

NGHIÊN CỨU HẤP PHỤ SO_2 TRONG KHÓI THẢI BẰNG THAN HOẠT TÍNH GÁO DỪA

MAI XUÂN KỲ, ĐINH THỊ PHƯƠNG ANH, VŨ ĐÌNH TIẾN, PHẠM NGỌC ANH

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong việc sử dụng các nguồn năng lượng truyền thống (các nhiên liệu hóa thạch) không thể tránh khỏi một lượng SO_2 trong khói thải, trong đó hàm lượng SO_2 phụ thuộc vào nguồn nhiên liệu đã sử dụng và là một trong những nguyên nhân gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng.

Để bảo vệ sự thanh sạch của môi trường, một mặt phải tìm kiếm, sử dụng những nguồn nhiên liệu chứa ít chất độc hại nói chung và chứa ít lưu huỳnh nói riêng, mặt khác bên cạnh giải pháp cơ bản đó cần thiết phải triển khai những giải pháp hỗ trợ hiệu quả nhằm giảm thiểu lượng các chất độc, đặc biệt là SO_2 , NO_x , HCl , HF , dioxin... trong khói thải khi sử dụng các loại nhiên liệu hóa thạch, trong đó đáng chú ý nhất là các phương pháp công nghệ hấp phụ và phân hủy chúng [1, 2].

Chất hấp phụ truyền thống đã được sử dụng rộng rãi nhất cho đến nay là các loại than nói chung và than hoạt tính. Quá trình xử lý các loại khói thải có chứa các chất độc hại nói trên thường được tiến hành theo hai phương pháp công nghệ [1]:

1. Hấp phụ SO_2 , NO_x ,... đồng thời tái sinh than hoạt tính đã làm việc.
2. Hấp phụ SO_2 , NO_x ,... bằng các loại chất hấp phụ rẻ (thường là than gỗ, cốc...) không tái sinh

chất hấp phụ mà xử lý nhiệt các loại than đã làm việc (đốt chúng) trong sự có mặt của CaO , Ca(OH)_2 ,...

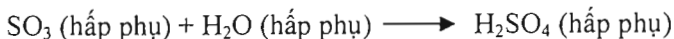
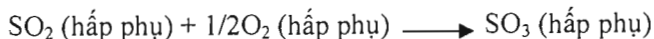
Trong hai phương pháp công nghệ kể trên thì phương án 1 có ưu điểm nổi trội, đó là có thể áp dụng với mọi nồng độ chất độc trong khói thải, kể cả khi lượng thải biến động. Các loại than hoạt tính sử dụng cho mục đích này phải có tính chọn lọc và dung lượng hấp phụ cao, có khả năng xúc tác trong phân hủy các chất độc hại, đảm bảo một vận tốc hấp phụ đủ lớn, có nhiệt độ bốc cháy cao và đặc biệt phải có độ bền cơ học cao để có thể tái sinh được nhiều lần [1, 2].

Nghiên cứu các đặc trưng của than hoạt tính được sản xuất từ gáo dừa Việt Nam [5] và để góp phần vào nghiên cứu xử lý các chất độc hại trong các nguồn khói thải, bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu hấp phụ SO_2 trong một hỗn hợp khí model bằng than hoạt tính gáo dừa.

2. CƠ SỞ CỦA QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ SO_2 BẰNG THAN HOẠT TÍNH

Hấp phụ SO_2 bằng than hoạt tính là một quá trình không ổn định [1, 2, 3]. Quá trình sẽ dừng lại khi cân bằng hấp phụ được thiết lập ở mỗi phần tử chất hấp phụ. Vì vậy, để có thể tiến hành quá trình hấp phụ một cách liên tục trong quy mô công nghiệp, bắt buộc phải thường xuyên cung cấp than hoạt tính sạch vào các thiết bị hấp phụ [1, 2].

