

SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU SINH HỌC TỪ TRÁU BẰNG PHƯƠNG PHÁP NHIỆT PHÂN

I. ĐẶC TRƯNG NHIỆT CỦA NGUYÊN LIỆU TRÁU VIỆT NAM

Nguyễn Tiến Tài*, Trần Thị Thanh Thủy,
Lê Thị Hoài Nam, Trần Quang Vinh, Nguyễn Thị Thanh Loan

Viện Hóa học, Viện HLKHCNVN, 18 Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

*Email: nttai@ich.vast.ac.vn

Đến Toà soạn: 12/10/2012; Chấp nhận đăng: 10/8/2013

TÓM TẮT

Các đặc tính cơ bản của trấu thu được từ tỉnh Vĩnh Phúc đã được xác định bằng các phương pháp phân tích TGA, DSC và DTA. Quá trình nhiệt phân các thành phần cellulose, hemicelluloses và lignin trong trấu đã được xác định. Đã xác định năng lượng hoạt hóa quá trình nhiệt phân theo các mô hình động học bất đẳng nhiệt Ozawa và Kissinger dựa trên các dữ liệu DTA và TGA. Các kết quả nhận được rất hữu ích cho công nghệ nhiệt phân trấu, thu nhiên liệu sinh học.

Từ khóa: vỏ trấu, nhiệt phân, TGA, DTA, DSC, năng lượng hoạt hóa.

1. GIỚI THIỆU

Trấu là sản phẩm phụ, chiếm khoảng 20 % khối lượng hạt thóc, thường được dùng cho các mục đích đơn giản và trực tiếp trong đời sống thường ngày của người nông dân như thay củi để đun, trộn với phân chuồng để bón ruộng, trộn với đất để đắp tường. Ngày nay, do những tiến bộ của khoa học kỹ thuật, các ứng dụng của trấu cũng như các sản phẩm thứ cấp của trấu ngày càng được mở rộng và quan tâm hơn. Trấu được dùng làm nguyên liệu cấp nhiệt cho các công xưởng, nhà máy cần cấp nhiệt như các dạng lò đốt, nhà máy nhiệt điện, trấu hoặc than trấu dùng làm phụ gia để chế tạo các vật liệu xốp cho xây dựng và công nghiệp đóng gói, chế tạo các vật liệu nền silic, làm phụ gia cải tạo đất v.v.

Trữ lượng trấu trên qui mô thế giới cũng như của Việt Nam hiện đã rất lớn và ngày càng tăng. Theo số liệu thống kê giai đoạn 2001 - 2005, trữ lượng trấu tính trung bình của thế giới và của Việt Nam tương ứng là 119.040.000 tấn/năm và 6.934.000 tấn/năm [1]. Nếu không sớm có giải pháp khai thác, sử dụng nguồn nguyên liệu phế thải rất lớn này, nó sẽ có thể gây những tác động xấu đến môi trường sinh thái. Các tác động như thải trấu gây ảnh hưởng tới dòng chảy và các thủy sinh khác ở đồng bằng sông Cửu Long [2] hay đốt trấu không đúng quy trình gây ô nhiễm trầm trọng tới môi trường không khí [3] đã được cảnh báo. Do vậy, việc tìm các giải pháp công nghệ thích hợp để tận thu trấu sẽ đồng thời vừa hạn chế tác động ô nhiễm môi trường, vừa góp phần tạo ra các sản phẩm từ trấu phế thải để dùng cho các mục đích khác nhau.

Việc nghiên cứu sản xuất các dạng năng lượng khác nhau ngày càng được quan tâm khi nguồn năng lượng hóa thạch truyền thống đang dần cạn kiệt. Đối với các nước phát triển nông nghiệp như Việt Nam, trấu cần được xem như một nguồn cung cấp năng lượng tái sinh lớn vì nguồn nguyên liệu trấu rất lớn và hầu như không bao giờ hết do nhu cầu thiết yếu và lâu dài của con người đối với lúa gạo.

