

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SỬ DỤNG THAN HOẠT TÍNH LÀM VẬT LIỆU HẤP PHỤ KHÍ H₂S

Lê Thị Hương¹, Lê Hồng Sơn¹, Nguyễn Thị Thanh Hương¹,
Phạm Thị Bưởi¹, Nguyễn Thị Thanh Hoa¹,
Nguyễn Bích Hạnh¹, Ngô Ngọc Tú¹, Cù Thị Nga¹

TÓM TẮT

Trong tự nhiên, H₂S có trong khí thải của các quá trình tinh chế dầu mỏ, khí núi lửa, hoặc khu vực chế biến thực phẩm, xử lý rác, biogas. Một phần H₂S phát sinh trong tự nhiên bởi quá trình thối rữa của các chất hữu cơ dưới tác dụng của vi khuẩn từ rác, cống rãnh, ao hồ... Trong hầm biogas ngoài khí CH₄ (methane) có hàm lượng lớn nhất (chiếm 57,5%) và là khí tạo nên sự cháy còn có các tạp chất khác như: H₂S, CO₂, H₂O... Tuy hàm lượng khí H₂S chiếm rất ít (1%) nhưng lại gây mùi khó chịu và là khí ăn mòn sắt thép. Vấn đề xử lý khí H₂S cần có những giải pháp hiệu quả nhằm kiểm soát và xử lý triệt để, tránh gây ô nhiễm môi trường và tận dụng nguồn khí ga từ các hầm biogas. Trong thử nghiệm này than hoạt tính được sử dụng với mục đích hấp phụ khí H₂S. Thử nghiệm được tiến hành ở quy mô phòng thí nghiệm, sử dụng than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ khí H₂S. Kết quả bước đầu cho thấy tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính đối với khí H₂S là 15,27 mg/g. Mức độ hấp phụ khí H₂S của than hoạt tính phụ thuộc vào thời gian tiếp xúc.

Từ khóa: Hấp phụ, khí sinh học, hydrosulfua

I. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay, trên thế giới có rất nhiều công trình nghiên cứu xử lý H₂S trong khí sinh học. Nhìn chung, mỗi công nghệ xử lý H₂S đều có thể mạnh riêng, hiệu quả với những quy mô, điều kiện cụ thể. Các công trình nghiên cứu xử lý H₂S đa số tập trung vào việc tách H₂S ra khỏi khí. Theo nghiên cứu của Erwin H.M Dirkse (2006) về loại bỏ H₂S bằng quá trình loại bỏ nhiều giai đoạn dựa vào hấp thụ chọn lọc đối với H₂S của dung dịch Natri hydroxit. Công nghệ DMT dựa trên quá trình sản xuất kiểm soát mùi và hệ thống loại bỏ H₂S trong khí biogas, tại nước Anh gọi là quá trình Sulfurex. Hệ thống đầu tiên của nước Anh được vận hành vào mùa hè 2006 tại nhà máy Mauri ở Hull, Yorkshire. Hệ thống có khả năng giảm hàm lượng H₂S từ 20.000 ppm xuống còn 135 ppm, hiệu suất đạt 99%. Ưu điểm của nghiên cứu này là chuyển hóa chất ô nhiễm thành những hợp chất hóa học hoặc các chất ô nhiễm nằm trong thành phần cặn, rắn.

Trong những năm gần đây, nhiều nghiên cứu xử lý khí H₂S trong biogas cho thấy phương pháp hấp phụ là một trong những phương pháp hiệu quả nhất và có rất nhiều nghiên cứu tập trung vào việc nghiên cứu tổng hợp chất hấp phụ hiệu quả nhất. Công nghệ tách H₂S trong khí bioagas bằng các vật liệu như Zn, than hoạt tính,... Nghiên cứu của Shivanahalli K Rajesh và Navadol Loasiripojana (2002) về khả năng khử H₂S trong khí thiên nhiên và biogas của than hoạt tính và ZnO tốt. Tuy nhiên than hoạt tính loại bỏ H₂S ở nồng độ vết, xúc tác oxy hóa H₂S của than hoạt tính có thể biến đổi H₂S thành S, không

bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ. Các kết quả nghiên cứu khác cho thấy, chất hấp phụ H₂S tốt nhất được tổng hợp dựa trên cơ sở là Fe⁺², Fe⁺³. Nghiên cứu của M. S. Horikawa và cộng tác viên (2004) cho thấy hỗn hợp Fe/EDTA có hiệu quả cao trong xử lý H₂S trong khí sinh học. Nghiên cứu của Zhang và cộng tác viên (2013) cũng cho thấy vật liệu hấp phụ xử lý H₂S được tổng hợp trên cơ sở Fe⁺², Fe⁺³ có hiệu quả hấp phụ H₂S rất cao. Biogas là một trong những nguồn năng lượng sinh học đang được chú ý hiện nay. Tuy nhiên, trong biogas có chứa H₂S là khí độc và ăn mòn kim loại. Ở Việt Nam cũng đã có những nghiên cứu về xử lý khí H₂S như hấp phụ, hấp thụ, thẩm thấu qua màng. Thường hấp phụ H₂S bằng oxit sắt, oxit kẽm và zeolit. Khi sử dụng phương pháp hấp thụ có thể hấp thụ theo hai cách: sử dụng dung môi hóa học (SDIP, MEA, DEA, ...) hoặc dung môi vật lý và tổng hợp (quá trình Flour, Selexol, Puiol, Sunfinol, Stretford, rửa bằng nước). Nghiên cứu của Gadre, R. V. (1989) cho thấy khi cho khí biogas đi qua dung dịch có bioreactor thì có khả năng loại bỏ H₂S, đạt hiệu quả 69,5%. Tuy nhiên, chưa có kết quả nghiên cứu thực sự về tổng hợp vật liệu hấp phụ dùng để xử lý H₂S trong biogas. Có một số nghiên cứu ứng dụng dùng khí biogas như Bùi Văn Ga và cộng tác viên (2007) nghiên cứu sử dụng khí biogas làm nhiên liệu cung cấp cho động cơ đốt trong sử dụng phoi sắt xử lý H₂S đạt hiệu suất 99%. Tuy nhiên các kết quả mới dừng ở mức nghiên cứu sơ bộ, chưa có đánh giá khả năng hấp phụ, hiệu quả kinh tế của các vật liệu, cũng như chưa có nghiên cứu về quy trình tái sinh vật liệu hấp phụ.

¹ Viện Môi trường Nông nghiệp

Với những ưu điểm của than sinh học, hiện nay vật liệu này được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu. Để có cơ sở sử dụng than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ khí H₂S phát sinh từ biogas, góp phần bảo vệ môi trường và sử dụng khí sinh học hiệu quả, chúng tôi thực hiện nội dung “Nghiên cứu khả năng sử dụng than hoạt tính làm vật liệu hấp phụ khí H₂S”.

II. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

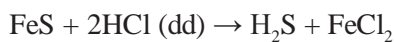
2.1. Vật liệu nghiên cứu

- Vật liệu hấp phụ: Than hoạt tính có hình trụ hạt màu đen, khô, ròi, có góc cạnh, chiều dài của viên than 2 - 4 mm; tỷ trọng: 520 - 550 kg/m³; chỉ số hấp phụ iod: 650 - 850 mg/g; độ ẩm: ≤ 6%.

- Chất bị hấp phụ: Khí H₂S được tạo ra trong phòng thí nghiệm.

Phương pháp tạo khí H₂S trong phòng thí nghiệm theo hướng dẫn giáo trình Hóa vô cơ tập II, NXB Giáo dục (Hoàng Sâm).

Cho 88g FeS vào bình phản ứng, sau đó tác dụng với 200ml dung dịch HCl 6M, phản ứng xảy ra theo phương trình sau:



Khí H₂S thu được được dẫn vào một túi. Sau khi phản ứng xảy ra hoàn toàn, khí trong túi được đưa vào bình 40 lít đã được hút chân không, tiếp tục nhồi khí N₂ vào đến khi áp trong bình đạt 100 psi, nồng độ khí H₂S trong bình đạt 50 ppm.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Xác định các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ H₂S của than hoạt tính:

- Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc: Cân 100 g than hoạt tính cho vào cột để tiến hành hấp phụ ở điều kiện đẳng nhiệt (25°C). Cho khí H₂S có nồng độ 50 ppm đi qua cột hấp phụ với lưu lượng 100ml/phút trong thời gian 8 giờ. Khi qua cột khí được thu vào túi nilon, lấy 5 - 10 ml mẫu ở các thời điểm 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7 và 8 giờ để xác định hàm lượng H₂S còn lại.

