

KINETIC DETERMINATION OF PYROLYSIS OF PLASTIC-STRAW DERIVED PELETS BY TG-DTG

Nguyen Huy Hoang¹, Hua Van Hai¹, Nguyen Danh Ngon¹, Ho Truong Giang^{2*}

¹Huynh Man Dat Gifted High School, Kien Giang

²Institute of Materials Science - Vietnam Academy of Science and Technology

ARTICLE INFO	ABSTRACT
Received: 30/9/2024	In this work, kinetic parameters of pyrolysis of pellets derived from plastic-waste and straw were evaluated by thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG), and differential thermal analysis (DTA). Feedstocks including plastic wastes (PP and PE) and straw were used to prepare pellets of 100% plastic (N), 100% straw (T) and plastic-straw (NT) under a weight ratio of 70% plastic to 30% straw. Ultimate analysis of organic elements content (C, H, N, S and O); proximate analysis of moisture content (%M), volatile matter content (%VOC), fixed-carbon content (%FC) and ash content (%Ash) of the plastic and straw samples were determined. TG, DTG and DTA analysis data of the pellets in inert atmosphere (N ₂) were applied to the Coats-Redfern model to determine the activation energy (E_a) of pyrolysis. The results showed that the activation energy with the values of 80.3 kJ/mol and 105.2 kJ/mol in corresponding to the pellets of N and T, respectively, decreased sharply to the value of 33.5 kJ/mol for the NT pellet. It can be suggested that combining straws and plastic in pyrolysis is favourable for fabricating biochar.
Revised: 29/10/2024	
Published: 30/10/2024	
KEYWORDS	
Plastic waste	
Straw	
Pyrolysis	
Thermogravimetry (TG)	
Derivative thermogravimetry (DTG)	
Kinetic	

ĐÁNH GIÁ ĐỘNG HỌC PHÂN HỦY NHIỆT CỦA VIÊN NÉN NHỰA-TRÁU BẰNG PHÂN TÍCH TG-DTG

Nguyễn Huy Hoàng¹, Hứa Văn Hải¹, Nguyễn Danh Ngôn¹, Hồ Trường Giang^{2*}

¹Trường THPT Chuyên Huỳnh Mẫn Đạt, Kiên Giang

²Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
Ngày nhận bài: 30/9/2024	Trong công trình này, tham số động học của phân hủy nhiệt viên nén từ nhựa và trấu được đánh giá bằng phân tích nhiệt trọng lượng (TG), nhiệt trọng lượng vi phân (DTG) và phân tích nhiệt vi sai DTA. Các nguồn nguyên liệu gồm nhựa thải (gồm hai loại nhựa PP và PE) và vỏ trấu được dùng để tạo các mẫu viên nén gồm 100% nhựa (N), 100% trấu (T) và nhựa-trấu (NT) với tỉ lệ khối lượng phối trộn 70% nhựa với 30% trấu. Hàm lượng các nguyên tố (C, H, N, S và O); hàm lượng ẩm (%M), hàm lượng chất bay hơi (%VOC), hàm lượng các-bon cố định (%FC) và hàm lượng tro-xi (%Ash) trong mẫu nhựa và trấu được phân tích. Số liệu phân tích TG, DTG và DTA của các mẫu viên nén trong môi trường khí trơ (N ₂) được áp dụng vào mô hình Coats-Redfern cho xác định năng lượng hoạt hóa (E_a) của quá trình phân hủy nhiệt. Kết quả phân tích cho thấy năng lượng hoạt hóa từ các giá trị 80,3 kJ/mol và 105,2 kJ/mol cho các mẫu viên nén nhựa N và mẫu viên nén trấu T riêng rẽ đã giảm mạnh xuống giá trị 33,5 kJ/mol cho mẫu viên nén kết hợp nhựa-trấu. Đây sẽ là ưu điểm cho kết hợp nhựa-trấu trong phân hủy nhiệt để chế tạo than sinh học.
Ngày hoàn thiện: 29/10/2024	
Ngày đăng: 30/10/2024	
TỪ KHÓA	
Nhựa thải	
Vỏ trấu	
Phân hủy nhiệt	
Nhiệt trọng lượng (TG)	
Nhiệt trọng lượng vi phân (DTG)	
Động học	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.11206>

