

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

**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

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIÊN SĨ CHUYÊN NGÀNH  
VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO**

**Hà Nội – 2024**

Công trình được hoàn thành tại: Trường Đại học Công nghệ,  
Đại học Quốc gia Hà Nội

Người hướng dẫn khoa học: GS.TS. Nguyễn Năng Định

Người đồng hướng dẫn: TS. Nguyễn Hồng Nam

Phản biện: .....

.....

Phản biện: .....

.....

Phản biện: .....

.....

Luận án sẽ được bảo vệ trước Hội đồng cấp Đại học Quốc  
gia chấm luận án tiến sĩ họp tại .....

vào hồi            giờ            ngày            tháng            năm

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam
- Trung tâm Thông tin - Thư viện, Đại học Quốc gia Hà  
Nội

## GIỚI THIỆU

Sự bùng nổ dân số và phát triển kinh tế toàn cầu khiến nhu cầu năng lượng ngày càng tăng cao, dẫn tới sự khan hiếm và cạn kiệt các nguồn nhiên liệu hóa thạch. Điều này đã thúc đẩy sự phát triển của các nguồn năng lượng tái tạo, bao gồm năng lượng sinh khối. Khí hóa sinh khối là một công nghệ linh hoạt và hiệu quả, chuyển đổi nguyên liệu sinh khối rắn thành khí tổng hợp, một loại nhiên liệu khí có nhiều ứng dụng. Bên cạnh đó, quá trình khí hóa còn được xác định là một quá trình hoạt hóa vật lý không toàn phần vật liệu carbon, giúp cải thiện cấu trúc rỗng xốp và hiệu suất hấp phụ của vật liệu. Phụ phẩm hạt mắc ca còn là một nguồn nguyên liệu khả thi cho khí hóa sinh khối. Ngoài ra, phụ phẩm hạt mắc ca đã nhận được sự quan tâm từ các nhóm nghiên cứu để làm nguyên liệu sinh khối tổng hợp vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm hiệu suất cao thông qua các phương pháp hóa học. Chính vì vậy, cần có các nghiên cứu kỹ lưỡng về các đặc tính của than sinh ra sau quá trình khí hóa để xác định tính phù hợp của việc tổng hợp vật liệu hấp phụ, và khí nhiên liệu từ phụ phẩm hạt mắc ca bằng công nghệ khí hóa, từ đó giảm thiểu tác động môi trường và nâng cao tính bền vững.

**Mục tiêu của luận án** 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.

**Các phương pháp nghiên cứu** được sử dụng để thực hiện luận án bao gồm đánh giá tài liệu, thí nghiệm khí hóa được tiến hành ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô thử nghiệm. Các mẫu than sau quá trình khí hóa được phân tích và đánh giá về đặc tính và khả năng ứng dụng của chúng.

**Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của luận án này:** Kết quả thu được trong luận án có ý nghĩa xác định tính khả thi và hiệu quả của việc tổng hợp vật liệu carbon 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.

**Kết quả của luận án** được công bố trên các tạp chí khoa học quốc tế và trong nước cũng như kỷ yếu hội nghị chuyên ngành.

**Cấu trúc của luận án:**

**Giới thiệu**

**Chương 1: Tổng quan**

**Chương 2: Phương pháp và vật liệu**

**Chương 3: Nghiên cứu sử dụng phụ phẩm hạt mắc ca làm nguyên liệu khí hóa sinh khối sinh nhiên liệu**

**Chương 4: Nghiên cứu đặc tính vật liệu than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca**

**Chương 5: Thử nghiệm ứng dụng than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca**

## **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, tiệm cận vùng khí hậu nhiệt đới. Hạt mắc ca được trồng chủ yếu để lấy nhân, thường được ép lấy dầu ăn hoặc sấy khô để tiêu thụ trực tiếp. Quả mắc ca bao gồm ba thành phần chính: vỏ trái, vỏ hạt, và nhân.

#### **1.1.2. Tình hình sản xuất**

Nghiên cứu của Hội đồng Hạt & Trái cây Sấy Quốc tế cho thấy sản lượng hạt mắc ca trên toàn cầu đã liên tục tăng trong thập kỷ qua. 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.

#### **1.1.3. Phụ phẩm hạt mắc ca**

Vỏ quả mắc ca là lớp vỏ ngoài cùng của quả mắc ca có kết cấu cứng và xơ đặc trưng. Nhân hạt mắc ca chỉ chiếm khoảng 30 % khối lượng quả. Sản lượng hạt mắc ca toàn cầu được xác định là 78.415 tấn, tương đương với khoảng 183 nghìn tấn phụ phẩm phát sinh hàng năm từ hoạt động sản xuất mắc ca. Tính chất lý-hóa của một trong hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, cụ thể là vỏ hạt, phù hợp để thay thế gỗ làm nguyên liệu cho công nghệ năng lượng sinh khối.

