ) được tính toán dựa trên sự thay đổi nồng độ thuốc nhuộm theo định luật Beer-Lambert:

$$Abs = \epsilon l C \text{ (Phương trình 2.9)}$$

Trong đó, nồng độ thuốc nhuộm  $C$  tỷ lệ thuận với độ hấp thụ ( $Abs$ ) do hệ số suy giảm mol  $\epsilon$  và chiều dài cuvet  $l$  là hằng số. Hiệu suất loại bỏ BG ( $H \%$ ) được xác định bằng công thức:

$$H = \frac{abs_0 - abs_t}{abs_0} \times 100 \text{ (Phương trình 2.10)}$$

Với  $Abs_0$  là độ hấp thụ tại thời điểm ban đầu và  $Abs_t$  là độ hấp thụ tại thời điểm  $t$ .

### ***Hấp phụ thuốc nhuộm***

Khả năng hấp phụ của vật liệu được kiểm tra bằng cách loại bỏ thuốc nhuộm BG trong nhiệt độ phòng. Với mỗi mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca ở từng mức độ chuyển hóa, 1,25 gam than và 250 mL dung dịch thuốc nhuộm BG với nồng độ  $10^{-4}$  M được thêm vào một chai duran 500 mL. Những chai này được đặt trong máy lắc của tủ ấm IKA KS 4000i và được lắc ở tốc độ 250 vòng phút<sup>-1</sup> trong 24 giờ. Sau đó, 7 mL mẫu lần lượt được thu thập và quay ly tâm trong máy ly tâm Hermle Z 366K ở 4500 vòng phút<sup>-1</sup> trong 20 phút và đo độ hấp thụ của dung dịch bằng máy quang phổ UV-1800 Shimadzu.

## **CHƯƠNG 3: NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA LÀM NGUYÊN LIỆU KHÍ HÓA SINH KHỐI SINH NHIÊN LIỆU**

### **3.1. Khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm**

#### **3.1.1 Đặc tính nguyên liệu phụ phẩm hạt mắc ca**

##### **3.1.1.1. Tính chất lý-hóa**

Thông số tính chất lý-hóa của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đã được xác định bằng các phương pháp phân tích gần đúng và nguyên tố, với kết quả được trình bày trong Bảng 3.1. Cả hai loại phụ phẩm đều có độ ẩm tương đối thấp, lần lượt là 9,86 wt% đối với vỏ quả mắc ca và 5,6 wt% đối với vỏ hạt mắc ca, thể hiện phù hợp của chúng làm nguyên liệu sinh khối cho các quá trình chuyển hóa nhiệt hóa [29]. Đáng chú ý, cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, đặc biệt là vỏ hạt mắc ca, đều có hàm lượng tro thấp hơn đáng kể so với các nguyên liệu sinh khối khác như rơm rạ (16,2 wt%), thân cây ngô (7,11 wt%), rơm rạ (13,5 wt%) và bã mía (7,91 wt%) [7]. Lượng tro sinh ra trong quá trình chuyển hóa nhiệt hóa được coi là nguyên nhân chính gây ra các vấn đề như đóng cặn, tạo xỉ, nóng chảy và ăn mòn thiết bị [174]. Do đó, thành phần vô cơ tương đối thấp trong cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca có thể góp phần hạn chế các vấn đề kỹ thuật khi được sử dụng làm nguyên liệu trong các quá trình khí hóa sinh khối. Bên cạnh đó, thành phần carbon cố định của vỏ quả mắc ca (26,4 wt%) và vỏ hạt mắc ca (16,4 wt%) được xác định là phù hợp so với các nguyên liệu sinh khối khác nhau trong các nghiên cứu trước đây, chứng tỏ tiềm năng của phụ phẩm hạt mắc ca trong sản xuất than sinh học [7,175]. Hơn nữa, dữ liệu thu thập được về thành phần carbon cố định cũng cho thấy tiềm năng tạo than của vỏ quả mắc ca cao hơn so với vỏ hạt. Ngoài ra, kết quả phân tích nguyên tố của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca xác định vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca có hàm lượng carbon và oxygen cao, tương thích với các quá trình chuyển hóa nhiệt hóa. Thành phần nitrogen không đáng kể (0,42 và 0,3 wt%) trong vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca phản

ánh khả năng phát thải  $\text{NO}_x$  thấp. Đặc biệt, giá trị nhiệt trị cao (HHV) lần lượt là 18,25  $\text{MJ kg}^{-1}$  đối với vỏ quả mắc ca và 21,5  $\text{MJ kg}^{-1}$  đối với vỏ hạt, vượt trội hơn so với các phụ phẩm nông nghiệp thông thường như trấu (13,7  $\text{MJ kg}^{-1}$ ), rơm rạ (14,3  $\text{MJ kg}^{-1}$ ), bã mía (15,8  $\text{MJ kg}^{-1}$ ) và mùn cưa (15,9  $\text{MJ kg}^{-1}$ ) [7,175]. Như vậy, dữ liệu về tính chất lý-hóa thu thập được đã chứng minh sự phù hợp của phụ phẩm hạt mắc ca đối với các quá trình chuyển hóa sinh khối nhiệt hóa, mở ra tiềm năng ứng dụng các phụ phẩm này làm nguyên liệu thay thế gỗ trong công nghệ khí hóa sinh khối năng lượng.

**Bảng 3.1:** Tính chất lý-hóa của vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca

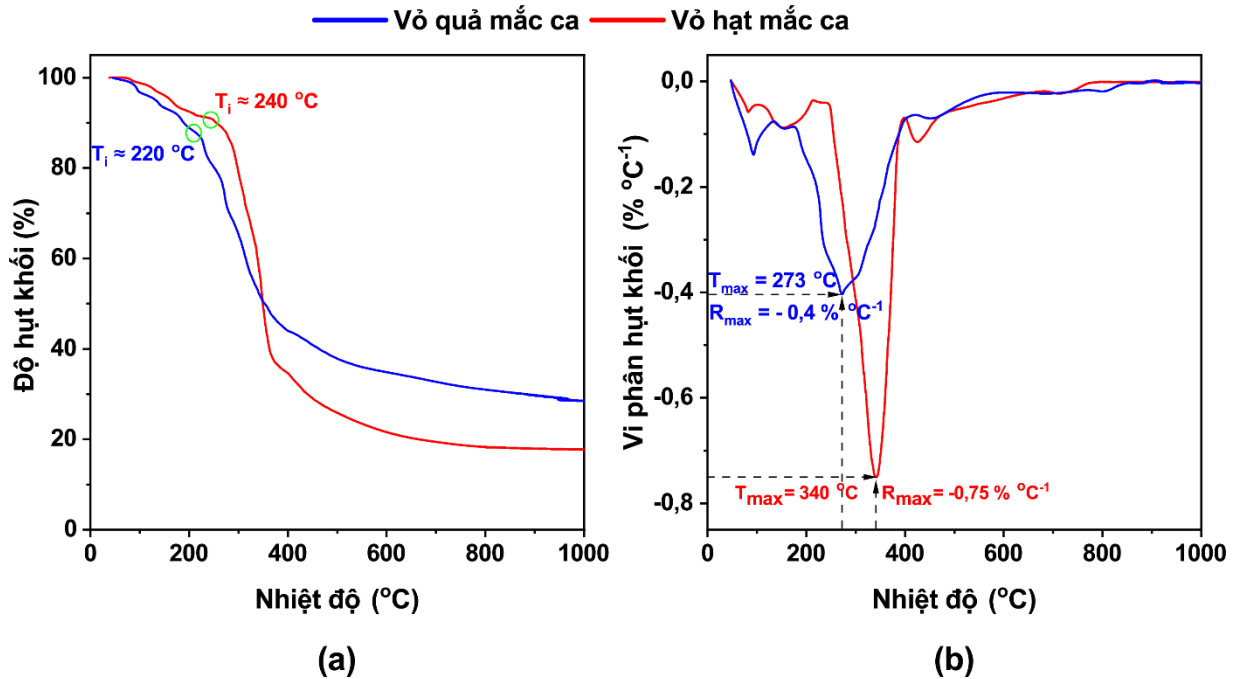
	Vỏ quả mắc ca	Vỏ hạt mắc ca
<b>Phân tích gần đúng (wt%)</b>		
<b>Độ ẩm*</b>	9,86	5,63
<b>Chất bốc bay**</b>	70,5	82,6
<b>Tro**</b>	3,10	0,99
<b>Carbon cố định**</b>	26,40	16,4
<b>Phân tích nguyên tố (wt%)</b>		
<b>C***</b>	51,05	49,1
<b>H***</b>	6,15	5,75
<b>O***</b>	42,38	44,85
<b>N***</b>	0,42	0,30
<b>Nhiệt trị (<math>\text{MJ kg}^{-1}</math>)</b>		
<b>Nhiệt trị cao (HHV)</b>	18,25	21,5
<b>Nhiệt trị thấp (LHV)</b>	16,55	19,8

\*: chưa qua xử lý; \*\*: điều kiện bầu khô; \*\*\*: điều kiện khô không tro

### 3.1.1.2. Tính chất nhiệt của phụ phẩm hạt mắc ca

Với hệ thống macro-TGA, khảo sát đặc tính nhiệt của vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đã được thực hiện trong môi trường khí  $\text{N}_2$  tro với tốc độ gia nhiệt 5  $^\circ\text{C phút}^{-1}$  từ nhiệt độ phòng đến 1000  $^\circ\text{C}$ . Các đường nhiệt trọng lượng (TGA) và vi phân nhiệt trọng lượng (DTG) tương ứng được trình bày trong Hình 3.1. Kết quả cho thấy quá trình phân hủy

vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca dưới tác động của nhiệt độ đều diễn ra theo quy trình gồm ba giai đoạn: sấy khô, giải phóng chất bốc bay, và than hóa. Các đỉnh hiển thị trên đường DTG tương ứng với các phản ứng chính của từng giai đoạn.



**Hình 3.1:** Đường (a) TGA, và (b) DTG của phụ phẩm hạt mắc ca trong môi trường khí trơ

Trong hình 3.1, đỉnh đầu tiên trên đường DTG, đại diện cho sự bay hơi của các phân tử nước trong mẫu sinh khối, xuất hiện ở 93 °C đối với vỏ quả mắc ca và 83 °C đối với vỏ hạt mắc ca. Tiếp theo, quá trình phân hủy hemicellulose, cellulose và một số thành phần lignin, đại diện cho sự giải phóng các chất bốc bay trong mẫu, được xác định diễn ra trong khoảng nhiệt độ từ 220 – 500 °C đối với vỏ quả mắc ca và 240 – 446 °C đối với vỏ hạt mắc ca. Tương ứng với kết quả phân tích sơ bộ về hàm lượng chất bốc bay, tổng mức hao hụt khối lượng ở giai đoạn này được xác định khoảng 50 %wt đối với vỏ quả mắc ca và hơn 62 %wt đối với vỏ hạt mắc ca. Ngoài ra, tốc độ hụt khối phản ánh sự khác biệt về độ bền nhiệt cũng như đặc tính nhiệt hóa của hai loại nguyên liệu. Ở 273 °C, tốc độ hụt khối lớn nhất của vỏ quả mắc ca được xác định là  $R_{max} = 0,40$  % °C<sup>-1</sup>. Trong khi

đó, tốc độ hụt khối lớn nhất của vỏ hạt mắc ca là  $R_{\max} = 0,75 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  tại  $340 \text{ } ^\circ\text{C}$ , cho thấy tính bền nhiệt cao hơn nhờ thành phần hemicellulose và cellulose cao hơn so với vỏ quả mắc ca. Ở giai đoạn cuối, khi nhiệt độ vượt quá  $446 \text{ } ^\circ\text{C}$  (đối với vỏ hạt mắc ca) và  $500 \text{ } ^\circ\text{C}$  (đối với vỏ quả mắc ca), tốc độ hụt khối ở cả hai loại nguyên liệu đều giảm đáng kể do hầu hết các chất bốc bay đã được giải phóng trước đó, chỉ còn lại carbon cố định và lượng tro không đáng kể. Hành vi này thể hiện giai đoạn phân hủy chính của thành phần lignin trong nguyên liệu dưới tác động của nhiệt độ cao. Mô hình phân hủy nhiệt của hai mẫu phụ phẩm hạt mắc ca nhất quán với các đặc tính nhiệt quan sát được ở các nguyên liệu sinh khối gỗ thông thường [176]. Các thông số về tính chất nhiệt của vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca được tổng hợp trong Bảng 3.2.

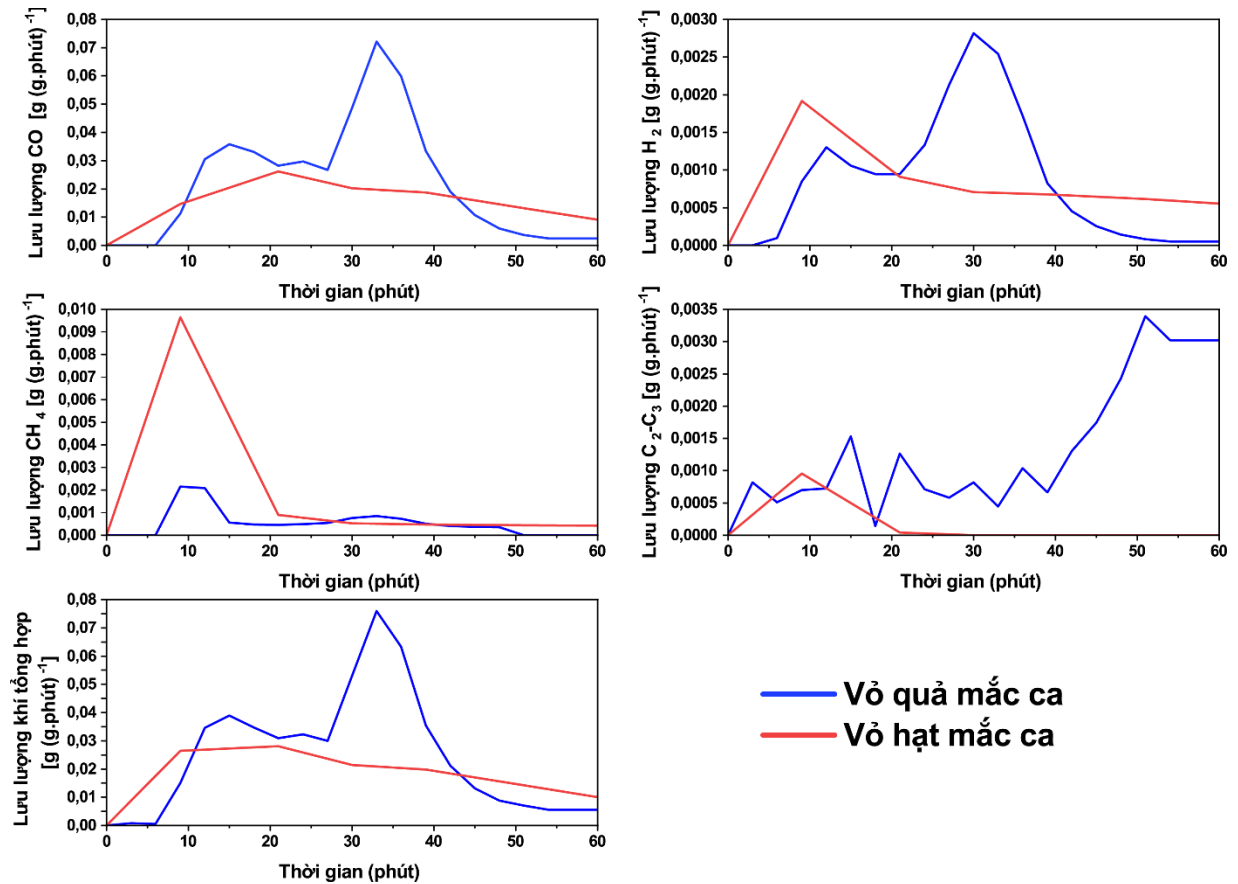
**Bảng 3.2:** Tính chất nhiệt của phụ phẩm hạt mắc ca

Nguyên liệu	Giai đoạn	T ( $^\circ\text{C}$ )	T <sub>max</sub> ( $^\circ\text{C}$ )	R <sub>max</sub> (% $^\circ\text{C}^{-1}$ )
Vỏ quả mắc ca	1	< 220	175	0,02
	2	220 – 500	273	0,04
	3	> 500	-	-
Vỏ hạt mắc ca	1	~ 240	154	0,0088
	2	240 – 446	340	0,75
	3	> 446	-	-

### 3.1.2. Biến đổi sản phẩm khí trong quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca

Hình 3.2 minh họa sự thay đổi của lưu lượng dòng khí tổng hợp trong quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, bao gồm các khí thành phần  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , và  $\text{C}_2\text{-C}_3$ . Tốc độ dòng khí được chuẩn hóa theo khối lượng mẫu rắn [ $\text{g (g min)}^{-1}$ ]. Kết quả phân tích cho thấy sản lượng khí tổng hợp tuân theo một mô hình xu hướng nhất quán. Giai đoạn gia nhiệt ban đầu dẫn đến sự bay hơi của các phân tử nước, tương ứng với dữ liệu thu thập được về đặc tính nhiệt của cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca trong quá trình khí hóa.

Có thể thấy, quá trình khí hóa diễn ra theo mô hình ba giai đoạn liên tiếp, điển hình cho quá trình sản xuất khí tổng hợp. Tuy nhiên, các đặc tính riêng biệt của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca dẫn đến sự khác biệt đáng kể về lưu lượng khí sinh ra và sự phân bố thành phần khí trong các giai đoạn này.



**Hình 3.2:** Biến đổi lưu lượng khí tổng hợp và các khí thành phần trong quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca

Đối với cả vỏ hạt mắc ca và vỏ quả mắc ca, quá trình khí hóa diễn ra qua ba giai đoạn nối tiếp, mỗi giai đoạn đặc trưng bởi các hành vi riêng. Trong giai đoạn đầu, kéo dài khoảng 10 phút, sản lượng khí tổng hợp tăng cao do sự giải phóng các chất bốc bay có liên kết phân tử yếu. Giai đoạn này được đánh dấu bởi các tương tác phức tạp giữa thành phần carbon và các chất phản ứng (H<sub>2</sub>O và CO<sub>2</sub>), bao gồm các phản ứng methane hóa,

biến đổi than, phản ứng Boudouard, phản ứng chuyển đổi khí-nước, và các quá trình oxy hóa hoàn toàn. Diễn biến chòng chéo của các phản ứng này thúc đẩy sản lượng khí tổng hợp, làm nổi bật sự đa dạng và sự tương tác giữa các phản ứng khí hóa.

Khi quá trình khí hóa vượt qua mốc 10 phút, động học của lưu lượng khí tổng hợp có sự thay đổi rõ rệt. Cụ thể, từ phút thứ 10 đến phút thứ 20, sản lượng khí tổng hợp bắt đầu giảm dần, cho thấy quá trình chuyển hóa thành phần carbon dư thừa thành khí tổng hợp thông qua các phản ứng biến đổi than. Hiệu quả chuyển hóa thành phần carbon thành khí tổng hợp thể hiện tiềm năng trong việc tiêu thụ nguyên liệu một cách tối ưu.

Trong khi hành vi sinh khí của quá trình khí hóa vỏ hạt mắc ca vẫn nhất quán với các mốc thời gian đã mô tả ở trên, vỏ quả thể hiện một hành vi tương đối khác biệt. Nhìn chung, quá trình sản xuất khí tổng hợp từ khí hóa vỏ quả mắc ca diễn ra trong thời gian dài hơn so với vỏ hạt mắc ca, với lưu lượng dòng khí tổng hợp và các khí thành phần cao hơn rõ rệt. Cụ thể, quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca có một độ trễ khoảng 10 phút ở giai đoạn đầu tiên, sau đó giai đoạn hai, với lưu lượng khí cao nhất trong toàn bộ quá trình, kéo dài 20 phút, gấp đôi so với quá trình khí hóa vỏ hạt mắc ca. Điều này dẫn đến tổng sản lượng khí tổng hợp của khí hóa vỏ quả mắc ca cao hơn so với vỏ hạt mắc ca. Do đó, giai đoạn sinh khí tổng hợp cuối trong quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca diễn ra sau 40 phút, được đánh dấu bằng sự sụt giảm của lưu lượng dòng khí ở tất cả các khí thành phần cũng như khí tổng hợp.

Như có thể thấy trên biểu đồ, sản lượng khí tổng hợp thay đổi theo xu hướng tương tự với sự thay đổi của các thành phần khí CO và H<sub>2</sub>. Đối với vỏ quả mắc ca, thành phần H<sub>2</sub> đạt đỉnh sau 12 và 30 phút, với lưu lượng tối đa lần lượt là 0,0013 và 0,0028 [g (g phút)<sup>-1</sup>]. Ngược lại, sản lượng H<sub>2</sub> của vỏ hạt mắc ca tương đối ổn định, chỉ xuất hiện một đỉnh duy nhất vào phút thứ 9, với tốc độ dòng tối đa hơn 0,002 [g (g phút)<sup>-1</sup>]. Sự gia tăng lưu lượng dòng khí H<sub>2</sub> quan sát được trong quá trình khí hóa có thể được lý giải do tương tác giữa các thành phần carbon trong nguyên liệu sinh khối và hơi nước (phản ứng biến

đổi than), cũng như các quá trình cracking, nhiệt phân hắc ín và các hydrocarbons khi tương tác với CO<sub>2</sub> [177].

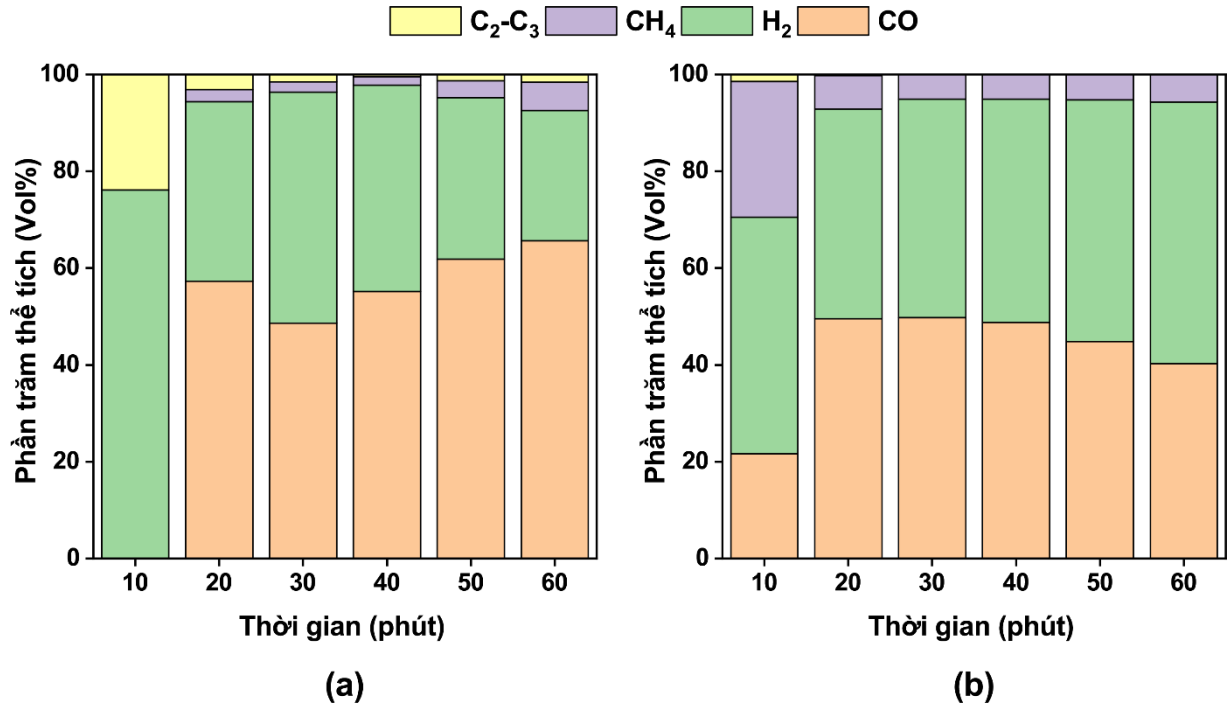
Trong khi đó, sự thay đổi của dòng khí CO ở cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, dù tuân theo cùng một xu hướng, có một khoảng trễ nhỏ so với dòng khí H<sub>2</sub>. Đối với vỏ quả mắc ca, sản lượng CO đạt lưu lượng tối đa là 0,0358 và 0,0721 [g (g phút)<sup>-1</sup>] sau 15 và 33 phút. Ngược lại, lưu lượng CO sinh ra từ vỏ hạt mắc ca đạt đỉnh sau 20 phút, với giá trị là 0,026 [g (g phút)<sup>-1</sup>]. Hành vi này xuất phát từ động học của phản ứng Boudouard (tương tác giữa thành phần carbon và CO<sub>2</sub>), có tốc độ chậm hơn so với các phản ứng biến đổi than (giữa thành phần carbon và H<sub>2</sub>O). Ngoài ra, quá trình khí hóa ở nhiệt độ cao của vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca cũng sản sinh một lượng nhỏ khí CH<sub>4</sub> và C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> trong suốt quá trình do phản ứng biến đổi methane-hơi nước [178].

Tóm lại, ba giai đoạn sản xuất khí tổng hợp của quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca đã làm nổi bật tính phức tạp và động học của công nghệ khí hóa. Sự tương tác chéo giữa các phản ứng và chuyển hóa vật liệu đã ảnh hưởng tới cả chất lượng và sản lượng khí tổng hợp trong suốt quá trình. Dữ liệu thu thập được cũng cho thấy rằng hành vi khí hóa của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca thể hiện những đặc điểm tương đối khác biệt, trong đó vỏ quả mắc ca có khả năng sản xuất một lượng khí đáng kể với biên độ dao động lớn, đạt đỉnh sau khoảng 30 phút. Ngược lại, quá trình khí hóa của vỏ hạt mắc ca diễn ra ổn định hơn, đạt giá trị đỉnh tương đối sớm sau khoảng 10 phút và có thành phần hydrocarbon C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> thấp hơn.

Hình 3.3 mô tả sự thay đổi trong phân bố thành phần khí tổng hợp sinh ra từ quá trình khí hóa hai loại phụ phẩm hạt mắc ca. Phân tích khí tổng hợp được thực hiện trong giai đoạn khí hóa ổn định của cả vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, kéo dài từ phút thứ 10 đến phút thứ 50. Có thể thấy, mặc dù khí tổng hợp từ cả hai nguyên liệu chủ yếu bao gồm H<sub>2</sub> và CO, nhưng có sự khác biệt rõ ràng. Cụ thể, đối với vỏ quả mắc ca, tỷ lệ thể tích của các thành phần khí có sự dao động tương đối lớn, đặc biệt ở giai đoạn khởi đầu của quá



trình khí hóa, trong khi quá trình khí hóa vỏ hạt mắc ca tạo ra khí tổng hợp với thành phần ổn định hơn đáng kể.



**Hình 3.3:** Phân bố thành phần khí tổng hợp sinh ra từ (a) vỏ quả mắc ca, và (b) vỏ hạt mắc ca

Khi quá trình khí hóa tiếp diễn, thành phần của khí tổng hợp từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca dần ổn định, chủ yếu bao gồm CO và H<sub>2</sub>, cùng với một lượng nhỏ CH<sub>4</sub> (trung bình khoảng 3 % thể tích) và các hydrocarbon C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Sau phút thứ 20, thành phần khí tổng hợp từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca duy trì tương đối ổn định, với tổng phần trăm thể tích trung bình của H<sub>2</sub> và CO đạt khoảng 93,58 % đối với vỏ quả mắc ca và 94,34 % đối với vỏ hạt mắc ca.