Để xây dựng phương án công nghệ xử lý, tận thu trấu, nhất là cho các ứng dụng năng lượng, cần khảo sát, đánh giá và nắm rõ các đặc trưng hóa lý quan trọng, trong đó có các đặc trưng nhiệt, làm cơ sở để xây dựng, tính toán giải pháp và quy trình công nghệ tận thu trấu. Mặc dù đã có khá nhiều nghiên cứu về trấu và ứng dụng trấu ở Việt Nam, bao gồm điều tra về nguồn nguyên liệu trấu, trữ liệu trấu, các giải pháp tận thu trấu, ảnh hưởng của trấu tới môi trường, ... nhưng hầu như chưa có công bố chính thức nào về các đặc trưng nhiệt cơ bản của trấu Việt Nam, trừ một số ít công bố về thành phần hóa học và tính chất hóa lý của tro trấu, trong đó chủ yếu quan tâm tới silic [4, 5].

Trong báo cáo này trình bày một số kết quả khảo sát đặc trưng nhiệt cơ bản của 02 mẫu vỏ trấu Việt Nam, như là một trong những bước khảo sát đầu tiên trong quy trình công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học từ nguồn trấu bằng công nghệ nhiệt phân.

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu trấu: Vỏ trấu được lấy từ 2 xưởng xay sát lúa gạo quy mô nhỏ tại thị xã Hương Canh, huyện Bình Xuyên, tỉnh Vĩnh Phúc (40 km về phía tây bắc Hà Nội), kí hiệu tương ứng là mẫu A và B. Nguyên liệu thóc trước khi xay: Thóc tẻ, mới thu hoạch (vụ lúa chiêm 2011). Trấu thô với kích thước trung bình: 5×10 mm, được xay tiếp thành dạng bột trấu mịn, kích cỡ 0,2 - 0,5 mm.

Phân tích nhiệt: Thực nghiệm phân tích nhiệt được tiến hành trên thiết bị DSC/TGA-60 (hãng Shimadzu), tại Khoa Hóa học, Đại học Sư phạm Hà Nội. Chế độ thực nghiệm phân tích nhiệt: Vận tốc quét nhiệt: 4 lần đo với 4 vận tốc quét nhiệt khác nhau; Khối lượng mẫu: 2,2 – 2,5 mg; Môi trường: không khí và khí nitơ (công nghiệp).

Xác định năng lượng hoạt hóa: Dữ liệu phân tích nhiệt được xử lý theo 2 mô hình lý thuyết bắt đầu nhiệt kinh điển là Ozawa [6] và Kissinger [7] để nhận được giá trị năng lượng hoạt hóa E_a của mẫu bột trấu.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

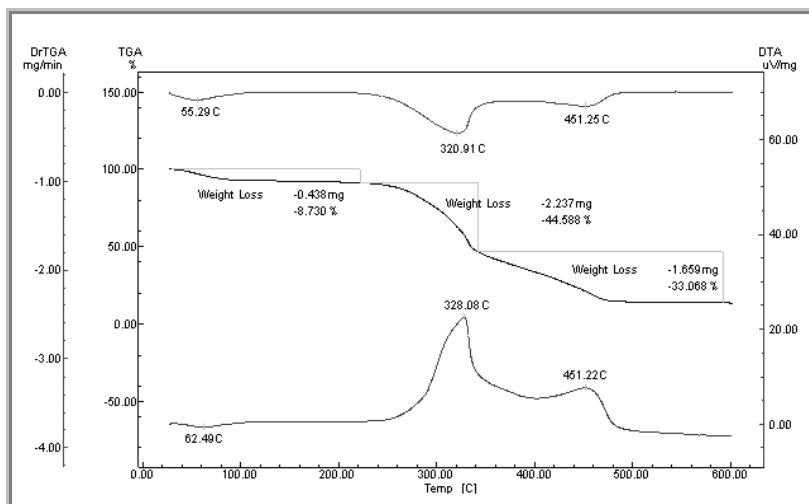
Trên hình 1 là giản đồ kết hợp DTA-TGA-DrTGA điển hình của mẫu bột trấu Việt Nam: DTA cung cấp thông tin về hiệu ứng nhiệt của các quá trình xảy ra, TGA cung cấp thông tin về sự thay đổi khối lượng do các phản ứng sinh pha khí còn DrTGA là dạng đạo hàm của TGA, cung cấp thông tin về tốc độ thay đổi khối lượng.