* Corresponding author. Email: gianght@ims.vast.ac.vn

1. Giới thiệu

Hiện tại, nhu cầu về sử dụng năng lượng ngày càng lớn trong khi các nguồn năng lượng hóa thạch (than, dầu, khí đốt) ngày càng cạn kiệt. Vì thế, các nguồn năng lượng tái tạo (ví dụ như năng lượng mặt trời, năng lượng gió, năng lượng thủy triều, năng lượng sinh khối, năng lượng từ rác thải đô thị,...) nhận được quan tâm hàng đầu trên thế giới. Trong đó, nguồn năng lượng từ nhiên liệu sinh khối (biomass) và rác thải đô thị (municipal solid waste – MSW) được xem là nguồn năng lượng cho khả năng trữ lượng lớn và đa dạng [1], [2]. Hơn nữa, sử dụng nguồn rác thải đô thị và vật liệu sinh khối còn giúp giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường do sự phân hủy và phát thải của chúng. Thực tế, rác thải nhựa trong MSW đang là vấn đề lớn cần giải quyết trên quy mô toàn cầu khi nhựa có thể gây ra các ảnh hưởng trầm trọng, ví dụ điển hình rác thải nhựa hiện đang gây biến đổi lớn đến hệ sinh thái biển, vì nhựa xâm nhập trực tiếp vào cơ thể sống của thủy hải sản; nhựa làm đất bị bạc màu, mất dưỡng chất.

Việc chuyển đổi rác thải nhựa nói riêng hay rác thải đô thị MSW nói chung thành nguồn năng lượng được tiếp cận theo hai hình thức chủ yếu như sau: (i) đốt trực tiếp thu hồi năng lượng nhiệt cho sấy, sưởi và nhiệt điện; và (ii) đốt-phân hủy nhiệt thành các dạng nhiên liệu gồm khí, dầu và than. Ở đây, một xu hướng rất quan tâm nghiên cứu hiện nay đó là phân hủy nhiệt rác thải nhựa kết hợp với vật liệu sinh khối để chuyển thành các nhiên liệu khí, dầu và than. Cách tiếp cận này có ưu điểm giảm phát thải chất ô nhiễm môi trường hơn nhiều so với việc đốt trực tiếp thu hồi năng lượng. Phân hủy nhiệt rác thải nhựa - vật liệu sinh khối với sản phẩm đầu ra có những ưu điểm nổi bật [3], [4].

- Than sinh học cho khả năng cố định lượng lớn các-bon (chống phát thải các-bon trở lại môi trường không khí), vật liệu cho cải tạo đất, vật liệu hấp phụ các chất gây ô nhiễm môi trường và làm nhiên liệu đốt.
- Khí sinh học, dầu sinh học có thể sử dụng làm nhiên liệu đốt trong công nghiệp.

Ví dụ điển hình, Sukanya và các đồng nghiệp [5] đã thực hiện đồng phân hủy nhựa thải PP với vật liệu khối (mùn cưa từ gỗ) nhằm giảm tác động phát thải ra môi trường và tạo ra than sinh học thân thiện môi trường. Martin-Lara và các đồng nghiệp [6] đã thực hiện nghiên cứu phân hủy nhiệt hỗn hợp nhựa thải (gồm PP, PS, và PE) thành than sinh học cho thử nghiệm hấp phụ kim loại nặng chì (Pb) và đạt kết quả tốt từ nồng độ thử nghiệm ban đầu 40 mg/L đã xuống còn 26 mg/L. Zheyong và các đồng nghiệp [7] đã có tổng quan cho thấy tiềm năng lớn của than sinh học được chế tạo từ vỏ trấu cho làm xử lý chất gây ô nhiễm môi trường nước và đất. Aisha có đánh giá khả năng cố định các-bon trong than sinh học được chế tạo từ nhựa thải và vật liệu sinh khối. Sukirti nghiên cứu động học của phân hủy nhiệt nhiên liệu sinh khối là vỏ quả lựu bằng kỹ thuật TG-DTG [8]. Tương tự, Saad và các đồng nghiệp [9] cũng nghiên cứu động học với tính năng lượng hoạt hóa phân hủy nhiệt đối với vật liệu sinh khối từ bã mía và thân cây bông.