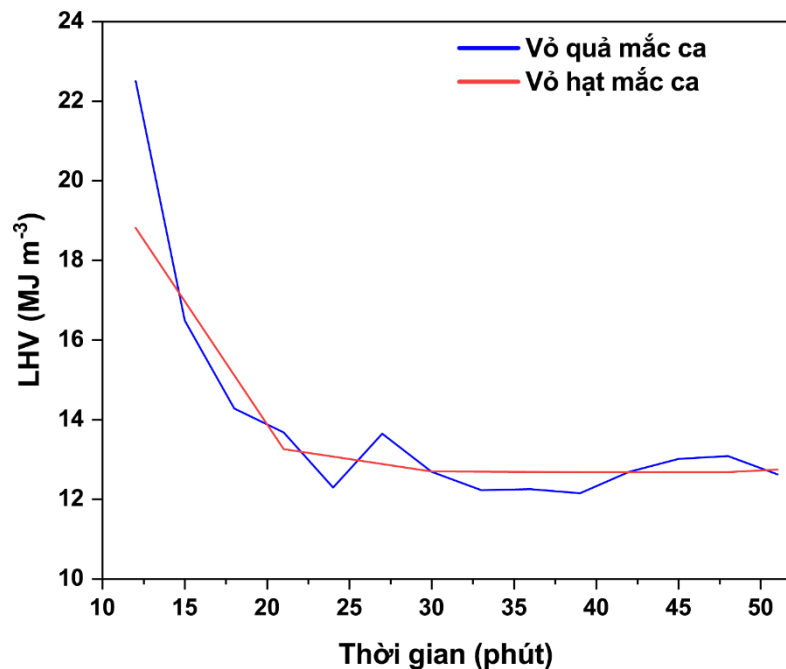
Đáng chú ý, H<sub>2</sub> chiếm đa phần thể tích khí tổng hợp, hơn 43 % trong quá trình khí hóa vỏ quả và gần 48 % đối với vỏ hạt mắc ca. Những giá trị này vượt trội so với các nghiên cứu trước đây về thành phần khí tổng hợp sinh ra từ quá trình khí hóa tương tự sử dụng các nguyên liệu sinh khối khác (thường dưới 25 % H<sub>2</sub>) [179,180]. Sự chênh lệch này bắt

nguồn từ đặc tính riêng biệt của nguyên liệu và môi trường phản ứng, bao gồm nhiệt độ cao cùng hỗn hợp tác nhân gồm CO<sub>2</sub> và hơi nước, khiến thành phần H<sub>2</sub> tăng cao trong khí tổng hợp. Kết quả này có ý nghĩa thực tiễn, vì nồng độ H<sub>2</sub> cao hơn không chỉ cải thiện nhiệt trị mà còn nâng cao khả năng ứng dụng của khí tổng hợp.

Sau phút thứ 20, khi quá trình chuyển hóa đạt trạng thái vận hành ổn định, thành phần CO trong khí tổng hợp từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca duy trì tỷ lệ thể tích trung bình xấp xỉ 56 % đối với vỏ quả mắc ca và 47 % đối với vỏ hạt mắc ca. Đáng chú ý, khí tổng hợp từ vỏ quả mắc ca có hàm lượng CO cao hơn, mặc dù chỉ được sinh ra từ sau phút thứ 10, chiếm trung bình khoảng 47 % trong suốt quá trình khí hóa. Ngoài ra, khí tổng hợp từ vỏ hạt mắc ca có hàm lượng H<sub>2</sub> vượt trội, trung bình gần 48 % trong suốt quá trình, vượt qua giá trị phần trăm thể tích của H<sub>2</sub> trong khí tổng hợp từ vỏ quả mắc ca (~ 43 %). Do đó, khí tổng hợp từ quá trình khí hóa vỏ hạt mắc ca đạt tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO trung bình là 1,12, cao hơn so với khí tổng hợp từ vỏ quả (~ 0,9). Kết quả này cũng vượt trội so với tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO thường thấy trong khí tổng hợp từ các nguyên liệu sinh khối khác (thường dưới 1), nhấn mạnh tính phù hợp của khí tổng hợp từ vỏ hạt mắc ca để sử dụng làm nguyên liệu cho quá trình Fischer-Tropsch chuyển đổi thành nhiên liệu lỏng [181].

Do đó, dựa trên phân tích thành phần khí tổng hợp từ quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, có thể thấy rõ rằng quá trình chuyển hóa của cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đã ổn định sau khoảng 10 phút vận hành. Trong giai đoạn này, các khí thành phần chính, là CO và H<sub>2</sub>, chiếm hơn 90 % thành phần khí tổng hợp. Đáng chú ý, trong khi khí tổng hợp từ vỏ quả mắc ca có thành phần chủ yếu là CO, thì H<sub>2</sub> chiếm phần lớn trong thành phần khí tổng hợp từ vỏ hạt mắc ca với tỷ lệ phần trăm thể tích duy trì ổn định xuyên suốt toàn bộ quá trình. Những phát hiện về thành phần khí tổng hợp từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca không chỉ cho thấy sự phù hợp và hiệu quả của các loại phụ phẩm hạt mắc ca này làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sinh khối mà còn có ảnh hưởng trực tiếp đến hiệu suất năng lượng và khả năng ứng dụng của sản phẩm khí.

Hình 3.4 minh họa sự biến đổi nhiệt trị thấp (LHV) của khí tổng hợp được tạo ra từ quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca trong khoảng thời gian từ phút thứ 10 đến phút thứ 50, khi quá trình chuyển hóa vận hành ổn định. Nhìn chung, LHV của khí tổng hợp từ cả hai nguyên liệu đều tuân theo cùng một xu hướng. Tuy nhiên, tương tự với các phát hiện từ phân tích thành phần khí, LHV của khí tổng hợp từ quá trình khí hóa vỏ hạt mắc ca duy trì ổn định hơn và ít dao động so với vỏ quả mắc ca.



**Hình 3.4:** Nhiệt trị thấp của khí tổng hợp sinh ra từ hai loại phụ phẩm hạt mắc ca

Dựa trên dữ liệu thu thập được, LHV của khí tổng hợp đạt đỉnh trong khoảng 10 phút đầu tiên, đạt  $22,5 \text{ MJ m}^{-3}$  đối với vỏ quả mắc ca và  $18,8 \text{ MJ m}^{-3}$  đối với vỏ hạt mắc ca, sau đó giảm dần và ổn định trong phần còn lại của quá trình khí hóa. Các giá trị đỉnh của LHV từ khí tổng hợp vỏ quả mắc ca ứng với sự giải phóng thành phần chất bốc bay, đặc biệt là hydrocarbon  $\text{C}_2\text{-C}_3$ , có LHV cao hơn đáng kể (khoảng  $60 \text{ MJ m}^{-3}$ ) so với CO ( $12,035 \text{ MJ m}^{-3}$ ). Trong giai đoạn này, khí tổng hợp từ vỏ hạt mắc ca cho thấy hàm lượng  $\text{C}_2\text{-C}_3$  thấp hơn đáng kể so với vỏ quả, với hàm lượng  $\text{CH}_4$  (LHV khoảng  $35,8 \text{ MJ m}^{-3}$ ) chiếm đa phần, tới 27,9 % thể tích khí tổng hợp.

Sau khi thành phần chất bốc bay được giải phòng hoàn toàn, khí tổng hợp chủ yếu bao gồm các sản phẩm khí từ quá trình khí hóa than. Xét toàn bộ quá trình khí hóa của cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, giá trị LHV trung bình của khí tổng hợp được xác định là khoảng  $14,5 \text{ MJ m}^{-3}$  đối với vỏ quả mắc ca và  $13,8 \text{ MJ m}^{-3}$  đối với vỏ hạt mắc ca, nằm trong khoảng LHV cao (giữa  $12$  và  $14 \text{ MJ m}^{-3}$ ) đã được xác định trong các nghiên cứu trước đây về sản phẩm khí của khí hóa sinh khối [182].

### **3.2. Khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô thử nghiệm**

Kết quả thu được từ phân tích đặc tính nguyên liệu cùng với thành phần và chất lượng khí tổng hợp trong quá trình khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm đã khẳng định tính phù hợp của vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca làm nguyên liệu thay thế gỗ cho công nghệ năng lượng khí hóa sinh khối. Như đã thảo luận trước đó, vỏ hạt mắc ca đã thu hút sự quan tâm đáng kể từ các nhóm nghiên cứu trên toàn thế giới nhờ vào các đặc tính tương đồng với gỗ và phụ phẩm gỗ, nguồn nguyên liệu sinh khối phổ biến nhất hiện nay. Do đó, vỏ hạt mắc ca đã được thử nghiệm và đánh giá rộng rãi như một nguyên liệu sinh khối phù hợp cho nhiều ứng dụng khác nhau, đặc biệt là trong các quy trình liên quan đến tổng hợp vật liệu cấu trúc carbon [38,183]. Mặt khác, vỏ quả mắc ca ít được chú ý hơn, và các ứng dụng của loại nguyên liệu sinh khối này vẫn còn rất hạn chế về tính đa dạng. Do đó, việc sử dụng vỏ quả làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sinh khối mang ý nghĩa quan trọng, cung cấp một giải pháp bền vững để xử lý lượng lớn loại phụ phẩm nông nghiệp này. Vì vậy, trong giai đoạn khí hóa quy mô thử nghiệm của nghiên cứu này, vỏ quả mắc ca đã được chọn làm nguyên liệu vận hành cho hệ thống khí hóa All Power Labs PP20.

Nhằm đánh giá tính phù hợp và hiệu quả của vỏ quả mắc ca làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sinh khối ở quy mô thử nghiệm, những thông số như đặc tính nguyên liệu, thành phần và chất lượng sản phẩm khí được tổng hợp và sử dụng cho việc xác định hiệu suất chuyển đổi nhiệt trung bình của hệ thống PP20. Quy trình tính toán cụ thể được thực

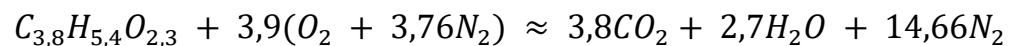
hiện dựa trên tài liệu nghiên cứu của Trung tâm CENCERE thuộc trường Đại học Eastern Illinois như sau [184]:

1. Từ phân tích gần đúng và phân tích nguyên tố, thành phần hóa học của nguyên liệu vỏ quả mắc ca thô trong nghiên cứu này được xác định như sau (Bảng 3.3):

**Bảng 3.3:** Đặc tính và thành phần của vỏ quả mắc ca

	Phân tích gần đúng (wt%, mẫu khô không tro)	Phân tích nguyên tố (wt%, mẫu thô)	Tỉ lệ mol	Công thức hóa học
C	51,05	45,2	3,8	$C_{3,8}H_{5,4}O_{2,3}$
H	6,15	5,4	5,4	
N	0,42	-	-	
O	42,38	37,5	2,3	

2. Giai đoạn đốt cháy nguyên liệu:



Tỷ lệ stoichiometric không khí trên nguyên liệu được xác định là  $A = 6,77 \text{ kg}_{\text{không khí}}/\text{kg}_{\text{vỏ quả}}$ .

3. Khối lượng không khí  $M_{\text{không khí}}$  (kg) được cấp vào hệ thống với mỗi kilôgam nguyên liệu được tính như sau:

$$M_{\text{không khí}} = ER \times A$$

Trong đó, hệ số tương đương (ER), đo được là 0,23, được cố định cho quá trình thử nghiệm thông qua bảng điều khiển hệ thống.

Như vậy,  $M_{\text{không khí}} = 1,557 \text{ (kg)}$

4. Tổng khối lượng khí tổng hợp  $M_{\text{khí tổng hợp}}$  (kg) được sản xuất trên một kilôgam nguyên liệu được tính toán như sau:

$$M_{\text{khí tổng hợp}} = M_{\text{chuyển hóa}} + M_{\text{không khí}}$$

Trong đó,  $M_{\text{chuyển hóa}} = 1 - M_{\text{than}}$  là khối lượng nguyên liệu được chuyển hóa thành sản phẩm khí.

Trong thực tế, sau khi quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 kết thúc, tỉ lệ khối lượng phụ phẩm than thu hồi được từ thùng chứa được xác định là  $M_{\text{than}} = 27,1 \%$ . Như vậy,  $M_{\text{chuyển hóa}} = 0,729$  (kg), và  $M_{\text{khí tổng hợp}} = 2,286$  (kg)

5. Sử dụng thiết bị phân tích sắc ký khí micro-GC, thành phần trung bình của khí tổng hợp được xác định như Bảng 3.4 dưới đây:

**Bảng 3.4:** Thành phần khí tổng hợp từ quá trình khí hóa vỏ quả trên hệ thống PP20

Thành phần khí (%)					
H <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
15,4	17,6	3,35	17,6	44,2	1,85

6. Mật độ khối lượng của khí tổng hợp không được xác định dựa trên phần trăm thể tích của từng thành phần khí và mật độ khối lượng tương ứng của chúng:

$$\rho_{\text{khí tổng hợp}} = \rho_{\text{H}_2} \times \text{H}_2\% + \rho_{\text{O}_2} \times \text{O}_2\% + \rho_{\text{N}_2} \times \text{N}_2\% + \rho_{\text{CH}_4} \times \text{CH}_4\% + \rho_{\text{CO}} \times \text{CO}\% + \rho_{\text{CO}_2} \times \text{CO}_2\%$$

Dựa trên giá trị phần trăm thể tích của các thành phần khí tổng hợp được đo bằng hệ thống Micro-GC (bảng 3.4), mật độ trung bình của khí tổng hợp được xác định là  $\rho_{\text{khí tổng hợp}} = 1,12 \text{ kg m}^{-3}$ .

7. Thể tích khí tổng hợp thu được từ quá trình khí hóa 1 kilôgam vỏ quả mắc ca được tính như sau:

$$V_{\text{khí tổng hợp}} = \frac{M_{\text{khí tổng hợp}}}{\rho_{\text{khí tổng hợp}}} = 2,035 \text{ m}^3$$

8. Nhiệt trị cao của khí tổng hợp ( $HHV_{\text{khí tổng hợp}}$ ) trên mỗi mét khối nguyên liệu được xác định dựa trên công thức sau [185]:

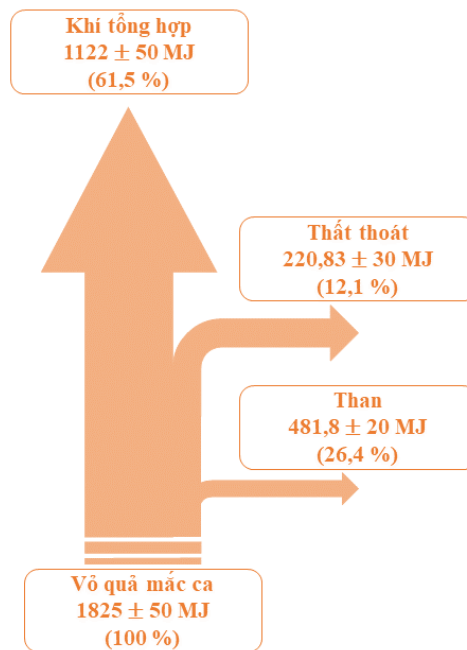
$$HHV_{khí\ tổng\ hợp} = (12,76\ MJ\ m^{-3} \times H_2\%) + (12,63\ MJ\ m^{-3} \times CO\%) + (39,76\ MJ\ m^{-3} \times CH_4\%)$$

Như vậy,  $HHV_{khí\ tổng\ hợp} = 5,52\ MJ\ m^{-3}$

9. Hiệu suất chuyển đổi nhiệt của quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca thông qua hệ thống PP20 được xác định như sau:

$$\eta = \frac{HHV_{khí\ tổng\ hợp} \left(\frac{MJ}{m^3}\right) \times V(m^3)}{HHV_{vỏ\ quả\ mắc\ ca} \left(\frac{MJ}{kg}\right) \times 1(kg)} \times 100\%$$

Với  $HHV_{vỏ\ quả\ mắc\ ca} = 18,25\ MJ\ kg^{-1}$ , giá trị hiệu suất chuyển đổi nhiệt trung bình là  $\eta = 61,5\ \%$ .



**Hình 3.5:** Hiệu suất chuyển đổi nhiệt của quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20

Hình 3.5 tóm tắt những thông số đo đạc và tính toán về hiệu suất chuyển đổi nhiệt của vỏ quả mắc ca trong quá trình khí hóa bằng hệ thống PP20. Kết quả thu được đã khẳng

định tính phù hợp của nguyên liệu này cho quá trình khí hóa sản xuất năng lượng ở quy mô thử nghiệm, với 61,5 % nhiệt năng trong nguyên liệu được chuyển hóa thành khí tổng hợp. Kết quả này tương đương với các nguyên liệu sinh khối khí hóa phổ biến khác như viên gỗ nén [186], vỏ trấu gạo [187], bã mía, và vỏ dừa [188].

## **KẾT LUẬN CHƯƠNG**

Trong chương này, một cơ sở dữ liệu đầy đủ về các tính chất lý-hóa và tính chất nhiệt của vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đã được trình bày. Bên cạnh đó, sự biến đổi về thành phần và chất lượng của sản phẩm khí tổng hợp trong quá trình khí hóa hai loại phụ phẩm hạt mắc ca ở 950 °C trong môi trường hỗn hợp gồm 20 % CO<sub>2</sub> và 20 % H<sub>2</sub>O, cũng đã được thảo luận. Ngoài ra, hiệu quả năng lượng của quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm trên hệ thống PP20 đã được xác định. Kết quả thu được cho thấy, cả vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đều phù hợp làm nguồn nguyên liệu thay thế gỗ trong quá trình khí hóa sinh khối.

Các kết quả đạt được về đặc điểm của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đã nhấn mạnh một số đặc điểm đáng chú ý, bao gồm hàm lượng carbon cố định cao và lượng tro thấp. Hơn nữa, kết quả phân tích khí tổng hợp từ quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca cho thấy tính ổn định trong lưu lượng dòng khí sản phẩm, với hàm lượng CO và H<sub>2</sub> cao. Đáng chú ý, giá trị nhiệt trị thấp trung bình của khí tổng hợp từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đều được xác định là nằm ở mức cao, với giá trị lần lượt là 14,5 MJ m<sup>-3</sup> đối với vỏ quả và 13,8 MJ m<sup>-3</sup> đối với vỏ hạt mắc ca.

Ngoài ra, với mục đích khí hóa sinh khối để sản xuất năng lượng ở quy mô thử nghiệm trên hệ thống PP20, vỏ quả mắc ca đã được chọn làm nguyên liệu sinh khối để thử nghiệm trong chương này. Kết quả cho thấy vỏ quả mắc ca là một nguyên liệu sinh khối phù hợp cho công nghệ khí hóa sinh khối trong sản xuất năng lượng, với hiệu suất chuyển đổi nhiệt từ nguyên liệu sang khí tổng hợp đạt khoảng 61,5 %.



Những kết quả này nhấn mạnh tính phù hợp của cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, làm nguyên liệu thay thế gỗ cho công nghệ khí hóa sinh khối sinh năng lượng hiệu quả. Hướng tiếp cận này mở ra một giải pháp bền vững tiềm năng trong việc sử dụng phụ phẩm hạt mắc ca, đóng góp vào việc giảm thiểu ảnh hưởng tiêu cực tới môi trường của quá trình sản xuất mắc ca đang ngày được mở rộng ở Việt Nam và trên toàn thế giới.

## CHƯƠNG 4: NGHIÊN CỨU ĐẶC TÍNH VẬT LIỆU THAN KHÍ HÓA PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA

### 4.1. Biến đổi đặc tính than khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm

#### 4.1.1. Tốc độ chuyển hóa than trong quá trình khí hóa

Hình 4.1 minh họa quá trình khí hóa than sinh học từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, được biểu thị bằng mức độ chuyển hóa  $X$ , ở nhiệt độ 950 °C trong môi trường chứa 20 % CO<sub>2</sub> và 20 % H<sub>2</sub>O. Có thể thấy rằng, các đặc tính cấu trúc và nhiệt hóa riêng biệt của hai loại nguyên liệu sinh khối này dẫn đến sự khác nhau về thời gian và tốc độ chuyển hóa than trong quá trình khí hóa.

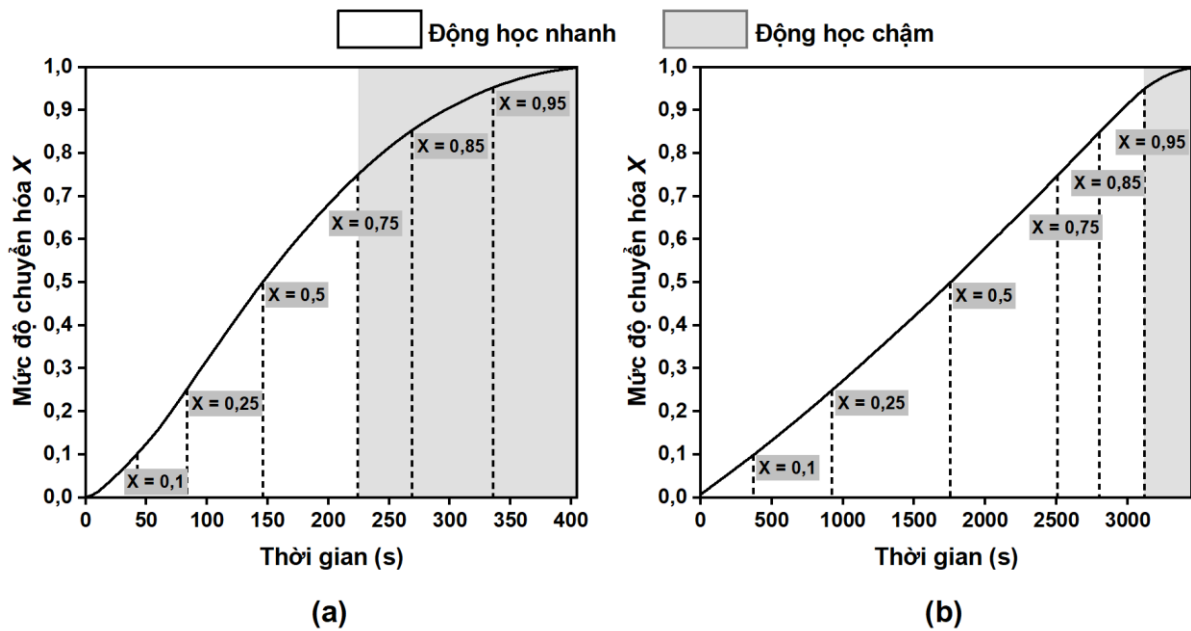
Động học khí hóa của than vỏ quả mắc ca, được biểu thị bằng tham số  $X = [0 - 1]$  (hình 4.1a), diễn ra trong khoảng thời gian 405 giây, cho thấy tốc độ khí hóa của than vỏ quả mắc ca nhanh hơn đáng kể so với sinh khối gỗ thông thường, chẳng hạn như mùn cưa gỗ sồi và thông, ngay cả trong quy trình khí hóa nhiệt độ cao [189,190]. Đáng chú ý, khoảng 75 % khối lượng than vỏ quả mắc ca đã được chuyển hóa chỉ trong 225 giây. Ngoài ra, biểu đồ cũng cho thấy xu hướng gần như tuyến tính của quá trình chuyển hóa trong giai đoạn này ( $X \leq 0,75$ ). Ngược lại, động học khí hóa than vỏ quả mắc ca trong giai đoạn kế tiếp ( $X \geq 0,75$ ) diễn ra chậm hơn đáng kể, kéo dài 180 giây để hoàn thành quá trình khí hóa của phần than còn lại. Sự thay đổi lớn trong tốc độ chuyển hóa này có thể được lý giải bởi việc tỉ lệ hàm lượng khoáng chất vô cơ trong than vỏ quả mắc ca gia tăng trong suốt quá trình khí hóa.

Ngược lại, tổng lượng thời gian cần thiết để chuyển hóa hoàn toàn than vỏ hạt mắc ca (hình 4.1b) được xác định là 3450 giây, gấp 8,5 lần so với quá trình khí hóa than vỏ quả mắc ca. Tốc độ chuyển hóa này chậm hơn so với các nguyên liệu sinh khối gỗ khác. Đáng chú ý, tương tự như than vỏ quả mắc ca, động học khí hóa của than nhiệt phân vỏ hạt mắc ca tuân theo một xu hướng tương đối tuyến tính trong phần lớn quá trình chuyển

hóa, kéo dài hơn 3120 giây ( $X \leq 0,95$ ). Sau đó, phần than còn lại được khí hóa trong vòng 330 giây. Tốc độ khí hóa của than vỏ hạt mắc ca chỉ giảm nhẹ khi quá trình tiến đến giai đoạn cuối ( $X \geq 0,95$ ).

Những kết quả này phù hợp với các nghiên cứu trước đây về tính chất nhiệt hóa và tính chất nhiệt của than nhiệt phân vỏ quả và vỏ hạt mắc ca. Tính bền nhiệt vượt trội của than vỏ hạt mắc ca so với than vỏ quả đã dẫn đến sự chênh lệch đáng kể về thời gian khí hóa của hai loại than này. Hơn nữa, sự biến động nhỏ trong tốc độ khí hóa của than vỏ hạt mắc ca có thể được lý giải bởi cấu trúc carbon bền vững và hàm lượng khoáng chất vô cơ không đáng kể của nguyên liệu [19]. Ngoài ra, động học chuyển hóa có xu hướng tuyến tính cho thấy quá trình khí hóa than phụ phẩm hạt mắc ca có thể được kiểm soát dễ dàng với lưu lượng dòng khí tổng hợp ổn định. Ví dụ, so với quá trình khí hóa trấu gạo, tốc độ chuyển hóa tăng nhanh ở giai đoạn đầu và sau đó giảm đáng kể do ảnh hưởng của thành phần Si bền nhiệt, cản trở quá trình chuyển hóa của nguyên liệu [191]. Biên độ dao động lớn trong động học chuyển hóa có thể cản trở khả năng kiểm soát và vận hành các quy trình khí hóa sinh khối.

Bên cạnh thông tin về thời gian và tốc độ chuyển hóa than, các kết quả thu được cũng góp phần hỗ trợ nghiên cứu về hành vi biến đổi các tính chất nhiệt hóa và cấu trúc của than nhiệt phân hai loại phụ phẩm hạt mắc ca. Cụ thể, quá trình khí hóa than vỏ quả mắc ca diễn ra nhanh chóng, thể hiện động học tuyến tính. Do đó, các mẫu than vỏ quả mắc ca tại các mức độ chuyển hóa  $X = (0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,85)$  đã được chọn để nghiên cứu sự biến đổi của các đặc tính than. Ngược lại, quá trình khí hóa than nhiệt phân vỏ hạt mắc ca diễn ra chậm hơn do sở hữu cấu trúc bền vững, cần phải nghiên cứu các đặc tính của than tại nhiều mức độ chuyển hóa hơn, cụ thể là  $X = (0; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 0,85; 0,95)$ .



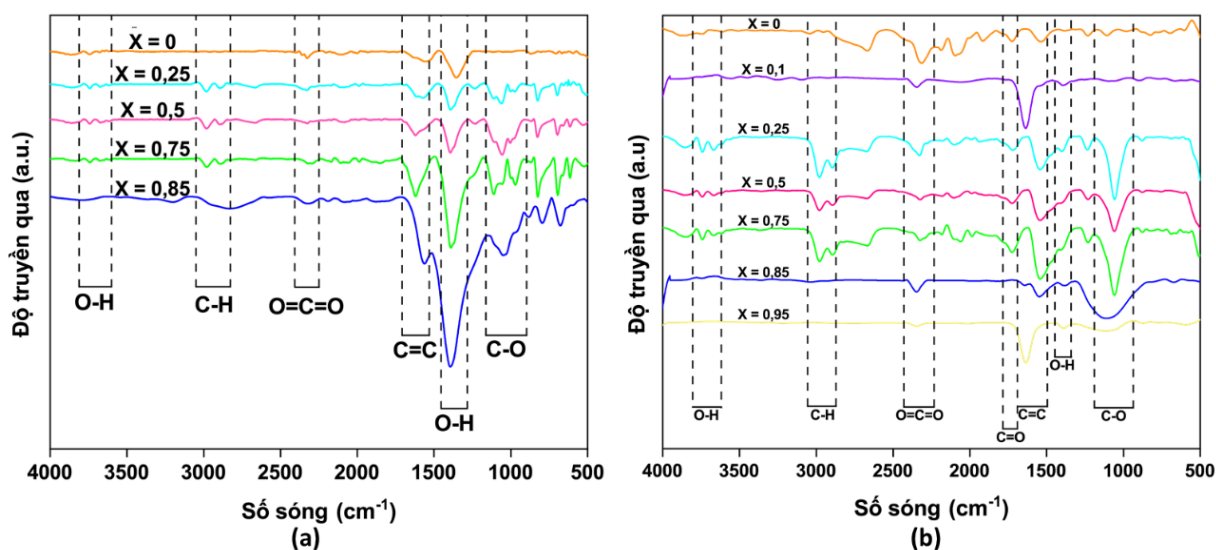
**Hình 4.1:** Tốc độ chuyển hóa (a) than vỏ quả và (b) than vỏ hạt xuyên suốt quá trình khí hóa ở  $950^\circ\text{C}$ , trong môi trường  $\text{N}_2$  với 20 %  $\text{CO}_2$ , và 20 %  $\text{H}_2\text{O}$

Tóm lại, các kết quả thu được đã nhấn mạnh một số điểm chính sau: (1) cả hai loại phụ phẩm hạt mức ca đều cho thấy hiệu quả khí hóa đầy hứa hẹn và có thể so sánh với các nguyên liệu gỗ, (2) quá trình khí hóa than nhiệt phân vỏ quả mức ca diễn ra nhanh chóng trong giai đoạn đầu và chậm lại đáng kể về cuối, điều này gợi ý khả năng giảm thời gian lưu trữ nguyên liệu trong hệ thống mà vẫn duy trì hiệu suất của quy trình, và (3) quá trình chuyển hóa than nhiệt phân vỏ hạt mức ca diễn ra ổn định trong suốt quá trình khí hóa, cho thấy tiềm năng tạo ra phụ phẩm carbon có giá trị cao với cấu trúc bền vững, đồng thời đảm bảo hiệu suất khí hóa liên tục. Cuối cùng, quá trình khí hóa than của cả hai loại phụ phẩm hạt mức ca có động học chuyển hóa gần như tuyến tính, góp phần tạo ra dòng khí tổng hợp ổn định và hỗ trợ khả năng kiểm soát quy trình tổng thể.