Cũng như ở các quá trình hóa học dị thể khác, hấp phụ SO_2 trên than hoạt tính là tổng hợp của các quá trình chuyển chất, chuyển năng lượng và phản ứng hóa học [3]. Trong đó xảy ra các phản ứng [4]:



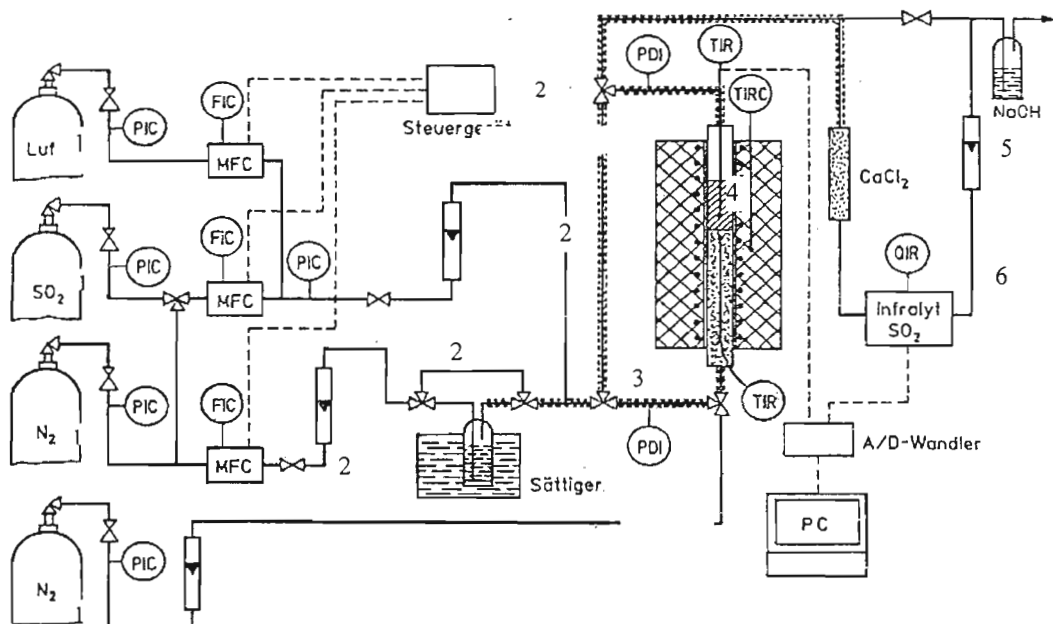
Vận tốc chung của quá trình phụ thuộc vào vận tốc của từng giai đoạn, trong đó có thể bỏ qua giai đoạn khuếch tán bên ngoài [3]. Vận tốc chung của quá trình phụ thuộc chủ yếu vào bản chất của than hoạt tính dùng trong kỹ thuật hấp phụ mà quan trọng hơn cả là cấu trúc xốp: Độ xốp, phân bố mao quản, đường kính trung bình của mao quản và kích thước của phần tử chất hấp phụ. Dạng của đường đẳng nhiệt hấp phụ cũng ảnh hưởng lên tiến trình của quá trình và nhiều tác giả cũng đã cho rằng tốt hơn cả là nên tiến hành quá trình trong những miền nồng độ thấp [1, 3].

Lượng hấp phụ SO_2 lên các loại than hoạt tính khác nhau ở quy mô phòng thí nghiệm có thể đến trên 40% so với khối lượng chất hấp phụ. Trong thực tế công nghiệp, do thường có yêu cầu cao hơn về mức độ khử SO_2 , lượng hấp phụ thường chỉ trên dưới 10% [1, 2].

3. THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

3.1. Thiết bị nghiên cứu

Thực nghiệm hấp phụ SO_2 bằng than hoạt tính được tiến hành trên hệ thống thiết bị như trình bày ở hình 1.