Dữ liệu TGA và DTA trên hình 2 cho thấy quá trình nhiệt phân trấu xảy ra theo 4 bước sau:

- Bước 1: Mất nước ẩm - Từ nhiệt độ phòng tới khoảng 120 °C;
- Bước 2: Phân hủy cellulose và hemicellulose – Khoảng 120 °C tới 380 °C;
- Bước 3: Phân hủy lignin - Trên 380 °C;
- Bước 4: Hết phân hủy hữu cơ – Trên 500 °C;

Thực tế 3 quá trình nhiệt phân hữu cơ (các bước 2 - 4) không xảy ra nối tiếp nhau một cách tách bạch mà nối tiếp có chồng chập nhau với ranh giới nhiệt độ mang tính tương đối. Dữ liệu

phân tích nhiệt cho thấy hai quá trình phân hủy cellulose và phân hủy hemicellulose có vùng chồng chập nhau ở phía nhiệt độ cao, do vậy các nghiên cứu thường gộp chung hai quá trình này làm một, xảy ra cho tới khoảng 380 °C. Ở vùng nhiệt độ cao hơn là vùng nhiệt phân lignin.



Hình 1. Dữ liệu DTA-TGA-DTG

(Mẫu A; 5,017mg; Môi trường: Không khí; Tốc độ quét nhiệt: 10 °C/min; Dải nhiệt độ quét: 30 – 600 °C; Ngày đo: 18/5/2011).

Bộ dữ liệu TGA và DTA với 4 vận tốc quét nhiệt khác nhau (2,5-5-10 và 15°C/min.) được cho trên bảng 1. Các dữ liệu thực nghiệm này được xử lý theo lý thuyết động học bất đẳng nhiệt Ozawa, theo đó vận tốc quét nhiệt β và giá trị nghịch đảo của nhiệt độ đặc trưng T_p có quan hệ tỷ lệ thuận [6]:

$$\text{Log } \beta = A/T_p \quad (1)$$

trong đó: β – Vận tốc quét nhiệt; A – Hệ số góc; T_p – Nhiệt độ để khối lượng giảm một lượng % nhất định đối với dữ liệu TGA (Bảng 1).

Năng lượng hoạt hóa E_a được xác định từ hệ số góc của sự phụ thuộc tuyến tính (1) theo công thức:

$$A = -E_a \cdot R / 0.4567 \quad (2)$$

trong đó: E_a : Năng lượng hoạt hóa; R: Hằng số khí lý tưởng.

Để so sánh kết quả xác định theo các mô hình lý thuyết khác nhau, dữ liệu thực nghiệm TGA và DTA cũng đã được xử lý theo lý thuyết động học bất đẳng nhiệt Kissinger [7] bằng cách thay sự phụ thuộc tuyến tính (1) bằng:

$$\text{Ln } (\beta/T_p^2) = 1/T_p \quad (3)$$

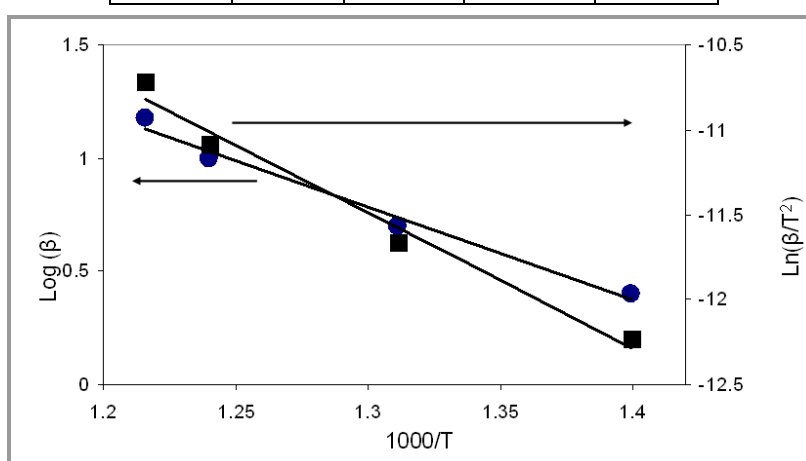
Hình 2 là dạng đồ thị của sự phụ thuộc (1) và (3) đối với dữ liệu TGA, trường hợp $\Delta m = 68 \%$, tương ứng với vùng xảy ra các phản ứng nhiệt phân lignin trong bột trấu.

