



Chế tạo và khảo sát một số tính chất vật liệu hấp thụ khí carbon dioxide

Manufacture and investigate a few properties of carbon-dioxide-absorbing material

Đỗ Đình Trung^{1*}, Nguyễn Ngọc Huệ², Hồ Ngọc Minh³

¹*Viện Độ bền Nhiệt đới, Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga.*

²*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội.*

³*Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học - Công nghệ quân sự.*

*Email: trungdodinh@mail.ru

ARTICLE INFO

Received: 29/9/2021

Accepted: 15/10/2021

Publied: 20/10/2021

Keywords:

CO₂ absorption, absorbent particles, calcium hydroxide, submarine atmosphere

ABSTRACT

Absorbing carbon dioxide by porous solid material is one of the most effective methods aiming to treat, cut down carbon dioxide emission, solving climate change that is occurring globally. The paper presents the result of manufacturing carbon dioxide-absorbing particles based on calcium hydroxide as main material and other components (silica, calcium oxide, lithium chloride, ethyl violet indicator, etc.). Manufactured material has specific surface area of 15.597 m²/g, pH of the extract is 11.98, CO₂ absorbing capacity reaches 160 liters/kg, has ability of changing color from white to dark violet when the particles are saturated with CO₂.

Giới thiệu chung

Hiệu ứng nhà kính và tình trạng biến đổi khí hậu từ khí thải carbon dioxide đang diễn ra trên toàn cầu. Xử lý lượng khí thải carbon dioxide (CO₂) phát sinh từ các ngành công nghiệp, các nhà máy,... đang là vấn đề được thế giới quan tâm giải quyết [1, 2]. Đối với các thiết bị lặn, việc thu gom và xử lý lượng khí carbon dioxide (từ hơi thở thủy thủ, khí thải động cơ công suất nhỏ và bình ác quy,...) trong không gian sống lại càng trở nên cấp thiết hơn, quyết định sinh mạng đối với các thủy thủ hoạt động trong môi trường đó [3]. Hiện nay, giải pháp hữu hiệu để xử lý khí CO₂ là phương pháp hấp phụ trên các vật liệu xốp trên cơ sở zeolite, ống nano carbon [4, 5, 6, 7]. Tác giả Dao S. D. và cộng sự [6] đã sử dụng vật liệu silica xốp được tẩm hỗn hợp tetraethylenepentamine (TEPA)/diethanolamine (DEA) để tăng cường tính chất hấp phụ/khử hấp phụ CO₂. Vật liệu chế tạo với 40 % khối lượng TEPA và 30 %

khối lượng DEA cho khả năng hấp phụ CO₂ tốt nhất là 5,91 mmol/g ở điều kiện nhiệt độ 50 °C, áp suất 100 kPa và nhiệt hấp phụ 80 kJ/mol. Nhóm tác giả [8] đã phát triển vật liệu hấp thụ khí CO₂ ở nhiệt độ cao trên cơ sở calcium oxide mang trên gốm (alumina và yttria). Với vật liệu chứa 23 % khối lượng calcium oxide, mức độ carbonate hóa đạt 75 % trong 13 chu kỳ khi nung nhẹ ở nhiệt độ 750 °C. Đối với vật liệu hấp thụ khí CO₂ sử dụng cho các thiết bị lặn, đòi hỏi tiêu chuẩn nghiêm ngặt, sử dụng thuận tiện (dễ dàng nhận biết khi loại vật liệu này chuyển sang màu tím khi đạt trạng thái hấp thụ bão hòa khí CO₂, dễ dàng bảo quản để giảm thiểu tính hút ẩm). Để đảm bảo tính an toàn, nâng cao độ tin cậy khi sử dụng theo chỉ định của nhà sản xuất, Việt Nam hiện đang sử dụng hạt hấp thụ khí CO₂ trong các thiết bị lặn chủ yếu được nhập khẩu từ LB Nga.