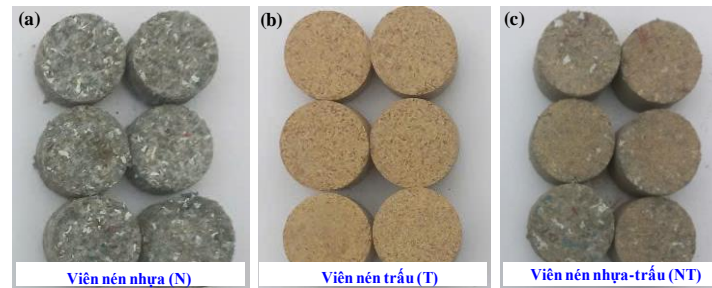
Hiện tại, Việt Nam hàng năm phải đối diện với hơn 1,8 triệu tấn rác nhựa, trong đó chỉ khoảng 27% được xử lý tái chế, lượng còn lại là chôn lấp hoặc đốt, thải tự do ra ngoài môi trường [10]. Việt Nam cũng có nguồn vật liệu sinh khối lớn là vỏ trấu (khoảng 8,7 triệu tấn một năm [11]), phần lớn thải bỏ ra môi trường. Vì thế, nếu tận dụng được nguồn vật liệu này không những đem lại lợi ích về kinh tế và còn hạn chế được chất phát thải gây ô nhiễm môi trường.

Trong công trình này, động học của phân hủy nhiệt viên nén được tạo ra từ nhựa thải kết hợp với vỏ trấu được đánh giá bằng phân tích nhiệt trọng lượng (TG) và nhiệt trọng lượng vi phân (DTG). Nghiên cứu này hướng đến lĩnh vực phát triển năng lượng sạch và tái tạo (than sinh học, dầu sinh học và khí sinh học) từ nhiên liệu có nguồn gốc rác thải nhựa và vật liệu sinh khối.

2. Thực nghiệm

Mẫu vỏ trấu được lấy từ tỉnh Kiên Giang, được sấy ở 100 °C trong 1 giờ, nghiền nhỏ bằng thiết bị xay dùng lưới dao và sàng rây (35 mesh) để thu bột trấu với kích thước hạt $\leq 0,5$ mm. Mẫu nhựa là viên RPF (với thành phần chủ yếu hai loại nhựa là polypropylene - PP và

polyethylen - PE, đây là hai loại nhựa phổ biến và chiếm tỉ phần lớn nhất trong rác thải nhựa [12]) được mua từ Công ty Môi trường đô thị Hà Nội (Urenco). Viên RPF được sấy ở 100 °C trong 1 giờ, sau đó nghiền nhỏ bằng thiết bị xay dùng lưới dao và qua sàng rây (18 mesh) để thu bột nhựa kích thước hạt $\leq 1,0$ mm. Bột nhựa và bột trấu được trộn thành hỗn hợp nhựa - trấu theo tỉ lệ khối lượng 70% nhựa và 30% trấu (tỉ lệ này được chọn cho hướng đến xử lý rác thải nhựa). Các vật liệu ở quá trình chuẩn bị kể trên lần lượt được đưa vào cối ép (hình trụ có đường kính trong là 16 mm) và đặt trong tủ sấy ở 120 °C trong 3 phút, sau đó thực hiện ép thủy lực (5000 psi) để tạo ra các mẫu viên nén 100% nhựa (ký hiệu là N), 100% trấu (ký hiệu là T) và 70% nhựa + 30% trấu (ký hiệu là NT). Hình 1 là ảnh chụp các mẫu viên nén N, T và NT đã tạo ra.