Dữ liệu đầy đủ về xác định năng lượng hoạt hóa E_a dựa trên dữ liệu DTA và TGA theo lý thuyết động học bất đẳng nhiệt Ozawa và Kissinger được cho trên bảng 2. Trên bảng còn có một số thông số hóa lý quan trọng khác của bột trấu là độ ẩm, tỉ lệ chất cháy được và tỷ lệ tro vô cơ, nhiệt lượng, xác định trực tiếp từ dữ liệu phân tích nhiệt. Đây là các thông số cơ bản và quan

trọng khi xây dựng thiết bị và quy trình công nghệ nhiệt phân trấu nói riêng, các công nghệ tận thu trấu nói chung.

Bảng 1. Dữ liệu TGA bột trấu để xác định năng lượng hoạt hóa theo lý thuyết bất đẳng nhiệt.

Δm %	$T_{2.5}/^{\circ}\text{C}$	$T_5/^{\circ}\text{C}$	$T_{10}/^{\circ}\text{C}$	$T_{15}/^{\circ}\text{C}$
10	250,8	271,1	283,3	287,3
20	279,7	298,0	311,3	317,3
30	298,3	318,2	332,8	339,6
40	317,2	336,5	348,8	356,7
50	342,2	370,8	371,6	380,6
60	401,5	446,9	491,2	493,1
68	441,5	489,7	536,3	542,8



Hình 2. Sự phụ thuộc tuyến tính của các thông số TGA tính theo công thức động học bất đẳng nhiệt (1) và (3) đối với dữ liệu TGA trên bảng 1, trường hợp $\Delta m = 68$ %.

Bảng 2. Đặc trưng nhiệt cơ bản của mẫu trấu Việt Nam, xác định bằng phân tích nhiệt.

Đặc trưng	Mẫu trấu A	[8]	[9]
Ẩm (%)	8,73	9,51	66,40
Chất cháy (%)	77,64	66,06	67,30
Tro (%)	13,63	24,43	18,80
E_{a1}^a (kJ/mol)	108,90 -136,60	107,60	142,7-188,5
E_{a2}^a (kJ/mol)	55,90-72,80	29,70	11,00-16,60
Nhiệt ^b (MJ/kg)	11,90	14,60	13,24

^a E_{a1} và E_{a2} tương ứng là năng lượng hoạt hóa ứng với các quá trình xảy ra ở vùng nhiệt độ dưới và trên 380 °C; ^b Xác định từ dữ liệu thực nghiệm DSC.

Các kết quả tương tự với sự khác nhau không lớn cũng đã nhận được đối với mẫu trấu B. So sánh các đặc trưng cơ bản của mẫu trấu Việt Nam nêu trong bảng 2 với các dữ liệu công bố quốc tế cho thấy có sự khác biệt không lớn đối với các đặc trưng xác định trực tiếp từ dữ liệu TGA/DSC (độ ẩm, chất cháy, tro và nhiệt lượng). Đối với năng lượng hoạt hóa xác định theo các mô hình lý thuyết Ozawa và Kissinger, sự khác biệt giữa E_{a1} của phản ứng nhiệt phân cellulose/hemicellulose ($T < 380\text{ }^{\circ}\text{C}$) so với E_{a2} của phản ứng nhiệt phân lignin ($T > 380\text{ }^{\circ}\text{C}$) là ít hơn so với dữ liệu công bố được so sánh [8, 9], chủ yếu do giá trị E_{a2} của mẫu trấu Việt Nam có giá trị cao hơn, nhưng cũng có thể do việc tách quá trình nhiệt phân thành 2 giai đoạn, ứng với E_{a1} và E_{a2} , cũng chỉ mang tính tương đối.