#### 4.1.2. Biến đổi thành phần nhóm chức trên bề mặt than

Thành phần nhóm chức bề mặt, đặc biệt là các nhóm chứa oxygen, đóng vai trò quan trọng trong việc xác định tính chất của than và cơ chế phản ứng của chúng [192]. Hơn

nữa, thành phần nhóm chức bề mặt có thể giúp đánh giá các ứng dụng tiềm năng của vật liệu than khí hóa sinh khối. Sự biến đổi của thành phần nhóm chức bề mặt trên than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca được trình bày trong Hình 4.2, cho thấy những thay đổi đáng kể do việc tiếp xúc kéo dài với các tác nhân phản ứng ở nhiệt độ cao xuyên suốt quá trình khí hóa.



**Hình 4.2:** Phổ FTIR của (a) than vỏ quả, và (b) than vỏ hạt mắc ca

Đối với vỏ quả, bề mặt than sinh học chủ yếu chứa các nhóm phenol với liên kết O-H, tương ứng với đỉnh chính tại  $1308\text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh nhỏ tại  $1640\text{ cm}^{-1}$  ứng với sự hiện diện của các liên kết C=C. Ngoài ra, các đỉnh tại  $2263\text{ cm}^{-1}$  và  $3740\text{ cm}^{-1}$  lần lượt tương ứng với liên kết của các nhóm C=O và O-H.

Xuyên suốt quá trình khí hóa ở nhiệt độ cao trong môi trường  $\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{CO}_2$ , thành phần nhóm chức trên bề mặt của các mẫu than đã thay đổi đáng kể. Đầu tiên, các đỉnh từ  $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$  chỉ ra sự phát triển của các nhóm đơn liên kết giữa carbon và oxygen, bao gồm alkane, alcohol, phenol, ether hoặc lipid trên bề mặt của than. Sau đó, các đỉnh trong vùng  $2950\text{ cm}^{-1}$  có thể ứng với sự hiện diện của các liên kết C-H. Khi quá trình khí hóa tiếp tục, các đỉnh tại  $1308\text{ cm}^{-1}$  và  $1640\text{ cm}^{-1}$  ngày càng trở nên rõ nét, chỉ ra sự phát triển của các nhóm tương ứng.

Bề mặt của các mẫu than vỏ hạt mắc ca được xác định có thành phần các nhóm chức bề mặt khá tương đồng với than vỏ quả mắc ca. Tuy nhiên, trong suốt quá trình khí hóa, các nhóm chức bề mặt biến đổi theo các xu hướng khác nhau giữa các mẫu than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca. Cụ thể, sự hiện diện của các liên kết O-H, tương ứng với các đỉnh tại  $1390\text{ cm}^{-1}$ , duy trì ổn định trong suốt quá trình chuyển hóa vỏ hạt mắc ca, trong khi các nhóm chức này lại phát triển mạnh mẽ trong quá trình khí hóa của than vỏ quả mắc ca. Mặt khác, kết quả cho thấy liên kết C=C, biểu hiện bởi các đỉnh xuất hiện trong phạm vi số sóng từ  $1566 - 1650\text{ cm}^{-1}$ , không thay đổi nhiều trong suốt quá trình chuyển hóa các mẫu than từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca. Lượng nhóm C=O, ứng với đỉnh tại  $2263\text{ cm}^{-1}$ , giảm dần trong quá trình khí hóa than vỏ quả mắc ca. Trong khi đó, đỉnh phát hiện tại  $2439\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với các liên kết O=C=O, được coi là tương đối ổn định trong quá trình khí hóa than vỏ hạt mắc ca. Khi các mẫu than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca trải qua quá trình khí hóa, sự hiện diện của các đỉnh tại  $2950\text{ cm}^{-1}$ , ứng với các liên kết C-H, phát triển ( $X \leq 0,75$ ) và sau đó giảm dần ( $X \geq 0,85$ ). Cuối cùng, các liên kết O-H, được gán cho đỉnh tại  $3740\text{ cm}^{-1}$ , cũng thể hiện hành vi tương tự với các liên kết C-H trong suốt quá trình khí hóa của các mẫu than từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca. Ngoài ra, phổ FTIR cũng cho thấy rằng các mẫu than từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca chứa các liên kết C-O mạnh, tương ứng với các đỉnh xuất hiện trong phạm vi số sóng từ  $1050 - 1085\text{ cm}^{-1}$ , phát triển dần từ giai đoạn đầu của quá trình khí hóa than ( $X \leq 0,75$ ) và giảm dần khi quá trình tiến đến giai đoạn cuối ( $X \geq 0,85$ ). Hơn nữa, không giống như than vỏ quả mắc ca, bề mặt của than vỏ hạt mắc ca xuất hiện các đỉnh nhỏ trong khoảng từ  $1720 - 1740\text{ cm}^{-1}$ , biểu thị sự hiện diện của các liên kết C=O mạnh, dần dần giảm cho đến khi hoàn toàn biến mất vào cuối quá trình chuyển hóa ( $X \geq 0,85$ ).

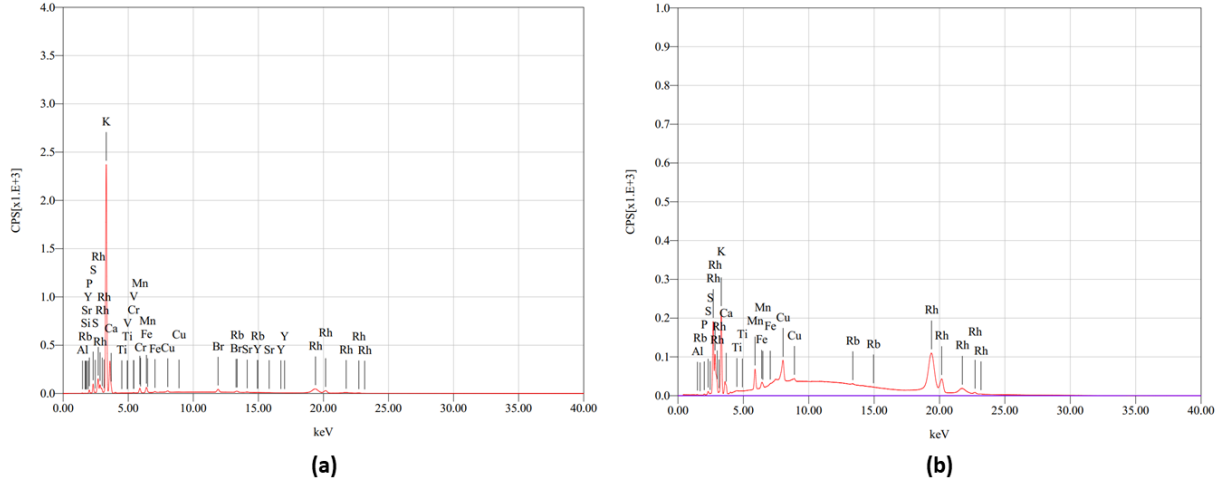
Tóm lại, bề mặt các mẫu than từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca chủ yếu bao gồm các nhóm chức chứa oxygen. Đáng chú ý, sự hiện diện của các nhóm chức carbonyl làm tăng khả năng hấp thụ  $\text{CO}_2$  của vật liệu than, một hợp chất có tính acid. Hơn nữa, các nhóm carboxyl và hydroxyl trên bề mặt góp phần làm tăng tính phân cực của than, từ đó tạo

điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp thụ CO<sub>2</sub> thông qua cơ chế tứ cực [192–194]. Ngoài ra, các nghiên cứu trước đây đã chỉ ra rằng sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxygen trong cấu trúc vi mao quản giúp cải thiện hiệu suất hấp thụ CO<sub>2</sub> [195]. Cụ thể, mật độ electron cao xung quanh các nhóm chức này, làm tăng lực hút đối với các phân tử CO<sub>2</sub>, qua đó cải thiện hiệu suất hấp phụ của vật liệu. Những kết quả này nhấn mạnh tiềm năng ứng dụng của than khí hóa từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, đặc biệt là vỏ hạt mắc ca với thành phần nhóm chức dồi dào và ổn định hơn, trong việc thu giữ và lưu trữ CO<sub>2</sub> [196,197].

#### **4.1.3. Biến đổi thành phần hữu cơ và vô cơ của than**

Những biến đổi trong thành phần hữu cơ và vô cơ của các mẫu than từ hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đã được đánh giá thông qua việc kết hợp dữ liệu từ phân tích gần đúng và phân tích huỳnh quang tia X (kết quả đại diện được trình bày trong Hình 4.3) và được tổng hợp trong Bảng 4.1. Trong suốt quá trình khí hóa, hàm lượng hữu cơ của các mẫu than giảm dần, từ 894 mg g<sup>-1</sup> xuống còn 134 mg g<sup>-1</sup> đối với các mẫu than từ vỏ quả mắc ca, và từ 943 mg g<sup>-1</sup> xuống còn 47,2 mg g<sup>-1</sup> đối với các mẫu than từ vỏ hạt mắc ca, cho thấy các hợp chất hữu cơ được chuyển hóa thành khí tổng hợp. Ngược lại, tỷ lệ khối lượng vô cơ trong các mẫu than khí hóa từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca tăng mạnh, từ 106 mg g<sup>-1</sup> lên 866 mg g<sup>-1</sup> và từ 56,9 mg g<sup>-1</sup> lên 953 mg g<sup>-1</sup>, tương ứng.

Đáng chú ý, kết quả tổng hợp cho thấy hàm lượng K trong các mẫu than từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đã tăng đáng kể, đạt đỉnh lần lượt ở mức 746 mg g<sup>-1</sup> (đối với than vỏ quả mắc ca) và 534 mg g<sup>-1</sup> (đối với than vỏ hạt mắc ca) trong suốt quá trình chuyển hóa. Hơn nữa, tỷ khối Ca trong các mẫu than khí hóa vỏ hạt mắc ca, đạt 247 mg g<sup>-1</sup> tại X = 0,95. Yếu tố này có thể tác động tới việc khai thác tiềm năng ứng dụng của vật liệu than khí hóa từ vỏ hạt mắc ca.



**Hình 4.3:** Phổ XRF của (a) than khí hóa vỏ quả mắc ca ở  $X = 0,75$  và (b) than khí hóa vỏ hạt mắc ca ở  $X = 0,85$

Các nghiên cứu trước đã chứng minh ảnh hưởng của hàm lượng nguyên tố vô cơ đối với động học của quá trình khí hóa than, đặc biệt là mối tương quan giữa tỷ lệ K, P, và Si trong nguyên liệu đầu vào [198]. Đáng chú ý là tỷ lệ  $K/(Si+P)$ , yếu tố đóng vai trò quan trọng trong việc xác định bậc phản ứng của quá trình khí hóa than. Từ các dữ liệu thu thập được, có thể xác định rằng tỷ lệ  $K/(Si+P)$  của các mẫu than từ cả vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đều lớn hơn 1, cho thấy quá trình khí hóa than từ hai loại nguyên liệu này tuân theo động học bậc không [198]. Điều này chỉ ra rằng tốc độ chuyển hóa được duy trì ổn định, không bị ảnh hưởng bởi sự thay đổi nồng độ của các chất tham gia, và hoàn toàn phụ thuộc vào hằng số tốc độ của các phản ứng. Do đó, quá trình khí hóa từ phụ phẩm hạt mắc ca diễn ra với tốc độ tương đối đồng đều, đảm bảo tính ổn định trong chuyển hóa than và sản xuất khí tổng hợp. Đồng thời, những quan sát này phù hợp với các thảo luận trước đó về động học chuyển hóa than.

**Bảng 4.1:** Biến đổi thành phần hữu cơ và vô cơ của than phụ phẩm hạt mắc ca trong quá trình khí hóa

Mức độ chuyển hóa ( $X$ )	Thành phần hữu cơ	Thành phần vô cơ (mg g <sup>-1</sup> )							
		K	Al	Ca	P	Mn	S	Khác	Tổng



(mg g<sup>-1</sup>)

Vỏ quả mắc ca									
<b>0</b>	894	85	3,6	10,4	2,1	0,9	1,3	2,4	106
<b>0,25</b>	671	281	10,3	15,2	6,9	2,9	7	6,2	329
<b>0,50</b>	447	475	17,6	30,5	8,5	4,5	6,9	9,9	553
<b>0,75</b>	224	668	22,5	34,4	14	8,2	16	13,5	776
<b>0,85</b>	134	746	27,8	45,6	14	10,7	10,6	11,5	866
Vỏ hạt mắc ca									
<b>0</b>	943	32,6	6,1	4,3	1,7	6,9	1	4,3	56,9
<b>0,1</b>	849	73,9	22,4	17,7	1,6	11,7	7,7	16,2	151
<b>0,25</b>	707	178	20,9	45,8	4,9	33,8	3	6,5	293
<b>0,5</b>	471	302	31,5	104	4,5	68,9	4,1	13,8	528
<b>0,75</b>	236	530	35,7	125	3,6	52,2	4,2	12,8	764
<b>0,85</b>	141	534	102	81,2	12,6	68,2	13,9	46,7	858
<b>0,95</b>	47,2	421	87,5	247	14	120	16,3	46,7	953

Mặt khác, sự hiện diện của kim loại kiềm và kiềm thổ, đặc biệt là K và Ca, trên bề mặt các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, được cho là góp phần gia tăng tính kiềm của vật liệu, qua đó tăng cường khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub>, một hợp chất có tính acid (196,199). Thành phần những nguyên tố vô cơ này có thể thúc đẩy sự hình thành các hợp chất carbonate, bicarbonate, khoáng chất và các hợp chất khác, qua đó cải thiện cơ chế hấp phụ CO<sub>2</sub> (200). Do đó, thành phần K và Ca trong vật liệu than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca góp phần làm nổi bật khả năng ứng dụng hấp phụ CO<sub>2</sub> hiệu quả, đặc biệt là các mẫu than từ vỏ hạt mắc ca với hàm lượng Ca vượt trội. Như vậy, thông tin về thành phần nguyên tố của các mẫu than có thể cung cấp những hiểu biết có giá trị về tiềm năng ứng dụng của vật liệu than thu được từ quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca.

#### 4.1.4. Biến đổi cấu trúc than

##### 4.1.4.1. Cấu trúc rỗng xốp của vật liệu

Biểu đồ minh họa đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ nitrogen của các mẫu than từ hai loại phụ phẩm hạt mắc ca tại các mức độ chuyển đổi khác nhau được trình bày trong Hình 4.4. Kết quả cho thấy khả năng hấp phụ của than sinh học vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca ( $X = 0$ ) duy trì ổn định khi áp suất tương đối  $p/p_0$  tăng từ 0 đến 1. Ngược lại, khả năng hấp phụ của các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca được cải thiện đáng kể, dao động từ 43,5 đến 67,7 % đối với các mẫu than vỏ quả mắc ca và từ 57,9 đến 283,7 % đối với các mẫu than vỏ hạt mắc ca.

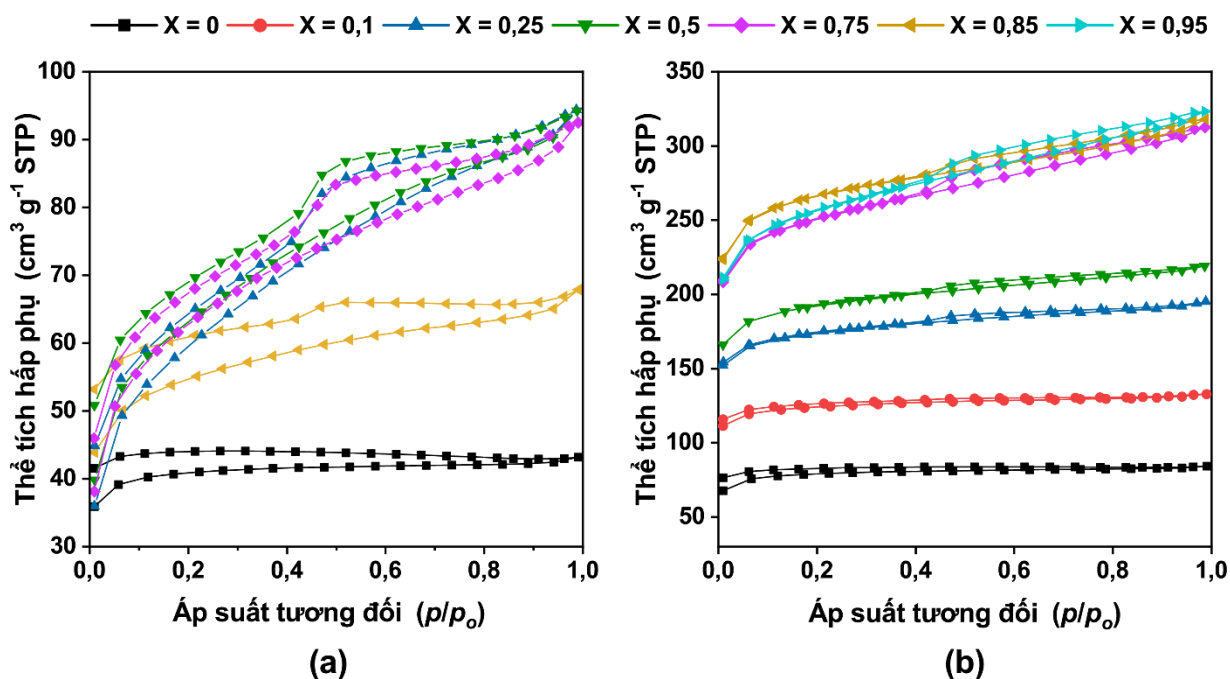
**Bảng 4.2:** Diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản của than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca

Mức độ chuyển hóa (X)	$S_{Total}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{Micro}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$S_{Meso}$ (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{Total}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{Micro}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$V_{Meso}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )
<b>Vỏ quả mắc ca</b>						
0	127	112	0	0,066	0,057	0
0,25	351	204	116	0,221	0,105	0,092
0,5	321	216	78	0,192	0,110	0,062
0,75	399	276	78	0,236	0,144	0,064
0,85	175	116	32	0,103	0,0585	0,023
<b>Vỏ hạt mắc ca</b>						
0	245	210	14	0,129	0,107	0,008
0,1	385	336	32,3	0,204	0,170	0,0234
0,25	533	433	83,5	0,298	0,224	0,0655
0,5	592	475	99,8	0,337	0,246	0,0801
0,75	783	567	195	0,48	0,293	0,172

0,85	851	644	166	0,489	0,329	0,146
0,95	801	556	221	0,497	0,289	0,190

Diện tích bề mặt riêng, diện tích trung và vi mao quản, và thể tích mao quản được xác định bằng các phương pháp BET, t-plot và BJH được trình bày trong Bảng 4.2. Nhìn chung, cả than nhiệt phân và khí hóa từ hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đều có diện tích bề mặt riêng cao, dao động từ 127 đến 400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> đối với than vỏ quả và từ 245 đến 851 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> đối với than vỏ hạt mắc ca.

Diện tích bề mặt riêng ( $S_{Total}$ ) và tổng thể tích mao quản ( $V_{Total}$ ) của than vỏ quả mắc ca cho thấy sự dao động trong suốt quá trình khí hóa, đạt giá trị tối đa tại mức chuyển hóa  $X = 0,75$  trước khi giảm đáng kể ở giai đoạn cuối ( $X \geq 0,85$ ). Hiện tượng này có thể được lý giải bởi sự hình thành các cấu trúc rỗng xốp và sự suy giảm của ma trận carbon do phản ứng khí hóa giữa than và các tác nhân phản ứng trong môi trường nhiệt độ cao. Ngược lại,  $S_{Total}$  và  $V_{Total}$  của than vỏ hạt mắc ca tăng dần trong quá trình khí hóa, đạt giá trị cực đại ở mức chuyển hóa  $X \geq 0,85$ . Đáng chú ý, trong khoảng  $X \geq 0,85$ , sự suy giảm giá trị  $S_{Total}$  của than vỏ hạt là không đáng kể (khoảng 5,9 %), trong khi  $V_{Total}$  tăng thêm 1,6 %. Hiện tượng này cho thấy cấu trúc ma trận carbon của than vỏ hạt mắc ca vẫn duy trì tính ổn định cho đến giai đoạn cuối của quá trình khí hóa ở nhiệt độ cao, khác với sự suy giảm diện tích bề mặt và thể tích quan sát được ở than vỏ quả mắc ca và các nguyên liệu sinh khối khác.

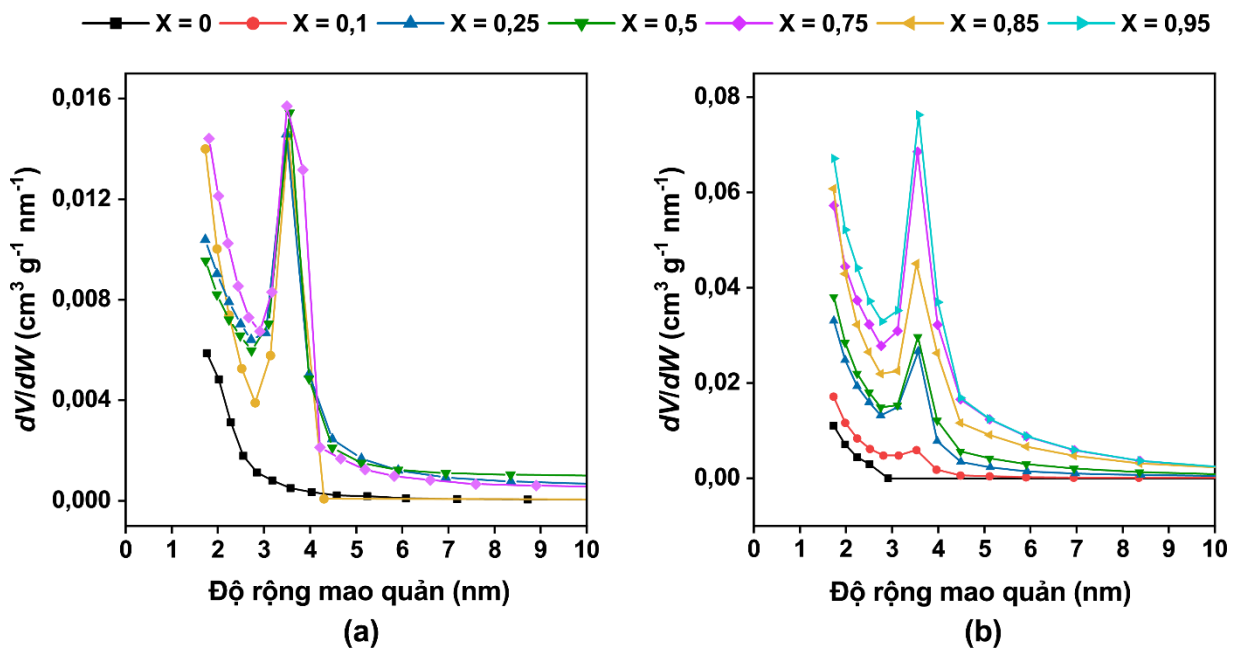


**Hình 4.4:** Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N<sub>2</sub> của (a) than vỏ quả mắc ca, và (b) than vỏ hạt mắc ca

Diện tích bề mặt vi mao quản ( $S_{\text{Micro}}$ ) và thể tích vi mao quản ( $V_{\text{Micro}}$ ) của than vỏ quả mắc ca có xu hướng tương tự với  $S_{\text{Total}}$  và  $V_{\text{Total}}$ . Trong khi đó, sự thay đổi của  $S_{\text{Micro}}$  và  $V_{\text{Micro}}$  ở than vỏ hạt mắc ca tương đồng với xu hướng của  $S_{\text{Total}}$  và  $V_{\text{Total}}$  trong phần lớn quá trình khí hóa ( $X \leq 0,85$ ). Ở cả hai mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca, sự phát triển của cấu trúc trung mao quản có sự khác biệt so với cấu trúc vi mao quản. Đối với than vỏ quả mắc ca, sự phát triển của các cấu trúc trung mao quản trong quá trình khí hóa than thay đổi so với các cấu trúc vi mao quản khi diện tích và thể tích của các trung mao quản tăng mạnh ở giai đoạn ban đầu ( $X \leq 0,25$ ) và sau đó giảm đáng kể trong phần còn lại của quá trình khí hóa. Ngược lại, diện tích và thể tích của các trung mao quản trong than khí hóa vỏ hạt mắc ca đạt giá trị tối đa tại mức chuyển hóa cao nhất ( $X = 0,95$ ), tương tự với xu hướng của  $V_{\text{Total}}$ .

Hình 4.5 minh họa sự phân bố kích thước mao quản của các mẫu than từ (a) vỏ quả mắc ca và (b) vỏ hạt mắc ca, được ước tính bằng phương pháp BJH. Như có thể thấy, cả than

nhiệt phân và khí hóa từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca có sự phân bố kích thước mao quản tương đối giống nhau. Đối với các mẫu than nhiệt phân, lượng trung mao quản (3 - 4 nm) có thể được coi là không đáng kể. Ngược lại, loại mao quản này lại chiếm thành phần chủ yếu trong các mẫu than khí hóa. Tuy nhiên, sự phân bố thể tích tự do cao nhất được xác định tại mức chuyển hóa  $X = 0,75$  đối với than vỏ quả mắc ca và  $X = 0,95$  đối với than vỏ hạt mắc ca. Ngoài ra, các dữ liệu thu được cũng nhấn mạnh sự hiện diện của các vi mao quản ( $< 2$  nm) trong các mẫu than khí hóa từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca.



**Hình 4.5:** Phân bố kích thước mao quản của (a) than vỏ quả mắc ca, và (b) than vỏ hạt mắc ca

Trong quá trình khí hóa than, các phản ứng chủ yếu diễn ra trên bề mặt của các đại mao quản và trung mao quản. Các vi mao quản trên bề mặt có ảnh hưởng đáng kể đến diện tích bề mặt, nhưng ảnh hưởng thúc đẩy chuyển hóa của chúng bị hạn chế bởi khả năng tiếp cận hạn chế của các chất phản ứng, đặc biệt là  $\text{CO}_2$ . Do đó, bề mặt ban đầu của vi mao quản có thể không tham gia nhiều vào các phản ứng. Ngược lại, khả năng tiếp cận

vi mao quản có thể được cải thiện khi quá trình chuyển hóa tiếp diễn, do sự mở rộng bán kính mao quản.