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

Vỏ hạt mắc ca, có độ ẩm thấp, mật độ khối cao và phù hợp với các quá trình chuyên hóa nhiệt hóa. Hàm lượng chất bốc bay cao, hàm lượng carbon cố định, hàm lượng tro thấp, nhiệt trị cao và lượng nitrogen và lưu huỳnh tối thiểu đều góp phần vào tiềm năng sản xuất năng lượng của vỏ hạt mắc ca. Tuy nhiên, dữ liệu về tính phù hợp của vỏ quả mắc ca cho các quá trình chuyên hóa nhiệt hóa còn hạn chế, do đó cần phải phân tích và đánh giá loại phụ phẩm này.

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

Nghiên cứu về vỏ quả mắc ca đã cho thấy tiềm năng trong việc làm vật liệu hấp phụ thuốc nhuộm trong nước. Tuy nhiên, các nghiên cứu về ứng dụng của vỏ quả mắc ca vẫn còn hạn chế cả trong nước và trên thế giới.

Than sinh học từ vỏ hạt mắc ca, có cấu trúc rỗng xốp, đã được nghiên cứu về khả năng hấp phụ và loại bỏ các ion kim loại nặng trong nước thải mỏ quặng có tính acid và nước rác. Than sinh học được biến đổi hóa học có thể chiết xuất vàng và cải thiện hiệu quả loại bỏ chất ô nhiễm. Than sinh học từ vỏ hạt mắc ca có tiềm năng làm điện cực cho siêu tụ điện và có thể được tích hợp với các công nghệ năng lượng tái tạo như khí hóa sinh khối. Nghiên cứu hiện tại tập trung vào các quy trình hoạt hóa hóa học, vốn ít bền vững hơn so với việc sử dụng phụ phẩm than từ quá trình khí hóa.

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

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

### **1.3.1. Công nghệ khí hóa**

### **1.3.2. Cơ chế chuyển hóa**

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

Các thông số kỹ thuật ảnh hưởng tới chuyển hóa sinh khối trong khí hóa bao gồm nhiệt độ, thành phần và áp suất riêng phần của tác nhân khí hóa.

#### **1.4.1. Nhiệt độ khí hóa**

Nhiệt độ là yếu tố quan trọng trong khí hóa sinh khối, ảnh hưởng đến việc sản xuất  $H_2$  và  $CO$ , đồng thời hạn chế sản lượng  $CO_2$ ,  $CH_4$ , hydrocarbon và hắc ín. Nhiệt độ cao hơn tạo ra khí tổng hợp với hàm lượng  $H_2$  cao, làm tăng tốc độ chuyển hóa và thành phần khí khô trong khi giảm lượng than và hắc ín. Tránh nhiệt độ trên  $1000\text{ }^\circ C$  giúp giảm thiểu các tác động tiêu cực tới hệ thống.

#### **1.4.2. Tác nhân khí hóa**

Khí hóa sinh khối ở nhiệt độ cao dưới môi trường hỗn hợp tạo ra các sản phẩm khí và than có chất lượng cao với các đặc điểm tương tự như các hệ thống khí hóa thực tế.

### **1.5. Nghiên cứu về quy trình khí hóa**

Khí hóa than là một quá trình quan trọng để chuyển hóa carbon rắn thành năng lượng. Quá trình này liên quan đến sự phát triển và mở rộng các cấu trúc rỗng xốp do loại bỏ một phần carbon. Tính bền vững của công nghệ phụ thuộc vào việc sử dụng than phụ phẩm một cách phù hợp. Tuy nhiên, nghiên cứu hiện tại gặp phải những thách thức trong việc kiểm soát điều kiện khí hóa và thu thập mẫu than ở các tỷ lệ chuyển hóa cụ thể.

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

Than khí hóa, được sản xuất từ nguyên liệu sinh khối, đang thu hút sự quan tâm nhờ hiệu quả trong việc hấp phụ và tính kinh tế như một sự thay thế cho than hoạt tính. Than khí hóa đã được

chứng minh là có khả năng loại bỏ hiệu quả các chất ô nhiễm với hàm lượng carbon cao và diện tích bề mặt lớn.

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

Than khí hóa hấp phụ chủ yếu hấp phụ chất ô nhiễm bằng cơ chế vật lý. Cơ chế hấp phụ của than phụ thuộc vào loại chất ô nhiễm mục tiêu. Cấu trúc rỗng xốp (diện tích bề mặt riêng và thể tích mao quản) đóng vai trò lớn đối với hiệu suất hấp phụ.