Hình 1. Sơ đồ hệ thống thiết bị thực nghiệm nghiên cứu hấp phụ SO_2 bằng than hoạt tính

1. Các ballon khí tương ứng; 2. Các thiết bị điều chỉnh và đo lưu lượng dòng khí; 3. Thiết bị bão hòa hơi nước; 4. Thiết bị hấp phụ; 5. Ống sấy khí bằng CaCl_2 ; 6. Thiết bị phân tích khí tự động INFRALYT

Một hỗn hợp khói thải - Modelgas- được tạo ra với hàm lượng SO_2 là 0,30% (3000 ppm) O_2 : 5%, H_2O : 5% và phần còn lại là N_2 được xem là trơ với chất hấp phụ. Dòng khí được dẫn qua lớp chất hấp phụ đi từ dưới lên. Một phần dòng khí đi ra khỏi thiết bị hấp phụ 4 được làm khan bằng canxi chlorua và đưa vào thiết bị phân tích khí tự động INFRALYT 6 để xác định hàm lượng SO_2 còn lại, sau đó thải ra ngoài qua bình dung dịch NaOH .

3.2. Phương pháp nghiên cứu

Lưu lượng dòng khí, nhiệt độ hấp phụ, hàm lượng SO_2 trong hỗn hợp khí cũng như kết quả thực nghiệm được xử lý và ghi tự động bằng một máy tính với phần mềm thích hợp. Kết quả thực nghiệm đã được xử lý với những đại lượng theo các định nghĩa sau đây:

- Mức độ khử lưu huỳnh tại thời điểm t_i :

$$\eta_{\text{SO}_2,i} = 1 - \frac{x_{\text{SO}_2,i}}{x_{\text{SO}_2,0}} \quad (1)$$

trong đó xem rằng lượng khí đi vào và đi ra khỏi lớp chất hấp phụ là thay đổi không đáng kể.

- Mức độ khử lưu huỳnh trung bình trong khoảng thời gian từ t_{i-1} đến t_i được tính như trung bình số học giữa kết quả hai phép đo:

$$\bar{\eta}_{\text{SO}_2,i} = \frac{1}{2}(\eta_{\text{SO}_2,i-1} + \eta_{\text{SO}_2,i}) \quad (2)$$

cũng có nghĩa là mức độ khử lưu huỳnh trung bình là:

$$\bar{\eta}_{\text{SO}_2} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k \eta_{\text{SO}_2,i} \quad (3)$$

- Thời gian hấp phụ sẽ là:

$$t_k = k \cdot \Delta t_i \quad (4)$$

- Lượng SO_2 bị hấp phụ trên than hoạt tính trong một khoảng thời gian Δt_i sẽ là:

$$\Delta m_{\text{SO}_2,i} = \bar{\eta}_{\text{SO}_2,i} \cdot x_{\text{SO}_2,0} \cdot \dot{V}_g \cdot \Delta t_i \cdot \frac{2936}{60} \text{ (mg)} \quad (5)$$

và dung lượng hấp phụ tính trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ sẽ là:

$$X_{\text{dyn}} = \frac{1}{m_0} \sum_{i=1}^k \Delta m_{\text{SO}_2,i} \text{ (mg/g)}. \quad (6)$$

Trong các công thức trên: i, k : là chỉ số thứ tự khoảng đo; $\dot{V}_g$: lưu lượng dòng hỗn hợp khí; $x_{\text{SO}_2,0}$: hàm lượng SO_2 trong hỗn hợp khí ban đầu (ppm); $x_{\text{SO}_2,i}$: Hàm lượng SO_2 trong hỗn hợp khí ra khỏi lớp hấp phụ (ppm).

- Phương pháp xác định bề mặt riêng dựa theo phương pháp BET: [5].

Khi thay đổi cân bằng áp suất cân bằng, áp suất giới hạn P/P_s biến thiên từ 0 đến 1 sẽ có đại lượng hấp phụ x (g/g) tương ứng, đường đẳng nhiệt hấp phụ và nhả hấp phụ được xây dựng dựa theo phương trình của BET dưới dạng:

$$\frac{P/P_s}{x(1-P/P_s)} = \frac{1}{x_m.C} + \left(\frac{C-1}{x_m.C}\right)P/P_s$$

trong đó: x : lượng chất bị hấp phụ tại thời điểm lấy thí nghiệm τ (mg/g); P : áp suất cân bằng tại thời điểm τ ; P_s : áp suất bão hòa của chất bị hấp phụ, tại điều kiện thí nghiệm; C : hằng số BET.