Trên thị trường hiện nay tồn tại một số vật liệu hấp thụ khí CO₂ với các tên thương mại như: Amsorb Plus,

Sodasorb LF, Litholyme, Medisorb, Dragorsorb Free,... Chúng được sử dụng với mục đích làm sạch lượng khí thải CO₂ trong các phòng mổ y tế [9].

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu, hóa chất

Silica SiO₂ 99,8 % (AR, Sigma-Aldrich); Ca(OH)₂ 99,9 % (AR, Merck); CaO (AR, Merck); LiCl (AR, Merck); chỉ thị màu ethyl violet (AR, Sigma-Aldrich); acetone (AR, Xilong Trung Quốc); Ethanol 99,7% (Việt Nam); nước cất 1 lần (Việt Nam).

Phương pháp chế tạo

Thành phần (phần khối lượng) các nguyên liệu được lựa chọn là: SiO₂/Ca(OH)₂/CaO/LiCl = 17/75/5/3. Các nguyên liệu, nghiền và trộn kín trong cối sứ (tránh tiếp xúc với môi trường chứa khí CO₂) đến đồng đều. Bổ sung dung dịch (1 % ethyl violet trong cồn 99,7% ethanol) vào cối nghiền hỗn hợp, trộn đều để tạo ra hỗn hợp bột nhão đồng nhất. Sử dụng máy ép đùn (đường kính các lỗ: 4,0 ± 0,5 mm) để ép gián đoạn hỗn hợp để tạo các hạt hình trụ tròn với chiều cao từ 5 đến 10 mm. Hạt tạo thành được sấy chân không trong môi trường khí trơ N₂ để thu sản phẩm (hạt DCA.VH).

Phương pháp phân tích

Xác định độ ẩm

Độ ẩm (W) của hạt sản phẩm DCA.VH được xác định theo TCVN 7572-7:2006, tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức sau:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \times 100 \quad (1)$$

Trong đó: m₁ là khối lượng mẫu thử trước khi sấy khô, tính bằng gam (g);

m₂ là khối lượng mẫu thử sau khi sấy khô, tính bằng gam (g).

Xác định pH của dung dịch chiết

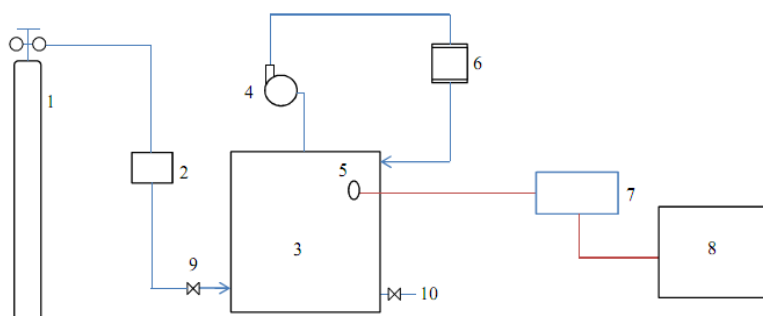
pH của dung dịch chiết được xác định theo TCVN 7422:2007 (ISO 3071: 2005).

Xác định diện tích bề mặt riêng của vật liệu

Diện tích bề mặt riêng của vật liệu chế tạo được đo bằng phương pháp hấp phụ đẳng nhiệt nitơ theo phương trình BET (Brunauer-Emmet-Teller) trên thiết bị Gemini VII 2390 của hãng Micromeritics Instrument (Mỹ).