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

Nghiên cứu về phụ phẩm hạt mắc ca làm nguyên liệu cho khí hóa sinh khối còn hạn chế, với hầu hết các nghiên cứu tập trung vào vỏ hạt mắc ca. Các nghiên cứu trước cho thấy vỏ hạt mắc ca có hiệu quả về chi phí trong việc xử lý nước, nhưng các nghiên cứu gần đây lại tập trung vào tối ưu hóa khí hóa bằng không khí. Tuy nhiên, hiểu biết về mối quan hệ giữa điều kiện khí hóa và chất lượng syngas cũng như đặc tính của than vẫn còn hạn chế.

## **KẾT LUẬN CHUƠNG**

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. Quá trình khí hóa không chỉ cho phép chuyển hóa nguyên liệu sinh khối rắn thành khí nhiên liệu có nhiều ứng dụng mà còn được coi là một quá trình hoạt hóa than không toàn phần bằng cơ chế vật lý. Như vậy, việc sử dụng phụ phẩm hạt 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.



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

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

#### **2.1.1. Thu thập nguyên liệu**

#### **2.1.2. Phân tích đặc tính nguyên liệu**

Nghiên cứu sử dụng các tiêu chuẩn ASTM cho phân tích gần đúng và phân tích nguyên tố của nguyên liệu đầu vào. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA) và phân tích nhiệt vi sai (DTG) được kết hợp để nghiên cứu đặc tính nhiệt của phụ phẩm hạt mắc ca.

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

#### **2.2.1. Nhiệt phân nguyên liệu**

Phụ phẩm hạt mắc ca được nhiệt phân bằng một lò sợi trong hộp thép kín được cấp khí N<sub>2</sub>, nhiệt độ 600 °C được duy trì trong 30 phút.

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

##### **2.2.2.1. Hệ thống nhiệt trọng lượng**

Nghiên cứu sử dụng hệ thống nhiệt vi sai với ba vùng gia nhiệt riêng biệt làm lò khí hóa.

##### **2.2.2.1. Quy trình và điều kiện khí hóa**

Than nhiệt phân được khí hóa ở 950 °C. Mẫu than được đưa vào lò khí hóa trong môi trường phản ứng hỗn hợp gồm 20 % H<sub>2</sub>O và 20 % CO<sub>2</sub>. Quá trình khí hóa được dừng tại những mức độ chuyển hóa khác nhau của than.

### **2.3. Khí hóa ở quy mô thử nghiệm**

#### **2.3.1. Hệ thống khí hóa PP20**

Nghiên cứu sử dụng một lò khí hóa kiểu tầng cố định, cụ thể là hệ thống PP20, được sản xuất bởi All Power Labs, bao gồm một thiết bị khí hóa, thiết bị lọc, và động cơ đốt trong.

#### **2.3.2. Quy trình vận hành**

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

### **2.4.1. Phân tích khí tổng hợp**

### **2.4.2. Phân tích đặc tính than**

#### **2.4.2.1. Thành phần nhóm chức (Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier)**

#### **2.4.2.2. Phân tích nguyên tố (Quang phổ huỳnh quang tia X)**

#### **2.4.2.3. Phân tích cấu trúc**

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

## **2.5. Khảo sát ứng dụng than làm vật liệu hấp phụ**

### **2.5.1. Hấp phụ CO<sub>2</sub>**

### **2.5.2. Hấp phụ thuốc nhuộm**

## **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**

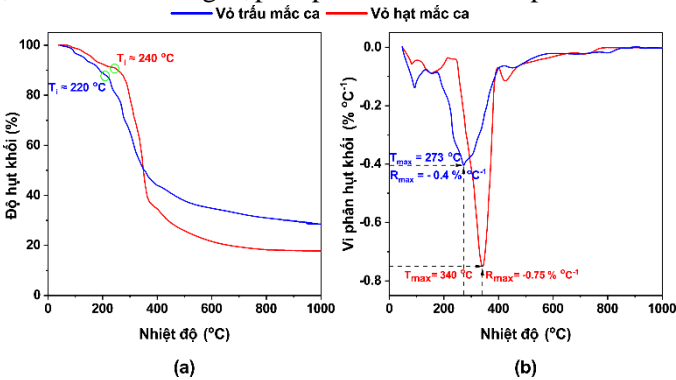
##### **3.1.1.1. Đặc tính lý-hóa**

Nghiên cứu đã phân tích các tính chất lý-hóa của hai loại phụ phẩm hạt mắc ca, bằng các phương pháp phân tích gần đúng và phân tích nguyên tố. Cả hai loại phụ phẩm đều cho thấy hàm lượng độ ẩm thấp, đặc biệt là vỏ quả mắc ca, điều này có lợi cho các quá trình chuyển hóa nhiệt hóa. Vỏ hạt mắc ca cũng có hàm lượng tro thấp hơn, điều này có thể giảm các rủi ro kỹ thuật trong khí hóa sinh khối. Hàm lượng carbon cố định của các phụ phẩm được phát hiện là phù hợp cho việc sản xuất than, và hàm lượng carbon và oxy cao của hai loại phụ phẩm tương thích với các quá trình chuyển hóa nhiệt hóa học. Các phụ phẩm cũng có lượng phát thải  $\text{NO}_x$  thấp, với nhiệt trị cao hơn so với các sản phẩm phụ nông nghiệp thông thường.