Bề mặt riêng của xúc tác (S_r , m^2/g) được tính dựa theo công thức:

$$S_r = \frac{x_m}{M} N.A_m.10^{-20} \quad (m^2/g)$$

trong đó: x_m : lượng chất hấp phụ đơn lớp trên bề mặt 1 gam xúc tác (g/g); A_m : diện tích cắt ngang trung bình của phân tử hấp phụ ($\text{\AA}^2$); N : Số Avogadro ($6,02.10^{23}$ phân tử/ mol); M : trọng lượng phân tử chất bị hấp phụ.

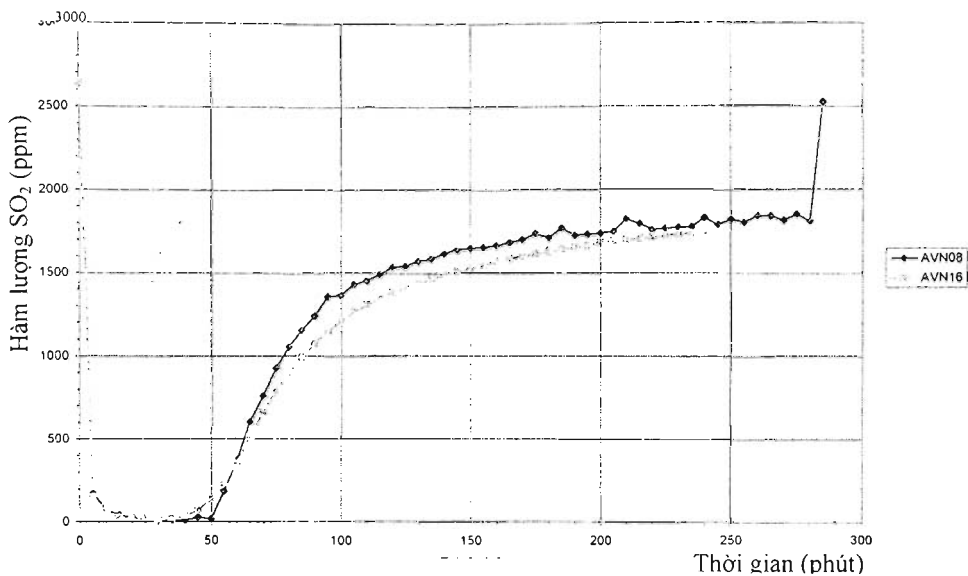
4. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Các thông số kỹ thuật của thực nghiệm được ghi trong bảng sau:

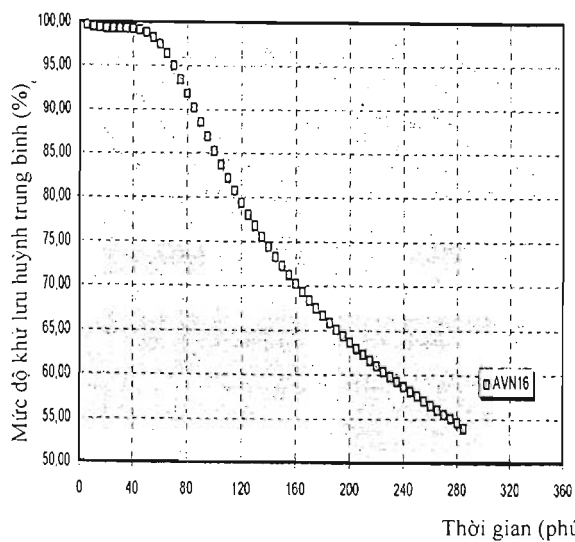
Bảng 2. Thông số kỹ thuật của quá trình thực nghiệm hấp phụ SO_2

