

## NGHIÊN CỨU CẢI TIẾN QUÁ TRÌNH THAN HÓA TRONG QUY TRÌNH ĐIỀU CHẾ THAN HOẠT TÍNH TỪ VỎ HẠT ĐIỀU

Võ Thị Diễm Kiều<sup>1</sup>, Mã Thái Hòa<sup>1,2</sup> và Lý Cẩm Hùng<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Bách Khoa thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Trường Đại học Trà Vinh

<sup>3</sup>Trường Đại học Tài nguyên Môi trường thành phố Hồ Chí Minh

### Thông tin chung:

Ngày nhận: 04/11/2015

Ngày chấp nhận: 25/02/2016

### Title:

Controlling hemi-cellulose and cellulose thermal chemical carbonization

### Từ khóa:

Than hoạt tính, vỏ hạt điều, hoạt hóa hơi nước, tốc độ gia nhiệt

### Keywords:

Activated carbon, cashew nut shell, heating rate, steam agent

### ABSTRACT

The cashew nuts shell residue after oil extraction can be used for the production of activated carbon. This salvage could contribute to enhance economic benefits, gain more job opportunities as well as reduce environmental pollution. However, the process of producing activated carbon from the cashew nuts shell residue has not been seriously investigated and commercialized. Generally, the process has two steps – carbonization and activation, in which the former normally occurs in inert conditions whereas the latter involves the use of KOH and CO<sub>2</sub>; and the quality of the formed activated carbon is still not good enough. In this paper, the process of carbonization has been improved by adapting the heating rate in order to control the conversion rate of cellulose and hemicellulose; and by using the steam for activating carbon at 850°C. The activated carbon was obtained with better quality, e.g. BET surface area of 1171m<sup>2</sup>/g and total pore volume of 0.7cm<sup>3</sup>/g. The results showed that the conversion rate of cellulose and hemicellulose in the residue was effectively controlled and it was the key step in the process. The results from this fundamental research also provide a new concept of carbonization process for activated carbon production at an industrial scale.

### TÓM TẮT

Việc tận dụng vỏ hạt điều đã ép lấy dầu để sản xuất than hoạt tính không những đem lại hiệu quả kinh tế mà còn giải quyết các vấn đề về lao động, giảm ô nhiễm môi trường, tăng giá trị cây điều. Tuy nhiên, việc sản xuất than hoạt tính từ vỏ hạt điều chưa được tập trung nghiên cứu. Quá trình sản xuất than hoạt tính gồm 2 giai đoạn than hóa và hoạt hóa, trong đó quá trình than hóa diễn ra trong môi trường khí trơ và quá trình hoạt hóa than thường sử dụng tác nhân KOH và CO<sub>2</sub>; tuy nhiên chất lượng than vẫn chưa tốt. Trong nghiên cứu này, qui trình sản xuất than hoạt tính được cải tiến ở giai đoạn than hóa và hơi nước được dùng làm tác nhân hoạt hóa ở 850°C. Cụ thể, quá trình than hóa được chia ra làm 3 giai đoạn với các tốc độ gia nhiệt khác nhau để kiểm soát tốc độ chuyển hóa của hemicellulose và cellulose trong vỏ hạt điều, giúp giai đoạn hoạt hóa bằng hơi nước đạt hiệu quả cao hơn. Sản phẩm than hoạt tính thu được từ nghiên cứu này có chất lượng tốt hơn than hoạt tính được điều chế theo qui trình trong các nghiên cứu trước đó; diện tích bề mặt riêng có giá trị 1170m<sup>2</sup>/g và tổng thể tích lỗ xốp là 0.7cm<sup>3</sup>/g. Kết quả này chứng tỏ kiểm soát hiệu quả tốc độ chuyển hóa của hemicellulose và cellulose đóng vai trò quan trọng trong quy trình sản xuất than hoạt tính. Đồng thời, kết quả đạt được sẽ là cơ sở để xây dựng quy trình sản xuất than hoạt tính trên quy mô công nghiệp.

Trích dẫn: Võ Thị Diễm Kiều, Mã Thái Hòa và Lý Cẩm Hùng, 2016. Nghiên cứu cải tiến quá trình than hóa trong quy trình điều chế than hoạt tính từ vỏ hạt điều. Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ. 42a: 118-126.

## 1 GIỚI THIỆU

Than hoạt tính, từ lâu được biết đến như một loại vật liệu hấp phụ rẻ tiền dùng trong xử lý môi trường (Mohan, D. *et al.*, 2008, Masoud, S.M. *et al.*, 2012, Santi *et al.*, 2014, Lin, L. *et al.*, 2013), ví dụ như dùng trong lọc nước, lọc không khí, phòng độc, xử lý kim loại nặng, khử màu,... Than hoạt tính sản xuất chủ yếu từ các nguồn liệu rẻ tiền, thường là các nguồn phế phẩm nông nghiệp như vỏ trấu (Han, X. *et al.*, 2014), vỏ dầu cọ (Vitidsant, T. *et al.*, 1999), tre (Zhang, J.Y. *et al.*, 2014), lõi ngô (Sych, V.N. *et al.*, 2012),... Ngoài ra, vỏ hạt điều cũng là một nguồn phế phẩm nông nghiệp giàu tiềm năng đang được quan tâm và nghiên cứu.

Cây điều phát triển tốt ở một số nước nhiệt đới ở châu Á và châu Phi, như Việt Nam, Sri Lanka, Mozambique, Malaysia, Ấn Độ và Indonesia (Yuliana, M. *et al.*, 2012.). Hàng năm, hạt điều được sản xuất cao nhất trong tất cả các loại hạt, với hơn 3.5 triệu tấn (Yuliana, M. *et al.*, 2014). Vỏ hạt điều là phế phẩm thải từ việc gia công chế biến hạt điều. Hiện nay, một lượng lớn vỏ hạt điều đang được mang đi ép thô lấy dầu và phần bã sau khi đã ép lấy dầu dùng làm nhiên liệu đốt rẻ tiền. Việc làm trên không những làm mất đi giá trị kinh tế của vỏ hạt điều mà còn góp phần gây ô nhiễm nghiêm trọng đến môi trường sống của con người. Vì vậy, việc tận dụng vỏ hạt điều này để sản xuất than hoạt tính là một giải pháp cho vấn đề giảm ô nhiễm môi trường; không những đem lại hiệu quả kinh tế cho ngành điều, mà còn giải quyết các vấn đề về lao động cho người dân nông thôn, góp phần thúc đẩy nền nông nghiệp phát triển bền vững.