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

Nghiên cứu đã khảo sát tính chất nhiệt của vỏ trái và vỏ hạt mắc ca trong môi trường khí trơ với tốc độ gia nhiệt  $5\text{ }^\circ\text{C}\text{ phút}^{-1}$ . Kết quả cho thấy quá trình diễn ra theo ba giai đoạn: sấy khô, giải phóng chất bốc bay, và hình thành than (Hình 3.1). Tốc độ hụt khối phản ánh sự khác biệt về độ bền nhiệt và các đặc tính nhiệt hóa học giữa hai loại nguyên liệu. Vỏ quả mắc ca có tốc độ hụt khối tối đa là  $0,40\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  tại  $273\text{ }^\circ\text{C}$ , trong khi vỏ hạt có tốc độ hụt

khối tối đa cao hơn ở 340 °C. Quá trình khí hóa có các đặc tính rõ rệt, sinh ra khí tổng hợp và phân bố khí thành phần khác biệt.

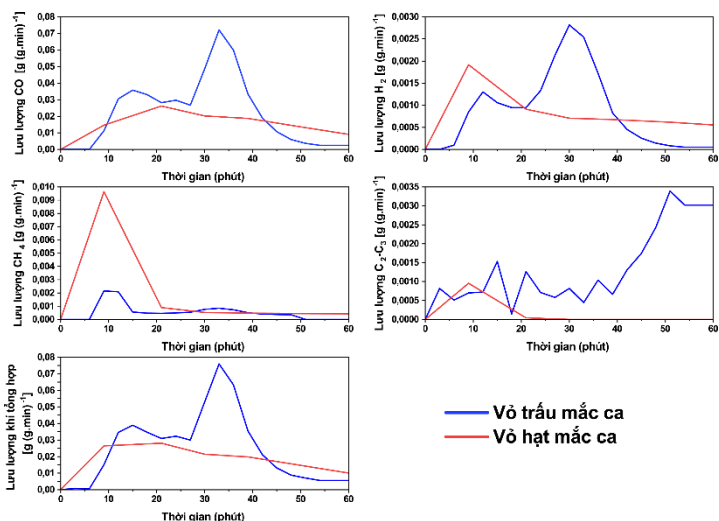


**Hình 3.1:** (a) Đường TGA, và (b) Đường DTG của phụ phẩm mắc ca trong môi trường N<sub>2</sub>

### 3.1.2. Biến đổi của sản phẩm khí trong quá trình khí hóa

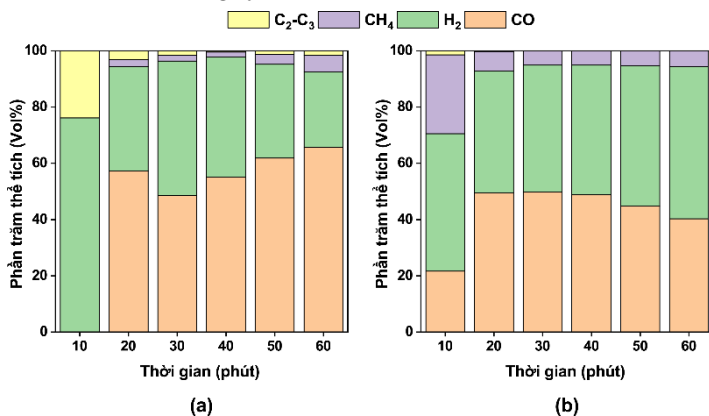
Hình 3.2 hiển thị sự biến đổi của lưu lượng khí tổng hợp trong quá trình khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca, bao gồm H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, và C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. Giai đoạn đầu của quá trình khí hóa làm tăng lưu lượng khí tổng hợp do các chất bốc bay có liên kết phân tử yếu được giải phóng. Khi quá trình tiếp diễn, lưu lượng khí tổng hợp giảm dần. Quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca mất nhiều thời gian hơn so với vỏ hạt, với lưu lượng cao hơn. Lưu lượng khí tổng hợp thay đổi dựa trên các thành phần khí CO và H<sub>2</sub>.

Phân tích khí tổng hợp từ phụ phẩm hạt mắc ca cho thấy sự khác biệt đáng kể trong quá trình khí hóa ở trạng thái ổn định (Hình 3.3). Khí tổng hợp từ vỏ quả mắc ca có hàm lượng CO cao hơn, trong khi khí tổng hợp từ vỏ hạt có hàm lượng H<sub>2</sub> vượt trội hơn.