Trong quá trình khí hóa, vật liệu than có thể phản ứng với  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , và  $\text{O}_2$ . Các biến đổi khác biệt trong hành vi của một số chất phản ứng đã được ghi nhận trong vi mao quản. Sự tương tác giữa than và  $\text{CO}_2$  chủ yếu xảy ra bên ngoài mạng lưới vi mao quản. Thêm vào đó,  $\text{O}_2$  không thể tiếp cận vào cấu trúc vi mao quản. Ngược lại,  $\text{H}_2\text{O}$  có khả năng xâm nhập vào các vi mao quản mà  $\text{O}_2$  không thể tiếp cận được. Những nghiên cứu trước đây cho thấy rằng các loại mao quản với kích thước khác nhau có thể phát triển ở các mức độ khác nhau trong quá trình chuyển hóa than, và khả năng tiếp cận của các chất phản ứng tới những mao quản này có thể thay đổi trong suốt quá trình chuyển hóa.

Do đó, sự biến đổi và phân bố của kích thước mao quản trong suốt quá trình khí hóa than có thể ảnh hưởng lớn đến tốc độ chuyển hóa than và quá trình sinh ra khí tổng hợp. Sự phát triển của cả trung mao quản và vi mao quản trong than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca xuyên suốt quá trình khí hóa được cho là tương ứng với sự thay đổi trong động học chuyển hóa than và sự biến đổi thành phần và chất lượng sản phẩm khí.

Vật liệu than tổng hợp từ nhiều loại nguyên liệu sinh khối khác nhau như vỏ cây và gỗ cây thông, thân bông, rom rạ, vỏ hạt hướng dương, vỏ đậu nành và gỗ sồi, đã được chứng minh có hiệu quả trong việc hấp thụ các chất ô nhiễm trong môi trường đất và nước [201–205]. Ngoài ra, phụ phẩm rắn từ quá trình khí hóa viên nén bã mía cũng cho thấy khả năng hấp thụ  $\text{CO}_2$  vượt trội [132]. Những phát hiện này gợi ý tiềm năng sử dụng phụ phẩm rắn từ quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca làm vật liệu hấp thụ trong các ứng dụng xử lý ô nhiễm môi trường.

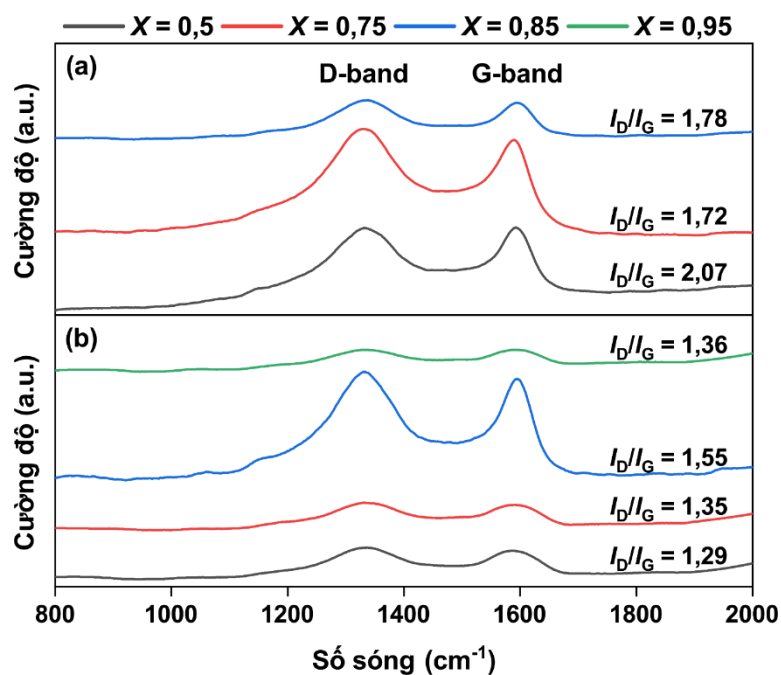
Các kết quả thu được chỉ ra rằng cấu trúc rỗng xốp của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca không chỉ phát triển mạnh mẽ trong suốt quá trình chuyển hóa mà còn duy trì ổn định trong điều kiện khí hóa ở nhiệt độ cao, đặc biệt là than vỏ hạt. Vì vậy, than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca có tiềm năng lớn để sử dụng làm vật liệu hấp thụ các chất

ô nhiễm khác nhau, bao gồm kim loại nặng, hóa chất lỏng, và CO<sub>2</sub>, từ đó mang lại các giải pháp bền vững đầy hứa hẹn cho việc xử lý ô nhiễm môi trường.

#### **4.1.4.2. Cấu trúc micro-nano của vật liệu**

Cấu trúc vi mao quản kích thước micro-nano, được hình thành từ lỗi sắp xếp giữa các lớp cụm vòng thơm trong cấu trúc rỗng xốp của than, là tiền đề cho giá trị diện tích bề mặt lớn của các vật liệu này. Do đó, việc phân tích các pha này, cấu thành từ các carbon lai hóa sp<sup>2</sup>, là rất quan trọng. Phương pháp quang phổ Raman cho phép thực hiện điều này nhờ vào hoạt động Raman cao của các carbon sp<sup>2</sup>. Tuy nhiên, loại vật liệu này được coi là không thể kết tinh thành graphite do cấu trúc tinh thể cơ bản vẫn còn quá nhiều khuyết tật để có thể coi là graphite.

Dựa trên kết quả hấp phụ/giải hấp phụ N<sub>2</sub> của than phụ phẩm hạt mắc ca, đặc tính cấu trúc của vật liệu thể hiện những biến đổi đáng kể ở nửa sau của quá trình chuyển hóa. Chính vì vậy, các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca ở những mức độ chuyển hóa  $X \geq 0,5$  được chọn để phân tích cấu trúc chuyên sâu hơn bằng quang phổ Raman (Hình 4.6). Có thể thấy, tất cả các mẫu vật liệu đều hiển thị các đỉnh đặc trưng D (~1350 cm<sup>-1</sup>) và G (~1600 cm<sup>-1</sup>) liên quan đến carbon vô định hình [206]. Phổ Raman thô của các mẫu than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca được khớp theo hàm Gaussian để xác định các giá trị cường độ đỉnh, và độ rộng bán đỉnh (FWHM) (Bảng 4.3).



**Hình 4.6:** Phổ Raman của than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca

Kết quả phân tích quang phổ Raman cho thấy, cấu trúc của vật liệu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca có sự biến đổi rõ rệt. Dải D đại diện cho mức độ mất trật tự của cấu trúc, trong khi dải G biểu thị mức độ trật tự của cấu trúc. Tỷ lệ cường độ giữa đỉnh dải D và G ( $I_D/I_G$ ) được tính toán có thể được sử dụng như một tham số bán định lượng để xác định chất lượng của mẫu than. Nhìn chung, ở các mẫu than khí hóa hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, tỷ lệ  $I_D/I_G$  được xác định là tương đối cao, thể hiện rõ cấu trúc carbon vô định hình với mật độ khuyết tật vượt trội [207]. Đối với than vỏ quả mắc ca (hình 4.6a), tỷ lệ  $I_D/I_G$  giảm mạnh từ  $X = 0,5$  tới  $X = 0,75$  thể hiện sự sụt giảm mức độ mất trật tự của cấu trúc vật liệu. Hành vi này tương ứng với cả kết quả về động học khí hóa than và kết quả hấp phụ/giải hấp phụ  $N_2$  khi ở giai đoạn này, quá trình chuyển hóa than diễn ra nhanh chóng với cấu trúc rỗng xốp của vật liệu phát triển mạnh mẽ, tăng cao cả về diện tích bề mặt riêng và thể tích vi mao quản kích thước micro-nano. Ở giai đoạn sau đó ( $X > 0,75$ ), khi tốc độ chuyển hóa, diện tích bề mặt cùng thể tích mao quản của than có sự sụt giảm đáng kể, tỷ lệ  $I_D/I_G$  của than khí hóa vỏ quả mắc ca có sự tăng nhẹ từ 1,72



đến 1,78. Điều này khẳng định sự sụp đổ của các cấu trúc mao quản rỗng xốp gây ra bởi tác động của nhiệt độ cao cùng các tác nhân phản ứng trong quãng thời gian dài ( $X \geq 0,75$ ), kéo theo mức độ mất trật tự trong cấu trúc vật liệu cũng tăng.

Đối với than vỏ hạt mắc ca (hình 4.6b), tỉ lệ  $I_G/I_D$  có giá trị và hành vi biến đổi khác biệt so với than khí hóa vỏ quả mắc ca. Nhìn chung, giá trị  $I_G/I_D$  của than khí hóa vỏ hạt mắc ca thấp hơn so với vỏ quả thể hiện cấu trúc ít khuyết tật hơn và do đó, chất lượng cấu trúc cao hơn [208]. Ở giai đoạn từ  $X = 0,5$  đến  $X = 0,85$ , tỉ lệ cường độ đỉnh D và G của than khí hóa vỏ hạt mắc ca tăng từ 1,29 tới giá trị đỉnh là 1,55 và sau đó giảm còn 1,36 ở mức độ chuyển hóa cuối cùng ( $X = 0,95$ ). Như vậy, hàm lượng khuyết tật và mức độ mất trật tự cấu trúc của than khí hóa vỏ hạt mắc ca có sự gia tăng trong giai đoạn  $X \leq 0,85$ , thể hiện sự phát triển mạnh mẽ của cấu trúc vi mao quản kích thước micro-nano ( $< 2\text{nm}$ ), ứng với kết quả hấp phụ/giải hấp phụ  $\text{N}_2$ . Tại  $X = 0,95$ , sự sụt giảm giá trị tỉ lệ  $I_D/I_G$  cũng như hình thái đỉnh D và G trên phổ Raman thể hiện cấu trúc vô định hình đặc trưng cho mức độ mất trật tự của phân tử trong cấu trúc mẫu.

**Bảng 4.3:** So sánh giá trị FWHM và tỉ lệ cường độ đỉnh phổ Raman của than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca

Mức độ chuyển hóa	FWHM <sub>D</sub>	FWHM <sub>G</sub>
<b>Vỏ quả mắc ca</b>		
$X = 0,5$	101,73	49,84
$X = 0,75$	113,87	67,59
$X = 0,85$	107,39	61,30
<b>Vỏ hạt mắc ca</b>		
$X = 0,5$	105,84	83,40
$X = 0,75$	108,88	82,94
$X = 0,85$	107,19	65,18
$X = 0,95$	110,76	80,51

Giá trị FWHM của các dải D và G trong than có thể được liên kết với đặc tính cấu trúc và độ rộng xốp của than cũng như mức độ trật tự và cấu trúc tinh thể của vật liệu. Độ rộng bán đỉnh của dải G giảm khi các tinh thể carbon phát triển. Dải G là một quá trình tán xạ Raman bậc nhất nên không bị ảnh hưởng bởi các khuyết tật trong cấu trúc [209]. Trong khi đó, độ rộng bán đỉnh của dải D giảm khi mức độ trật tự tăng lên. Dải D liên quan đến mức độ rối loạn của các tinh thể carbon. Kết quả khớp đỉnh cho thấy, giá trị  $FWHM_D$  và  $FWHM_G$  của than khí hóa vỏ quả mắc ca tăng dần tới giá trị đỉnh tại  $X = 0,75$  sau đó giảm mạnh. Ngược lại, giá trị độ rộng bán đỉnh của than khí hóa vỏ hạt mắc ca có hành vi biến đổi khác biệt khi tăng trong giai đoạn  $X \leq 0,75$ , sau đó giảm nhẹ trước khi đạt giá trị đỉnh tại  $X = 0,95$ . Kết quả này tương ứng với quá trình phát triển cấu trúc trung mao quản (2 – 50 nm) đã được khảo sát bằng phương pháp hấp phụ/giải hấp phụ  $N_2$ .

Như vậy, phổ Raman và các thông số đặc tính của vật liệu than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca thể hiện sự phát triển mạnh mẽ của cấu trúc vi và trung mao quản rộng xốp thông qua tương tác giữa ma trận carbon và tác nhân phản ứng trong quá trình chuyển hóa than. Những kết quả này không chỉ củng cố cho dữ liệu hấp phụ/giải hấp phụ  $N_2$  mà còn phản ánh rõ ràng khả năng cải thiện độ rộng xốp của than của quá trình khí hóa.

#### **4.1.5. Biến đổi hình thái than**

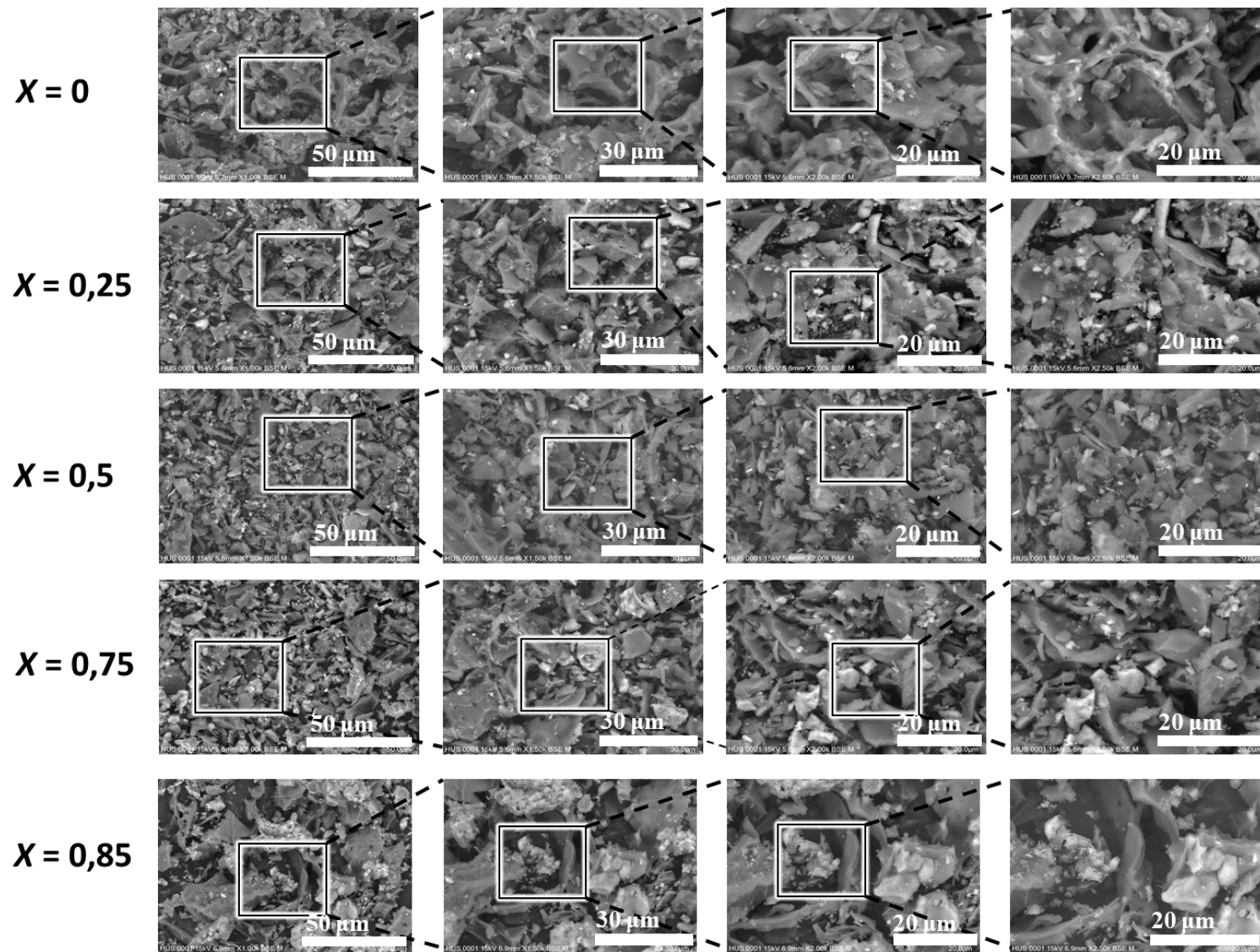
Hình ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của bề mặt than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca ở các giai đoạn chuyển hóa khác nhau được trình bày lần lượt trong Hình 4.7 và Hình 4.8. Ban đầu, bề mặt của cả hai loại than nhiệt phân vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca ( $X = 0$ ) đều có hình thái gồ ghề, với cấu trúc rộng xốp rõ rệt. Tuy nhiên, sau quá trình khí hóa, bề mặt than vỏ quả mắc ca trở nên rối loạn hơn, với số lượng lỗ mở mao quản quan sát được giảm đi, có thể do sự sụp đổ của các cấu trúc rộng xốp đã hình thành trước đó dưới điều kiện nhiệt độ cao và tác động của các phản ứng hóa học. Đáng chú ý, hình thái bề

mặt giữa các giai đoạn chuyển hóa khác nhau của than vỏ quả mắc ca trong quá trình khí hóa không có sự khác biệt đáng kể.

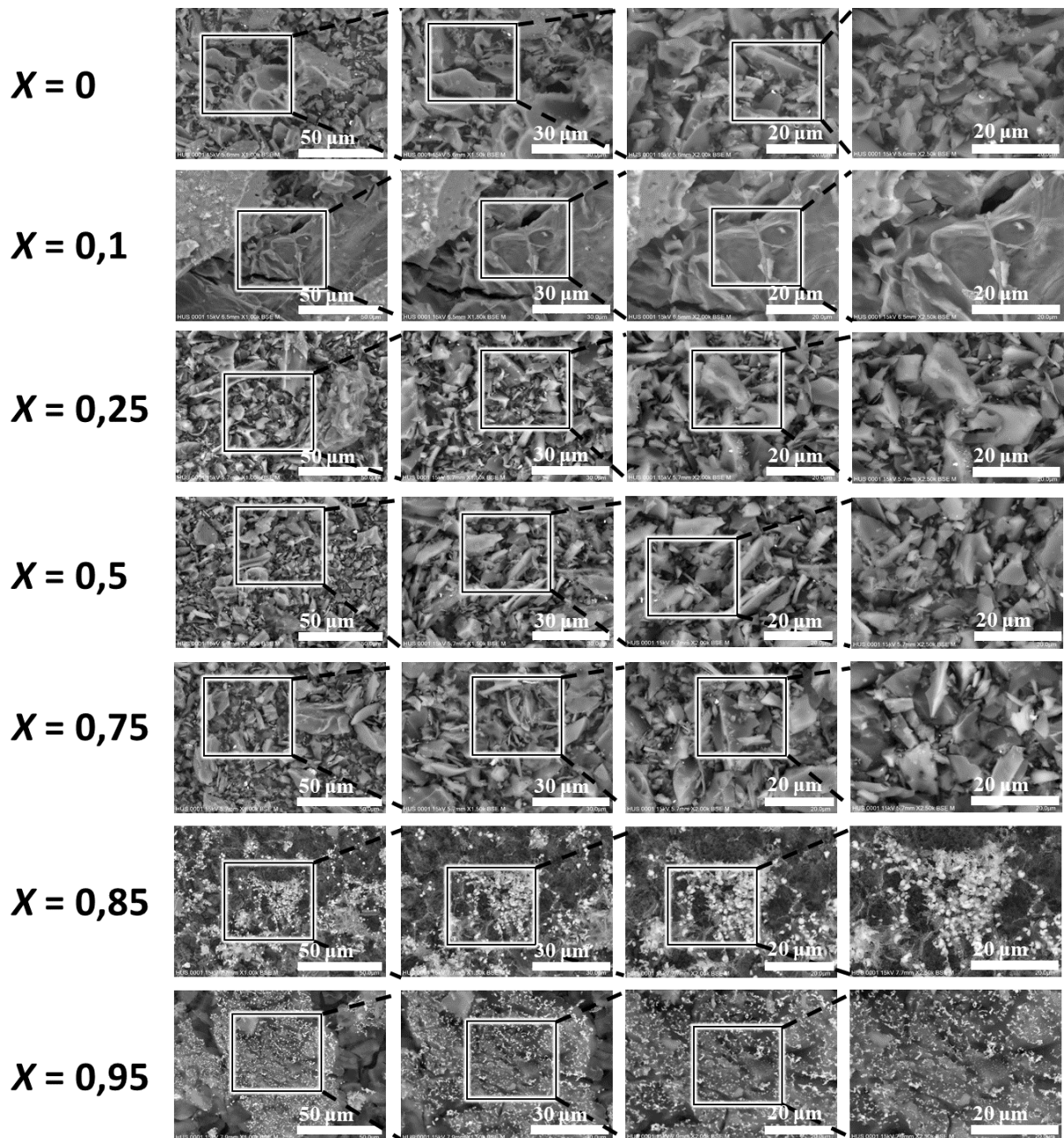
Ngược lại, than khí hóa vỏ hạt mắc ca thể hiện sự gia tăng độ rỗng xốp và mức độ rối loạn bề mặt cao hơn khi quá trình chuyển hóa diễn ra, đặc biệt là ở các giai đoạn chuyển hóa cao ( $X \geq 0,85$ ). Hình ảnh SEM ở giai đoạn này chỉ ra rằng bề mặt than có cấu trúc dạng bọt biển, với nhiều vi mao quản mở có kích thước micro. Cấu trúc rỗng xốp này có khả năng cải thiện khả năng hấp phụ của vật liệu, tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử kích thước micro-nano dễ dàng thâm nhập vào bên trong mao quản.

Hơn nữa, hình ảnh SEM cũng cho thấy sự phát triển và mở rộng cấu trúc rỗng xốp của than trong suốt quá trình khí hóa ở nhiệt độ cao. Sự gia tăng độ rỗng xốp của than vỏ hạt mắc ca trong quá trình khí hóa tương ứng với những thay đổi về cấu trúc được xác định từ phân tích hấp phụ/giải hấp phụ  $N_2$ .

Những kết quả này nhấn mạnh tiềm năng của than khí hóa vỏ hạt mắc ca trong vai trò làm vật liệu hấp phụ, đặc biệt nhờ vào tính ổn định của cấu trúc rỗng xốp ngay cả ở các mức độ chuyển hóa cao. Ngược lại, khả năng hấp phụ của than vỏ quả mắc ca có thể giảm dần theo thời gian trong quá trình khí hóa do sự suy giảm của các cấu trúc rỗng xốp. Trong khi đó, than vỏ hạt mắc ca thể hiện sự phát triển ổn định về thể tích hấp phụ tối đa trong suốt quá trình, đặc biệt là ở các giai đoạn chuyển hóa cao ( $X \geq 0,85$ ), cho thấy tính bền nhiệt và tiềm năng hấp phụ vượt trội.



**Hình 4.7:** Hình ảnh SEM bề mặt than vỏ quả mắc ca



**Hình 4.8:** Hình ảnh SEM bề mặt than vỏ hạt mắc ca

Đầu dò điện tử tán xạ ngược (BSE) tích hợp với SEM cho phép nhận diện các pha khác nhau trên bề mặt vật liệu. Trong đó, các ma trận carbon xuất hiện với màu tối, trong khi các điểm sáng đại diện cho thành phần khoáng vô cơ. Kết quả cho thấy sự phân bố không đồng đều của các khoáng vô cơ trên bề mặt than. Hơn nữa, phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) xác định C, K và Ca là các nguyên tố chính trên bề mặt than. Đối với than vỏ quả mắc ca ( $X = 0,85$ ), tỷ lệ khối lượng của C, K và Ca lần lượt là 57,95 wt%, 22,35 wt%, và 4,33 wt%. Tương tự, đối với than vỏ hạt mắc ca ( $X = 0,95$ ), tỷ lệ khối lượng của C, K và Ca trên bề mặt lần lượt là 34,4 wt%, 7,14 wt%, và 2,73 wt%. Như vậy, có thể nhận định rằng các điểm sáng được đề cập ở trên đại diện cho các thành phần K và Ca trên bề mặt than, với thành phần không đáng kể của một số khoáng chất vô cơ khác. Những kết quả này hoàn toàn phù hợp với những dữ liệu thu được từ phân tích huỳnh quang tia X (XRF).

#### **4.2. Đặc tính than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô thử nghiệm**

Sau khi quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca bằng hệ thống PP20 kết thúc, phần than thừa được thu thập từ thùng chứa tro. Đồng thời, để xác định chính xác lượng than được tạo ra từ quá trình chuyển hóa, ống dẫn từ bên trong buồng phản ứng đến thùng chứa cũng được mở để thu thập các mảnh than nhỏ còn sót lại trong bộ vận chuyển. Ngoài mục tiêu chính là tối ưu hóa việc thu hồi phụ phẩm sau quá trình khí hóa, việc lấy than từ bên trong ống dẫn cũng nhằm mục đích làm sạch các bộ phận vận chuyển và lưu trữ, đảm bảo độ chính xác cho các thí nghiệm tiếp theo trên hệ thống PP20.

##### **4.2.1. Đặc tính cấu trúc vật liệu than**

Thông tin chi tiết về diện tích bề mặt riêng, diện tích bề mặt vi - trung mao quản, và thể tích mao quản, được xác định qua các phương pháp BET, t-plot, và BJH, của hai mẫu than thu được từ quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca từ hệ thống PP20 được trình bày trong Bảng 4.4. Kết quả cho thấy than khí hóa vỏ quả mắc ca lấy ở thùng tro có tổng diện tích bề mặt  $S_{\text{Total}} = 141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , cao hơn các loại than khí hóa ở nhiệt độ cao sử dụng không

khí làm chất phản ứng từ các nguyên liệu sinh khối nông nghiệp khác như trấu gạo ( $S_{\text{Total}} = 32,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [210], thân cây ngô ( $S_{\text{Total}} = 23,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [211] và sinh khối gỗ, cụ thể là mùn cưa gỗ thông ( $S_{\text{Total}} = 52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [212]. Hơn nữa, cấu trúc rỗng xốp của than khí hóa vỏ quả mắc ca lấy ở thùng tro chủ yếu gồm các vi mao quản kích thước micro ( $\leq 2 \text{ nm}$ ) với diện tích bề mặt  $S_{\text{Micro}} = 95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  và thể tích  $V_{\text{Micro}} = 0,061 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Kết quả phân tích đặc tính cấu trúc cho thấy độ rỗng xốp, được đặc trưng bởi diện tích bề mặt và thể tích mao quản, của mẫu than lấy ở trong thùng tro thấp hơn so với than khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm.

Sự khác biệt giữa kết quả của hai quy mô khí hóa có thể được giải thích bởi một vài yếu tố. Thứ nhất là điều kiện khí hóa không hoàn toàn được kiểm soát ở quy mô thử nghiệm so với quy mô thí nghiệm. Thứ hai, hiện tượng nóng chảy của các khoáng chất vô cơ trên bề mặt than thường xuyên diễn ra trong các hệ thống quy mô lớn, dẫn đến việc tắc nghẽn các lỗ mao quản [213]. Như vậy, than khí hóa từ vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 có thể có khả năng hấp phụ khiêm tốn hơn so với than khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm, đặc biệt khi quá trình hấp phụ của vật liệu than chủ yếu diễn ra theo cơ chế vật lý.