Trong các nghiên cứu trước đây về điều chế than hoạt tính với nguyên liệu là các nguồn phế phẩm nông nghiệp (Han, X. *et al.*, 2014, Vitidsant, T. *et al.*, 1999, Zhang, J.Y. *et al.*, 2014, Sych, V.N. *et al.*, 2012), điều chế than hoạt tính từ vỏ hạt điều, tác nhân hoạt hóa thường được sử dụng là CO<sub>2</sub>. Nguyên liệu vỏ hạt điều sau khi than hóa ở 500°C (trong 20 phút với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút) được mang đi hoạt hóa ở 850°C (trong khoảng từ 1÷3h). Sản phẩm thu được có giá trị diện tích bề mặt riêng khoảng 500÷650m<sup>2</sup>/g (Jung, S.H. *et al.*, 2014). Khi sử dụng thêm KOH kết hợp với CO<sub>2</sub> trong quá trình hoạt hóa (Kumar, S.P. *et al.*, 2011, Tangjuank, S. *et al.*, 2009), chất lượng than hoạt tính thu được có cải thiện đáng kể, cụ thể khi tẩm than trong KOH với tỉ lệ KOH:than = 4:1, diện tích bề mặt riêng thu được có thể đạt đến 1120m<sup>2</sup>/g. Tuy chất lượng than có tốt hơn nhưng qui trình này cần phải thêm các công đoạn rửa sạch

KOH sau khi hoạt hóa để thu được than sạch, dẫn tới giá thành sản phẩm than hoạt tính cao, tính cạnh tranh kinh tế thấp.

Nhìn chung, cho đến nay than hoạt tính sản xuất từ vỏ hạt điều có chất lượng thấp, chi phí sản xuất cao, không khả thi về mặt kinh tế. Vì vậy, để cải thiện chất lượng của than hoạt tính, chúng tôi tập trung nghiên cứu cải tiến quá trình than hóa trong quy trình điều chế than hoạt tính từ vỏ hạt điều. Trong giai đoạn than hóa, chúng tôi đã tiến hành khảo sát các tốc độ gia nhiệt khác nhau; sản phẩm sau khi than hóa được hoạt hóa ở 850°C với tác nhân hơi nước. Kết quả thu được than hoạt tính với diện tích bề mặt riêng đạt khoảng 1170m<sup>2</sup>/g và tổng thể tích lỗ xốp khoảng 0.7cm<sup>3</sup>/g. Kết quả này chứng tỏ quá trình kiểm soát tốc độ chuyển hóa của hemicellose và cellulose trong giai đoạn than hóa có ảnh hưởng đến chất lượng của than hoạt tính.

## 2 NGUYÊN LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

### 2.1 Nguyên liệu

Nguyên liệu được lấy từ nhà máy sản xuất nhân hạt điều tại Bình Phước, mẫu được mang đi phân tích thành phần hóa để làm cơ sở so sánh và đánh giá.

### 2.2 Phương pháp phân tích

#### Xác định nhóm chức

Các nhóm bề mặt được phân tích bằng máy phân tích nhóm chức bề mặt (Tensor 27 FTIR spectrometer) ghi lại phổ từ 4000 cm<sup>-1</sup> đến 400 cm<sup>-1</sup> sử dụng thuốc thử KBr. Mẫu đã được sấy khô đem trộn lẫn với kali bromua (KBr) trong một cối mã não và ép thành dạng màng, sau đó đem đi phân tích.

#### Xác định diện tích bề mặt riêng

Micromeritic ASAP 2020 tính toán dựa trên đường hấp phụ-giải hấp ở nhiệt độ nitơ lỏng (-196°C). Trước mỗi lần đo, mẫu được outgassed dưới điều kiện chân không ở 300°C trong 6h. Diện tích bề mặt được tính theo đường đẳng nhiệt Brunauer-Emmet-Teller (BET). Tổng khối lượng lỗ xốp (V<sub>tổng</sub>) được ước tính bằng khối lượng chất lỏng bị hấp phụ (N<sub>2</sub>) ở áp suất tương đối 0.99.

#### Xác định hàm lượng chất bay hơi

Hàm lượng chất dễ bay hơi được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D-3275.

#### Xác định hàm lượng tro

Hàm lượng tro được xác định theo tiêu chuẩn ASTM D 3174.

#### Xác định hàm lượng cacbon cố định

Hàm lượng cacbon cố định được xác định theo công thức:

Hàm lượng cacbon cố định (%) = 100% - (hàm lượng tro + hàm lượng chất dễ bay hơi)

Xác định hiệu suất trong quá trình than hóa và hoạt hóa

Hiệu suất trong quá trình than hóa được xác định theo công thức:

$$\text{Hiệu suất than hóa (\%)} = \frac{\text{khối lượng sản phẩm than hóa tạo thành}}{\text{khối lượng mẫu nguyên liệu đem đi than hóa}} \times 100\%$$

Hiệu suất trong quá trình hoạt hóa được xác định theo công thức:

$$\text{Hiệu suất hoạt hóa (\%)} = \frac{\text{khối lượng sản phẩm than hoạt tính tạo thành}}{\text{khối lượng mẫu than hóa đem đi hoạt hóa}} \times 100\%$$

*Xác định chỉ số Iot*

Xác định chỉ số Iot theo tiêu chuẩn GB/T 12496.8-1999

*Xác định chỉ số Metylen blue*

Xác định chỉ số hấp phụ Methylene blue theo tiêu chuẩn GB/T 12496.10-1999

**2.3 Phương pháp điều chế than hoạt tính**

Quy trình điều chế than hoạt tính được chia làm hai giai đoạn: than hóa và hoạt hóa với tác nhân

hơi nước.