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

Giá trị nhiệt trị thấp trung bình của khí tổng hợp từ vỏ trấu là 14,5 MJ m<sup>-3</sup>, và 13,8 MJ m<sup>-3</sup> đối với vỏ hạt mắc ca, nằm trong mức cao so với các loại nguyên liệu sinh khối khác.



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

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

Vỏ quả mắc ca đã được lựa chọn làm nguyên liệu cho hệ thống khí hóa PP20 của All Power Labs trong giai đoạn thử nghiệm.

Hiệu suất chuyển đổi nhiệt của vỏ quả mắc ca trong hệ thống PP20 xác nhận tính phù hợp làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sản xuất năng lượng, với 61,5 % năng lượng được chuyển hóa thành khí tổng hợp, tương đương với các loại sinh khối khác.

#### **KẾT LUẬN CHƯƠNG**

Chương này trình bày cơ sở dữ liệu về đặc tính nguyên liệu và đặc tính khí hóa, cho thấy phụ phẩm hạt mắc ca phù hợp làm nguyên liệu thay thế gỗ trong quá trình khí hóa sinh khối. Nhiệt trị thấp trung bình của khí tổng hợp từ cả hai loại phụ phẩm hạt mắc ca đều nằm ở mức cao, lần lượt là 14,5 MJ m<sup>-3</sup> đối với vỏ trấu và 13,8 MJ m<sup>-3</sup> đối với vỏ hạt mắc ca.

Ngoài ra, ở quy mô thử nghiệm trên hệ thống PP20, khí hóa vỏ quả mắc ca có 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 trấu và vỏ hạt, làm nguyên liệu thay thế gỗ cho công nghệ khí hóa sinh khối sinh năng lượng hiệu quả.

## 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

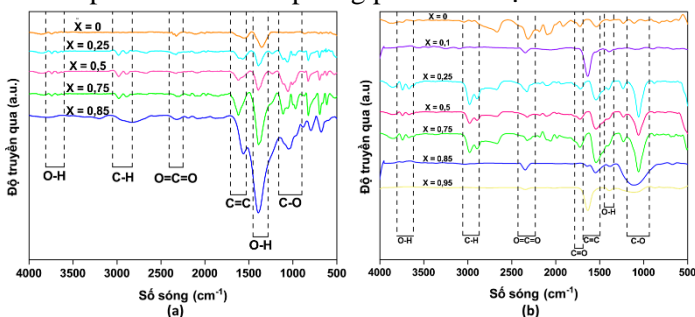
#### 4.1.1. Tốc độ chuyển hóa than trong quá trình khí hóa

Khí hóa than vỏ quả mắc ca diễn ra nhanh hơn, trong 405 giây, trong khi khí hóa than vỏ hạt diễn ra trong 3450 giây.

Kết quả cho thấy hiệu suất khí hóa tiềm năng, và quá trình chuyển hóa ổn định với tốc độ cận tuyến tính.

#### 4.1.2. Biến đổi nhóm chức bề mặt than

Thành phần nhóm chức trên bề mặt than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca thay đổi đáng kể (Hình 4.2). Than vỏ quả mắc ca chủ yếu chứa các nhóm phenol, trong khi than vỏ hạt có các thành phần tương tự nhưng hành vi biến đổi khác nhau. Các nhóm chức carbonyl làm tăng khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than, cho thấy tiềm năng sử dụng các phụ phẩm rắn, đặc biệt là than vỏ hạt mắc ca với thành phần nhóm chức phong phú và ổn định hơn.



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

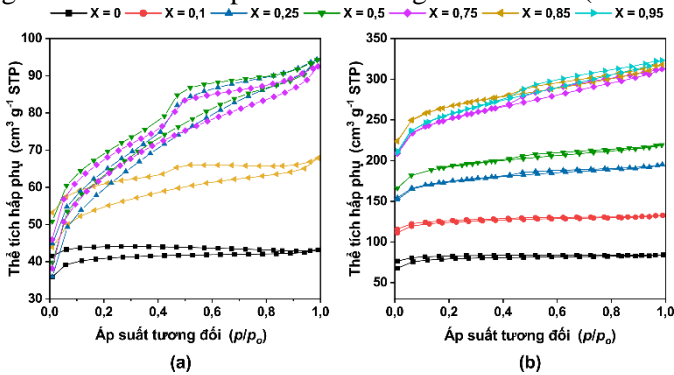
#### 4.1.3. Biến đổi thành phần hữu cơ và vô cơ của than

Hàm lượng hữu cơ giảm trong quá trình khí hóa, cho thấy sự chuyển hóa các hợp chất hữu cơ thành khí tổng hợp. Hàm lượng

vô cơ tăng lên, với hàm lượng K tăng đáng kể. Hàm lượng Ca trong các mẫu than khí hóa từ vỏ hạt mắc ca cao đáng kể. Tỷ lệ K/(Si+P) cho thấy tốc độ chuyển hóa và sản xuất khí tổng hợp ổn định. Thành phần vô cơ trên bề mặt của than giúp nâng cao khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub>, thể hiện về tiềm năng của than làm vật liệu hấp phụ CO<sub>2</sub>.