Hình 1. Ảnh chụp các mẫu viên nén nhựa (a), trấu (b) và nhựa trấu (c)

Hàm lượng ẩm (%M), hàm lượng hữu cơ bay hơi (%VOC) và hàm lượng tro-xi hay chất vô cơ (%Ash) của các mẫu viên nén được xác định theo quy trình của các chuẩn cho phân tích mẫu sinh khối tương ứng là ISO 18134-3:2015, ISO 1171:2010 và BS 1016-104.4:1998. Ở đó, hàm lượng ẩm (%M) được xác định bằng cách tính phần trăm khối lượng mẫu vật liệu mất đi sau quá trình sấy ở 105 °C trong 3 giờ. Sau quá trình sấy 105 °C, hàm lượng hữu cơ bay hơi (%VOC) của mẫu vật liệu được xác định bằng cách tính phần trăm khối lượng mẫu vật liệu mất đi sau quá trình nung theo chương trình tăng đều nhiệt độ lên 250 °C trong 30 phút và duy trì ở nhiệt độ này trong 60 phút, tiếp tục tăng đều nhiệt độ lên 550 °C trong 30 phút và duy trì ở nhiệt độ này trong 120 phút, và sau đó để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Tương tự, hàm lượng tro-xi (%Ash) được đánh giá bằng cách tính phần trăm khối lượng mẫu vật liệu còn sau quá trình nung theo chương trình tăng đều nhiệt độ lên 500 °C trong 60 phút và duy trì trong 30 phút, tiếp tục tăng đều lên 815 °C và duy trì nhiệt độ này trong 60 phút, và sau đó để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng. Hàm lượng các-bon cố định (fixed-carbon, %FC) được tính theo công thức:

$$\%FC = 100 - \%M - \%VOC - \%Ash \quad (1)$$

Thành phần các nguyên tố (C, H, N, S, O) trong nhựa RPF và vỏ trấu được phân tích qua thiết bị FlashSmart™ Elemental Analyzer (Thermo Scientific). Các mẫu viên nén N, T và NT được phân tích nhiệt trọng lượng (TG) và nhiệt lượng vi sai (DTA) bằng thiết bị Thermo plus EVO2/TG-DTA8121 (Rigaku) với điều kiện là tốc độ nâng nhiệt 30 °C/phút, vùng nhiệt độ 30 ÷ 750 °C và trong môi trường khí trơ (N₂).

3. Kết quả và thảo luận

Bảng 1 thể hiện các kết quả phân tích hàm lượng theo phần trăm khối lượng (wt.%) của các nguyên tố (C, H, N, S, O) trong mẫu nguyên vật liệu đầu vào là nhựa RPF và vỏ trấu. Kết quả cho thấy thành phần nguyên tố chiếm hàm lượng lớn trong nhựa và vỏ trấu là các-bon (C) và ôxy (O). Hàm lượng các-bon (C) trong các mẫu nhựa và vỏ trấu tương ứng là 67,37 wt.% và 49,18 wt.%. Hàm lượng ôxy (O) trong các mẫu nhựa và vỏ trấu lần lượt 22,8 wt.% và 43,9 wt.%. Hàm lượng hydro (H) trong các mẫu nhựa và vỏ trấu là ít, với giá trị tương ứng là 8,59 wt.% và 6,15 wt.%. Trong khi đó, các Nitơ (N) trong các mẫu nhựa và vỏ trấu chiếm hàm lượng là rất nhỏ (với các giá trị là 1,24 wt.% và 0,77 wt.%), và không nhận thấy sự có mặt của lưu huỳnh (S) trong các mẫu. Kết quả này khá tương đồng trong các công bố về vật liệu nhựa và sinh khối [4], [13].