Giai đoạn than hóa: Cho nguyên liệu vỏ hạt điều (Cashew nut shell: CNS) vào bình phản ứng và đem đi gia nhiệt trong môi trường khí trơ (dùng N<sub>2</sub>) với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút, đến khi đạt được 450°C thì giữ ở nhiệt độ này trong vòng 1h; thu được sản phẩm của quá trình than hóa (Basic Carbonized Carbon: BCC).

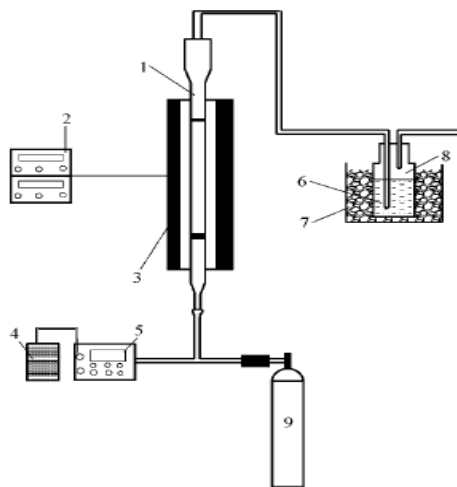
Giai đoạn hoạt hóa: BCC được mang đi hoạt hóa ở nhiệt độ 850°C dùng tác nhân hơi nước với tốc độ gia nhiệt 10°C/phút trong môi trường không có oxi, thu được than hoạt tính (Activated Carbon: AC).

**2.4 Phương pháp nhiệt phân**

Để tiến hành việc nghiên cứu cải tiến qui trình công nghệ, cơ sở lý thuyết của quá trình nhiệt phân vỏ hạt điều cần được xem xét và nghiên cứu. Mẫu nguyên liệu vỏ hạt điều được mang đi phân tích TGA-DTG.

**2.5 Phương pháp cải tiến giai đoạn than hóa**

Giai đoạn than hóa: Trên cơ sở lý thuyết của quá trình nhiệt phân, nguyên liệu vỏ hạt điều được cho vào bình phản ứng và gia nhiệt đến 450°C; sau đó giữ ở nhiệt độ này 1 giờ trong môi trường khí trơ (dùng N<sub>2</sub>). Quá trình than hóa này được tiến hành trong hệ thống than hóa được thiết kế như trong Hình 2. Trong đó, quá trình gia nhiệt từ nhiệt độ phòng đến 450°C của giai đoạn này được chia làm 3 giai đoạn như sau:



**Hình 1: Quy trình thiết bị sản xuất than hoạt tính**

Thiết bị phản ứng; 2 và 5. Bảng điều khiển nhiệt độ; 3. Lò phản ứng; 4. Nước; 6. Aceton; 7. Đá; 8. Bình chứa aceton; 9. Bình Nitơ

**Giai đoạn 1:** Từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ  $T_1^{\circ}\text{C}$  (với  $T_1^{\circ}\text{C}$  được khảo sát ở các giá trị lần lượt là 200, 240, 270 $^{\circ}\text{C}$ ), tốc độ gia nhiệt trong giai đoạn này là (10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ ).

**Giai đoạn 2:** Từ  $T_1^{\circ}\text{C}$  đến  $T_2^{\circ}\text{C}$ , trong đó chúng ta tiến hành khảo sát 2 yếu tố - nhiệt độ và tốc độ gia nhiệt.

Khảo sát nhiệt độ: Từ  $T_1^{\circ}\text{C}$  được chọn ở giai đoạn 1, ta tiếp tục gia nhiệt đến nhiệt độ  $T_2^{\circ}\text{C}$  (với  $T_2^{\circ}\text{C}$  được khảo sát ở các giá trị lần lượt là 300, 340, 380 $^{\circ}\text{C}$ ); ở đây, tốc độ gia nhiệt được là 2 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ ;

Khảo sát tốc độ gia nhiệt R: Từ nhiệt độ  $T_1^{\circ}\text{C}$  và  $T_2^{\circ}\text{C}$  được chọn ở trên, việc khảo sát tốc độ gia nhiệt được tiến hành ở các giá trị khác nhau (cụ thể R cần khảo sát ở các giá trị lần lượt là 1, 2, 3, 6 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ ).

**Giai đoạn 3:** Từ nhiệt độ  $T_2^{\circ}\text{C}$  lên đến 450 $^{\circ}\text{C}$  với tốc độ gia nhiệt 10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$ .

Như vậy, thực nghiệm sẽ được tiến hành với mục tiêu xác định được nhiệt độ  $T_1^{\circ}\text{C}$  và  $T_2^{\circ}\text{C}$  thích hợp cùng với giá trị tốc độ gia nhiệt R hợp lý. Với mục tiêu trên, sản phẩm than hóa được mang đi phân tích các chỉ số methylen blue, chỉ số iod, nhóm chức, thành phần nguyên tố, hiệu suất than hóa để làm cơ sở cho việc lựa chọn các giá trị đã khảo sát.

Giai đoạn hoạt hóa: Mẫu than hóa thu được mang đi hoạt hóa ở nhiệt độ 850 $^{\circ}\text{C}$  dùng tác nhân hơi nước với tốc độ gia nhiệt 10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$  trong môi trường không có oxi, thu được than hoạt tính.