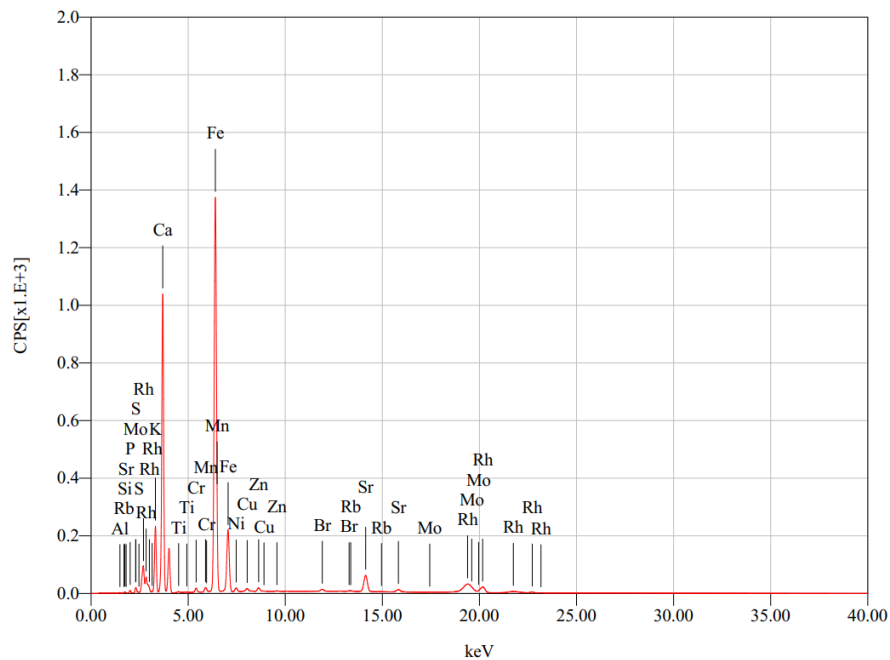
**Bảng 4.4:** Diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20

$S_{\text{Total}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$S_{\text{Micro}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$S_{\text{Meso}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{Total}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{Micro}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$V_{\text{Meso}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )
<b>141</b>	95	28	0,095	0,061	0,028

#### 4.2.2. Thành phần hữu cơ và vô cơ của vật liệu than

Tương tự như đối với quy mô phòng thí nghiệm, thông tin về thành phần hữu cơ và vô cơ của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 được xác định bằng cách kết hợp kết quả phân tích gần đúng và XRF (Hình 4.9), như được mô tả trong Bảng 4.5. Dữ liệu tính toán cho thấy mẫu than ở quy mô thực nghiệm chứa một lượng đáng kể Ca (hơn 41

mg g<sup>-1</sup>), Fe (hơn 34 mg g<sup>-1</sup>), và K (khoảng 12 mg g<sup>-1</sup>). Như vậy, so với quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm, than vỏ quả từ hệ thống PP20 cho thấy hàm lượng Ca cao hơn đáng kể so với K, chiếm một phần lớn trong thành phần vô cơ của vật liệu than. Sự chênh lệch này có thể là do thời gian phản ứng ở nhiệt độ khí hóa cao kéo dài hơn ở quy mô thử nghiệm so với quy mô phòng thí nghiệm, dẫn đến sự phân hủy của hàm lượng K trong mẫu than [214]. Hơn nữa, kết quả phân tích cũng cho thấy một lượng thành phần các khoáng chất vô cơ khác, bao gồm Al, P, và S. Đáng chú ý, cả than vỏ quả mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô thử nghiệm đều chứa một lượng nhỏ Si, một nguyên tố được biết đến có thể cản trở quá trình khí hóa sinh khối [215–217].



**Hình 4.9:** Phổ XRF của than khí hóa vỏ quả mắc ca ở hệ thống PP20

Vai trò xúc tác của các khoáng chất vô cơ trong vật liệu than đối với phản ứng khí hóa được xác nhận là có tác động lớn hơn so với đặc tính về hình thái. Các vị trí hoạt động thường xuất hiện ở trên cạnh tinh thể carbon của than, nơi tập trung các khuyết điểm hoặc các cụm khoáng chất xúc tác. Một số nghiên cứu trước đây đã nhấn mạnh sự ảnh hưởng của các khoáng chất vô cơ đối với động học của quá trình khí hóa than, đặc biệt



là các tác dụng xúc tác của kim loại kiềm và kiềm thổ, cụ thể là K, Na, Ca và Mg [218]. Trong số này, Na là một nguyên tố hiếm gặp trong thành phần sinh khối lignocellulosic, và Mg được xác định là có tác động tối thiểu đến động học của quá trình khí hóa sinh khối.

**Bảng 4.5:** Thành phần hữu cơ và vô cơ trong than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20

Hàm lượng hữu cơ (mg g <sup>-1</sup> )	Hàm lượng vô cơ (mg g <sup>-1</sup> )							
	K	Al	Ca	P	Fe	S	Khác	Tổng
895	12	3,7	41,2	1,2	34,3	0,8	11,95	105

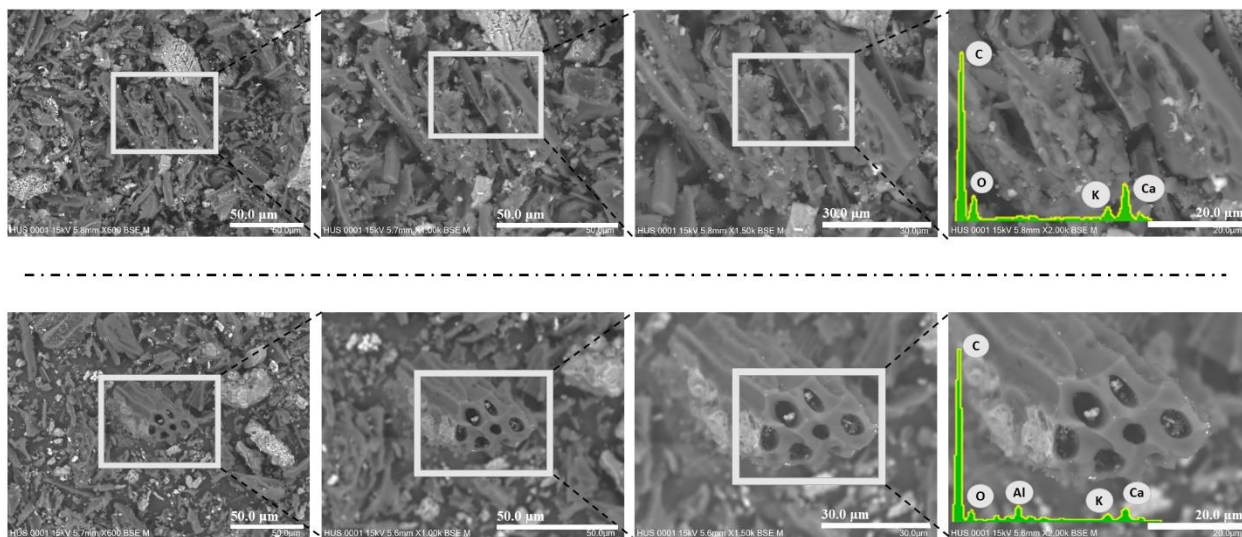
Tương tự như quá trình khí hóa than vỏ quả mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm, tỷ lệ K/(Si+P) trong than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm cũng tuân theo động học phản ứng bậc không. Điều này cho thấy sự ổn định trong tốc độ chuyển hóa, đảm bảo tính nhất quán cả về hiệu suất khí tổng hợp và chuyển hóa than.

Hơn nữa, sự hiện diện của các nguyên tố kim loại kiềm và kiềm thổ, đặc biệt là K và Ca, được phát hiện trên bề mặt than từ quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca có liên quan đến việc tăng cường tính kiềm của vật liệu, từ đó cải thiện khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub>, một hợp chất có tính acid [196,199]. Đặc tính này có thể hỗ trợ quá trình hấp phụ khí CO<sub>2</sub> của than thông qua cơ chế hóa học, thúc đẩy sự hình thành carbonate, bicarbonate, khoáng chất và các hợp chất khác [200]. Do đó, thành phần K và Ca trong than khí hóa vỏ quả mắc ca gợi ý rằng vật liệu này có thể được sử dụng hiệu quả làm chất hấp phụ CO<sub>2</sub>. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 có thể cung cấp thông tin quan trọng về các ứng dụng tiềm năng của sản phẩm rắn carbon này.

### 4.2.3. Đặc tính hình thái của vật liệu than

Hình ảnh SEM của bề mặt than thu được từ quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 được trình bày trong Hình 4.10. Để đảm bảo tính khách quan của kết quả, các hình ảnh SEM của than khí hóa từ vỏ quả mắc ca được chụp tại hai điểm trên bề mặt mẫu. Nhìn chung, bề mặt của than khí hóa vỏ quả mắc ca thể hiện cấu trúc hỗn độn và xộp, đặc trưng bởi sự xuất hiện của các lỗ mở mao quản.

Cấu trúc này có thể cải thiện khả năng hấp phụ của than nhờ tạo điều kiện thuận lợi hơn cho các phân tử tiếp cận và xâm nhập vào bên trong vi mao quản có kích thước micro. Những hình ảnh này minh chứng cho sự hình thành và phát triển của cấu trúc rỗng xộp của vật liệu trong quá trình khí hóa ở nhiệt độ cao, phù hợp với dữ liệu về cấu trúc của than thu được từ phân tích hấp phụ/giải hấp phụ  $N_2$ . Tuy nhiên, tương tự như kết quả phân tích cấu trúc, hình thái của than khí hóa vỏ quả mắc ca trong hệ thống PP20 cho thấy độ rỗng xộp và số lượng mao quản quan sát được thấp hơn đáng kể so với than khí hóa vỏ quả mắc ca thu được từ phòng thí nghiệm.



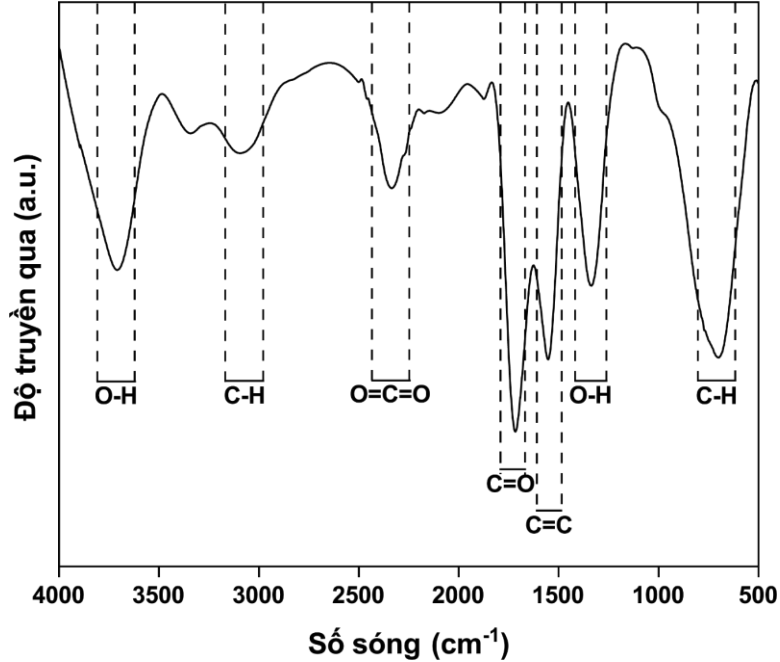
**Hình 4.10:** Hình ảnh SEM của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20

Như vậy, các kết quả về đặc điểm hình thái của than khí hóa từ vỏ quả mắc ca tiếp tục cho thấy khả năng sử dụng phụ phẩm cấu trúc carbon này làm vật liệu hấp phụ, tương tự như kết quả thu được ở quy mô phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, cần tiến hành thêm các nghiên cứu ở quy mô thử nghiệm để xác định chính xác tiềm năng ứng dụng của than khí hóa từ vỏ quả mắc ca trong hệ thống PP20 làm vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm.

Đầu dò BSE cung cấp thông tin về sự phân bố không đồng đều của các khoáng chất vô cơ trên bề mặt mẫu than. Bên cạnh đó, phân tích EDS xác định carbon là nguyên tố chiếm phần lớn trên bề mặt vật liệu, lên tới 59,69 wt%. Ngoài ra, các nguyên tố như K, Ca và Al cũng được phát hiện. Những kết quả này tương tự với than khí hóa vỏ quả mắc ca thu được ở quy mô phòng thí nghiệm và phù hợp với kết quả phân tích huỳnh quang tia X (Bảng 4.5).

#### **4.2.4. Thành phần nhóm chức trên bề mặt vật liệu than**

Hình 4.11 minh họa thành phần nhóm chức trên bề mặt than khí hóa vỏ quả mắc ca thu được từ hệ thống PP20. Nhìn chung, thành phần các nhóm chức trên bề mặt than ở quy mô thử nghiệm khá tương đồng với than thu được ở quy mô phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, phổ FTIR của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 cho thấy các đỉnh với cường độ cao hơn đáng kể so với than thu được từ quy mô phòng thí nghiệm. Điều này chỉ ra rằng các nhóm chức liên quan đến những liên kết phân tử tương ứng trên bề mặt than ở quy mô thử nghiệm có số lượng lớn hơn. Hơn nữa, phổ FTIR của than từ hệ thống PP20 cũng cho thấy sự dịch chuyển vị trí các đỉnh so với than ở quy mô phòng thí nghiệm, cho thấy sự khác biệt về mức độ lai hóa hoặc phân bố electron trong các liên kết phân tử giữa hai loại than.



**Hình 4.11:** Phổ FTIR của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20

Như quan sát từ phổ FTIR, bề mặt của than khí hóa vỏ quả mắc ca trong hệ thống PP20 chứa các liên kết C-H, được xác định qua đỉnh tại  $700\text{ cm}^{-1}$ . Ngoài ra, sự hiện diện của các liên kết O-H ứng với đỉnh tại  $1340\text{ cm}^{-1}$ . Đỉnh tại  $1544\text{ cm}^{-1}$  cho thấy sự tồn tại của các liên kết C=C. Hơn nữa, đỉnh tại  $1714\text{ cm}^{-1}$ , liên quan đến các liên kết C=O, là đỉnh cao nhất trong phổ FTIR của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20. Trái ngược với các mẫu than thu được ở quy mô phòng thí nghiệm, các đỉnh trong khoảng số sóng từ  $2000$  đến  $4000\text{ cm}^{-1}$  trong phổ FTIR của than khí hóa vỏ quả mắc ca quy mô thử nghiệm cho thấy cường độ cao hơn đáng kể. Cụ thể, các đỉnh được xác định tại  $2337\text{ cm}^{-1}$ ,  $3100\text{ cm}^{-1}$ , và  $3740\text{ cm}^{-1}$ , tương ứng với các liên kết O=C=O, C-H, và O-H, có cường độ cao hơn nhiều so với các mẫu than từ quá trình khí hóa tại phòng thí nghiệm.

Tóm lại, thành phần nhóm chức trên bề mặt của than khí hóa vỏ quả mắc ca trong hệ thống PP20 có sự tương đồng với các mẫu than ở quy mô phòng thí nghiệm, chủ yếu bao gồm các nhóm chức chứa oxygen. Như vậy, sự hiện diện ổn định của các nhóm chức carbonyl, carboxyl, và hydroxyl trên bề mặt than có thể tác động tích cực đến khả năng

hấp thụ CO<sub>2</sub> của vật liệu. Hơn nữa, cường độ cao của các đỉnh trong toàn bộ phổ FTIR cho thấy tác động của các nhóm chức tới khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> của than vỏ quả mắc ca từ hệ thống PP20 có thể vượt trội hơn so với than khí hóa từ quy mô phòng thí nghiệm. Đây là một phát hiện thú vị, bởi các kết quả phân tích cấu trúc chỉ ra rằng than thu được từ hệ thống PP20 có cấu trúc rỗng xốp ít hơn đáng kể so với than vỏ quả mắc ca khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, thành phần nhóm chức bề mặt phù hợp có thể bù đắp cho những hạn chế về cấu trúc, từ đó cải thiện khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> của vật liệu. Những kết quả này nhấn mạnh tiềm năng hấp thụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa vỏ quả mắc ca quy mô thử nghiệm trong điều kiện chuyển hóa thực tế [196,197].

## **KẾT LUẬN CHƯƠNG**

Trong chương này, sự biến đổi đặc tính của than xuyên suốt quá trình khí hóa than từ hai loại phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm đã được trình bày. Ngoài ra, những tính chất tương ứng của phụ phẩm rắn khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm trên hệ thống PP20 cũng đã được khảo sát và thảo luận. Những đặc tính về thành phần, hình thái, và cấu trúc của than khí hóa đóng vai trò quan trọng trong việc xác định ứng dụng phù hợp của vật liệu.

Ở thí nghiệm khí hóa than quy mô phòng thí nghiệm, động học chuyển hóa của than vỏ quả và vỏ hạt mắc ca vẫn thể hiện các đặc điểm tương tự, tuân theo mô hình cận tuyến tính.

Kết quả phân tích cho thấy sự phát triển của cấu trúc rỗng xốp với các vi mao quản của than từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca được hình thành trong quá trình khí hóa được đại diện bởi mức độ gia tăng diện tích bề mặt riêng và thể tích đáng kể, lần lượt đạt giá trị cao nhất là 399 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> và 0,236 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> đối với than vỏ quả mắc ca ( $X = 0,75$ ), 851 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> và 0,497 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> đối với than vỏ hạt mắc ca ( $X \geq 0,85$ ). Kết quả phân tích phổ Raman cho thấy vật liệu than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca có cấu trúc rỗng xốp vô định hình

với mức độ mất trật tự biến động tương ứng với sự phát triển thành phần vi và trung mao quản kích thước micro-nano.

Bên cạnh đó, các dữ liệu về thành phần và hình thái bề mặt than đã chỉ ra sự phát triển mạnh mẽ của các nhóm chức chứa oxygen như carbonyl, carboxyl, và hydroxyl cùng lỗ mở mao quản xuyên suốt quá trình chuyển hóa than phụ phẩm hạt mắc ca. Hơn nữa, than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca cũng được xác định có hàm lượng khoáng chất kim loại kiềm và kiềm thổ (K và Ca) đáng kể, được phân bố trên bề mặt vật liệu. Những đặc tính này, kết hợp với cấu trúc của vật liệu, góp phần khẳng định khả năng hấp phụ vượt trội của than khí hóa hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, đặc biệt là với chất ô nhiễm có tính acid và đường kính phân tử nhỏ.

Ở quy mô thử nghiệm, than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 thể hiện những điểm tương đồng về các đặc tính chung với than ở quy mô phòng thí nghiệm, như cấu trúc chủ yếu là các vi mao quản, các nhóm chức chứa oxygen cùng hàm lượng cao K và Ca trên bề mặt. Bên cạnh đó, các thông số đặc tính của mẫu than lấy ở thùng tro hệ thống PP20 thấp hơn đáng kể so với than ở quy mô phòng thí nghiệm.

Những phát hiện này có ý nghĩa quan trọng trong việc phát triển các hệ thống khí hóa sinh khối cho phép đồng thời sản xuất nhiên liệu khí và tổng hợp vật liệu than có cấu trúc rỗng xốp kích thước micro-nano bằng cách cung cấp hiểu biết sâu sắc về sự biến đổi đặc tính của sản phẩm rắn xuyên suốt quá trình khí hóa. Cách tiếp cận này góp phần tăng cường hiệu quả kinh tế và tính bền vững của khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca nói riêng và hoạt động sản xuất mắc ca nói chung.

## CHƯƠNG 5: THỬ NGHIỆM ỨNG DỤNG THAN KHÍ HÓA PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA

### 5.1. Thử nghiệm ứng dụng than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm

#### 5.1.1. Thử nghiệm khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub>

Các phân tích về thành phần và cấu trúc đã nhấn mạnh tiềm năng làm vật liệu hấp phụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca. Mở rộng từ những phát hiện này, phần này đi sâu vào nghiên cứu khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> của các mẫu than khí hóa từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, đồng thời theo dõi sự thay đổi về dung lượng hấp phụ của vật liệu trong suốt quá trình khí hóa. Các thí nghiệm hấp thụ CO<sub>2</sub> được tiến hành ở 0 °C, trong môi trường 100 % CO<sub>2</sub>, nhằm tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử CO<sub>2</sub> xâm nhập vào các vi mao quản kích thước micro-nano (đường kính mao quản  $\leq 0,7$  nm), qua đó tối ưu hóa khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu [219,220]. Thí nghiệm được lặp lại ba lần, với sai số xấp xỉ 5 %. Các giá trị trung bình đã được tổng hợp từ kết quả thu được và trình bày một cách tương ứng.

Hình 5.1 minh họa sự thay đổi đổi trong dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> của các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca. Như quan sát từ biểu đồ, khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của các mẫu than có mối tương quan với sự biến đổi cấu trúc của chúng, đặc biệt là về diện tích bề mặt và thể tích vi mao quản. Đối với các mẫu than vỏ hạt mắc ca, dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> thấp nhất được ghi nhận là 87,7 mg g<sup>-1</sup> ( $X = 0$ ), và cao nhất là 223 mg g<sup>-1</sup> ( $X = 0,85$ ). Tương tự, khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> thấp nhất và cao nhất của các mẫu than vỏ quả mắc ca lần lượt là 85,9 mg g<sup>-1</sup> ( $X = 0$ ) và 125,8 mg g<sup>-1</sup> ( $X = 0,75$ ). Đáng chú ý, khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa từ vỏ quả mắc ca tương đương với các mẫu than khí hóa tổng hợp từ các nguồn sinh khối khác. Trong khi đó, than khí hóa từ vỏ hạt mắc ca thể hiện khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> vượt trội, như được trình bày trong Bảng 5.1.

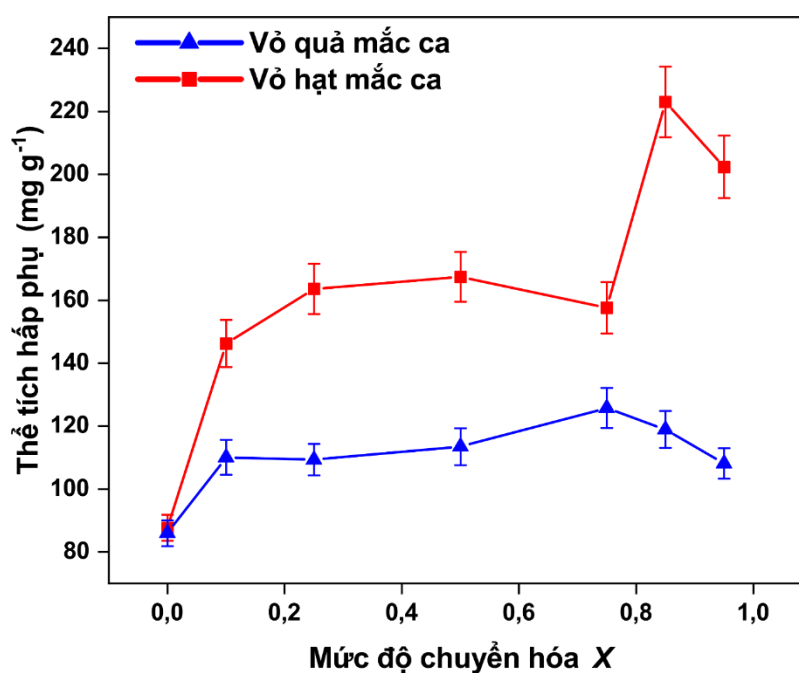
Có thể thấy, xu hướng biến đổi trong dung lượng hấp thụ CO<sub>2</sub> của than phụ phẩm hạt mắc ca đều khá tương đồng trong suốt quá trình khí hóa. Khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của các mẫu than tăng đáng kể ở giai đoạn đầu của quá trình khí hóa, đạt 110 mg g<sup>-1</sup> đối với than vỏ quả mắc ca và 146 mg g<sup>-1</sup> đối với than vỏ hạt mắc ca tại mức độ chuyển hóa  $X = 0,1$ . Sau đó, trong khoảng mức độ chuyển hóa  $X = (0,1 - 0,75)$ , lượng CO<sub>2</sub> hấp phụ bởi các mẫu than duy trì khá ổn định với biến động nhỏ. Đối với các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca, khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> tăng dần trong khoảng mức độ chuyển hóa  $X = (0,1 - 0,75)$  và đạt giá trị cực đại tại  $X = 0,75$ , trước khi giảm dần khi quá trình khí hóa tiếp diễn. Điều này cho thấy sự hụt giảm trong diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản của than vỏ quả mắc ca khi quá trình khí hóa tiến đến các giai đoạn cuối ( $X \geq 0,85$ ), tương đồng với xu hướng biến đổi của cấu trúc vi mao quản kích thước micro-nano.

**Bảng 5.1:** Dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> của phụ phẩm than khí hóa sinh khối

Nguyên liệu sinh khối	Điều kiện khí hóa	Dung lượng hấp phụ CO <sub>2</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	
		25 °C	0 °C
Vỏ quả mắc ca	Khí hóa CO <sub>2</sub> và hơi nước tại 950 °C		125,8
Vỏ hạt mắc ca			223
Bã mía [221]	Khí hóa hơi nước tại 900 °C	101	
Tre [157]		150	
Vỏ dừa [222]	Khí hóa CO <sub>2</sub> tại 800 °C	172	246
Gỗ thông [223]	Khí hóa CO <sub>2</sub> tại 890 °C	63	
	Khí hóa hơi nước tại 700 °C	59	
Bã ô-liu [219]	Khí hóa CO <sub>2</sub> tại 850 °C		130



Ngược lại với than vỏ quả mắc ca, độ bền nhiệt vượt trội của than vỏ hạt mắc ca đã được khẳng định qua các phân tích về đặc tính cấu trúc. Do đó, sau khi đạt đỉnh ở mức 223  $\text{mg g}^{-1}$  tại  $X = 0,85$ , khả năng hấp phụ  $\text{CO}_2$  của than khí hóa vỏ hạt mắc ca giảm nhẹ nhưng vẫn tương đối ổn định (dưới 10 % so với mức cực đại), đạt 202  $\text{mg g}^{-1}$  tại mức độ chuyển hóa  $X = 0,95$ . Các kết quả thu được cho thấy rõ ràng rằng cấu trúc của than vỏ hạt mắc ca duy trì tính toàn vẹn cho đến mức độ chuyển hóa cuối cùng, khác biệt so với than vỏ quả mắc ca và than khí hóa từ các nguồn sinh khối khác.



**Hình 5.1:** Biến đổi dung lượng hấp phụ  $\text{CO}_2$  của than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca trong quá trình khí hóa

Kết quả hấp phụ  $\text{CO}_2$  củng cố cho những dữ liệu đã thu thập được về biến đổi cấu trúc vi mao quản của các mẫu than đã được thảo luận trước đó trong nghiên cứu này. Hành vi hấp phụ của than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca làm sáng tỏ cơ chế hấp phụ vật lý, sự tương tác giữa các phân tử  $\text{CO}_2$  và cấu trúc mao quản kích thước micro-nano của than, chủ yếu bị chi phối bởi lực Van der Waals. Ngoài ra, phân tích FTIR đã chỉ ra sự hiện diện của các nhóm chức chứa oxygen (bao gồm nhóm carbonyl) trên bề mặt than,

giúp tăng cường khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub>. Hơn nữa, phân tích thành phần nguyên tố đã phát hiện hàm lượng đáng kể của các kim loại kiềm và kiềm thổ, đặc biệt là K và Ca, trên bề mặt than, có khả năng tăng cường ái lực của vật liệu đối với các phân tử CO<sub>2</sub> thông qua việc tăng tính kiềm. Do đó, có thể suy ra rằng khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của cả than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca với cấu trúc mao quản được hỗ trợ bởi sự kết hợp của cơ chế hấp phụ vật lý và hóa học, trong đó hấp phụ vật lý đóng vai trò chủ đạo.

### **5.1.2. Thử nghiệm khả năng hấp phụ thuốc nhuộm**

Trong luận án này, thuốc nhuộm Brilliant Green (BG) được lựa chọn làm mục tiêu hấp phụ để nghiên cứu khả năng hấp phụ của vật liệu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca. Brilliant Green, với công thức hóa học là C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>S và khối lượng phân tử 482,62 g mol<sup>-1</sup>, có mức độ hấp thụ tối đa tại bước sóng 625 nm [224]. BG thuộc nhóm thuốc nhuộm base (cationic), bao gồm nhóm aniline. BG được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như nhuộm vải, thuốc da, mỹ phẩm và in ấn. Ngoài ra, BG còn được dùng trong sản xuất mực xanh và làm chất nhuộm trong môi trường nuôi cấy vi khuẩn. Hơn nữa, BG được sử dụng làm chất khử trùng bề mặt và đóng vai trò là tác nhân kìm khuẩn phổ rộng trong môi trường nuôi cấy mô. Tuy nhiên, BG được xác định là độc hại đối với cả con người và động vật [225].

#### **5.1.2.1. Giá trị pH<sub>pzc</sub> của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca**

Thực hiện đo pH với 3 mẫu than vỏ quả mắc ca và 3 mẫu than vỏ hạt mắc ca ở các mức độ chuyển hóa  $X = (0,1; 0,75; 0,85)$  tại 6 mức pH cố định. Sau đó, xác định sự chênh lệch pH trước và sau khi khuấy để thu được kết quả như thể hiện trong Bảng 5.2.