Bảng 2 là hàm lượng (theo phần trăm khối lượng wt.%) của ẩm (%M), hợp hữu cơ bay hơi (%VOC), các-bon cố định (%FC) và tro-xỉ (%Ash) của các mẫu viên nén N, T và NT. Kết quả này cho thấy chất hữu cơ bay hơi của các mẫu viên nén chiếm tỉ lệ lớn đến 90 wt.% tổng khối lượng. Hàm lượng ẩm của các mẫu là khá nhỏ (chỉ khoảng $0,38 \div 0,97$ wt.%), điều này là do mẫu vỏ trấu đã được sấy khô trước khi nghiền nhỏ và trong quá trình ép thành mẫu viên nén được thực hiện ở 120 °C. Hàm lượng các-bon cố định của các mẫu trong khoảng $1,3 \div 2,48$ wt.%. Hàm lượng tro-xỉ của mẫu trấu (T) là khá lớn với $11,5$ wt.%, điều này là do trấu vốn có lượng lớn silic [7]. Hàm lượng tro-xỉ trong mẫu nhựa (T) và mẫu nhựa-trấu (NT) có các giá trị tương ứng là $5,23$ wt.% và $8,91$ wt.%.

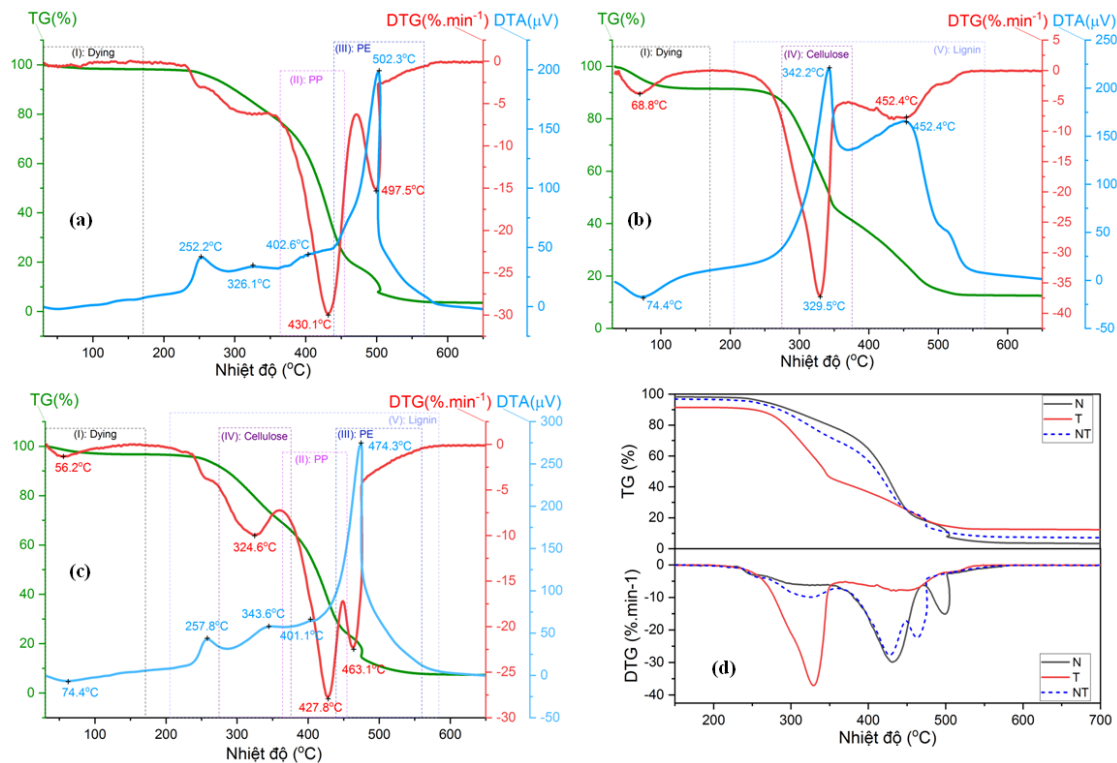
Bảng 1. Hàm lượng các nguyên tố (C,H,N,S,O) trong mẫu nhựa và vỏ trấu