### 3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1 Kết quả phân tích CNS được trình bày trong Bảng 1

**Bảng 1: Phân tích thành phần nguyên tố của CNS dùng trong thí nghiệm**

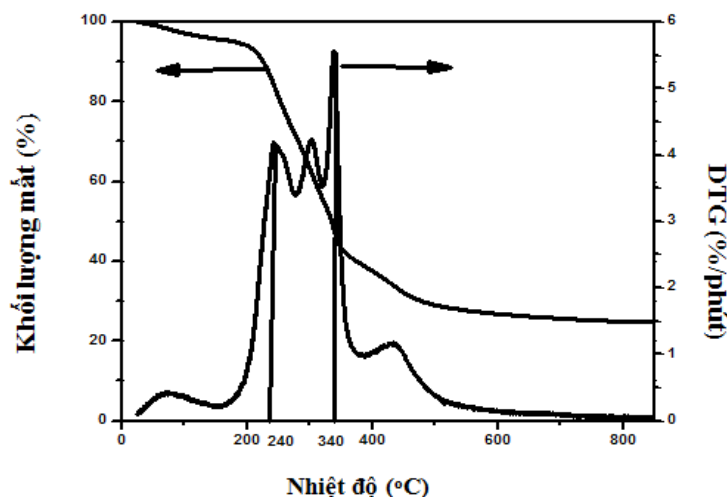
| Phân tích nguyên tố (sấy, % khối lượng) |       |       |        |       | Phân tích hàm lượng (% khối lượng) |                |     |
|---|-------|-------|--------|-------|------------------------------------|----------------|-----|
| C                                       | H     | N     | O      | S     | Chất bay hơi                       | Carbon cố định | Tro |
| 50.500                                  | 6.557 | 1.028 | 41.791 | 0.124 | 76.5                               | 21.3           | 2.2 |

#### 3.2 Kết quả phân tích TGA-DTG

Kết quả được trình bày trong Hình 1. Sự giảm khối lượng vỏ hạt điều ở tốc độ gia nhiệt 10 $^{\circ}\text{C}/\text{phút}$  được thể hiện trong kết quả phân tích TGA-DTG. Từ kết quả phân tích nhiệt, ta nhận thấy ở khoảng nhiệt độ 200÷450 $^{\circ}\text{C}$  có khoảng 67% chất bay hơi được giải phóng trong vỏ hạt điều.

Dựa theo những nghiên cứu trước về các vật liệu sinh khối khác nhau (Yang, H. *et al.*, 2007,

Gani, A., Naruse, I., 2007, Tsamba, J.A. *et al.*, 2006, McGrath, T.E. *et al.*, 2003), từ kết quả phân tích trên đường cong DTG, ở khoảng nhiệt độ 200÷270 $^{\circ}\text{C}$  thì sự phân hủy của hemicellulose chiếm ưu thế, trong khi đó từ 270÷450 $^{\circ}\text{C}$  là khoảng nhiệt độ tại đó xảy ra sự phân hủy của cellulose một cách mãnh liệt, sự nhiệt phân của lignin trong khoảng nhiệt độ này là hầu như không thấy. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao hơn 450÷500 $^{\circ}\text{C}$  thì lignin bắt đầu phân hủy nhiều.



**Hình 2: Kết quả TGA-DTG của vỏ hạt điều trong môi trường không có oxi**

Hemicellulose và cellulose là những hợp chất cao phân tử (khung C-C linh động) chứa nhóm OH. Theo hình 1, sự nhiệt phân của hemicellulose và cellulose xuất hiện ở các peak ở nhiệt độ 240°C và 340°C; phản ứng chủ yếu là phản ứng dehydrat làm đứt liên kết C-O hình thành bộ khung C-C mới và các hợp chất dễ bay hơi (chủ yếu là nước) (Scheirs, J. *et al.*, 2001, Collard, F.X., Blin, L., 2014). Bộ khung C-C mới hình thành nên các lỗ trống trên bề mặt than. Do đó, ta áp dụng quá trình kiểm soát nhiệt độ và tốc độ chuyển hóa của hemicellulose và cellulose trong quá trình than hóa

để thu sản phẩm than hoạt tính có bề mặt riêng tốt hơn.

**3.3 Quá trình than hóa**

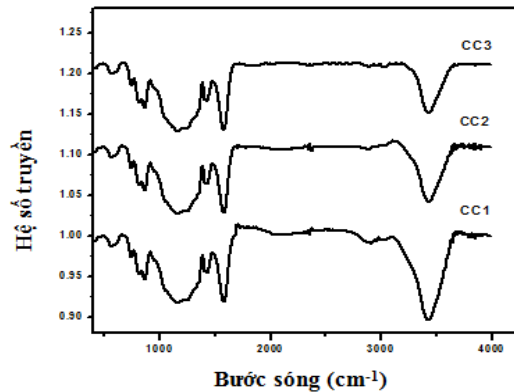
**3.3.1 Giai đoạn 1**

Thực nghiệm được tiến hành để khảo sát nhiệt độ T<sub>1</sub>°C ở các giá trị lần lượt là 200, 240, 270°C với tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút. Lưu ý, trong các thí nghiệm này, nhiệt độ T<sub>2</sub>°C được giữ ở 340°C và tốc độ gia nhiệt trong giai đoạn 2 được giữ ở 2°C/phút. Kết quả được trình bày trong Bảng 2.

**Bảng 2: Ảnh hưởng nhiệt độ T<sub>1</sub>°C đến các tính chất của sản phẩm than hóa**

| Kí hiệu | Nhiệt độ chuyển tiếp   |                        | Tốc độ gia nhiệt<br>R<br>(°C/phút) | Hiệu suất (%) | Thành phần nguyên tố (%) |       |      |      |      | Chỉ số MB (mg/g) | Chỉ số Iot (mg/g) |
|---------|------------------------|------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------|-------|------|------|------|------------------|-------------------|
|         | T <sub>1</sub><br>(°C) | T <sub>2</sub><br>(°C) |                                    |               | C                        | O     | H    | N    | S    |                  |                   |
| CC1     | 200                    | 340                    | 2                                  | 34.89         | 81.27                    | 13.46 | 3.67 | 1.47 | 0.14 | 42.46            | 490.86            |
| CC2     | 240                    | 340                    | 2                                  | 34.76         | 80.74                    | 14.09 | 3.66 | 1.38 | 0.13 | 40.17            | 468.81            |
| CC3     | 270                    | 340                    | 2                                  | 34.23         | 80.63                    | 14.15 | 3.64 | 1.45 | 0.13 | 39.24            | 462.2             |