#### 4.1.4. Biến đổi cấu trúc than

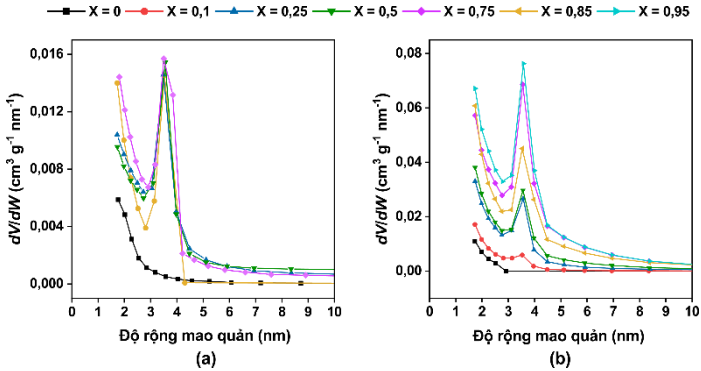
Khả năng hấp phụ của than vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca được cải thiện đáng kể xuyên suốt quá trình khí hóa (Hình 4.3). Cấu trúc và thể tích mao quan trung bình cũng thay đổi, với các mao quản trung bình chiếm thành phần chính trong than khí hóa (Hình 4.4).



**Hình 4.3:** Đường đẳng nhiệt hấp phụ/giải hấp phụ N<sub>2</sub> của (a) than vỏ trấu, và (b) than vỏ hạt mắc ca

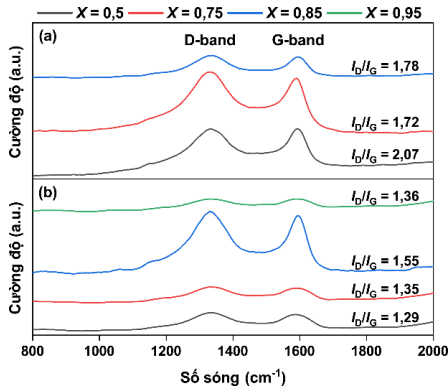
Khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca tạo ra than có cấu trúc rỗng xốp, ổn định, có tiềm năng làm vật liệu hấp phụ chất ô nhiễm như kim loại nặng, hóa chất, and CO<sub>2</sub>.





**Hình 4.4:** Phân bố kích thước mao quản của (a) than vỏ trấu và (b) than vỏ hạt mắc ca

Cấu trúc vi mao quản kích thước micro-nano, hình thành từ lỗ sắp xếp giữa các lớp cụm vòng thơm trong vật liệu carbon rỗng xốp, là tiền đề cho giá trị diện tích bề mặt lớn được phân tích bằng quang phổ Raman (Hình 4.5).



**Hình 4.5:** Phổ Raman của than khí hóa vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca. Kết quả phân tích quang phổ Raman cho thấy cấu trúc của vật liệu than khí hóa vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca có sự biến đổi rõ rệt. 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.

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.

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

Hình SEM của bề mặt than vỏ quả mắc ca và than vỏ hạt mắc ca thể hiện những đặc tính riêng biệt. Nhìn chung, than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca có bề mặt hỗn độn và độ rỗng xốp với các lỗ mở mao quản.

Hình ảnh SEM cho thấy độ rỗng xốp của than khí hóa vỏ hạt mắc ca tăng trong quá trình khí hóa, thể hiện tiềm năng ứng dụng hấp phụ. Đầu dò nhiễu xạ điện tử tán xạ ngược và phổ tán xạ năng lượng tia X tích hợp xác định C, K, và Ca là các nguyên tố chính trên bề mặt than.

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

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

Nghiên cứu phân tích cấu trúc than vỏ quả mắc ca sau khí hóa, tập trung vào diện tích bề mặt và phân bố kích thước mao quản. Kết quả gợi ý tiềm năng của than làm vật liệu hấp phụ các chất ô nhiễm, tuy nhiên độ rỗng xốp của than vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm thấp hơn quy mô phòng thí nghiệm do quy trình và điều kiện khí hóa khác biệt. Cần có thêm nghiên cứu để đánh giá ứng dụng của than.

#### **4.2.2. Thành phần nguyên tố phụ phẩm rắn**

Nghiên cứu cũng phân tích các thành phần hữu cơ và vô cơ của than vỏ quả mắc ca sau khí hóa từ hệ thống PP20. Than có hàm

lượng Ca, Fe và K cao, có thể do nhiệt độ khí hóa cao hơn. Các nguyên tố kim loại kiềm và kiềm thổ có thể tăng cường khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> của than.