Xác định dung lượng hấp thụ khí CO₂

Dung lượng hấp thụ khí CO₂ của hạt hấp thụ DCA.VH được xác định theo sơ đồ Hình 1. Khí carbon dioxide được đưa vào từ bình (1), qua lưu lượng kế (2) để vào bình chứa (3). Hỗn hợp khí carbon dioxide và không khí trong bình chứa được đưa qua bơm (4) và thổi qua hộp chứa hạt hấp thụ khí carbon dioxide (6). Tại bộ khử khí (6), carbon dioxide được hấp thụ bởi các hạt hấp thụ DCA.VH làm nồng độ carbon dioxide trong hỗn hợp khí giảm. Hỗn hợp khí được tuần hoàn trở lại bình chứa (3). Nồng độ khí carbon dioxide trong bình (3) được đo bằng sensor cảm biến (5). Tín hiệu sensor được tính toán tại bộ chuyển đổi (7) và hiển thị kết quả đo nồng độ khí carbon dioxide trên máy tính (8). Sau một thời gian tuần hoàn, khí carbon dioxide có thể bị bộ khử (6) hấp thụ hết, khi đó tiếp tục bổ sung khí carbon dioxide thông qua van (9). Nồng độ khí carbon dioxide được cảm biến (5) ghi nhận cho phép tính toán chính xác khả năng hấp thụ khí carbon dioxide. Van xả (10) được sử dụng để xả toàn bộ lượng khí dư trong hệ thống sau khi kết thúc quá trình đo đạc.



Hình 1: Sơ đồ thiết bị xác định dung lượng hấp thụ khí carbon dioxide

1: Bình khí carbon dioxide; 2: Lưu lượng kế; 3: Bình đo khí; 4: Bơm tuần hoàn; 5: Sensor đo khí carbon dioxide; 6: Hộp hấp thụ khí carbon dioxide; 7: Bộ biến đổi tín hiệu; 8: Máy tính; 9, 10: Van khí.

Kết quả và thảo luận

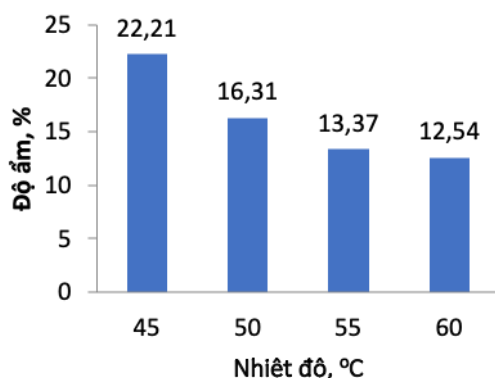
Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian sấy đến độ ẩm sản phẩm

Kiểm soát độ ẩm là yếu tố quan trọng, quyết định đến cơ tính, cũng như đảm bảo chất lượng sản phẩm trong suốt quá trình bảo quản và khi sử dụng hấp thụ khí CO₂.

Trong quá trình chế tạo hạt hấp thụ khí CO₂, độ ẩm của sản phẩm phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ và thời gian sấy. Khảo sát ảnh hưởng này được tiến hành như sau:

- Quá trình sấy đã sử dụng khí trơ N₂ và quạt hút chân không.

- Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ sấy đến độ ẩm của sản phẩm, đã tiến hành sấy trong thời gian 8 giờ ở các nhiệt độ 45 °C, 50 °C, 55 °C và 60 °C. Ảnh hưởng được đưa ra trong Hình 2.



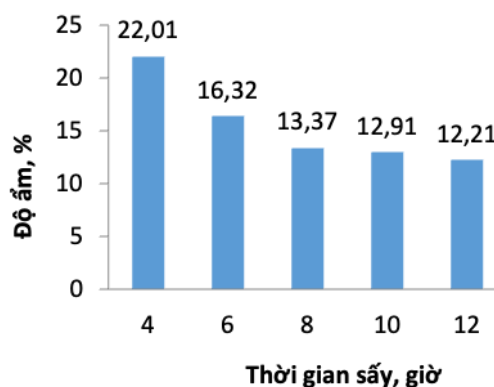
Hình 2: Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy đến độ ẩm sản phẩm (thời gian sấy là 8 giờ)

Kết quả cho thấy, khi sấy tại nhiệt độ 45 °C, 50 °C, 55 °C và 60 °C làm tốc độ thoát hơi nước tăng lên nên độ ẩm nhanh chóng đạt ở mức 13,37 % khi sấy ở 55 °C và giảm chậm xuống còn 12,54 % khi sấy ở 60 °C. Việc duy trì độ ẩm từ 10 % đến 15 % cho vật liệu hấp thụ khí CO₂ đảm bảo về chất lượng sử dụng và độ bền cơ tính của sản phẩm. Về tính hiệu quả và kinh tế khi sử dụng năng lượng sấy, chọn nhiệt độ sấy ở 55 °C là thích hợp.

- Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian sấy đến độ ẩm sản phẩm, nhiệt độ sấy được lựa chọn là 55 °C, thời gian sấy là 4 giờ, 6 giờ, 8 giờ, 10 giờ và 12 giờ.

Kết quả trên Hình 3 cho thấy, khi tăng thời gian sấy làm độ ẩm giảm nhanh khi sấy từ 4 giờ đến 8 giờ. Độ ẩm giảm chậm lại từ 13,37 % xuống còn 11,88 % khi

tăng thời gian sấy từ 8 giờ đến 12 giờ. Do đó, chọn thời gian sấy phù hợp là 10 giờ.



Hình 3: Ảnh hưởng của thời gian sấy đến độ ẩm sản phẩm (nhiệt độ sấy là 55 °C)

Như vậy, sản phẩm chế tạo (DCA.VH) ở nhiệt độ sấy là 55 °C trong thời gian 10 giờ đạt độ ẩm 12,91 % được lựa chọn để tiến hành các khảo sát tiếp theo.

Diện tích bề mặt của vật liệu

Diện tích bề mặt riêng được đo bằng phương pháp BET trên thiết bị Micrometrics Gemini VII, xử lý nhiệt ở điều kiện môi trường. Diện tích bề mặt riêng của mẫu vật liệu DCA.VH đạt giá trị 15,597 m²/g.

pH dung dịch chiết

pH của sản phẩm chế tạo phản ánh sự ổn định tính chất của các hợp phần nguyên liệu đầu, ít bị biến đổi bởi tác động của môi trường, độ ẩm không khí,... trong quá trình chế tạo.

Sử dụng dung dịch để chiết là nước khử ion, dùng tay lắc mạnh bình để mẫu thấm ướt đều, sau đó lắc cơ học trong 2 giờ ± 5 phút. pH của dung dịch chiết từ sản phẩm chế tạo DCA.VH được xác định trên thiết bị pH/ORP Meter (hãng Hanna instruments). Kết quả được thực hiện 3 lần như trong Bảng 1 sau:

Bảng 1: Giá trị đo pH dịch chiết sản phẩm DCA.VH

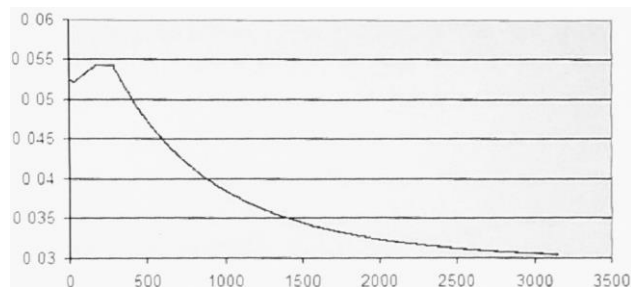
	pH1	pH2	pH3	Trung bình
Giá trị pH	11,98	12,06	11,89	11,98

Dung lượng hấp thụ khí CO₂

Trong khảo sát đã sử dụng 1,0 g vật liệu hấp thụ (DCA.VH) hấp thụ bão hòa khí CO₂, với nồng độ khí CO₂ trong hỗn hợp là 5 % (hỗn hợp khí gồm 95 % N₂ và 5 % CO₂).