TT	Hàm lượng (wt.%)	Mẫu	
		Nhựa RPF	Trấu
1	Các-bon (C)	67,37	49,18
2	Hyđrô (H)	8,59	6,15
3	Nitơ (N)	1,24	0,77
4	Lưu huỳnh (S)	-	-
5	Ôxy (O)	22,80	43,90

Bảng 2. Hàm lượng ẩm, VOC, các-bon cố định và tro-xỉ của các mẫu viên nén

TT	Mẫu viên nén	Hàm lượng (wt.%)			
		%M	%VOC	%FC	%Ash
1	Nhựa (N)	0,38	92,64	1,75	5,23
2	Trấu (T)	0,97	85,01	2,48	11,54
3	Nhựa-Trấu (NT)	0,68	89,10	1,31	8,91

Hình 2a-c thể hiện các đường phân tích nhiệt (TG-DTG-DTA) phụ thuộc nhiệt độ trong môi trường N_2 được thể hiện riêng rẽ cho các mẫu viên nén N, T và NT. Hình 2d là tổng hợp đường TG-DTG phụ thuộc nhiệt độ của các mẫu viên nén N, T và NT. Kết quả này cho thấy các đường DTG và DTA với các đỉnh khá tương đồng và liên quan đến các quá trình điển hình gồm bay hơi ẩm (drying) dưới 150 °C và vùng phân hủy các thành phần hữu cơ (gồm PP, PE, cellulose, hemicellulose và lignin) trong mẫu ở vùng nhiệt độ $200 \div 600$ °C (tương ứng với mất khối lượng nhiều nhất trên đường TG). Chi tiết, Hình 2a cho thấy đường DTG của mẫu viên nén N với hai đỉnh tại nhiệt độ $430,1$ °C và $497,5$ °C và đường DTA có các đỉnh tỏa nhiệt tại $252,2$ °C, $326,1$ °C, $402,6$ °C và $502,3$ °C, các điểm nhiệt độ này tương ứng cho quá trình phân hủy nhiệt của thành phần nhựa PP và PE trong nguồn vật liệu RPF sử dụng. Hình 2b thể hiện đường DTG với đỉnh cực đại tại nhiệt độ $329,5$ °C đại diện cho phân hủy nhóm “cellulose và hemicellulose” và đỉnh mở rộng còn lại tại nhiệt độ $452,5$ °C đại diện cho phân hủy “lignin”. Đường DTA của mẫu viên nén T cho hai đỉnh tỏa nhiệt tại $342,2$ °C và $452,4$ °C. Đường DTG của mẫu viên nén NT trên Hình 2c có ba đỉnh chính tại nhiệt độ tại $324,6$ °C, $427,8$ °C và $463,1$ °C lần lượt tương ứng quá trình phân hủy nhiệt cho các thành phần cellulose-hemicellulose, PP và PE. Đặc trưng này cũng được thể hiện trên đường DTA với các đỉnh tỏa nhiệt tương ứng tại $257,8$ °C, $343,6$ °C, 401 °C và $474,3$ °C. Do lignin được biết là hợp chất khó phân hủy trong vùng nhiệt độ rộng ($150 \div 550$ °C), vì thế đường TG trong Hình 2c không quan sát được rõ ràng đỉnh đại diện cho phân hủy lignin. Hình 2d thể hiện tổng hợp các đường TG và DTG theo nhiệt độ để so sánh giữa các mẫu. Điều đáng chú ý ở đây là mẫu NT có các đỉnh phân hủy đặc trưng kể trên đều có xu hướng giảm về nhiệt độ thấp so với trường hợp của mẫu N (đặc biệt đối với nhiệt độ quy cho thành phần PE). Hiệu ứng này có thể do sự tương tác hiệp đồng giữa trấu với các thành phần nhựa (PP và PE) trong mẫu viên nén. Các giá trị nhiệt độ tương ứng với sự phân hủy thành phần hữu cơ trong các mẫu khi trích xuất từ các đường DTG và DTA được liệt kê cụ thể trong Bảng 3.