#### **4.2.3. Đặc tính hình thái phụ phẩm rắn**

Hình ảnh SEM cho thấy than vỏ quả mắc ca sau khí hóa trên hệ thống PP20 có hình thái bề mặt thô, rỗng xốp với các mao quản mở, có thể cải thiện khả năng hấp phụ. Bề mặt của than chứa các thành phần K, Ca và Al, yêu cầu thêm các thí nghiệm để nghiên cứu.

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

Phổ FTIR của than vỏ quả mắc ca sau khí hóa trên hệ thống PP20 cho thấy cường độ cao hơn so với quá trình trên quy mô phòng thí nghiệm, chỉ ra thành phần các nhóm chức cao hơn trên bề mặt than, có thể cải thiện khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than.

### **KẾT LUẬN CHƯƠNG**

Trong chương này, sự biến đổi đặc tính của vật liệu than phụ phẩm hạt mắc ca xuyên suốt quá trình khí hóa ở quy mô phòng thí nghiệm cùng với tính chất phụ phẩm than khí hóa vỏ quả mắc ca ở quy mô thử nghiệm đã được trình bày. Những đặc tính về thành phần, hình thái, và cấu trúc của các mẫu than khí hóa thể hiện tính phù hợp của vật liệu đối với ứng dụng hấp phụ chất ô nhiễm.

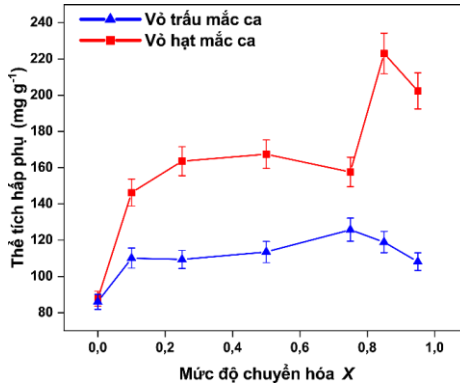
## CHƯƠNG 5: THỬ NGHIỆM ỨNG DỤNG THAN KHÍ HÓA PHỤ PHẨM HẠT MẮC CA

### 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>

Than vỏ quả mắc ca có dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> tương ứng với các loại nguyên liệu sinh khối, trong khi than vỏ hạt mắc ca có khả năng hấp phụ CO<sub>2</sub> ưu việt (Hình 5.1).

Than vỏ hạt mắc ca thể hiện tính bền nhiệt cao với dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> tối đa đạt 223 mg g<sup>-1</sup>.



**Hình 5.1:** Biến đổi dung lượng hấp phụ CO<sub>2</sub> của than vỏ trấu và than vỏ hạt mắc ca

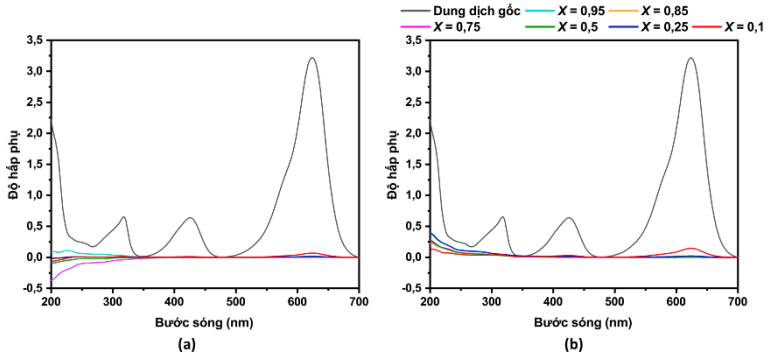
#### 5.1.2. Thử nghiệm khả năng hấp phụ thuốc nhuộm

Luận án này khảo sát khả năng hấp phụ thuốc nhuộm Brilliant Green (BG) của than khí hóa vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca.

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

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

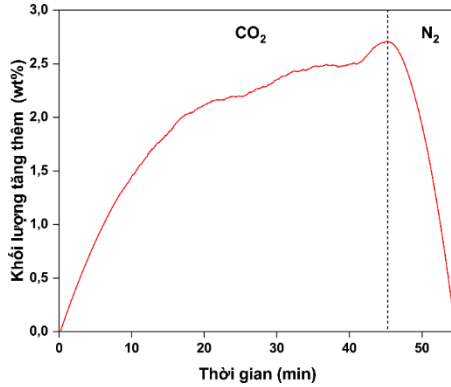
Phổ tử ngoại khả kiến cho thấy than khí hóa vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca có thể hấp phụ thuốc nhuộm BG trong dung dịch hiệu quả, với than vỏ quả mắc ca có hiệu suất hấp phụ cao nhất ở những mức độ chuyển hóa cao nhất (Hình 5.3). Than vỏ hạt mắc ca có hiệu suất hấp phụ thấp hơn nhưng ổn định hơn.