Dựa vào kết quả phân tích trong Bảng 2, khi nhiệt độ T<sub>1</sub> tăng từ 200 đến 270°C thì hiệu suất than hóa, hàm lượng carbon, chỉ số iot và chỉ số methylen blue giảm nhẹ. Kết quả này hợp lý vì khi nhiệt độ tăng sẽ làm tăng các hợp chất dễ bay hơi như hơi nước, CO, CO<sub>2</sub>,..., đồng thời làm giảm quá trình hình thành liên kết carbon với carbon và hợp chất vòng. Ngược lại, khi tăng nhiệt độ hàm lượng oxy tăng; chứng tỏ điện tích của oxy ảnh hưởng tới khả năng hấp phụ các nhóm chức có cực trên bề mặt than, điều này cũng được đề cập đến trong một số nghiên cứu trước đó (Collard, F.X., Blin, L., 2014, Marsh, H., *et al.*, 2006, Viswanathan, B.*et al.*, 2009). Để làm rõ vấn đề, phân tích FTIR cũng được thực hiện. Kết quả phân tích FTIR (trong Hình 3) cho thấy nhóm peak đặc trưng cho nhóm chức hydroxyl xuất hiện ở bước sóng 3200÷3550 với độ lớn giảm dần khi nhiệt độ T<sub>1</sub> tăng dần. Điều này cho thấy khả năng hấp phụ nhóm chức hydroxyl giảm khi nhiệt độ tăng. Nguyên nhân là do khi nhiệt độ tăng, quá trình dehydrat nội phân tử có thể hình thành liên kết cộng hóa trị làm mạch carbon ổn định nhiệt hơn. Vì thế, ta chọn nhiệt độ T<sub>1</sub> ở 200°C thực hiện các thí nghiệm tiếp theo.



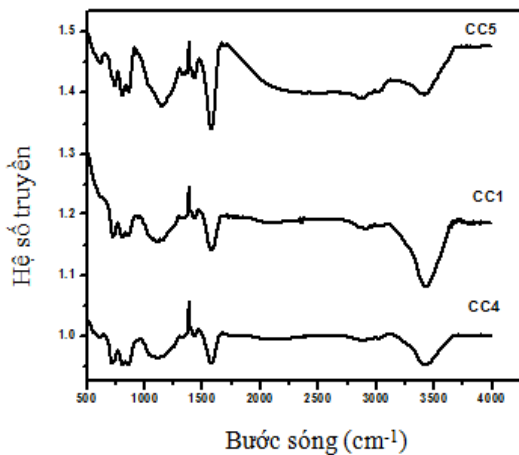
**Hình 3: Phổ FTIR của sản phẩm than hóa (CC1, CC2 và CC3) tại các nhiệt độ T<sub>1</sub>°C khác nhau lần lượt là 200, 240 và 270°C**

**3.3.2 Giai đoạn 2**

Thực nghiệm được tiến hành để khảo sát nhiệt độ T<sub>2</sub>°C ở các giá trị lần lượt là 300, 340, 380°C. Lưu ý, trong các thí nghiệm này, nhiệt độ T<sub>1</sub>°C được giữ ở 200°C và tốc độ gia nhiệt trong giai đoạn 2 được giữ ở 2°C/phút. Kết quả được trình bày trong Bảng 3.

**Bảng 3: Ảnh hưởng nhiệt độ T<sub>2</sub>°C đến các tính chất của sản phẩm than hóa**

| Kí hiệu | Nhiệt độ chuyển tiếp |                     | Tốc độ gia nhiệt<br>R<br>(°C/phút) | Hiệu suất (%) | Thành phần nguyên tố (%) |       |      |      |      | Chỉ số MB (mg/g) | Chỉ số Iot (mg/g) |
|---------|----------------------|---------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------|-------|------|------|------|------------------|-------------------|
|         | T <sub>1</sub> (°C)  | T <sub>2</sub> (°C) |                                    |               | C                        | O     | H    | N    | S    |                  |                   |
| CC4     | 200                  | 300                 | 2                                  | 34.8          | 81.14                    | 13.66 | 3.63 | 1.40 | 0.18 | 40.85            | 469.9             |
| CC1     | 200                  | 340                 | 2                                  | 34.89         | 81.27                    | 13.46 | 3.67 | 1.47 | 0.14 | 42.46            | 490.86            |
| CC5     | 200                  | 380                 | 2                                  | 35.36         | 81.03                    | 13.70 | 3.68 | 1.47 | 0.14 | 40.47            | 466.8             |



**Hình 4: Phổ FTIR của sản phẩm than hóa tại các nhiệt độ T<sub>2</sub>°C khác nhau lần lượt là 300, 340 và 380°C**

Kết quả phân tích ở Bảng 3 cho thấy khi tăng nhiệt độ T<sub>2</sub> từ 300 đến 380°C thì hiệu suất than hóa tăng nhẹ; tuy nhiên hàm lượng carbon, chỉ số iot và chỉ số methylen blue vẫn đạt cực đại tại nhiệt độ 340°C (lần lượt là 81.27%, 490.86 mg/g và 42.46 mg/g). Bên cạnh đó khi phân tích phổ FTIR,

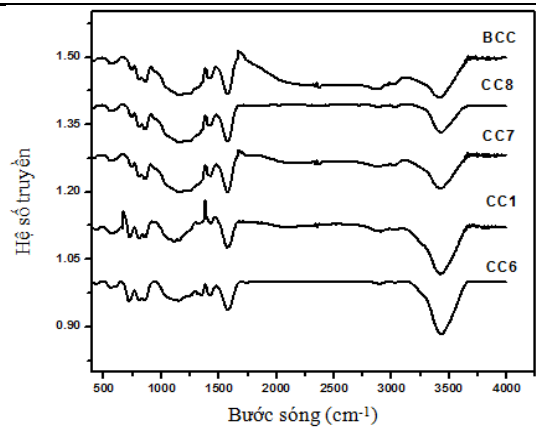
**Bảng 4: Ảnh hưởng tốc độ gia nhiệt R (°C/phút) đến các tính chất của sản phẩm than hóa**