Mẫu than Thông số KT thực nghiệm	AVN 08	AVN 16
Khối lượng than đưa vào hấp phụ, m_0 (g)	30,23	35,50
Thể tích lớp than, V_R (ml)	70	70
Bề mặt riêng, S_{sp} (m^2/g)	1236	953
Đường kính phần tử, d (mm)	0,8 ÷ 2,5	2,5 ÷ 4,0
Nhiệt độ hấp phụ, T ($^{\circ}C$)	120	120
Thành phần hỗn hợp khí (% thể tích)	SO_2 : O_2 : H_2O :	0,3 5,0 5,0
Khối lượng than sau hấp phụ, m_E (g)	31,61	36,75
Độ tăng khối lượng, Δm (g)	1,33	1,25

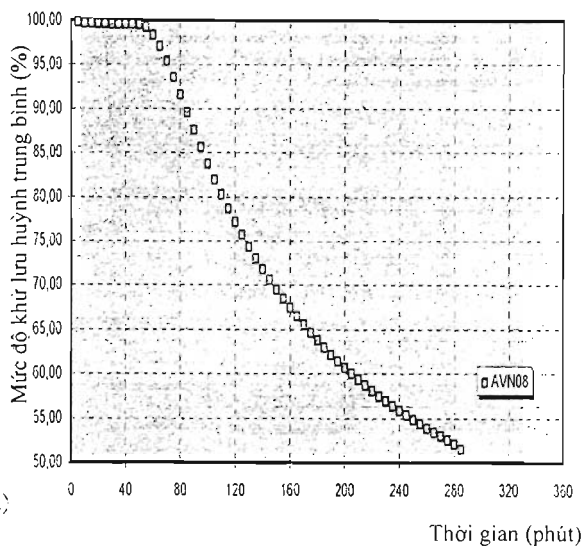
Kết quả thực nghiệm được tóm lược trong bảng 3 và trình bày trên các đồ thị dưới đây



Hình 2. Hàm lượng SO_2 trong dòng khí đi ra khỏi lớp chất hấp phụ vào thời gian

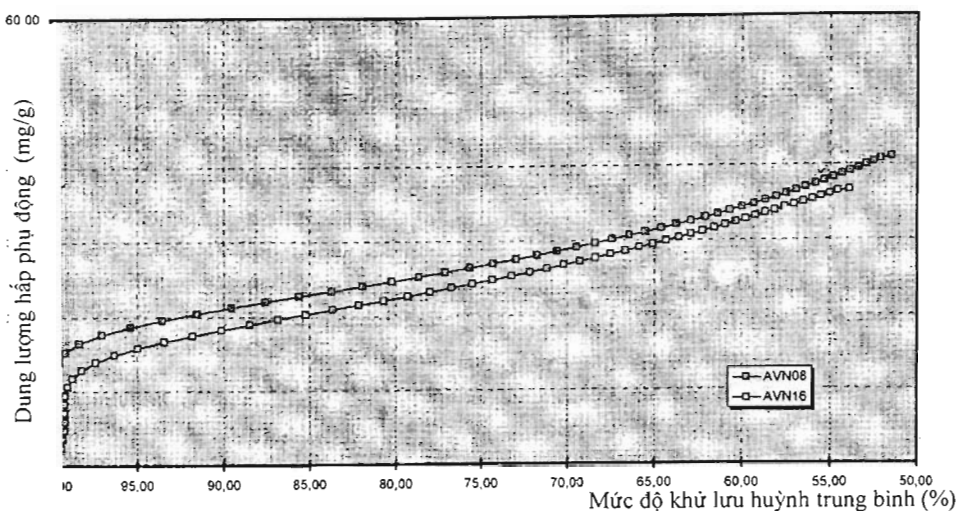


(a)



(b)

Hình 3a, b. Sự phụ thuộc của mức độ khử lưu huỳnh vào thời gian hấp phụ lên than hoạt tính



Hình.4. Sự phụ thuộc của dung lượng hấp phụ lên các mẫu than hoạt tính khác nhau vào mức độ khử lưu huỳnh trung bình