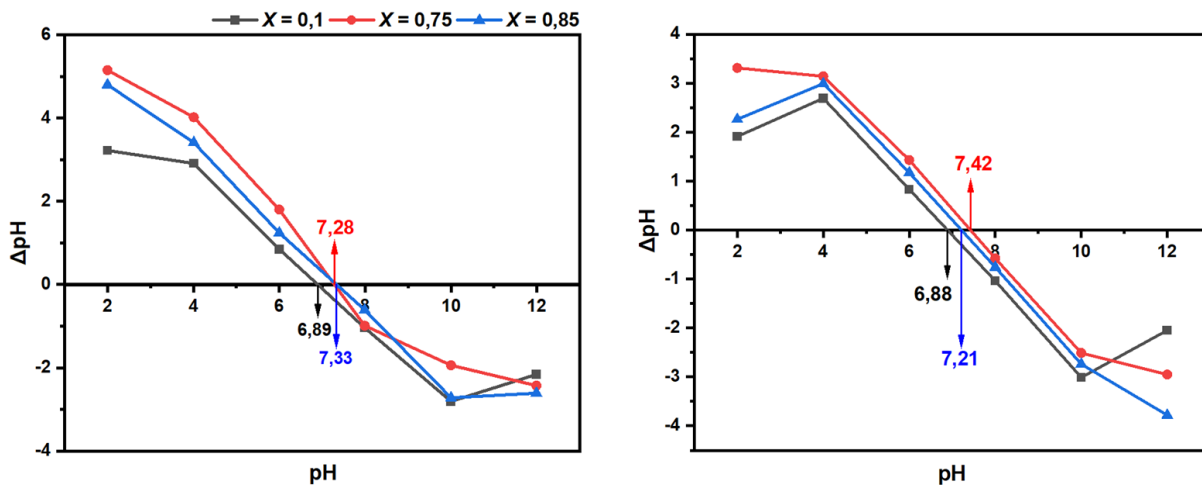
Giá trị pH<sub>pzc</sub> có ý nghĩa rất lớn trong việc xác định giá trị pH lý tưởng cho các thí nghiệm hấp phụ và hiểu rõ cơ chế hấp phụ. Hình 5.2 minh họa pH<sub>pzc</sub> của các mẫu than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca. Biên độ của hiệu ứng điện tĩnh có liên quan trực tiếp đến giá trị pH và pH<sub>pzc</sub>. Thông thường, bề mặt của than sẽ mang điện tích dương khi pH của

dung dịch thấp hơn  $pH_{pzc}$ . Lực đẩy tĩnh điện giữa than và các cation trong dung dịch sẽ cản trở quá trình hấp phụ. Ngược lại, nếu pH của dung dịch cao hơn  $pH_{pzc}$ , bề mặt của than sẽ mất proton và mang điện tích âm. Lực hút tĩnh điện giữa các cation trong dung dịch được tăng cường, dẫn đến khả năng hấp phụ tăng lên [226,227].

**Bảng 5.2:** Giá trị pH và  $\Delta pH$  tương ứng của than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca

pH	Than vỏ quả mắc ca			Than vỏ hạt mắc ca		
	$\Delta pH$			$\Delta pH$		
	$X = 0,1$	$X = 0,75$	$X = 0,85$	$X = 0,1$	$X = 0,75$	$X = 0,85$
2	3,22	5,15	4,8	1,91	3,31	2,26
4	2,91	4,02	3,41	2,69	3,14	2,99
6	0,85	1,8	1,24	0,83	1,43	1,17
8	-1,04	-0,99	-0,61	-1,04	-0,58	-0,76
10	-2,81	-1,94	-2,72	-3,01	-2,51	-2,74
12	-2,16	-2,43	-2,61	-2,05	-2,95	-3,78

Bằng cách phân tích tính chất tĩnh điện của vật liệu và giá trị pH của dung dịch, ta có thể xác định liệu bề mặt của vật liệu hấp phụ mang điện tích dương hay âm. Biểu đồ trong Hình 5.2 minh họa sự dao động của giá trị  $pH_{pzc}$  giữa các mẫu than thu được từ hai loại phụ phẩm hạt mắc ca khác nhau tại các mức độ chuyển hóa khác nhau. Giá trị  $pH_{pzc}$  của các mẫu than từ vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca thường dao động từ pH 6 đến pH 8. Hiệu số pH ( $\Delta pH$ ) thường giảm khi pH di chuyển từ thấp lên cao và có giá trị âm sau khi đạt đến điểm không điện tích. Giá trị  $pH_{pzc}$  của than vỏ quả mắc ca tăng dần theo mức độ chuyển hóa và đạt giá trị cao nhất là  $pH_{pzc} = 7,33$  tại  $X = 0,85$ . Ngược lại, tại mức độ chuyển hóa  $X = 0,75$ , các mẫu than vỏ hạt mắc ca cho thấy giá trị  $pH_{pzc}$  cao nhất là 7,42.



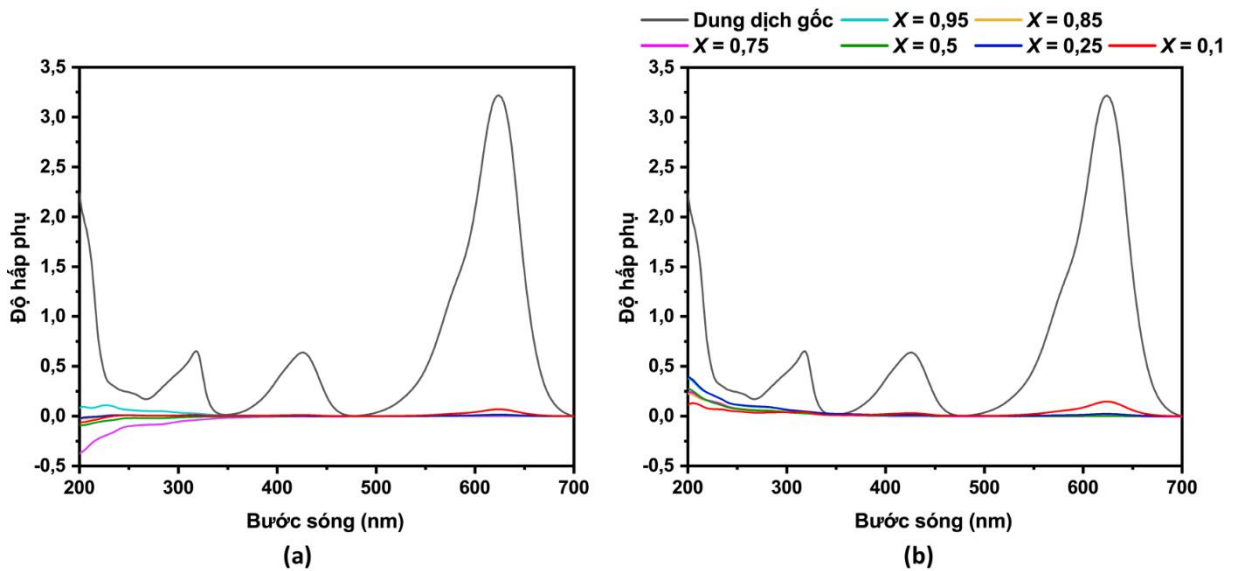
**Hình 5.2:** Giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  của than vỏ quả (trái), và than vỏ hạt mắc ca (phải)

Giá trị  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  của các mẫu than phụ phẩm hạt mắc ca được xác định là gần trung tính khi so sánh với than từ các loại sinh khối nông nghiệp khác như vỏ trấu gạo ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 8$ ), rom ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 10,22$ ), vỏ sấu riêng ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 11,72$ ) và xơ dừa ( $\text{pH}_{\text{pzc}} = 9$ ) [228]. Do đó, các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca có thể được sử dụng làm vật liệu hấp phụ cho cả các loại thuốc nhuộm có tính acid (anion) và kiềm (cation).

### 5.1.2.2. Dung lượng hấp phụ thuốc nhuộm BG của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca

Nghiên cứu này đã khảo sát khả năng hấp phụ thuốc nhuộm của các mẫu than khí hóa hai loại phụ phẩm hạt mắc ca ở các mức độ chuyển hóa khác nhau thông qua phân tích quang phổ tử ngoại khả kiến (UV-Vis). Hình 5.3 minh họa phổ UV-Vis của than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca trong dung dịch thuốc nhuộm BG. Kết quả cho thấy các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm vượt trội so với than vỏ hạt mắc ca ở các mức chuyển hóa thấp ( $X < 0,25$ ) và dần trở nên ổn định ở các mức độ chuyển hóa cao hơn ( $X \geq 0,5$ ). Điều này là do thành phần nhóm chức trên bề mặt than vỏ quả mắc ca cao hơn so với than vỏ hạt, đặc biệt trong giai đoạn đầu của quá trình chuyển hóa. Cụ thể, mức chuyển hóa thấp ( $X < 0,25$ ), bề mặt than vỏ quả mắc ca có

thành phần nhóm chức chứa oxygen vượt trội so với than vỏ hạt mắc ca giúp thúc đẩy sự hình thành liên kết hydrogen với các nhóm chức của thuốc nhuộm, qua đó cải thiện khả năng hấp phụ thuốc nhuộm của than vỏ quả mắc ca. Sau đó, khả năng hấp phụ thuốc nhuộm của cả than vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đều được cải thiện khi quá trình chuyển hóa than tiến triển do sự phát triển của cấu trúc rỗng xốp cùng với thành phần các nhóm chức bề mặt vật liệu. Cụ thể, trong khi than khí hóa vỏ quả mắc ca có thành phần nhóm chức bề mặt nhiều hơn, than vỏ hạt mắc ca lại có cấu trúc rỗng xốp vượt trội hơn, đặc biệt ở các mức chuyển hóa cao. Như vậy, những đặc tính riêng biệt của mỗi loại vật liệu đã khiến cho khả năng hấp phụ thuốc nhuộm của than khí hóa hai loại phụ phẩm hạt mắc ca có hiệu suất tương đương khi than đạt mức chuyển hóa cao hơn ( $X \geq 0,5$ ).



**Hình 5.3:** Phổ UV-Vis của (a) than vỏ quả mắc ca, (b) và than vỏ hạt mắc ca trong dung dịch thuốc nhuộm

Bảng 5.3 trình bày kết quả và hiệu suất hấp phụ của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca trong dung dịch thuốc nhuộm BG có nồng độ  $10^{-4}$  M. Hiệu suất hấp phụ của than vỏ quả mắc ca có biên độ dao động không đáng kể, từ 98,98 - 99,83 %. Hiệu suất thấp nhất được

ghi nhận ở mức độ chuyển hóa  $X = 0,1$ , trong khi hiệu suất cao nhất đạt được ở  $X = 0,85$ . Ngược lại, hiệu suất hấp phụ của than khí hóa vỏ hạt mắc ca cho thấy sự biến động lớn hơn, dao động từ 88,98 - 99,9 %. Khác với than vỏ quả mắc ca, than vỏ hạt mắc ca có hiệu suất hấp phụ thấp hơn ở mức chuyển hóa ban đầu ( $X = 0,1$ ) với giá trị 88,98 %. Ở các mức độ chuyển hóa cao hơn, hiệu suất hấp phụ thuộc nhuộm của than khí hóa vỏ hạt mắc ca dần dần được cải thiện và đạt mức cao nhất ở  $X = 0,5$ . Tuy nhiên, khi quá trình khí hóa tiếp tục kéo dài, hiệu suất bắt đầu giảm dần. Ở mức độ chuyển hóa cuối cùng ( $X = 0,95$ ), hiệu suất đạt 98,06 %.

**Bảng 5.3:** Hiệu suất hấp phụ thuộc nhuộm BG của than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca

	Mức độ chuyển hóa ( $X$ )	Đỉnh hấp phụ tối đa	Nồng độ ban đầu $\times 10^{-5}$ (M)	Nồng độ cuối $\times 10^{-5}$ (M)	Hiệu suất hấp phụ (%)
<b>Vỏ quả mắc ca</b>	0,1	0,06798	10	0,10118	98,988
	0,25	0,01712	10	0,02939	99,706
	0,5	0,04024	10	0,06203	99,38
	0,75	0,03386	10	0,05302	99,47
	0,85	0,00827	10	0,01690	99,831
<b>Vỏ hạt mắc ca</b>	0,1	0,77673	10	1,10165	88,984
	0,25	0,17923	10	0,25822	97,418
	0,5	0,00299	10	0,00944	99,906
	0,75	0,00795	10	0,01645	99,836
	0,85	0,014054	10	0,02506	99,749
	0,95	0,13332	10	0,19342	98,066

Do đó, các kết quả nghiên cứu khả năng hấp phụ thuộc nhuộm BG cho thấy rằng cả than khí hóa vỏ quả mắc ca và vỏ hạt mắc ca đều có khả năng hấp phụ rất cao, vượt quá 99,8 % ở dung dịch có nồng độ  $10^{-4}$  M. Mặc dù than khí hóa vỏ hạt mắc ca có hiệu suất hấp phụ tối đa cao hơn, nhưng than khí hóa từ vỏ quả mắc ca lại cho thấy tính ổn định vượt

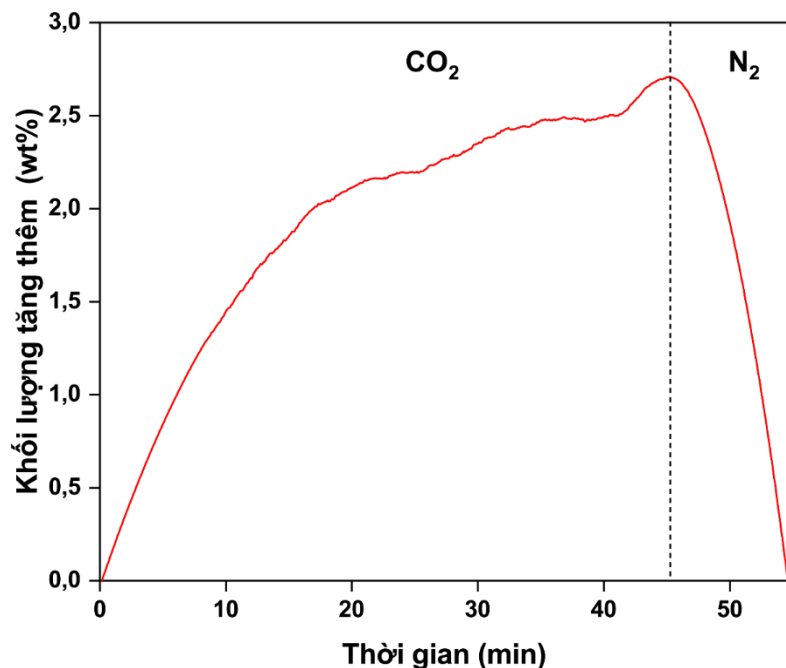
trội về hiệu suất hấp phụ với biên độ dao động nhỏ hơn trong suốt quá trình chuyển hóa nhờ thành phần nhóm chức chứa oxygen phong phú trên bề mặt. Kết quả này khẳng định rằng than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca có thể được sử dụng làm vật liệu hấp phụ hiệu quả để xử lý ô nhiễm môi trường do thuốc nhuộm gây ra. Hơn nữa, các giá trị  $pH_{pzc}$  của cả hai loại than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca được xác định là trung tính, cho thấy vật liệu này phù hợp để hấp phụ cả thuốc nhuộm acid (anionic) và thuốc nhuộm kiềm (cationic). Đặc điểm này giúp tăng cường tính đa dạng và khả năng thích ứng trong việc sử dụng hai loại than này.

## **5.2. Nghiên cứu ứng dụng hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm**

Khi so sánh các kết quả thu được từ việc nghiên cứu đặc tính của than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô thử nghiệm, sử dụng hệ thống PP20, có thể thấy những điểm tương đồng đáng kể về mặt định tính. Tuy nhiên, về mặt định lượng, hai loại than khí hóa vỏ quả mắc ca cho thấy sự chênh lệch đáng kể xuất phát từ những khác biệt trong điều kiện chuyển hóa, như nhiệt độ và thành phần tác nhân phản ứng. Sự khác biệt này có thể ảnh hưởng lớn đến tính phù hợp của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 làm vật liệu hấp phụ. Các kết quả khảo sát ở quy mô phòng thí nghiệm về khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa vỏ quả mắc ca, đã cho thấy tiềm năng của phụ phẩm carbon này trong việc xử lý ô nhiễm, góp phần cải thiện môi trường. Để đánh giá hiệu quả và tính khả thi của việc sử dụng vỏ quả mắc ca làm nguyên liệu sinh khối cho việc sản xuất đồng thời năng lượng và vật liệu hấp phụ, khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa vỏ quả mắc ca trên hệ thống PP20 cần được khảo sát.

Để có thể mô phỏng theo điều kiện hấp phụ thực tế, thí nghiệm hấp phụ CO<sub>2</sub> sử dụng than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thực nghiệm được thực trên hệ thống macro-TGA. Lưu lượng khí CO<sub>2</sub> được cài đặt ở mức 5 L phút<sup>-1</sup>, tạo ra môi trường CO<sub>2</sub> 100 %, với khoảng 0,3 gam than vỏ quả mắc ca được sử dụng. Khí N<sub>2</sub> được sử dụng trong quá trình

giải hấp, với lưu lượng bằng với dòng khí CO<sub>2</sub>. Quá trình hấp phụ CO<sub>2</sub> được thực hiện ở áp suất khí quyển và nhiệt độ phòng là 25 °C.



**Hình 5.4:** Hấp phụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thực nghiệm

Hình 5.4 minh họa kết quả thí nghiệm hấp phụ khí CO<sub>2</sub> bằng than khí hóa vỏ quả mắc ca từ hệ thống PP20. Kết quả cho thấy khối lượng than tăng 2,7 % so với khối lượng ban đầu trong khoảng 45 phút. Khối lượng tăng này tương ứng với dung lượng hấp phụ 0,61 mmol CO<sub>2</sub> trên mỗi gam vật liệu. Kết quả này thấp hơn so với khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than nhiệt phân vỏ hạt mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm, với cùng điều kiện [229]. Điều này là do lượng vi mao quản trong than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm thấp hơn. Hơn nữa, khi chuyển sang dòng khí N<sub>2</sub> để tái sinh mẫu, vật liệu nhanh chóng giải phóng CO<sub>2</sub> với tốc độ nhanh hơn đáng kể so với thời gian hấp phụ (khoảng 10 phút để giải phóng hoàn toàn 100 % CO<sub>2</sub>). Đặc điểm này mang lại lợi thế trong công nghệ hấp phụ CO<sub>2</sub>, cho phép loại bỏ khí CO<sub>2</sub> khỏi dòng khí thải và lưu trữ nó ở một nơi khác. Kết quả thu được từ thí nghiệm hấp phụ khí CO<sub>2</sub> phù hợp với các kết quả phân tích diện tích bề mặt riêng của vật liệu được trình bày trong Bảng 5.3.



## KẾT LUẬN CHƯƠNG

Trong chương này, các thử nghiệm khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> (ở nhiệt độ 0 °C trong môi trường 100 % CO<sub>2</sub>) và thuốc nhuộm Brilliant Green (nồng độ 10<sup>-4</sup> M) đã được thực hiện để đánh giá hiệu suất hấp phụ của vật liệu than khí hóa vỏ quả và vỏ hạt mắc ca ở quy mô phòng thí nghiệm. Đối với than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm, thí nghiệm hấp phụ CO<sub>2</sub> được tiến hành trên hệ thống macro-TGA ở điều kiện 25 °C và áp suất khí quyển trong môi trường 100 % CO<sub>2</sub> nhằm đánh giá hiệu suất hấp phụ của vật liệu trong điều kiện gần với thực tế hơn. Với macro-TGA, hiệu suất hấp phụ CO<sub>2</sub> của vật liệu được định lượng bằng mức độ gia tăng khối lượng của mẫu.

Đối với quy mô phòng thí nghiệm, dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> tối đa của than khí hóa vỏ quả và vỏ hạt mắc ca tương đối cao, có giá trị lần lượt là 125,8 mg g<sup>-1</sup> và 223 mg g<sup>-1</sup>. Đáng chú ý, dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa vỏ hạt mắc ca vượt trội so với vật liệu than khí hóa từ các nguyên liệu sinh khối khác ở điều kiện tương tự. Kết quả này là sự kết hợp giữa các đặc tính phù hợp của vật liệu đối với quá trình hấp phụ phân tử CO<sub>2</sub>, cho thấy vật liệu hấp phụ CO<sub>2</sub> thông qua cơ chế vật lý. Ngoài CO<sub>2</sub>, than khí hóa vỏ quả và vỏ hạt mắc ca cũng cho thấy tiềm năng sử dụng làm chất hấp phụ hiệu quả cho thuốc nhuộm, với hiệu quả hấp phụ BG nồng độ 10<sup>-4</sup> M trên 99,8 %.

Thí nghiệm hấp phụ CO<sub>2</sub> sử dụng than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thực nghiệm, được thực hiện trong điều kiện gần giống thực tế, cho thấy vật liệu có khả năng hấp phụ 0,61 mmol CO<sub>2</sub> trên mỗi gam than. Mặc dù các kết quả về đặc tính và khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than vỏ quả khí hóa ở quy mô thử nghiệm thấp hơn so với quy mô phòng thí nghiệm, nhưng vẫn có thể xác nhận rằng đây là một vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm hiệu quả.

## KẾT LUẬN

### Về đặc tính nguyên liệu phụ phẩm hạt mắc ca:

- Các thông số tính chất lý-hóa và tính chất nhiệt của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đã được xác định. Cả vỏ quả và vỏ hạt mắc ca đều có độ ẩm và hàm lượng tro thấp hơn so với các loại sinh khối khác. Khi so sánh với các nghiên cứu trước về sinh khối, vỏ quả (26,4 %wt) và vỏ hạt (16,4 %wt) mắc ca có hàm lượng carbon cố định đạt yêu cầu. Ngoài ra, cả vỏ quả và vỏ hạt mắc ca đều có giá trị nhiệt trị cao hơn so với các loại sinh khối phụ phẩm nông nghiệp khác, với vỏ quả đạt 18,25 MJ kg<sup>-1</sup> và vỏ hạt đạt 21,5 MJ kg<sup>-1</sup>. Xét về tính chất nhiệt của phụ phẩm hạt mắc ca, tốc độ hụt khối cao nhất của vỏ quả mắc ca là  $R_{\max} = 0,40 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ở 273 °C. Trong khi đó, vỏ hạt mắc ca cho thấy độ bền nhiệt tốt hơn so với vỏ quả, với  $R_{\max} = 0,75 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  ở 340 °C, nhờ vào hàm lượng hemicellulose và cellulose cao. Các kết quả này cho thấy cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đều có tiềm năng trở thành nguyên liệu thay thế cho gỗ trong các quy trình công nghệ chuyển hóa sinh khối nhiệt-hóa.

### Về đặc tính sản phẩm khí (khí tổng hợp):

- Ở quy mô phòng thí nghiệm, khí hóa than than vỏ quả mắc ca diễn ra nhanh hơn so với sinh khối gỗ thông thường, với thời gian chuyển hóa hoàn toàn là 405 giây. Ngược lại, than vỏ hạt mắc ca có tốc độ chuyển hóa chậm hơn, với thời gian chuyển hóa hoàn toàn kéo dài đến 3450 giây. Quá trình khí hóa của cả than vỏ quả và vỏ hạt mắc ca có động học cận tuyến tính, cho thấy tiềm năng tạo ra sản phẩm khí ổn định và vật liệu cấu trúc carbon bền vững.
- Kết quả phân tích lưu lượng khí thành phần và khí tổng hợp cho thấy, quá trình chuyển hóa vỏ hạt và vỏ quả mắc ca được chia làm ba giai đoạn rõ rệt. Vỏ quả tạo ra lượng khí đáng kể và có biên độ dao động lớn, trong khi vỏ hạt thể hiện tiến trình ổn định hơn. Bên cạnh đó, thành phần khí tổng hợp chủ yếu bao gồm CO và H<sub>2</sub>, với một

lượng nhỏ  $\text{CH}_4$  và các hydrocarbon  $\text{C}_2\text{-C}_3$ . Sau phút thứ 20 của quá trình chuyển hóa, thành phần khí tổng hợp thu được từ khí hóa vỏ quả và vỏ hạt mắc ca trở nên ổn định.  $\text{H}_2$  là thành phần chiếm ưu thế trong khí tổng hợp, đạt hơn 43 % trong khí hóa vỏ quả và hơn 48 % trong khí hóa vỏ hạt mắc ca. Khí tổng hợp sinh ra từ vỏ quả có nồng độ CO cao hơn so với vỏ hạt mắc ca. Ngược lại, syngas từ vỏ hạt có nồng độ  $\text{H}_2$  cao hơn, dẫn đến tỷ lệ  $\text{H}_2/\text{CO}$  trung bình là 1,12, cao hơn so với khí tổng hợp thu được từ vỏ quả mắc ca và các nguyên liệu sinh khối khác. Ngoài ra, nhiệt trị thấp của khí tổng hợp thu được từ quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca được xác định là  $14,5 \text{ MJ m}^{-3}$  đối với vỏ quả và  $13,8 \text{ MJ m}^{-3}$  đối với vỏ hạt mắc ca, nằm trong khoảng giá trị cao. Kết quả nghiên cứu nhấn mạnh tính phù hợp và hiệu quả của vỏ quả và vỏ hạt mắc ca làm nguyên liệu khí hóa sinh khối.

- Ở quy mô thử nghiệm, hiệu suất chuyển hóa nhiệt của vỏ quả mắc ca trong quá trình khí hóa trên hệ thống PP20 cho thấy nguyên liệu này phù hợp cho khí hóa trong điều kiện gần giống với các hệ thống khí hóa thương mại. Khoảng 61,5 % nhiệt lượng trong nguyên liệu vỏ quả mắc ca được chuyển hóa vào khí tổng hợp. Kết quả này tương đương với các loại nguyên liệu sinh khối khác đang được sử dụng rộng rãi cho khí hóa, thể hiện tính phù hợp của vỏ quả mắc ca đối với công nghệ này.

#### **Đặc tính của vật liệu than cấu trúc micro-nano từ khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca:**

- Trong suốt quá trình khí hóa, than vỏ quả mắc ca có sự biến đổi lớn về cả diện tích bề mặt riêng và tổng thể tích mao quản. Than khí hóa vỏ quả mắc ca có giá trị diện tích bề mặt riêng lớn nhất là  $399 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  và tổng thể tích mao quản là  $0,236 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ở mức độ chuyển hóa  $X = 0,75$ . Ngược lại, than khí hóa vỏ hạt mắc ca có diện tích bề mặt riêng tối đa đạt  $851 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  cùng tổng thể tích mao quản là  $0,497 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  ở  $X = 0,85$ . Ngoài ra, các cấu trúc vi mao quản (kích thước  $< 2 \text{ nm}$ ) có diện tích bề mặt riêng và thể tích cao hơn so với trung mao quản ( $2 - 5 \text{ nm}$ ). Cụ thể, độ rỗng xốp của than gia tăng mạnh mẽ ở giai đoạn đầu nhưng sau đó giảm dần ở những mức độ

chuyển hóa cuối. Ngược lại, cấu trúc của than vỏ hạt mắc ca phát triển dần đều và chỉ hụt giảm nhẹ ở giai đoạn cuối quá trình chuyển hóa. Kết quả phân tích quang phổ Raman cũng củng cố cho những nhận định về biến đổi cấu trúc vật liệu trong quá trình khí hóa. Hơn nữa, cả than vỏ quả và vỏ hạt mắc ca chủ yếu bao gồm các nhóm chức chứa oxygen cùng các nguyên tố kim loại kiềm và kiềm thổ, cụ thể là K và Ca. Cho thấy tiềm năng sử dụng các sản phẩm rắn làm vật liệu hấp phụ cho các ứng dụng xử lý môi trường.

- Kết quả khí hóa ở quy mô thử nghiệm cho thấy than khí hóa vỏ quả trên hệ thống PP20 có diện tích bề mặt riêng là  $141 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  và tổng thể tích mao quản là  $0,095 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , cao hơn các loại than khí hóa sinh khối nhiệt độ cao với tác nhân không khí. Các mẫu than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm có hàm lượng khoáng chất Ca, Fe, và K đáng kể phân bố trên bề mặt dẫn đến sự gia tăng tính kiềm của than. Phổ FTIR cho thấy cường độ các đỉnh tương ứng mạnh hơn so với than khí hóa quy mô phòng thí nghiệm.