| Kí hiệu | Nhiệt độ chuyển tiếp |                     | Tốc độ gia nhiệt R(°C/phút) | Hiệu suất (%) | Thành phần nguyên tố (%) |       |      |      |      | Chỉ số MB (mg/g) | Chỉ số Iot (mg/g) |
|---------|----------------------|---------------------|-----------------------------|---------------|--------------------------|-------|------|------|------|------------------|-------------------|
|         | T <sub>1</sub> (°C)  | T <sub>2</sub> (°C) |                             |               | C                        | O     | H    | N    | S    |                  |                   |
| CC6     | 200                  | 340                 | 1                           | 35.5          | 81.38                    | 12.69 | 3.52 | 1.54 | 0.88 | 43.58            | 501.72            |
| CC1     | 200                  | 340                 | 2                           | 34.89         | 81.27                    | 13.46 | 3.67 | 1.47 | 0.14 | 42.46            | 490.86            |
| CC7     | 200                  | 340                 | 3                           | 34.8          | 81.07                    | 13.54 | 3.66 | 1.37 | 0.36 | 42.27            | 475.66            |
| CC8     | 200                  | 340                 | 6                           | 33.9          | 80.66                    | 14.08 | 3.63 | 1.48 | 0.16 | 40.15            | 462.96            |
| BCC     | 30                   | 450                 | 10                          | 33.09         | 80.61                    | 14.12 | 3.66 | 1.42 | 0.2  | 38.89            | 452.32            |

Khi giảm tốc độ gia nhiệt tăng từ 10°C/phút xuống thì hiệu suất than hóa, chỉ số iot và chỉ số methylen blue đều tăng rõ rệt. Điều này chứng tỏ tốc độ gia nhiệt có ảnh hưởng tới quá trình than hóa; và ở tốc độ gia nhiệt thấp thì cellulose sẽ bị nhiệt phân chậm (Peng, Y., Wu, S., 2010). Khi tốc độ gia nhiệt tăng lên thì phản ứng depolymer xảy ra nhanh hơn, dẫn đến việc cellulose sẽ phân hủy thành các hợp chất dễ bay hơi nhiều hơn trước khi ổn định cấu trúc than hóa. Điều này cũng được khẳng định qua kết quả phân tích phổ FTIR. Kết quả cho thấy nhóm hydroxyl hấp phụ giảm dần khi tăng tốc độ gia nhiệt (Hình 5).

ta cũng nhận thấy ở 340°C thì nhóm hydroxyl có khả năng hấp phụ lớn nhất trên sản phẩm CC1 (Hình 4). Do đó, ta chọn nhiệt độ T<sub>2</sub> là 340°C để tiếp tục thí nghiệm khảo sát tốc độ gia nhiệt.

Trong các nghiên cứu trước đây, tốc độ gia nhiệt được giữ ở 10°C/phút trong suốt quá trình than hóa (Yang, J., 2012, Bouchelta, C. *et al.*, 2008, Nabais, J., 2008, Hadi, P. *et al.*, 2015). Việc giảm tốc độ gia nhiệt sẽ làm tăng hiệu suất cũng như chất lượng của bề mặt than hoạt tính; tuy nhiên, giảm tốc độ gia nhiệt cũng có nghĩa là tăng thời gian than hóa và tăng chi phí sản xuất. Chính vì vậy, việc khảo sát tốc độ gia nhiệt để chọn ra được giá trị phù hợp sao cho chất lượng than được cải thiện mà chi phí sản xuất không bị ảnh hưởng nhiều. Trong nghiên cứu này, tốc độ gia nhiệt được chọn là 1, 2, 3, 6°C/phút để khảo sát; và chỉ áp dụng cho khoảng nhiệt độ từ 200°C đến 340°C; có nghĩa là ngoài khoảng nhiệt độ trên tốc độ gia nhiệt được giữ ở 10°C/phút. Kết quả được so sánh qui trình sử dụng trong các nghiên cứu trước đây (tốc độ gia nhiệt được giữ ở 10°C/phút trong suốt quá trình than hóa từ 30-450°C) và trình bày trong Bảng 4.



**Hình 5: Phổ FTIR của các sản phẩm than hóa tại các tốc độ gia nhiệt khác nhau**

Kết quả thí nghiệm cho thấy việc giảm tốc độ gia nhiệt sẽ giúp cho việc cải thiện chất lượng sản phẩm của quá trình than hóa. Tuy nhiên, cũng cần lưu ý cân đối việc giảm tốc độ gia nhiệt vì thời gian than hóa sẽ tăng lên đáng kể. Thực tế khi sản xuất, sau khi kết thúc giai đoạn giảm tốc độ gia nhiệt (340°C), để giảm thời gian than hóa, tốc độ gia nhiệt có thể được tăng cao hơn 10°C/phút (ví dụ như 20°C/phút hoặc 30°C/phút tùy thuộc vào hệ thống lò nung). Ngoài ra, khi sản phẩm của quá trình than hóa đã tốt, chúng ta có thể xem xét việc

giảm thời gian cho quá trình hoạt hóa để giảm chi phí sản xuất.

### 3.4 Quá trình hoạt hóa

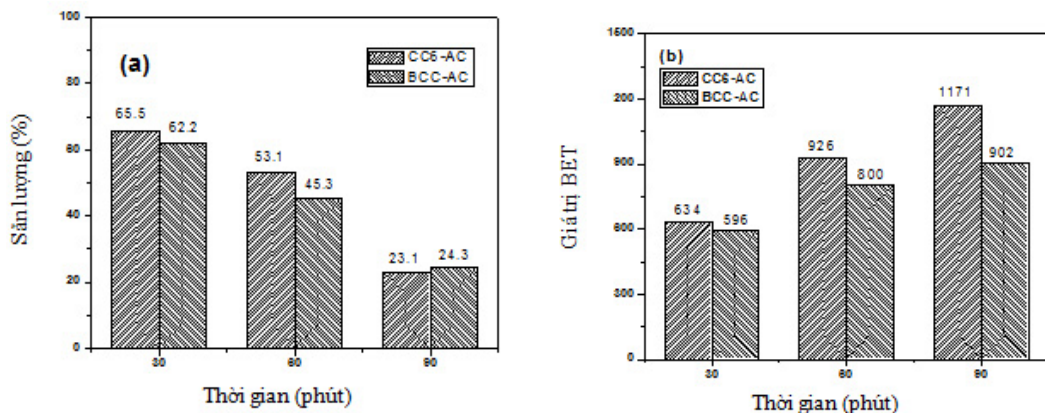
Thực nghiệm được tiến hành để khảo sát thời gian hoạt hóa ở 850°C. Mẫu được chọn để tiến hành các thí nghiệm này là mẫu sau quá trình than hóa CC6 và mẫu BBC, với thời gian hoạt hóa cần được khảo sát là 30, 60, 90 phút. Kết quả được trình bày trong Bảng 5.