- Ảnh hưởng của lưu lượng H₂S ban đầu: Làm tương tự như trên với lưu lượng H₂S ban đầu là 100 ml/phút; 150 ml/phút; 200 ml/phút; 350 ml/phút; 300 ml/phút và 350 ml/phút trong khoảng thời gian cân bằng.

Thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

Phương pháp xác định hàm lượng khí H₂S: Hàm lượng H₂S được xác định bằng phương pháp so màu dung dịch thu được ở bước sóng 665 nm để xác định H₂S (khí H₂S được sục qua dung dịch CdSO₄).

Phương pháp đánh giá khả năng hấp phụ khí H₂S của than hoạt tính

Tải trọng hấp phụ (q) và hiệu quả hấp phụ (H) của than xác định theo công thức:

$$q = \frac{C_o - C}{m} \cdot V \text{ (mg/g)} \quad (1)$$

$$H = \frac{C - C_{cb}}{C_o} \cdot 100\% \quad (2)$$

Trong đó: C_o là nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ (mg/l); c là nồng độ của chất bị hấp phụ còn lại trong pha khí (mg/l); V là thể tích dung dịch chất bị hấp phụ (l); m- là khối lượng than hoạt tính (g).

Tải trọng hấp phụ cực đại được tính bằng công thức thực nghiệm của Langmuir.

$$q_{\max} = \frac{I}{\text{tg}\alpha}$$

Trong đó: q_{max} là tải trọng hấp phụ cực đại (mg/g); tgα: là hệ số góc của đường tuyến tính bậc nhất giữa nồng độ chất khí và C/q.

2.3. Thời gian và địa điểm nghiên cứu

Thí nghiệm được tiến hành tại Trung tâm Phân tích và Chuyển giao công nghệ môi trường - Viện Môi trường Nông nghiệp từ tháng 4 đến tháng 8 năm 2017.

III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Khả năng hấp phụ khí H₂S của than hoạt tính

Than hoạt tính là chất hấp phụ linh hoạt, được sử dụng rộng rãi cho nhiều mục đích như loại bỏ màu, mùi và tạp chất hữu cơ, vô cơ, làm sạch không khí... Để đánh giá khả năng hấp phụ của than hoạt tính đối với khí H₂S, kết quả thí nghiệm khi cho tốc độ dòng khí H₂S là 100 ml/phút có nồng độ khí H₂S là 50 ppm qua cột hấp phụ có lượng than hoạt tính là 100 g, kết quả được thể hiện qua bảng 1.

Kết quả phân tích bảng 1 cho thấy, tại thời điểm 01 giờ tải trọng hấp phụ H₂S của vật liệu than hoạt tính đạt 3,04 mg/g, đến thời điểm 2 giờ tải trọng hấp phụ này tăng gấp 2 lần., đến giờ thứ 3 tại trọng hấp phụ đạt 8,76 mg/g. Trong khoảng thời gian từ 3 đến 8 giờ, tải trọng hấp phụ không thay đổi nhiều và dao động trong khoảng từ 8,76 - 9,19 mg/g. Thời gian bắt đầu xuất hiện bão hòa khả năng hấp phụ của than hoạt tính đối với H₂S là khoảng 3 giờ;

Hiệu suất hấp phụ H₂S trong 03 giờ đầu cao, dao động từ 94,54 - 98,37%. Từ 3 đến 8 giờ, hiệu suất hấp phụ giảm dần, đến 8 giờ thì hiệu suất đạt 37,2%.

Bảng 1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc đến sự hấp phụ H₂S

Thời gian (giờ)	Hàm lượng khí H ₂ S ban đầu	Hàm lượng khí H ₂ S sau xử lý	Tải trọng hấp phụ	Hiệu quả xử lý
	C ₀ (mg)	C (mg)	q (mg/g)	H (%)
1	309	5,0	3,04	98,37
2	618	10,3	6,08	98,33
3	927	50,6	8,76	94,54
4	1236	350	8,86	71,69
5	1545	651	8,94	57,88
6	1854	956	8,98	48,42
7	2163	1256	9,07	41,92
8	2472	1553	9,19	37,20

3.2. Ảnh hưởng của lưu lượng khí đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính

Để đánh giá ảnh hưởng của lưu lượng khí đến khả năng hấp phụ của than hoạt tính đối với khí H₂S, thí nghiệm cho lưu lượng dòng khí H₂S đi qua cột than hoạt tính lần lượt là 100; 150; 200; 250; 300 và 350 ml/phút với thời gian 03 giờ, hàm lượng H₂S ở các công thức thí nghiệm tăng dần do tốc độ dòng khí tăng; kết quả được thể hiện qua bảng 2.