#### **Ứng dụng than cấu trúc micro-nano làm vật liệu hấp phụ:**

- Khả năng hấp phụ  $\text{CO}_2$  của than vỏ quả và vỏ hạt mắc ca đã được thí nghiệm. Than khí hóa vỏ hạt mắc ca ở quy mô thí nghiệm có khả năng hấp phụ  $\text{CO}_2$  vượt trội, đạt  $223 \text{ mg g}^{-1}$ , trong khi than vỏ quả mắc ca có khả năng hấp phụ tương tự với các nguyên liệu sinh khối khác, đạt  $125,8 \text{ mg g}^{-1}$ . Sự tương tác giữa các phân tử  $\text{CO}_2$  và cấu trúc rỗng xốp của than chủ yếu là do lực Van der Waals, theo cơ chế hấp phụ vật lý. Than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm cho thấy khả năng hấp phụ  $\text{CO}_2$  đạt  $0,61 \text{ mmol}$  trên mỗi gam vật liệu trong môi trường  $100 \% \text{ CO}_2$  ở  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Nghiên cứu cũng khảo sát khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Brilliant Green của vật liệu than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca. Phân tích UV-Vis cho thấy các mẫu than từ vỏ quả có khả năng hấp phụ thuốc nhuộm vượt trội so với than vỏ hạt mắc ca ở các mức độ chuyển hóa thấp. Hiệu suất hấp phụ của than vỏ quả mắc ca đạt từ  $98,98 \%$

đến 99,83 % trong dung dịch thuốc nhuộm nồng độ  $10^{-4}$  M, trong khi than vỏ hạt mắc ca có biên độ biến đổi cao hơn.

Kết quả khẳng định rằng cấu trúc vi mao quản được cải thiện trong quá trình khí hóa đã tạo điều kiện để than phụ phẩm hạt mắc ca trở thành vật liệu hấp phụ hiệu quả các chất ô nhiễm dạng khí và dung dịch như  $\text{CO}_2$  và thuốc nhuộm.

## DANH SÁCH CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC

### Các công bố trong danh mục ISI:

1. **Ngoc Linh Vu**, Nang Dinh Nguyen, Thi Mai Thanh Dinh, Hong Nam Nguyen, Cascading use of macadamia nutshell for production of energy and adsorbents through biomass gasification, *Industrial Crops and Products*, 2023, 206, 117662, 10.1016/j.indcrop.2023.117662
2. **Ngoc Linh Vu**, Nang Dinh Nguyen, Van Dong Nguyen, Phuong Lan Tran-Nguyen, Hoai Viet Nguyen, Thi Mai Thanh Dinh, Hong Nam Nguyen, Evolution of properties of macadamia husk throughout gasification: Hints for a zero-waste energy production system, *Biomass and Bioenergy*, 2023, 171(106735): 1-14, 10.1016/j.biombioe.2023.106735
3. **Ngoc Linh Vu**, Nang Dinh Nguyen, Triet Vien Han, Phuong Lan Tran-Nguyen, Hong Nam Nguyen, Heterogeneous solid residue from macadamia nut processing as viable feedstock for high-temperature gasification, *Journal of the Energy Institute*, 2024, 117(17):101769, 10.1016/j.joei.2024.101769

### Các công bố trong danh mục Scopus:

1. **Vu Ngoc Linh**, Nguyen Thu Phuong, Le Phuong Thu, Dinh Thi Mai Thanh, Nguyen Hong Nam. Physio-chemical properties of post-gasification residues and potential applications *Vietnam Journal of Science and Technology*. 2024, 62(1(2024)):58-67. <http://dx.doi.org/10.15625/2525-2518/18001>
2. **Vu Ngoc Linh**, Nguyen Van Dong, Nguyen Hong Nam, Investigation on gasification of agricultural wastes: the case of macadamia husk, *Vietnam Journal of Chemistry*, 2021, 59(5), 599-605, 10.1002/vjch.202100011

### Các công bố trên tạp chí chuyên ngành trong nước:

1. Nguyen Van Dong, Tran Van Bay, Nguyen Hong Nam, **Vu Ngoc Linh**. Solid waste from macadamia nutshell gasification: Potential use as adsorbent. Research Journal of Science and Technology (HaUI). 2022, 58(5):96.
2. Nguyen Van Dong, **Vu Ngoc Linh**, Tran Van Bay, Nguyen Hong Nam. CO2 capture by biochar from macadamia nut shell. Research Journal of Science and Technology (HaUI). 2022, 58(4):126-129.

**Các công bố trong kỷ yếu hội nghị:**

1. **Vu Ngoc Linh**, Dinh Thi Mai Thanh, Nguyen Thu Phuong, Le Phuong Thu, Do Thi Hai, Nguyen Trung Dung, Nguyen Hong Nam, Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption, 2024, the 12th Vietnam National Conference on Catalysis and Adsorption, Catalysis and Adsorption in the Face of Energy Transition Challenges, 13(4): 20-25, <http://dx.doi.org/10.62239/jca.2024.068>

Danh sách này bao gồm 8 công bố.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

### Tiếng Việt

60. Nguyễn Thị Thanh Trâm, Hoàng Lê Thụy Thùy Trang, Nguyễn Thị Thanh Thảo, Đào Minh Trung (2022), “Ứng dụng vật liệu sinh học được điều chế từ vỏ hạt Macadamia để hấp phụ màu trong nước thải dệt nhuộm”, *Tạp chí Tài nguyên Môi trường* 13 (387), trang 31–32.
61. Đào Minh Trung (2018), “Ứng dụng xử lý Metylen Blue bằng than hoạt tính được điều chế từ hạt mắc ca với tác nhân hoạt hóa KOH”, *Tạp Chí Khoa Học – Trường Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh* 15 (12), pp. 43.
69. Bộ Công Thương (2019), *Báo cáo Triển vọng Năng lượng Việt Nam 2019*, Bộ Công Thương, Hà Nội, Việt Nam.
70. Bộ Công Thương (2023), *Quy hoạch điện VIII*, Chính phủ Việt Nam, Hà Nội, Việt Nam.
228. Văn Huy Đạt (2022), *Tiềm năng ứng dụng phụ phẩm khí hóa sinh khối cho hấp phụ kháng sinh trong nước*, Đồ án Tốt nghiệp Kỹ sư Kỹ thuật Năng lượng, Trường Đại học Công nghệ - Đại học Quốc gia Hà Nội, Hà Nội.
229. Nguyễn Văn Đông, Vũ Ngọc Linh, Trần Văn Bầy, Nguyễn Hồng Nam (2022), “Hấp phụ khí CO<sub>2</sub> từ than sinh học vỏ hạt mắc-ca”, *Tạp chí Khoa học Công nghệ - Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội* 58 (4), trang 126–9.

### Tiếng Anh

1. Bada S.O., Falcon R.M.S., Falcon L.M., Makhula M.J. (2015), "Thermogravimetric investigation of macadamia nut shell, coal, and anthracite in different combustion atmospheres", *J. South Afr. Inst. Min. Metall.* 155 (8), pp. 741–6.
2. International Nuts and Dried Fruits Council (2023), *Nuts and dried fruits statistical yearbook 2022/2023*, Reus, Spain.
3. Strohschen B. (1986), "Contributons to the biology of useful plants for anatomical studies of fruit-development and fruit classification of the macadamia nut (*Macadamia integrifolia* Maiden and Betche)", *Angew Bot.* (60), pp. 239–47.



4. Trueman S.J., Richards S., McConchie C.A., Turnbull C.G.N. (2000), "Relationships between kernel oil content, fruit removal force and abscission in macadamia", *Aust. J. Exp. Agric.* 40 (6), pp. 859.
5. Winston W.J., Lily S. (1943), "The process of oil formation and accumulation in the Macadamia", *Plant Physiol.* 18 (1), pp. 1–7.
6. Wallace H.M., Walton D.A. (2011) "Postharvest Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits", Oxford, England.
7. Nguyen H.N., Vu N.L., Le D.D., Vu T.T.H. (2020), "Physico-chemical characterization of forest and agricultural residues for energy conversion processes", *Vietnam J. Chem.* 58 (6), pp. 735–41.
8. Tran C.T., Mai N.T., Nguyen V.T., Nguyen H.X., Meharg A., Carey M., et al. (2018), "Phytolith-associated potassium in fern: characterization, dissolution properties and implications for slash-and-burn agriculture", *Soil Use Manag.* 34 (1), pp. 28–36.
9. Li S., Song H., Hu J., Yang H., Zou J., Zhu Y., et al. (2021), "CO<sub>2</sub> gasification of straw biomass and its correlation with the feedstock characteristics", *Fuel* 297, pp. 120780.
10. Nguyen H.N., Van De S.L. (2019), "Steam gasification of rice husk: effects of feedstock heterogeneity and heat-mass transfer", *Energy Sources Part Recovery Util. Environ. Eff.* 19, pp. 1–15.
11. Ceranic M., Kosanic T., Djuranovic D., Kaludjerovic Z., Djuric S., Gojkovic P., et al. (2016), "Experimental investigation of corn cob pyrolysis", *J. Renew. Sustain. Energy* 8 (6), pp. 063102.
12. Adamon D.G.F., Fagbemi L.A., Ammar B., Sanya E.A. (2016), "Kinetic Study for Gasification Reactions of Corncobs Char", *Int. J. Eng. Res.* 5 (11).
13. Nguyen H.N., Tsubota T. (2020), "Complete Parametric Study of Bagasse Pellets During High-Temperature Steam Gasification", *J. Therm. Sci. Eng. Appl.* 12 (4), pp. 041014.
14. Pattiya A., Sukkasi S., Goodwin V. (2012), "Fast pyrolysis of sugarcane and cassava residues in a free-fall reactor", *Energy* 44 (1), pp. 1067–77.
15. Manrique R., Vásquez D., Chejne F., Pinzón A. (2020), "Energy analysis of a proposed hybrid solar–biomass coffee bean drying system", *Energy* 202, pp. 117720.

16. Diedhiou A., Ndiaye L.G., Bensakhria A., Sock O. (2019), "Thermochemical conversion of cashew nut shells, palm nut shells and peanut shells char with CO<sub>2</sub> and/or steam to aliment a clay brick firing unit", *Renew. Energy* 142, pp. 581–90.
17. Mhilu C.F. (2014), "Analysis of Energy Characteristics of Rice and Coffee Husks Blends", *ISRN Chem. Eng.* 13, pp. 1–6.
18. Bonilla J., Gordillo G., Cantor C. (2019), "Experimental Gasification of Coffee Husk Using Pure Oxygen-Steam Blends", *Front. Energy Res.* 7, pp. 127.
19. Nguyen H.N., Khuong D.A., Vu T.T.H., Mai T.N., Tsubota T., Tran V.B., et al. (2021), "Kinetic and structural changes during gasification of cashew nut shell char particles", *Environ. Prog. Sustain. Energy.* 40 (3), pp. 13580.
20. Senthil K.P., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan S. (2010), "Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions", *Desalination* 261 (1–2), pp. 52–60.
21. Senthil K.P., Ramalingam S., Sathyaselvabala V., Kirupha S.D., Sivanesan S. (2011), "Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell", *Desalination* 266 (1–3), pp. 63–71.
22. Mohod (2010), "Energy Option for Small Scale Cashew Nut Processing in India", *Energy Res. J.* 1 (1), pp. 47–50.
23. Menon S.D., Sampath K., Kaarthik S.S. (2021), "Feasibility studies of coconut shells biomass for downdraft gasification", *Mater. Today Proc.* 44, pp. 3133–7.
24. ALOthman Z.A., Naushad M., Ali R. (2013), "Kinetic, equilibrium isotherm and thermodynamic studies of Cr(VI) adsorption onto low-cost adsorbent developed from peanut shell activated with phosphoric acid", *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (5), pp. 3351–65.
25. Wang S., Nam H., Nam H. (2020), "Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application for H<sub>2</sub>S adsorption in confined space", *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2), pp. 103683.
26. Iqbal N., Haoxi B. (2019), "Pyrolysis of Chickpeas Waste and Peanut Shells for the Production of Oil and its Analysis", *Int. J. Eng.* 6 (06), pp. 208–11.

27. Varma A.K., Singh S., Rathore A.K., Thakur L.S., Shankar R., Mondal P. (2022), "Investigation of kinetic and thermodynamic parameters for pyrolysis of peanut shell using thermogravimetric analysis", *Biomass Convers. Biorefinery* 12 (11), pp. 4877–88.
28. Jia J.W., Yang D., Hui H.L., Fu X.M., Liu L., Yang F.S., et al. (2014), "Pyrolysis Characteristics and Kinetics of Cassava Residues", *Adv. Mater. Res.* 953–954, pp. 325–9.
29. Varma A.K., Mondal P. (2016), "Physicochemical characterization and kinetic study of pine needle for pyrolysis process", *J. Therm. Anal. Calorim.* 124 (1), pp. 487–97.
30. Maselesele D., Ogola J.B.O., Murovhi R.N. (2021), "Macadamia Husk Compost Improved Physical and Chemical Properties of a Sandy Loam Soil", *Sustainability* 13 (13), pp. 6997.
31. Wattanasiriwech S., Naradisorn M., Wattanasiriwech D. (2023), "Adsorption performance of macadamia husk-activated carbon from a household pyrolysis kiln", *Green Mater.* 11 (3), pp. 137–44.
32. Kedibone M., Olawumi O.S., Geoffrey S.S., Stephan W., Kapil M. (2023), "Adsorptive removal of BTEX compounds from wastewater using activated carbon derived from macadamia nut shells", *Water SA* 49 (1).
33. Chimanlal I., Lesaoana M., Richards H. (2022), "Chemical modification of Macadamia-derived activated carbon for remediation of selected heavy metals from wastewater", *Miner. Eng.* 184, pp. 107663.
34. Vilas B.N., Casarin J., Passarella G.G., Ricardo T.T.C., Caetano J., Celso G.A., et al. (2016), "Evaluation of kinetic and thermodynamic parameters in adsorption of lead ( $Pb^{2+}$ ) and chromium ( $Cr^{3+}$ ) by chemically modified *macadamia* (*Macadamia integrifolia*)", *Desalination Water Treat.* 57 (38), pp. 17738–47.
35. Pakade V.E., Ntuli T.D., Ofomaja A.E. (2017), "Biosorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by Macadamia nutshell powder", *Appl. Water Sci.* 7 (6), pp. 3015–30.
36. Kamau A., Thiong'o G., Kakoi B. (2020), "Equilibrium Studies for Removal of Cadmium (II) Ions Removal from Water Using Activated Carbon Derived from Macadamia *Intergrifolia* Nutshell Waste Powder", *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.* 21 (23), pp. 185–97.

37. Tsolele R., Mtunzi F.M., Klink M.J., Pakade V.E. (2019), "An alternative low-cost adsorbent for gold recovery from cyanide-leached liquors: Adsorption isotherm and kinetic studies", *Adsorpt. Sci. Technol.* 37 (1–2), pp. 3–23.
38. Machedi S., Ejidike I.P., Mtunzi F.M., Pakade V.E., Klink M.J. (2019), "Chlorinated Phenols Sorption Performance by Macadamia Activated Carbon and Grafted Macadamia Activated Carbon: Characterization, Kinetics, and Thermodynamic studies", *Orient J. Chem.* 35 (5), pp. 1469–79.
39. Mokete P., Ikechukwu E., Fanyana M. (2019), "Adsorption efficiency of activated macadamia nutshell for the removal Organochlorine pesticides: Endrin and 4,4-DDT from aqueous solution", *J. Pharm. Sci. Res.* 11 (1), pp. 258–62.
40. Damdib S., Vanichsetakul N., Pimpapoat P., Mikhalovsky S., Busquets R., Siyasukh A., et al. (2022), "Removal of Reactive Black Dye in Water by Magnetic Mesoporous Carbon from Macadamia Nutshell", *Adsorpt. Sci. Technol.*, pp. 1–17.
41. Yegon A.K., Mtavangu S.G., Rwiza M.J., Machunda R.L. (2022), "Fluoride Sorption Using Zirconium ion-impregnated Macadamia Nutshell-Derived Biochar from Aqueous Solution: Adsorption Isotherms and Kinetic Modeling", *Res. Square*.
42. Patrick M.M., Themba M.O., Brilliance M.B. (2023), "Fabrication, Characterization and Removal of Methyl Orange, Chromium (Cr) and Lead (Pb) in Aqueous Solutions by Low-Cost Clay/Macadamia Nutshell Powder Ceramic Filters", *Chem. Select* 8 (25), pp. 202204782.
43. Adeiga O.I., Velepini T., Pillay K. (2023), "Polyaniline-decorated Macadamia nutshell composite: an adsorbent for the removal of highly toxic Cr(VI) and efficient catalytic activity of the spent adsorbent for reuse", *Polym. Bull.* 80 (2), pp. 1951–73.
44. Morifi E., Chimuka L., Richards H., Senyolo L., Pillay K. (2022), "Modified Macadamia nutshell nanocomposite for selective removal of hexavalent chromium from wastewater", *South Afr. J. Chem. Eng.* 42. pp. 176–87.
45. Omo-Okoro P.N., Adeiga O.I., Velepini T., Prabakaran E., Curtis C.J., Pillay K. (2023), "Nickel ion removal from aqueous media using polyaniline–macadamia nutshells and its reuse for photodegradation of orange dye", *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20 (8), pp. 8655–72.
46. Moyo M., Modise S.J., Pakade V.E. (2020), "Palladium nanoparticles dispersed on functionalized macadamia nutshell biomass for formic acid-mediated removal of chromium(VI) from aqueous solution", *Sci. Total Environ.* 743, pp. 140614.

47. Nthwane Y.B., Fouda-Mbanga B.G., Thwala M., Pillay K. (2023), "Synthesis and Characterization of MC/TiO<sub>2</sub> NPs Nanocomposite for Removal of Pb<sup>2+</sup> and Reuse of Spent Adsorbent for Blood Fingerprint Detection", *ACS Omega* 8 (30), pp. 26725–38.
48. Li Z., Liang Q., Yang C., Zhang L., Li B., Li D. (2017), "Convenient preparation of nitrogen-doped activated carbon from Macadamia nutshell and its application in supercapacitor", *J. Mater. Sci. Mater. Electron* 28 (18), pp. 13880–7.
49. Wu C., Zhang G., Liu J., Wang Y., Zhao Y., Li G. (2023), "A green strategy to prepare nitrogen-oxygen co-doped porous carbons from macadamia nut shells for post-combustion CO<sub>2</sub> capture and supercapacitors", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 171, pp. 105952.
50. Bai J., Huang J., Yu Q., Demir M., Kilic M., Altay B.N., et al. (2023), "N-doped porous carbon derived from macadamia nut shell for CO<sub>2</sub> adsorption", *Fuel Process. Technol.* 249, pp. 107854.
51. Shen Y. (2022), "Preparation of renewable porous carbons for CO<sub>2</sub> capture – A review", *Fuel Process. Technol.* 236, pp. 107437.
52. Karimi M., Shirzad M., Silva J.A.C., Rodrigues A.E. (2022), "Biomass/Biochar carbon materials for CO<sub>2</sub> capture and sequestration by cyclic adsorption processes: A review and prospects for future directions", *J. CO<sub>2</sub> Util.* 57, pp. 101890.
53. Benedetti V., Patuzzi F., Baratieri M. (2017), "Gasification Char as a Potential Substitute of Activated Carbon in Adsorption Applications", *Energy Procedia* 105, pp. 712–7.
54. Liana A.R., Loriane A.S.R., Gilmar P.T., Rafael R.F., Manoel O.A.M., Aparecido R.C. (2013), "Activated carbon derived from macadamia nut shells: an effective adsorbent for phenol removal", *J. Porous Mater.* 20, pp. 619–27.
55. Pakade V.E., Nchoe O.B., Hlungwane L., Tavengwa N.T. (2017), "Sequestration of hexavalent chromium from aqueous solutions by activated carbon derived from Macadamia nutshells", *Water Sci. Technol.* 75 (1), pp. 196–206.
56. Dao M.T., Le L.T. (2020), "Synthesis of activated carbon from macadamia nutshells activated by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for methylene blue removal in water", *Bioresour. Technol. Rep.* 12, pp. 100583.
57. Dao M.T. (2020), "Research application coal material is prepared from maccadamia peel and denatured by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> to treat methylene blue", *Sci. Technol. Dev. J. - Sci. Earth. Environ.* 3 (2), pp. 96–104.

58. Dao M.T. (2020), "Research application of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activated coal coal and processing by HNO<sub>3</sub> from cake shoulder to process Methylene Blue color", *Sci. Technol. Dev. J. - Sci. Earth. Environ.* 4 (1).
59. Doan N.H.A., Ly P.M., Trung D.M. (2019), "Studying the preparation of activated carbon from macadamia nut shells by chemical activation with NaOH in Methylene Blue treatment application", *Tạp Chí Khoa Học* 15 (3), pp. 89.
62. Dao M.T., Nguyen T.T.T., Nguyen X.D., La D.D., Nguyen D.D., Chang S.W., et al. (2020), "Toxic Metal Adsorption from Aqueous Solution by Activated Biochars Produced from Macadamia Nutshell Waste", *Sustainability* 12 (19), pp. 7909.
63. Dao M.T., Nguyen T.T.T. (2020), "Researching carbon varieties from season-caused shell for use of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> properties to treat lead", *Sci. Technol. Dev. J. - Sci. Earth Environ.* 4 (2).
64. Dao M.T., Tran T.P.L., Vo D.T., Nguyen V.K., Hoang L.T.T.T. (2021), "Utilization of Macadamia Nutshell Residue for the Synthesis of Magnetic Activated Carbon toward Zinc (II) Ion Removal", *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2021 (1), pp. 1–10.
65. IEA (2023), *World Energy Outlook 2023*, IEA, Paris.
66. FAO (2023), *Sustainable bioenergy potential from crop, livestock and woody residues in Rwanda: An integrated bioenergy and food security approach*, FAO, Rome, Italy.
67. Centre of Energy Studies (2021), *Evaluation study for assessment of biomass power and bagasse cogeneration potential in India*, Ministry of New and Renewable Energy, India.
68. Daniel Hoornweg, Perinaz Bhada-Tata (2012), *What a waste: A global review of solid waste management*, The World Bank, Washington D.C.
71. Goyal H.B., Seal D., Saxena R.C. (2008), "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 12 (2), pp. 504–17.
72. Uzoejinwa B.B., He X., Wang S., El-Fatah Abomohra A., Hu Y., Wang Q. (2018), "Co-pyrolysis of biomass and waste plastics as a thermochemical conversion technology for high-grade biofuel production: Recent progress and future directions elsewhere worldwide", *Energy Convers. Manag.* 163, pp. 468–92.

73. Ahmad A.A., Zawawi N.A., Kasim F.H., Inayat A., Khasri A. (2016), "Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 53, pp. 1333–47.
74. Sansaniwal S.K., Pal K., Rosen M.A., Tyagi S.K. (2017), "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72, pp. 363–84.
75. Pandey A., Bhaskar T., Stöcker M., Sukumaran R.K. (2015), "Recent Advances in Thermo-Chemical Conversion of Biomass", Amsterdam, Netherlands.
76. Li Y., Khanal S.K. (2017), "Bioenergy: principles and applications", Hoboken, New Jersey.
77. You S., Ok Y.S., Tsang D.C.W., Kwon E.E., Wang C.H. (2018), "Towards practical application of gasification: a critical review from syngas and biochar perspectives", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 48 (22–24), pp. 1165–213.
78. Patra T.K., Sheth P.N. (2015), "Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 50, pp. 583–93.
79. Udomsirichakorn J., Salam P.A. (2014), "Review of hydrogen-enriched gas production from steam gasification of biomass: The prospect of CaO-based chemical looping gasification", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 30, pp. 565–79.
80. Dogru M., Howarth C.R., Akay G., Keskinler B., Malik A.A. (2002), "Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier", *Energy* 27 (5), pp. 415–27.
81. Liu Y., Aziz M., Kansha Y., Tsutsumi A. (2013), "A novel exergy recuperative drying module and its application for energy-saving drying with superheated steam", *Chem. Eng. Sci.* 100, pp. 392–401.
82. Arena U. (2012), "Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review", *Waste Manag.* 32 (4), pp. 625–39.
83. Kim K.H., Kim J.Y., Cho T.S., Choi J.W. (2012), "Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*)", *Bioresour. Technol.* 118, pp. 158–62.
84. Newalkar G., Iisa K., D'Amico A.D., Sievers C., Agrawal P. (2014), "Effect of Temperature, Pressure, and Residence Time on Pyrolysis of Pine in an Entrained Flow Reactor", *Energy Fuels* 28 (8), pp. 5144–57.

85. Park J., Lee Y., Ryu C., Park Y.K. (2014), "Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields", *Bioresour. Technol.* 155, pp. 63–70.
86. Sanchez-Silva L., López-González D., Villaseñor J., Sánchez P., Valverde J.L. (2012), "Thermogravimetric–mass spectrometric analysis of lignocellulosic and marine biomass pyrolysis", *Bioresour. Technol.* 109, pp. 163–72.
87. Shen Y., Zhao P., Shao Q., Takahashi F., Yoshikawa K. (2015), "In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel–iron catalysts for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier", *Appl. Energy* 160, pp. 808–19.
88. Tanner J., Kabir K.B., Müller M., Bhattacharya S. (2015), "Low temperature entrained flow pyrolysis and gasification of a Victorian brown coal", *Fuel* 154, pp. 107–13.
89. Tremel A., Haselsteiner T., Kunze C., Spliethoff H. (2012), "Experimental investigation of high temperature and high pressure coal gasification", *Appl. Energy* 92, pp. 279–85.
90. Xue Y., Zhou S., Brown R.C., Kelkar A., Bai X. (2015), "Fast pyrolysis of biomass and waste plastic in a fluidized bed reactor", *Fuel* 156, pp. 40–6.
91. Ceylan S., Topçu Y. (2014), "Pyrolysis kinetics of hazelnut husk using thermogravimetric analysis", *Bioresour. Technol.* 156, pp. 182–8.
92. Erkiaga A., Lopez G., Amutio M., Bilbao J., Olazar M. (2014), "Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor", *Chem. Eng. J.* 237, pp. 259–67.
93. Manyà J.J. (2012), "Pyrolysis for Biochar Purposes: A Review to Establish Current Knowledge Gaps and Research Needs", *Environ. Sci. Technol.* 46 (15), pp. 7939–54.
94. Ronsse F., Van H.S., Dickinson D., Prins W. (2013), "Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions", *GCB Bioenergy* 5 (2), pp. 104–15.
95. Zhao L., Cao X., Mašek O., Zimmerman A. (2013), "Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures", *J. Hazard. Mater.* 256–257, pp. 1–9.



96. McKendry P. (2002), "Energy production from biomass (part 3): gasification technologies", *Bioresour. Technol.* 83 (1), pp. 55–63.
97. Di Blasi C., Branca C. (2013), "Modeling a stratified downdraft wood gasifier with primary and secondary air entry", *Fuel* 104, pp. 847–60.
98. Puig-Arnavat M., Bruno J.C., Coronas A. (2010), "Review and analysis of biomass gasification models", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 14 (9), pp. 2841–51.
99. Di Blasi C. (2009), "Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars", *Prog. Energy Combust. Sci.* 35 (2), pp. 121–40.
100. Cha J.S., Park S.H., Jung S.C., Ryu C., Jeon J.K., Shin M.C., et al. (2016), "Production and utilization of biochar: A review", *J. Ind. Eng. Chem.* 40, pp. 1–15.
101. Gómez-Barea A., Ollero P., Leckner B. (2013), "Optimization of char and tar conversion in fluidized bed biomass gasifiers", *Fuel* 103, pp. 42–52.
102. Emami T.L., Irfan M.F., Wan D.W.A.M., Chakrabarti M.H. (2012), "The effect of temperature on various parameters in coal, biomass and CO-gasification: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (8), pp. 5584–96.
103. Asadullah M. (2014), "Barriers of commercial power generation using biomass gasification gas: A review", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29, pp. 201–15.
104. Xu P., Jin Y., Cheng Y. (2017), "Thermodynamic Analysis of the Gasification of Municipal Solid Waste", *Engineering* 3 (3), pp. 416–22.
105. He M., Hu Z., Xiao B., Li J., Guo X., Luo S., et al. (2009), "Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition", *Int. J. Hydrog. Energy* 34 (1), pp. 195–203.
106. Pu G., Zhou H.P., Hao G.T. (2013), "Study on pine biomass air and oxygen/steam gasification in the fixed bed gasifier", *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (35), pp. 15757–63.
107. Yan F., Luo S.Y., Hu Z.Q., Xiao B., Cheng G. (2010), "Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition", *Bioresour. Technol.* 101 (14), pp. 5633–7.