**Bảng 5: Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến các tính chất của than hoạt tính**

| Mẫu     | TG hoạt hóa (phút) | Hiệu suất (%) | V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | V <sub>meso</sub> (cm <sup>3</sup> /g) | %V <sub>mic</sub> | %V <sub>meso</sub> | S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | Chỉ số MB (mg/g) | Chỉ số Iot (mg/g) |
|---------|--------------------|---------------|---|---------------------------------------|--|-------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------|-------------------|
| CC6-AC1 | 30                 | 65.5          | 0.352                                   | 0.2689                                | 0.0831                                 | 76.39             | 23.61              | 634                                  | 87.2             | 940.1             |
| CC6-AC2 | 60                 | 53.1          | 0.527                                   | 0.352                                 | 0.175                                  | 66.79             | 33.21              | 926                                  | 178.2            | 1018.2            |
| CC6-AC3 | 90                 | 23.1          | 0.698                                   | 0.359                                 | 0.339                                  | 51.43             | 48.57              | 1171                                 | 225.7            | 1149.8            |
| BCC-AC1 | 30                 | 62.2          | 0.338                                   | 0.256                                 | 0.082                                  | 75.74             | 24.26              | 602                                  | 77.5             | 897.8             |
| BCC-AC2 | 60                 | 45.3          | 0.468                                   | 0.299                                 | 0.169                                  | 63.89             | 36.11              | 800                                  | 126.8            | 982.1             |
| BCC-AC3 | 90                 | 24.3          | 0.524                                   | 0.323                                 | 0.201                                  | 61.64             | 38.36              | 902                                  | 168.5            | 1000.8            |

Kết quả cho thấy, trong cả hai qui trình, khi thời gian hoạt hóa tăng (từ 30 đến 90 phút) thì tổng thể tích lỗ xốp, chỉ số Iot và chỉ số methylen blue đều tăng; trong khi đó hiệu suất của quá trình lại giảm mạnh. Ở thời gian 90 phút, chỉ số Iot và chỉ số methylen blue của than đạt giá trị lần lượt là 1149.8mg/g và 225.7mg/g đối với các mẫu CC6; trong khi đối với các mẫu BCC giá trị này lần lượt là 1000.8mg/g, 168.5mg/g. Điều này dễ dàng nhận thấy, khi thời gian hoạt hóa từ 30 phút lên 90 phút thì các lỗ xốp có kích thước bé trên bề mặt than sẽ bị bào mòn (cụ thể phần thể tích các lỗ xốp có kích thước micro đã giảm từ 76% xuống còn 51% đối với mẫu CC6); các lỗ xốp bé gần kề nhau kết hợp với nhau thành các lỗ xốp lớn hơn thể hiện cụ thể qua số liệu trong Bảng 5 khi phân thể tích lỗ xốp

có kích thước meso tăng 23% lên 48%, điều này dẫn đến việc tăng khả năng hấp phụ của than hoạt tính; tuy nhiên, nếu tiếp tục tăng thời gian hoạt hóa thì mạch carbon bị nhiệt phân thành tro làm bít các lỗ xốp dẫn đến giảm khả năng hấp phụ của than hoạt tính, hiện tượng này cũng được đề cập đến trong một số nghiên cứu trước đó (Zhang, J.Y. *et al.*, 2014, Yang, J., 2012, Bouchelta, C. *et al.*, 2008). Tóm lại, khi thời gian hoạt hóa tăng, chất lượng than được cải thiện; tuy nhiên cũng cần cân nhắc đến yếu tố kinh tế vì thời gian hoạt hóa càng cao thì chi phí sản xuất càng lớn và hiệu suất quá trình lại giảm mạnh. Để thuận tiện cho việc so sánh, mối quan hệ giữa hiệu suất và diện tích bề mặt riêng của than hoạt tính theo thời gian được thể hiện trong đồ thị Hình 6.



**Hình 6: Ảnh hưởng của thời gian hoạt hóa đến (a) hiệu suất hoạt hóa và diện tích bề mặt riêng (b) của than hoạt tính**

Hình 6 cho thấy khi tăng thời gian hoạt hóa thì hiệu suất hoạt hóa giảm nhưng diện tích bề mặt riêng tăng ở cả hai mẫu than CC6-AC và BCC-AC. Cụ thể, khi tăng thời gian hoạt hóa từ 30 phút đến 90 phút thì hiệu suất hoạt hóa giảm 65% xuống 24%, nghĩa là giảm gần 40% (trong đó, 10% khi tăng từ 30 phút lên 60 phút và 30% khi tăng từ 60 phút lên 90 phút). Điều này cho thấy, khi vận hành sản xuất thời gian hoạt hóa chỉ nên chọn ở khoảng 60 phút. Ngoài ra, khi so sánh về diện tích bề mặt riêng, kết quả trong hình 6b cũng cho thấy rằng giá trị BET của mẫu than hoạt tính CC6-AC2 với thời gian hoạt hóa 60 phút (926m<sup>2</sup>/g) cao hơn giá trị BET của mẫu BCC-AC3 với thời gian hoạt hóa là 90 phút (902 m<sup>2</sup>/g). Điều này khẳng định việc cải tiến thời gian và tốc độ nung của giai đoạn than hóa trước đó đã mang lại hiệu quả tích cực trong giai đoạn hoạt hóa; không những có thể cải thiện chất lượng của than hoạt tính mà còn giúp giảm được chi phí của quá trình thông qua việc giảm thời gian hoạt hóa.