Bảng 2. Ảnh hưởng của lưu lượng H₂ đến tải trọng hấp phụ

Lưu lượng khí H ₂ S (ml/phút)	Hàm lượng H ₂ S ban đầu	Hàm lượng H ₂ S sau xử lý	Tải trọng hấp phụ	Hiệu quả xử lý
	C ₀ (mg)	C (mg)	q (mg/g)	H (%)
100	918	51	8,7	94,47
150	1377	300	10,8	78,23
200	1836	581	12,5	68,34
250	2295	926	13,7	59,65
300	2749	1305	14,4	52,52
350	3194	1735	14,6	45,67

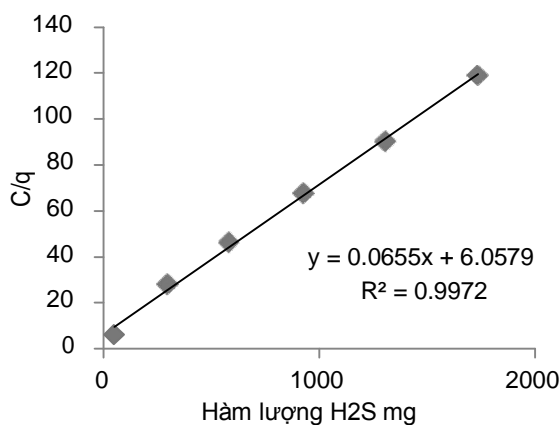
Qua kết quả bảng 2 cho thấy, trong thời gian 3 giờ tải trọng hấp phụ của than hoạt tính tăng từ 8,7 đến 14,6 mg/g, khi tốc độ dòng khí tăng từ 100 đến 350 ml/phút; tốc độ dòng khí từ 100 đến 200 ml/phút tải trọng hấp phụ tăng mạnh từ 8,7 đến 12,5 mg/g; tốc độ dòng từ 300 và 350 ml/phút tại trọng hấp phụ có xu hướng tăng chậm lại.

Từ kết quả thực nghiệm, các giá trị C/q; LnC và Lnq của các công thức được thể hiện qua bảng 3.

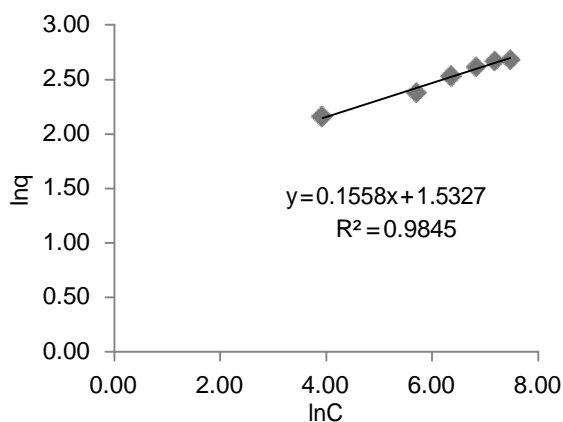
Bảng 3. Giá trị C/q; LnC và Lnq của các công thức thí nghiệm

STT	C/q	LnC	Lnq
1	3,93	2,16	5,86
2	5,70	2,38	27,82
3	6,37	2,53	46,32
4	6,83	2,62	67,66
5	7,17	2,67	90,41
6	7,46	2,68	119,0

Đồ thị biểu diễn sự tuyến tính của tỉ số C/q và hàm lượng H₂S được thể hiện qua hình 1 và 2.



Hình 1. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Hình 2. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Hình 1 thể hiện dạng tuyến tính của tỉ lệ C/q và hàm lượng H₂S còn lại sau khi hấp phụ theo phương trình Langmuir có hệ số tương quan tốt, R² là 0,997. Với hàm lượng lớn, ion lớp sovat hóa lớn, sự khuếch tán H₂S vào trong các lỗ xốp bị hạn chế; như vậy, khi hàm lượng tăng đến một giá trị nào đó thì tải trọng hấp phụ sẽ đạt đến một giá trị cực đại.