Bảng 3. Tổng hợp về mức độ khử lưu huỳnh của các mẫu than hoạt tính

Thời gian (phút)	Mức độ khử lưu huỳnh trung bình (%)		Dung lượng hấp phụ động (mg/g)	
	AVN 16	AVN 08	AVN 16	AVN 08
60	97	98	14	16
120	79	77	23	26
180	67	64	29	32
240	59	56	34	37
300	0	0	0	0
360	0	0	0	0

Các kết quả thực nghiệm thu được (hình 3 đến hình 6) đã cho thấy rằng: Mẫu than hoạt tính AVN 08 có bề mặt riêng cao hơn và có kích thước phần tử bé hơn (bảng 2) nên có dung lượng hấp phụ cao hơn (trên 37 mg/g so với 34 mg/g) và đảm bảo vận tốc hấp phụ cao hơn (hình 2 & hình 6). Rõ ràng ảnh hưởng của quá trình vận tải bên trong hệ thống mao quản trong quá trình hấp phụ là rất lớn. Khi trở lực của lớp chất hấp phụ tĩnh không phải là vấn đề lớn, rất cần giảm kích thước của các phần tử chất hấp phụ. Mặt khác khi triển khai công nghệ kỹ thuật xử lý SO_2 trong khói thải, cần nghĩ đến việc nghiên cứu sử dụng thiết bị hấp phụ kiểu tầng sôi để đảm bảo tính liên tục và đảm bảo vận tốc hấp phụ cao cho quá trình.

5. KẾT LUẬN

Đã sử dụng 02 mẫu than hoạt tính gáo dừa được chế tạo tại Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội với bề mặt riêng tương ứng là $1236 \text{ m}^2/\text{g}$ và $953 \text{ m}^2/\text{g}$ (theo phương pháp BET) để hấp phụ SO_2 trong một hỗn hợp khí ẩm với hàm lượng SO_2 là 3000 ppm.

Với lớp than hoạt tính 70ml (30 - 35g) mức độ khử lưu huỳnh đạt đến tuyệt đối (98%) chỉ trong khoảng thời gian 60 phút đầu tiên đã giảm xuống đến 50% sau 280 phút.

Mẫu than AVN 08 với bề mặt riêng lớn hơn, kích thước phần tử nhỏ hơn đạt được dung lượng hấp phụ cao hơn và cho vận tốc hấp phụ lớn hơn (37 mg/g so với 34 mg/g).

Lời cảm ơn. Công trình do chương trình KHCB NN tài trợ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. W. Heschel, Vorlesungen - Adsorption und Umweltstechnik, Tuba Freiberg/S., 1990.
2. K. Schwister - Taschenbuch der Verfahrenstechnik Fachbuchverlag Leipzig in Carl Hanser Verlag Muenchen, 2007.
3. E. Fitzer, W. Fritz, G. Emig - Technische Chemie Springer Verlag, Berlin – Heidelberg - NewYork – Paris - Tokyo, 1995.
4. Ullmanns Encyclopaedie der Technischen Chemie Ergaenzungsband, Neue Verfahren, Muenchen – Berlin, 1970.
5. Mai Xuan Ky - Bericht an der TUBA Freiberg/S., 1998.

SUMMARY

RESEACHING THE ADSORPTION SO_2 IN GAS BY COCONUT SHELL ACTIVATED CARBON

A mixture contained SO_2 3000 ppm (model gas) was adsorbed by using a fixed layer of two types of coconut shell activated carbon in different specific area and particle sizes. With the volume of the layer coconut being 70 ml (30 – 35 g), the average de-sulfur grade was reached 98% within early 60 minutes, and was decreased to 50% after 280 minutes. The dynamic adsorption capacity was reached 40 mg/g after 300 minutes. The adsorption capacity, the adsorption rate and the effect of de-sulfur process are higher for the adsorbents with higher specific surface area and for smaller particle sizes. It indicated that the internal transportation plays an important roll in the adsorption process.