108. Jamin N.A., Samad N.A.F.A., Saleh S. (2019), "Synthesis gas production of food and wood wastes in a fluidized bed gasifier using thermodynamic equilibrium model", *AIP Conf. Proceed.* 2124 (1), pp. 020041
109. Cho D.W., Kwon G., Yoon K., Tsang Y.F., Ok Y.S., Kwon E.E., et al. (2017), "Simultaneous production of syngas and magnetic biochar via pyrolysis of paper mill sludge using CO<sub>2</sub> as reaction medium", *Energy Convers. Manag.* 145, pp. 1–9.
110. Chen G., Yao J., Yang H., Yan B., Chen H. (2015), "Steam gasification of acid-hydrolysis biomass CAHR for clean syngas production", *Bioresour. Technol.* 179, pp. 323–30.
111. Jared P.C., John J.M. (2002), "Benchmarking biomass gasification technologies for fuels, chemicals and hydrogen production" US Dep. *Energy Natl. Energy Technol. Lab.*
112. Fernandez-Lopez M., Pedroche J., Valverde J.L., Sanchez-Silva L. (2017), "Simulation of the gasification of animal wastes in a dual gasifier using Aspen Plus®", *Energy Convers. Manag.* 140, pp. 211–7.
113. Gujar A.C., Baik J., Garceau N., Muradov N., T-Raissi A. (2014), "Oxygen-blown gasification of pine charcoal in a top-lit downdraft moving-hearth gasifier", *Fuel* 118, pp. 27–32.
114. Gül S., Akgün F., Aydar E., Ünlü N. (2018), "Pressurized gasification of lignite in a pilot scale bubbling fluidized bed reactor with air, oxygen, steam and CO<sub>2</sub> agents", *Appl. Therm. Eng.* 130, pp. 203–10.
115. Kumar A., Jones D., Hanna M. (2009), "Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology", *Energies* 2 (3), pp. 556–81.
116. Patil K., Bhoi P., Huhnke R., Bellmer D. (2011), "Biomass downdraft gasifier with internal cyclonic combustion chamber: Design, construction, and experimental results", *Bioresour. Technol.* 102 (10), pp. 6286–90.
117. Yao X., Yu Q., Xie H., Duan W., Han Z., Liu S., et al. (2017), "Syngas production through biomass/CO<sub>2</sub> gasification using granulated blast furnace slag as heat carrier", *J. Renew. Sustain. Energy* 9 (5), pp. 053101.
118. Lahijani P., Zainal Z.A., Mohamed A.R., Mohammadi M. (2013), "Co-gasification of tire and biomass for enhancement of tire-char reactivity in CO<sub>2</sub> gasification process", *Bioresour. Technol.* 138, pp. 124–30.

119. Oh J.I., Lee J., Lee T., Ok Y.S., Lee S.R., Kwon E.E. (2017), "Strategic CO<sub>2</sub> utilization for shifting carbon distribution from pyrolytic oil to syngas in pyrolysis of food waste", *J. CO<sub>2</sub> Util.* 20, pp. 150–5.
120. Ollero P., Serrera A., Arjona R., Alcantarilla S. (2003), "The CO<sub>2</sub> gasification kinetics of olive residue", *Biomass Bioenergy* 24 (2), pp. 151–61.
121. Iliuta I., Leclerc A., Larachi F. (2010), "Allothermal steam gasification of biomass in cyclic multi-compartment bubbling fluidized-bed gasifier/combustor – New reactor concept", *Bioresour. Technol.* 101 (9), pp. 3194–208.
122. Lee J., Lee T., Ok Y.S., Oh J.I., Kwon E.E. (2017), "Using CO<sub>2</sub> to mitigate evolution of harmful chemical compounds during thermal degradation of printed circuit boards", *J. CO<sub>2</sub> Util.* 20, pp. 66–72.
123. Pfeifer C., Koppatz S., Hofbauer H. (2011), "Steam gasification of various feedstocks at a dual fluidised bed gasifier: Impacts of operation conditions and bed materials", *Biomass Convers. Biorefinery* 1 (1), pp. 39–53.
124. Tay H.L., Kajitani S., Zhang S., Li C.Z. (2013), "Effects of gasifying agent on the evolution of char structure during the gasification of Victorian brown coal", *Fuel* 103, pp. 22–8.
125. Lee T., Lee J., Ok Y.S., Oh J.I., Lee S.R., Rinklebe J., et al. (2017), "Utilizing CO<sub>2</sub> to suppress the generation of harmful chemicals from thermal degradation of polyvinyl chloride", *J. Clean. Prod.* 162, pp. 1465–71.
126. Xiu S., Shahbazi A., Li R. (2017), "Characterization, Modification and Application of Biochar for Energy Storage and Catalysis: A Review", *Trends Renew. Energy* 3 (1), pp. 86–101.
127. Nguyen H.N., Van De S.L., Le D.D. (2018), "Kinetics of rice husk char gasification in an H<sub>2</sub>O or a CO<sub>2</sub> atmosphere", *Energy Sources Part Recovery Util Environ Eff.* 40 (14), pp. 1701–13.
128. Janu R., Mrlik V., Ribitsch D., Hofman J., Sedláček P., Bielská L., et al. (2021), "Biochar surface functional groups as affected by biomass feedstock, biochar composition and pyrolysis temperature", *Carbon Resour. Convers.* 4, pp. 36–46.
129. Banik C., Lawrinenko M., Bakshi S., Laird D.A. (2018), "Impact of Pyrolysis Temperature and Feedstock on Surface Charge and Functional Group Chemistry of Biochars", *J. Environ. Qual.* 47 (3), pp. 452–61.

130. Guizani C., Jeguirim M., Gadiou R., Escudero S.F.J., Salvador S. (2016), "Biomass char gasification by H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> and their mixture: Evolution of chemical, textural and structural properties of the chars", *Energy* 112, pp. 133–45.
131. Dupont C., Nocquet T., Da Costa J.A., Verne-Tournon C. (2011), "Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements", *Bioresour. Technol.* 102 (20), pp. 9743–8.
132. Nguyen H.N., Nguyen P.L.T., Tran V.B. (2021), "Zero-waste biomass gasification: Use of residues after gasification of bagasse pellets as CO<sub>2</sub> adsorbents", *Therm. Sci. Eng. Prog.* 26, pp. 101080.
133. Ajien A., Idris J., Md Sofwan N., Husen R., Seli H. (2023), "Coconut shell and husk biochar: A review of production and activation technology, economic, financial aspect and application", *Waste Manag. Res. J. Sustain. Circ. Econ.* 41 (1), pp. 37–51.
134. Nguyen H.N., Khuong D.A., Tran-Nguyen P.L., Tsubota T. (2022), "Towards sustainable biomass gasification: Evolution of bagasse char characteristics throughout gasification", *Biomass Bioenergy* 158, pp. 106384.
135. Çeçen F., Aktaş Ö. (2012), "Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment", Weinheim, Germany.
136. Qian K., Kumar A., Patil K., Bellmer D., Wang D., Yuan W., et al. (2013), "Effects of Biomass Feedstocks and Gasification Conditions on the Physiochemical Properties of Char", *Energies* 6 (8), pp. 3972–86.
137. Jung H., Sewu D.D., Ohemeng-Boahen G., Lee D.S., Woo S.H. (2019), "Characterization and adsorption performance evaluation of waste char by-product from industrial gasification of solid refuse fuel from municipal solid waste", *Waste Manag.* 91, pp. 33–41.
138. To M.H., Hadi P., Hui C.W., Ki L.C.S., et al. (2019), "Waste biomass gasification char derived activated carbon for pharmaceutical carbamazepine removal from water", *Resour. Environ. Inf. Eng.* 1 (1), pp. 36–44.
139. Catizzone E., Sposato C., Romanelli A., Barisano D., Cornacchia G., Marsico L., et al. (2021), "Purification of Wastewater from Biomass-Derived Syngas Scrubber Using Biochar and Activated Carbons", *Int. J. Environ. Res. Public Health* 18 (8), pp. 4247.

140. Back J.O., Hupfauf B., Rößler A., Penner S., Rupprich M. (2020), "Adsorptive removal of micropollutants from wastewater with floating-fixed-bed gasification char", *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (3), pp. 103757.
141. Mayakaduwa S.S., Kumarathilaka P., Herath I., Ahmad M., Al-Wabel M., Ok Y.S., et al. (2016), "Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal", *Chemosphere* 144, 2516–21.
142. Ramanayaka S., Tsang D.C.W., Hou D., Ok Y.S., Vithanage M. (2020), "Green synthesis of graphitic nanobiochar for the removal of emerging contaminants in aqueous media", *Sci. Total Environ.* 706, pp. 135725.
143. Ahmad A.A., Ahmad M.A., Yahaya N.K.E.M., Karim J. (2021), "Adsorption of malachite green by activated carbon derived from gasified Hevea brasiliensis root", *Arab J. Chem.* 14 (4), pp. 103104.
144. Do Nascimento B.F., De Araujo C.M.B., Do Nascimento A.C., Da Costa G.R.B., Gomes B.F.M.L., Da Silva M.P., et al. (2021), "Adsorption of Reactive Black 5 and Basic Blue 12 using biochar from gasification residues: Batch tests and fixed-bed breakthrough predictions for wastewater treatment", *Bioresour. Technol. Rep.* 15, pp. 100767.
145. Kelm M.A.P., Da Silva J.M.J., De Barros H.S.H., De Araujo C.M.B., De Assis F.R.B., Freitas E.J., et al. (2019), "Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes", *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (28), pp. 28558–73.
146. Maneerung T., Liew J., Dai Y., Kawi S., Chong C., Wang C.H. (2016), "Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies", *Bioresour. Technol.* 200, pp. 350–9.
147. Dias D., Lapa N., Bernardo M., Ribeiro W., Matos I., Fonseca I., et al. (2018), "Cr(III) removal from synthetic and industrial wastewaters by using co-gasification chars of rice waste streams", *Bioresour. Technol.* 266, pp. 39–50.
148. Kilpimaa S., Runtti H., Kangas T., Lassi U., Kuokkanen T. (2015), "Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution", *J. Ind. Eng. Chem.* 21, pp. 1354–64.

149. Carnimeo C., Colatorti N., D'Orazio V., Trotti P., Loffredo E. (2023), "Potential of Biochar from Wood Gasification to Retain Endocrine Disrupting Chemicals", *Materials* 16 (2), pp. 569.
150. Parthasarathy P., Sajjad S., Saleem J., Alherbawi M., McKay G. (2022), "A Review of the Removal of Dyestuffs from Effluents onto Biochar", *Separations*. 9 (6), pp. 139.
151. Dias D., Bernardo M., Pinto F., Fonseca I., Lapa N. (2022), "Cr(III) dynamic removal in a fixed-bed column by using a co-gasification char", *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19 (9), pp. 8145–58.
152. Klinghoffer N.B., Castaldi M.J., Nzihou A. (2012), "Catalyst Properties and Catalytic Performance of Char from Biomass Gasification", *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (40), pp. 13113–22.
153. Benedetti V., Cordioli E., Patuzzi F. (2019), "CO<sub>2</sub> Adsorption study on pure and chemically activated chars derived from commercial biomass gasifiers", *J. CO<sub>2</sub> Util.* 33, pp. 46–54.
154. Dissanayake P.D., Choi S.W., Igalavithana A.D., Yang X., Tsang D.C.W., Wang C.H., et al. (2020), "Sustainable gasification biochar as a high efficiency adsorbent for CO<sub>2</sub> capture: A facile method to designer biochar fabrication", *Renew. Sustain. Energy Rev.* 124, pp. 109785.
155. Marchelli F., Cordioli E., Patuzzi F., Sisani E., Barelli L., Baratieri M., et al. (2019), "Experimental study on H<sub>2</sub>S adsorption on gasification char under different operative conditions", *Biomass Bioenergy* 126, pp.106–16.
156. Pelaez-Samaniego M.R., Perez J.F., Ayiania M., Garcia-Perez T. (2020), "Chars from wood gasification for removing H<sub>2</sub>S from biogas", *Biomass Bioenergy* 142, pp. 105754.
157. Khuong D.A., Nguyen H.N., Tsubota T. (2021), "Activated carbon produced from bamboo and solid residue by CO<sub>2</sub> activation utilized as CO<sub>2</sub> adsorbents", *Biomass Bioenergy* 148, pp. 106039.
158. Khuong D.A., Nguyen H.N., Tsubota T. (2021), "CO<sub>2</sub> activation of bamboo residue after hydrothermal treatment and performance as an EDLC electrode", *RSC Adv.* 11 (16), pp. 9682–92.

159. Aftab B., Ok Y.S., Cho J., Hur J. (2019), "Targeted removal of organic foulants in landfill leachate in forward osmosis system integrated with biochar/activated carbon treatment", *Water Res.* 160, pp. 217–27.
160. Ambaye T.G., Vaccari M., Van Hullebusch E.D., Amrane A., Rtimi S. (2021), "Mechanisms and adsorption capacities of biochar for the removal of organic and inorganic pollutants from industrial wastewater", *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 18(10), pp. 3273–94.
161. Almanassra I.W., Mckay G., Kochkodan V., Ali A.M., Al-Ansari T. (2021), "A state of the art review on phosphate removal from water by biochars", *Chem. Eng. J.* 409, pp. 128211.
162. Zhong Y., Igalavithana A.D., Zhang M., Li X., Rinklebe J., Hou D., et al. (2020), "Effects of aging and weathering on immobilization of trace metals/metalloids in soils amended with biochar", *Environ. Sci. Process. Impacts* 22(9), pp. 1790–808.
163. Zulfiqar M., Rabat N.E., Bahadar A., Lashari N., Mahnashi M.H., Alqarni A.O. (2022), "Development of *Elaeis guineensis*/polyvinyl alcohol/carbon nanotube composites for efficient adsorption of dye: Experimental and theoretical approach", *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 19(7), pp. 6499–520.
164. Rouibah K., Ferkous H., Delimi A., Himeur T., Benamira M., Zighed M., et al. (2023), "Biosorption of zinc (II) from synthetic wastewater by using *Inula Viscosa* leaves as a low-cost biosorbent: Experimental and molecular modeling studies", *J. Environ. Manage.* 326, pp. 116742.
165. Zhang J., Shao J., Jin Q., Li Z., Zhang X., Chen Y., et al. (2019), "Sludge-based biochar activation to enhance Pb(II) adsorption", *Fuel* 252, pp. 101–8.
166. Zubair M., Manzar M.S., Suleiman M.A., Fernandes D.P., Meili L., Essa W.A.B., et al. (2022), "Production of magnetic biochar-steel dust composites for enhanced phosphate adsorption", *J. Water Process. Eng.* 47, pp. 102793.
167. Wathukarage A., Herath I., Iqbal M.C.M., Vithanage M. (2019), "Mechanistic understanding of crystal violet dye sorption by woody biochar: implications for wastewater treatment", *Environ. Geochem. Health* 41(4), pp. 1647–61.
168. Creamer A.E., Gao B., Zhang M. (2014), "Carbon dioxide capture using biochar produced from sugarcane bagasse and hickory wood", *Chem. Eng. J.* 249, pp. 174–9.

169. Bui M., Adjiman C.S., Bardow A., Anthony E.J., Boston A., Brown S., et al. (2018), "Carbon capture and storage (CCS): the way forward", *Energy Environ. Sci.* 11(5), pp. 1062–176.
170. Dai X., Antal M.J. (1999), "Synthesis of a High-Yield Activated Carbon by Air Gasification of Macadamia Nut Shell Charcoal", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (9), pp. 3386–95.
171. Tam M.S., Antal M.J. (1999), "Preparation of Activated Carbons from Macadamia Nut Shell and Coconut Shell by Air Activation", *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (11), pp. 4268–76.
172. Njuguna F., Ndiritu H., Gathitu B., Hawi M., Munyalo J. (2023), "Kinetic modeling and optimization of process parameters for gasification of macadamia nutshells with air preheating: A combined use of Aspen Plus and response surface methodology (RSM)", *Bioresour. Technol. Rep.* 22, pp. 101477.
173. Njuguna F.I., Ndiritu H.M., Gathitu B.B., Hawi M., Munyalo J.M. (2023), "Experimental investigation and optimization of the gasification parameters of macadamia nutshells in a batch-fed bubbling fluidized bed gasifier with air preheating", *Energy Storage Sav.* 2 (4), pp. 559–70.
174. Lachman J., Baláš M., Lisý M., Lisá H., Milčák P, Elbl P. (2021), "An overview of slagging and fouling indicators and their applicability to biomass fuels", *Fuel Process. Technol.* 217, pp. 106804.
175. Nguyen A.T.Q., Bui T.A, Mai N.T., Tran H.T, Tran S.V., Nguyen N.H., et al. (2020), "Release kinetics of potassium from silica-rich fern-derived biochars", *Agron. J.* 112 (3), pp. 1713–25.
176. Romero M.J.A., Duca D., Maceratesi V., Di Stefano S., De Francesco C., Toscano G. (2023), "Preliminary Study on the Thermal Behavior and Chemical-Physical Characteristics of Woody Biomass as Solid Biofuels", 2023 11 (1), pp. 154.
177. Guizani C., Escudero S.F.J., Salvador S. (2014), "Effects of CO<sub>2</sub> on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties", *Fuel* 116, pp. 310–20.
178. Goodman E.D., Latimer A.A., Yang A.C., Wu L., Tahsini N., Abild-Pedersen F., et al. (2018), "Low-Temperature Methane Partial Oxidation to Syngas with Modular Nanocrystal Catalysts", *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (9), pp. 5258–67.



179. Wang G., Zhang J., Shao J., Liu Z., Wang H., Li X., et al. (2016), "Experimental and modeling studies on CO<sub>2</sub> gasification of biomass chars", *Energy* 114, pp. 143–54.
180. Chen T., Zhang J., Wang Z., Zhao R., He J., Wu J., et al. (2020), "Oxygen-enriched gasification of lignocellulosic biomass: Syngas analysis, physicochemical characteristics of the carbon-rich material and its utilization as an anode in lithium ion battery", *Energy* 212, pp. 118771.
181. Ostadi M., Rytter E., Hillestad M. (2019), "Boosting carbon efficiency of the biomass to liquid process with hydrogen from power: The effect of H<sub>2</sub>/CO ratio to the Fischer-Tropsch reactors on the production and power consumption", *Biomass Bioenergy* 127, pp. 105282.
182. Mozafari A., Farshchi T.F., Farsi M., Seyed M.S.A.H. (2017), "Thermodynamic modeling and optimization of thermolysis and air gasification of waste tire", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 126, 415–22.
183. Spokas K.A., Baker J.M., Reicosky D.C. (2010), "Ethylene: potential key for biochar amendment impacts", *Plant Soil* 333 (1–2), pp. 443–52.
184. Pansuriya C., Cloward J., Bai, Hu C., Khalilinejad S., Liu P.P. (2014), *Biomass Gasification Research*, Eastern Illinois University, Illinois, USA
185. Aryal N., Odde M., Bøgeholdt P.C., Ditlev M.O.L., Vedel W.K.M. (2021), "Methane production from syngas using a trickle-bed reactor setup", *Bioresour Technol.* 333, pp. 125183.
186. Dascomb J., Krothapalli A., Fakhrai R. (2013), "Thermal conversion efficiency of producing hydrogen enriched syngas from biomass steam gasification", *Int. J. Hydrog. Energy* 38 (27), pp. 11790–8.
187. Park S.J., Son S.H., Kook J.W., Ra H.W., Yoon S.J., Mun T.Y., et al. (2021), "Gasification operational characteristics of 20-tons-Per-Day rice husk fluidized-bed reactor", *Renew. Energy* 169, pp. 788–98.
188. Awais M., Li W., Munir A., Omar M.M., Ajmal M. (2021), "Experimental investigation of downdraft biomass gasifier fed by sugarcane bagasse and coconut shells", *Biomass Convers. Biorefinery* 11 (2), pp. 429–44.
189. Schneider C., Zeller M., Böhm D., Kolb T. (2021), "Influence of pressure on the gasification kinetics of two high-temperature beech wood chars with CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and its mixture", *Fuel* 299, pp. 120523.

190. Roh S.A., Yun J.H., Keel S.G., Min T.J., Lee J.K. (2014), "Steam Gasification Kinetics of Sawdust Char at High Temperature", *Korean Chem. Eng. Res.* 52 (6):821–5.
191. Nguyen H.X., Nguyen V.T., Tran C.T., Nguyen A.T.Q., Nguyen-Thanh L., Bui A.T.K., et al. (2019), "Characterization and implication of phytolith-associated potassium in rice straw and paddy soils", *Arch. Agron. Soil Sci.* 65 (10), pp. 1354–69.
192. Xing W., Liu C., Zhou Z., Zhou J., Wang G., Zhuo S., et al. (2014), "Oxygen-containing functional group-facilitated CO<sub>2</sub> capture by carbide-derived carbons", *Nanoscale Res. Lett.* 9 (1), pp. 189.
193. Kudin K.N., Ozbas B., Schniepp H.C., Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R. (2008), "Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets", *Nano Lett.* 8 (1), pp. 36–41.
194. Song X., Wang L., Gong J., Zhan X., Zeng Y. (2020), "Exploring a New Method to Study the Effects of Surface Functional Groups on Adsorption of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on Activated Carbons", *Langmuir* 36 (14), pp. 3862–70.
195. Liu Y., Wilcox J. (2012), "Effects of Surface Heterogeneity on the Adsorption of CO<sub>2</sub> in Microporous Carbons", *Environ. Sci. Technol.* 46 (3), pp. 1940–7.
196. Yuan J.H., Xu R.K., Zhang H. (2011), "The forms of alkalis in the biochar produced from crop residues at different temperatures", *Bioresour. Technol.* 102 (3), pp. 3488–97.
197. Xu R.K., Zhao A.Z., Yuan J.H., Jiang J. (2012), "pH buffering capacity of acid soils from tropical and subtropical regions of China as influenced by incorporation of crop straw biochars", *J. Soils Sediments* 12 (4), pp. 494–502.
198. Dupont C., Jacob S., Marrakchy K.O., Hognon C., Grateau M., Labalette F., et al. (2016), "How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics", *Energy* 109, pp. 430–5.
199. Walton K.S., Abney M.B., Douglas L.V.M. (2006), "CO<sub>2</sub> adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange", *Microporous Mesoporous Mater.* 91 (1–3), pp. 78–84.
200. D'Alessandro D.M., Smit B., Long J.R. (2010), "Carbon Dioxide Capture: Prospects for New Materials", *Angew Chem. Int. Ed.* 49 (35), pp. 6058–82.

201. Yang X.B., Ying G.G., Peng P.A., Wang L., Zhao J.L., Zhang L.J., et al. (2010), "Influence of Biochars on Plant Uptake and Dissipation of Two Pesticides in an Agricultural Soil", *J. Agric. Food Chem.* 58 (13), pp. 7915–21.
202. Lou L., Wu B., Wang L., Luo L., Xu X., Hou J., et al. (2011), "Sorption and ecotoxicity of pentachlorophenol polluted sediment amended with rice-straw derived biochar", *Bioresour. Technol.* 102 (5), pp. 4036–41.
203. Ahmad M., Lee S.S., Dou X., Mohan D., Sung J.K., Yang J.E., et al. (2012), "Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water", *Bioresour. Technol.* 118, pp. 536–44.
204. Kong H., He J., Gao Y., Wu H., Zhu X. (2011), "Cosorption of Phenanthrene and Mercury(II) from Aqueous Solution by Soybean Stalk-Based Biochar", *J. Agric. Food Chem.* 59 (22), pp. 12116–23.
205. Zgureva-Filipova D., Gosheva L., Petrova R., Filipov K. (2023), "Utilizing of sunflower seed husk through production of biochar and its application in systems for purification of water contaminated with cadmium", *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* 1128 (1), pp. 012025.
206. Ferrari A.C., Robertson J. (2004), "Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond", *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (1824), pp. 2477–512.
207. Li Z., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J. (2023), "Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres", *Prog. Mater. Sci.* 135, pp. 101089.
208. Ivanova M.V., Lamprecht C., Loureiro M.J., Huzil J.T., Foldvari M. (2012), "Pharmaceutical characterization of solid and dispersed carbon nanotubes as nanoexcipients", *Int. J. Nanomedicine* 7, pp. 403.
209. Yoshida A., Kaburagi Y., Hishiyama Y. (2006), "Full width at half maximum intensity of the G band in the first order Raman spectrum of carbon material as a parameter for graphitization", *Carbon* 44 (11), pp. 2333–5.
210. Dias D., Lapa N., Bernardo M., Godinho D., Fonseca I., Miranda M., et al. (2017), "Properties of chars from the gasification and pyrolysis of rice waste streams towards their valorisation as adsorbent materials", *Waste Manag.* 65, pp. 186–94.

211. Brewer C.E., Schmidt-Rohr K., Satrio J.A., Brown R.C. (2009), "Characterization of biochar from fast pyrolysis and gasification systems", *Environ. Prog. Sustain. Energy* 28 (3), pp. 386–96.
212. Benedetti V., Patuzzi F., Baratieri M. (2018), "Characterization of char from biomass gasification and its similarities with activated carbon in adsorption applications", *Appl. Energy* 227, pp. 92–9.
213. Liu T., Fang Y., Wang Y. (2008), "An experimental investigation into the gasification reactivity of chars prepared at high temperatures", *Fuel* 87 (4–5), pp. 460–6.
214. Deng L., Ye J., Jin X., Zhu T., Che D. (2017), "Release and Transformation of Potassium during Combustion of Biomass", *Energy Procedia* 142, pp. 401–6.
215. Dupont C., Nocquet T., Da Costa J.A., Verne-Tournon C. (2011), "Kinetic modelling of steam gasification of various woody biomass chars: Influence of inorganic elements", *Bioresour. Technol.* 102 (20), pp. 9743–8.
216. Strandberg A., Holmgren P., Wagner D.R., Molinder R., Wiinikka H., Umeki K., et al. (2017), "Effects of Pyrolysis Conditions and Ash Formation on Gasification Rates of Biomass Char", *Energy Fuels* 31 (6), pp. 6507–14.
217. McKee D.W. (1983), "Mechanisms of the alkali metal catalysed gasification of carbon", *Fuel* 62 (2), pp. 170–5.
218. Trubetskaya A. (2022), "Reactivity Effects of Inorganic Content in Biomass Gasification: A Review", *Energies* 15 (9), pp. 3137.
219. González B., Manyà J.J. (2020), "Activated olive mill waste-based hydrochars as selective adsorbents for CO<sub>2</sub> capture under postcombustion conditions", *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* 149, pp. 107830.
220. Kim K.C., Yoon T.U., Bae Y.S. (2016), "Applicability of using CO<sub>2</sub> adsorption isotherms to determine BET surface areas of microporous materials", *Microporous Mesoporous Mater.* 224, pp. 294–301.
221. Nguyen T.P., Nguyen H.N., Dao T.D., Trinh B.N., Le P.T., Dinh T.M.T., et al. (2023), "Potential use of residues from thermal conversion processes for CO<sub>2</sub> capture", *Vietnam J. Sci. Technol.* 61 (2), pp. 288-297.

222. Ello A.S., De Souza L.K.C., Trokourey A., Jaroniec M. (2013), "Coconut shell-based microporous carbons for CO<sub>2</sub> capture", *Microporous Mesoporous Mater.* 180, pp. 280–3.
223. Shahkarami S., Azargohar R., Dalai A.K., Soltan J. (2015), "Breakthrough CO<sub>2</sub> adsorption in bio-based activated carbons", *J. Environ. Sci.* 34, pp. 68–76.
224. Rehman R., Mahmud T., Irum M. (2015), "Brilliant Green Dye Elimination from Water Using *Psidium guajava* Leaves and *Solanum tuberosum* Peels as Adsorbents in Environmentally Benign Way", *J. Chem.* 2015 (12), pp. 1–8.
225. Nandi B.K., Patel S. (2017), "Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation", *Arab. J. Chem.* 10 (2), pp. S2961–8.
226. Gul S., Whalen J.K., Thomas B.W., Sachdeva V., Deng H. (2015), "Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions", *Agric. Ecosyst. Environ.* 206, pp. 46–59.
227. Román S., Ledesma B., González J.F., Al-Kassir A., Engo G., Álvarez-Murillo A. (2013), "Two stage thermal regeneration of exhausted activated carbons. Steam gasification of effluents", *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, pp. 201–6.