Theo công thức tính q_{\max} của phương trình Langmuir, tải trọng hấp phụ cực đại (q_{\max}) của than hoạt tính đối với khí H_2S là: 15,27 mg/g.

Hình 2 thể hiện sự phụ thuộc tuyến tính bậc nhất giữa $\ln C$ và $\ln q$; tuy nhiên mức độ tương quan không tốt so với phương trình Langmuir. Do đó, phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir là đường mô tả quá trình hấp phụ của than hoạt tính đối với H_2S .

IV. KẾT LUẬN

- Tải trọng hấp phụ khí H_2S của than hoạt tính tăng dần và đạt cao nhất (8,76 mg/g) trong thời gian từ 1 đến 3 giờ. Từ sau 3 đến 8 giờ trong cùng điều kiện thí nghiệm tốc độ dòng khí 100 ml/phút, khối lượng than hoạt tính là 100g và nồng độ khí H_2S cần xử lý là khoảng 50 ppm thì tải trọng hấp phụ của than hoạt tính không thay đổi nhiều và dao động trong khoảng 8,76 - 9,19 mg/g.

- Tải trọng hấp phụ cực đại của than hoạt tính đối với khí H_2S đạt giá trị là 15,27 mg/g.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Bùi Văn Ga, Trương Lê Bích Trâm, 2007. Thử nghiệm

khí sinh học trên động cơ xe gắn máy. *Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Đại học Đà Nẵng*, số 1 (18), 2007, pp. 1-5.

Erwin H. M Dirkse, 2006. Biogas desulphurisation using the DMT multiple stage sulfurex process. *DMT Environmental Technology BV*.

Gadre, R. V., 1989. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas by Chemoautotrophic FixedFilm Bioreactor. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol.34, No.3, pp.410-414 ref. 39.

Horikawa, M.S.; Rossi, M.L.; Gimenes, M.L.; Costa, C.M.M. & da Silva, M.G.C., 2004. Chemical Absorption of H_2S for biogas purification. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 21, No. 3, July-September 2004, pp. 415-422.

Shivanahalli K Rajesh & Navadol Laosiripojana, 2002. *Comparative study of desulphurization of Natural gas and biogas by using activated carbon & ZnO for SOFC Fuel Cell application*. King Mongkut's University of Technology Thonburi.

Zhang X, Dou G, Wang Z, Li L, Wang Y, Wang H, Hao Z, 2013. Selective catalytic oxidation of H_2S over iron oxide supported on alumina-intercalated laponite clay catalysts. *J Hazard Mater*, Vol 260, 15 September 2013, pp104 -111.

Evaluation of H_2S adsorption capability by activated carbon

Le Thi Huong, Le Hong Son, Nguyen Thi Thanh Huong, Pham Thi Bui, Nguyen Thi Thanh Hoa, Nguyen Bich Hanh, Ngo Ngoc Tu, Cu Thi Nga

Abstract

In nature, H_2S is in the exhaust gas of the oil refining process, volcanic gas, or food processing area, waste treatment, biogas. Partial H_2S is produced in nature by the decay of organic matter under the action of bacteria from waste, sewers, ponds... Partial H_2S is naturally generated by the decomposition of organic matter under the activities of bacteria from garbage, sewers, ponds ... In the biogas, in addition to CH_4 (methane) has the largest content (about 57,5%), it's so that burns and contains other impurities such as H_2S , CO_2 , H_2O ... Although the content of H_2S is very small (1%), it causes unpleasant smells and is a corrosive gas of iron. The problem of H_2S treatment needs to have effective solutions to control and treat thoroughly for avoiding environmental pollution and make use of gas from biogas. In this test, activated carbon was used for the adsorption of H_2S . The trial was conducted at the laboratory scale by using activated carbon as adsorbent H_2S . Initial results showed that the maximum adsorption load of activated carbon for H_2S was 15.27 mg/g. The level of H_2S adsorption of activated carbon depended on the time of exposure. This treatment method is applicable to adsorption of H_2S gas generated from biogas digesters.

Keywords: Adsorption, biogas, hydrosulphide

Ngày nhận bài: 25/11/2017

Ngày phản biện: 7/12/2017

Người phản biện: TS. Lương Hữu Thành

Ngày duyệt đăng: 15/12/2017