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

## 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

Thí nghiệm hấp thụ CO<sub>2</sub> đã sử dụng hệ thống macro-TGA và mẫu than vỏ quả mắc ca (Hình 5.4). Mẫu than cho thấy dung lượng hấp thụ đạt 0,61 mmol CO<sub>2</sub> mỗi gam. Các kết quả này phù hợp với các phép đo diện tích bề mặt BET, chỉ ra rằng cấu trúc bề mặt thấm của than sinh khối tạo điều kiện cho việc hấp thụ khí CO<sub>2</sub> dễ dàng.



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

## KẾT LUẬN CHƯƠNG

Ở quy mô phòng thí nghiệm, khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> của than khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca phụ thuộc vào cấu trúc của chúng, với than vỏ hạt mắc ca có dung lượng tối đa cao hơn, lên tới 223 mg g<sup>-1</sup>. Mặt khác, than khí hóa vỏ quả mắc ca cho thấy hiệu suất hấp thụ từ 98,98 % đến 99,83 % trong dung dịch thuốc nhuộm BG nồng độ 10<sup>-4</sup> M.

Ở quy mô thử nghiệm, than khí hóa vỏ quả mắc ca thể hiện đặc tính và khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> khiêm tốn so với than ở quy mô phòng thí nghiệm. Tuy nhiên, vỏ quả mắc ca vẫn là một lựa chọn khả thi cho việc sản xuất năng lượng và vật liệu hấp phụ cấu trúc carbon xử lý ô nhiễm môi trường.

## KẾT LUẬN

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

- Các thông số tính chất lý-hóa và tính chất nhiệt cho thấy phụ phẩm hạt mắc ca là nguyên liệu thay thế khả thi cho gỗ trong các công nghệ chuyển hóa sinh khối nhiệt hóa.

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

- Quá trình khí hóa than vỏ quả mắc ca diễn ra trong 405 giây, trong khi than từ vỏ hạt mắc ca có tốc độ chuyển hóa chậm hơn, quá trình diễn ra trong 3450 giây, cho thấy tiềm năng sản xuất khí và than bền vững.
- Thành phần khí tổng hợp chủ yếu là CO và H<sub>2</sub>. Quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca tạo ra nhiều CO hơn, trong khi quá trình khí vỏ hạt mắc ca có tỷ lệ H<sub>2</sub>/CO cao hơn. Giá trị LHV của khí tổng hợp từ vỏ quả mắc ca là 14,5 MJ m<sup>-3</sup> và 13,8 MJ m<sup>-3</sup> đối với vỏ hạt mắc ca. Nghiên cứu nhấn mạnh tính hiệu quả và phù hợp của vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa sinh khối.
- Nghiên cứu đã sử dụng vỏ quả mắc ca làm nguyên liệu cho quá trình khí hóa quy mô thí điểm trong hệ thống Power Pallet 20kW của All Power Labs. Hiệu suất chuyển đổi nhiệt của vỏ quả mắc ca là 61,5 %, tương tự như các nguyên liệu sinh khối khác.

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

- Than khí hóa vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca cho thấy diện tích bề mặt và thể tích tăng đáng kể. Quá trình hình thành các cấu trúc rỗng xốp diễn ra khác nhau giữa than vỏ trấu và vỏ hạt mắc ca.

Quá trình khí hóa dẫn đến sự gia tăng hàm lượng K, cho thấy tiềm năng sử dụng trong các ứng dụng xử lý môi trường.

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

- Khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> của than phụ thuộc vào cấu trúc của chúng, với than vỏ hạt mắc ca có dung lượng tối đa cao hơn. Than khí hóa vỏ quả mắc ca cho thấy hiệu suất hấp thụ từ 98,98 % đến 99,83 % trong dung dịch thuốc nhuộm BG nồng độ 10<sup>-4</sup> M.
- Than tạo ra từ quá trình khí hóa vỏ quả mắc ca có khả năng hấp thụ CO<sub>2</sub> là 0,61 mmol CO<sub>2</sub> mỗi gram than. Kết quả thể hiện khả năng đồng thời sản xuất năng lượng và vật liệu hấp phụ thông qua khí hóa phụ phẩm hạt mắc ca, qua đó tăng cường tính bền vững của công nghệ này.



## DANH SÁCH CÔNG BỐ VÀ SẢN PHẨM KHOA HỌC

### **Công bố trên tạp chí thuộc 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

### **Công bố trên tạp chí thuộc 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

**Công bố trên tạp chí 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. CO<sub>2</sub> capture by biochar from macadamia nut shell. Research Journal of Science and Technology (HaUI). 2022, 58(4):126-129.

**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.