#### 4 KẾT LUẬN

Quy trình sản xuất than hoạt tính được nghiên cứu để cải tiến ở giai đoạn than hóa, trong đó tốc độ gia nhiệt là yếu tố quan trọng để kiểm soát tốc độ chuyển hóa của hemicellulose và cellulose trong vỏ hạt điều. Kết quả thu được sản phẩm than hoạt tính có chất lượng tốt hơn so với sản phẩm than hoạt tính được điều chế theo quy trình trong các nghiên cứu trước đó. Các kết quả cụ thể mà nghiên cứu đã đạt được là kiểm soát tốt quá trình phân hủy hemicellulose và cellulose trong quá trình than hóa với quy trình gia nhiệt gồm 3 giai đoạn. Than hoạt tính thu được có diện tích bề mặt riêng, thể tích lỗ xốp và thời gian hoạt hóa thích hợp nhằm giảm chi phí sản xuất và thu được than có khả năng hấp thụ tốt các hợp chất hữu cơ và vô cơ, cụ thể các chỉ số iod và chỉ số methylen blue ở hàm lượng tương đối lần lượt là 1150 mg/g và 226 mg/g.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

Bouchelta, C., Medjram, M.S., Bertrand, O., Bellat, J.P., 2008. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 82: 70–77.

Collard, F.X., Blin, L., 2014. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of cellulose, hemicelluloses and lignin.

Renewable and Sustainable Energy Reviews. 38: 594–608.

Gani, A., Naruse, I., 2007. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*. 32:649–661.

Hadi, P., Xu, M., Ning, C., Lin, C.S.K., McKay, G., 2015. A critical review on preparation, characterization and utilization of sludge-derived activated carbons for wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 260: 895–906.

Han, X., He, Y., Zhao, H., Wang, D., 2014. Optimization of preparation conditions of activated carbon from the residue of desilicated rice husk using response surface methodology. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 31: 1810-1817.

Jung, S.H., Oh S.J., Choi, G.G., Kim, J.S., 2014. Production and characterization of microporous activated carbons and metallurgical bio-coke from waste shell biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 109: 123-131.

Kumar, S.P., Ramalingam, S., Sathishkumar, K., 2011. Removal of methylene blue dye from aqueous solution by activated carbon prepared from cashew nut shell as a new low-cost adsorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 28:149-155.

Lin, L., Zhai, S.R., Xiao, Z.Y., Song, Y., An, Q.D., Song, X.W., 2013. Dye adsorption of mesoporous activated carbons produced from NaOH-pretreated rice husks. *Bioresource Technol*. 136: 437–443.

Masoud, S.M., M. El-Saraf, W., M. Abdel-Halim, A., Alaa E. Ali, Essam A. Mohamed, Hamad M.I. Hasan, 2012. Rice husk and activated carbon for waste water treatment of El-Mex Bay, Alexandria Coast, Egypt. *Arabian Journal of Chemistry*, 1-7.

Marsh, H. and Reinoso, R., 2006. *Activated Carbon*. Elsevier Science, 182-265.

McGrath, T.E., Chan, W.G., Hajaligol, M.R., 2003. Low temperature mechanism for the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons from the pyrolysis of cellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 66: 51–70.

Mohan, D., Singh, P.K., Singh, K.V., 2008. Wastewater treatment using low cost



- activated carbons derived from agricultural byproducts-A case study. *Journal of Hazardous Materials*. 152: 1045-1053.
- Nabais, J., 2008. Production of activated carbons from coffee endocarp by CO<sub>2</sub> and steam activation. *Fuel processing technology*. 89: 262-268.
- Peng, Y., Wu, S., 2010. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 88: 134-9.
- Santi, Raya, I., Zakir, M., 2014. The Adsorption of Pb(II) Ions on Activated Carbon from Rice Husk, Irradiated by Ultrasonic Waves: Kinetic and Thermodynamics Studies. *Journal of Natural Sciences Research*. 4: 18-24.
- Scheirs, J., Camino, G., Tumiatti, W., 2001. Overview of water evolution during the thermal degradation of cellulose. *European Polymer Journal*. 37: 933-42.
- Sych, V.N., Trofymenko, S.I., Poddubnaya, O.I., Tsyba, M.M., Sapsay, V.I., Klymchuk, D.O., Puziy, A.M., 2012. Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Applied Surface Science*. 261: 75-82.
- Tanguank, S., Insuk, N., Tontrakoon, J., Udeye, V., 2009. Adsorption of Lead(II) and Cadmium(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon prepared from cashew nut shells. *Engineering and Technology*. 52: 110-118.
- Tsamba, J.A., Yang, W., Blasiak, W., 2006. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Processing Technology*. 87: 523-530.
- Viswanathan, B., Neel, P.I. and Varadarajan, T.K., 2009. *Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials*. National center for catalysis research department of chemistry Indian institute of technology madras, 12-17.
- Vitidsant, T., Suravattanasakul, T. and Damronglerd, S., 1999. Production of Activated Carbon from Palm-oil Shell by Pyrolysis and Steam Activation in a Fixed Bed Reactor. *Science Asia*. 25:211-222.
- Zhang, J.Y. 2014. Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste. *Applied Surface Science*. 315: 279-286.
- Yang, H., Xing, Z.J., Duan, Z.K., Li, M., Wang, Y., 2007. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86: 1781-1788.
- Yang, J., 2012. Upgrading Ash-Rich Activated Carbon from Distilled Spirit Lees. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 51: 6037-6043.
- Yuliana, M., Lien-Huong Huynh, Quoc-Phong Ho, Chi-Thanh Truong, Yi-Hsu Ju, 2012. Defatted cashew nut shell starch as renewable polymeric material: Isolation and characterization. *Carbohydrate Polymers*. 87: 2576- 2581.
- Yuliana, M., Chi Thanh Truong, Lien Huong Huynh, Quoc Phong Ho, Yi-Hsu Ju, 2014. Isolation and characterization of protein isolated from defatted cashew nut shell: Influence of pH and NaCl on solubility and functional properties. *Food science and Technology*. 55: 621-626.