Lượng hỗn hợp khí đã sử dụng trong khảo sát trên là 3,2 lít. Như vậy, lượng khí CO₂ bị hấp thụ bởi 1,0 kg vật liệu hấp thụ DCA.VH là:

$$w_{ht} = \frac{3,2 \times 0,05}{1,0 \times 10^{-3}} = 160 \text{ (l/kg)}$$



Hình 4: Đồ thị biểu diễn mức độ hấp thụ khí CO₂ theo thời gian

Hình 4 cho thấy, sau thời gian 3000 giây (50 phút), lượng khí bị hấp thụ rất ít thay đổi, do đã hấp thụ gần bão hòa lượng khí CO₂ trong hỗn hợp.

Khả năng chuyển màu của vật liệu

Bảng 2: Một số đặc tính của vật liệu hấp thụ khí CO₂ trên thị trường

	Amsorb Plus	Sodasorb LF	Litholyne	Medisorb	DCA.VH
pH dịch chiết	11,12	12,20	12,31	12,47	11,98
Dung lượng hấp thụ khí CO ₂ , l/kg	125	120	169	150	160
Màu sắc thay đổi khi sử dụng	Trắng sang tím nhạt	Trắng sang tím nhạt	Trắng sang tím	Trắng sang tím nhạt	Trắng sang tím sẫm

Kết luận

Đã lựa chọn được chế độ sấy hạt ở điều kiện thích hợp với nhiệt độ 55 °C và thời gian 10 giờ để thu được sản phẩm hạt hấp thụ DCA.VH đạt độ ẩm 12,91 %. Sản phẩm hạt hấp thụ khí CO₂ có diện tích bề mặt riêng là 15,597 m²/g, pH dịch chiết là 11,98, dung lượng hấp thụ khí CO₂ là 160 l/kg, vật liệu chuyển sang màu tím sẫm khi đạt trạng thái hấp thụ bão hòa khí CO₂.

Lời cảm ơn

Tập thể tác giả chân thành cảm ơn Viện Hóa học - Vật liệu/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, Viện Độ bền Nhiệt đới/Trung tâm Nhiệt đới Việt - Nga và Viện Vật lý/Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Quan sát bằng mắt thường cho thấy, khi hạt hấp thụ DCA.VH đã hấp thụ bão hòa CO₂ thì hạt chuyển sang màu tím sẫm. Thực nghiệm được thực hiện trong thời gian khoảng 6 tháng khi đặt hạt hấp thụ ở môi trường tự nhiên, nhiệt độ thường. Hình 5 là sự thay đổi màu của hạt hấp thụ DCA.VH trước và sau khi hấp thụ bão hòa khí CO₂.



a) Hạt trước hấp thụ b) Hạt sau khi đã hấp thụ bão hòa khí CO₂

Hình 5: Sự chuyển màu sau thời gian hấp thụ khí CO₂

So với một số sản phẩm hấp thụ khí CO₂ của các hãng thương mại, sản phẩm chế tạo (DCA.VH) có một số chỉ tiêu tương đương như trong Bảng 2 dưới đây.

đã hỗ trợ kinh phí, tiến hành các phép đo trên các trang thiết bị của đơn vị để thực hiện nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

1. H. Li et al. Energy 197 (2020) 1 - 10. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117166>.
2. R. Baciocchi, G. Storti and M. Mazzotti. Chemical engineering and processing. Process intensification 12 45 (2006) 1047 - 1058.
3. Stefano Caserini et al. International journal of greenhouse gas control 60 (2017) 140 - 155. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.007>.
4. Thiago F. de Aquino et al. Fuel 276 (2020) 118143. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118143>.
5. Majid Saidi. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification 149 (2020) 107848. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107848>.

6. Dao D. S., Yamada H., Yogo, K. ACS Omega 37 5 (2020) 23533–23541. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01515>.
7. Christopher M. Starkie et al. 63 (2014) 2323 - 2330. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.252>.
8. Man Su Lee, D. Yogi Goswami, Nikhil Kothurkar, Elias K. Stefanakos. Powder technology 274 (2015) 313-318. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.07.027>.
9. Fowler C. J. et al. British Journal of Anaesthesia 112 (2019) e11 - e12. <https://doi.org/10.1016/j.bja.2018.09.015>.