4. KẾT LUẬN

Các đặc trưng nhiệt cơ bản của trấu và quá trình nhiệt phân trấu đã được xác định bằng các kỹ thuật phân tích nhiệt cơ bản đối với 2 mẫu trấu khu vực đồng bằng Bắc bộ. Các nghiên cứu đầy đủ và hệ thống về đối tượng trấu, như đánh giá ảnh hưởng của môi trường khí tới phản ứng nhiệt phân trấu, sự khác biệt liên quan tới nguồn gốc địa lý và thời vụ của trấu, đã và đang được chúng tôi tiến hành. Kết quả sẽ được công bố trong các phần tiếp sau nhằm bổ sung cơ sở dữ liệu về nguyên liệu trấu Việt Nam và là cơ sở để xây dựng quy trình công nghệ, tính toán thiết bị và chế độ công nghệ nhiệt phân thích hợp cho các ứng dụng tận thu trấu để sản xuất nhiên liệu sinh học.

Lời cảm ơn. Các nội dung đã thực hiện và công bố trong báo cáo này thuộc khuôn khổ đề tài cấp nhà nước: “Nghiên cứu công nghệ sản xuất nhiên liệu sinh học thế hệ mới từ trấu bằng phương pháp nhiệt phân trên thiết bị phản ứng tầng sôi”, giai đoạn 2011-2012.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Ali Abbas and Santosh Ansumali - Global Potential of Rice Husk as a Renewable Feedstock for Ethanol Biofuel Production, Bioenerg. Res. DOI 10.1007/s12155-010-9088-0 – Published online (2010).
2. Nguyen Tien Nguyen - Rice Husk Potential of Vietnam, 2nd Biomass-Asian workshop, Bangkok, 2005.
3. Nguyen Thanh Nhan and Minh Ha-Duong - Economic Potential of Renewable Energy in Vietnam's Power Sector, Energy Policy **37** (2009) 1601–1613.
4. Phạm Đình Dũ, Võ Thị Thanh Châu, Đinh Quang Khiếu, Trần Thái Hòa - Nghiên cứu tổng hợp vật liệu mao quản trung bình MCM-41 với nguồn oxit silic được điều chế từ vỏ trấu, Tạp chí Hóa học và ứng dụng **5** (77) (2008) 47- 49.
5. Dong X. D., Nam Le T. H., Lan Le T. K., Du Q. Le, Giap V.Chu, Mai T. N Tran, Bao lian Su - Study on synthesis of Si-C materials with mesoporous sizes using Si-C sources from Vietnamese rice husk, Journal of Chemistry **47** (2a) (2009) 352-357.
6. Ozawa T. - Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis, J. Therm. Anal. Calorim. **2** (1970) 301-324.
7. Kissinger H.E. - Reaction kinetics in differential thermal analysis, Anal. Chem. **29** (1957) 1702-1706.

8. Mansaray K. G., Ghaly A. E. - Determination of kinetic parameters of rice husks in oxygen using thermogravimetric analysis, *Biomass and Bioenergy* **17** (1999) 19-31.
9. Wan-Fu Chiang, Hung-Yuan Fang, Chao-Hsiung Wu, Ching-Yuan Chang, Yu-Min Chang and Je-Lueng Shie - Pyrolysis Kinetics of Rice Husk in Different Oxygen Concentrations, *Journal of Environmental Engineering* **7** (2008) 316 – 325.

ABSTRACT

PRODUCING BIO-OIL FROM RICE HUSK BY PYROLYSIS I. THERMAL CHARACTERISTICS OF VIETNAMESE RICE HUSK

Nguyen Tien Tai*, Tran Thi Thanh Thuy, Le Thi Hoai Nam, Tran Quang Vinh,
Nguyen Thi Thanh Loan

Institute of Chemistry, VAST, 18 Hoang Quoc Viet, Cau Giay, Hanoi

*Email: nttai@ich.vast.ac.vn

Basic thermal characteristics of rice husk from Vinh Phuc province were determined by TGA, DSC and DTA. Partial pyrolysis steps of cellulose, hemicelluloses and lignin in rice husk were identified. Activated experimental thermal analysis data were determined by non-isothermal kinetics of Ozawa and Kissinger based on DTA and TGA data. Results are helpful for pyrolysis technology of rice husk.

Keywords: rice husk, pyrolysis, TGA, DTA, DSC, activated energy.