Hình 2. Các đường TG-DTG-DTA của các mẫu viên nén N (a), T (b), NT (c), và tổ hợp các đường TG-DTG cho so sánh giữa các mẫu (d)

Bảng 3. Các đỉnh phân hủy nhiệt đặc trưng cho các thành phần hữu cơ trong các mẫu viên nén

Mẫu	Phép phân tích	Nhiệt độ của đỉnh phân hủy			
		PP	PE	Cellulose-Hemicellulose	Lignin
N	DTG	430,1 °C	497,5 °C	-	-
T		-	-	329,5 °C	452,4 °C
NT		424,6 °C	427,8 °C	463,1 °C	-
N	DTA	402,6	502,3	-	-
T		-	-	342,2	452,4
NT		401,1	474,3	343,6	-

Đánh giá tham số động học cho quá trình nhiệt phân hủy của nhiên liệu có thể áp dụng một số mô hình tính toán theo biến đổi đẳng nhiệt từ đặc trưng của phân tích nhiệt trọng (TG), ví dụ như mô hình Kissinger–Akahira–Sunose, mô hình Flynn–wall–Ozawa, mô hình Starink, mô hình Tang và mô hình Friedman [8], [14]. Các mô hình này áp dụng thực nghiệm cho tốc độ thay đổi nhiệt khác nhau trong tiến hành đo TG để giá tham số động học cho quá trình nhiệt phân hủy nhiên liệu. Ngoài ra, Coats và Redfern phát triển mô hình được xác lập theo cách thức tiếp cận kiểu hình học để khớp hàm tuyến tính từ đó tính ra năng lượng hoạt hóa, mô hình này chỉ cần khảo sát ở một tốc độ thay đổi nhiệt của TG [15], [16].

Trong công trình này, mô hình Coats và Redfern được sử dụng để đánh giá tham số động học cho sự nhiệt phân hủy đối với viên nén nhiên liệu N, T và TN. Với quá trình nhiệt phân hủy, nhiệt độ và của tốc độ phân hủy (chuyên hóa) nhiên liệu liên hệ với năng lượng được thể hiện theo phương trình Arrhenius như sau:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \tag{2}$$

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

ở đó, α là độ chuyển hóa khối lượng của nhiên liệu, t là thời gian phản ứng (min), $k(T)$ là hàm đại diện cho tốc độ thay đổi của quá trình phân hủy, A là hệ số của hàm mũ tự nhiên (min^{-1}), E là năng lượng hoạt hóa (kJ/mol), T là nhiệt độ tuyệt đối (K) và R là hằng số khí (8,314 J/(mol.K)). Hàm $f(\alpha)$ đặc trưng cho cơ chế của quá trình hủy nhiệt. Mức độ chuyển hóa khối lượng nhiên liệu (α) được định theo công thức:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (4)$$

ở đó, m_0 là khối lượng ban đầu (mg), m_t là khối lượng tại thời điểm đo được (mg), và m_f là khối lượng còn lại của cuối quá trình (mg), các số liệu khối lượng này lấy từ phân tích nhiệt TG. Chúng ta đưa vào tham số tốc độ thay đổi nhiệt của quá trình β (với quá trình đẳng nhiệt trong thực nghiệm thì β là một hằng số) được thể hiện là:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Kết hợp các phương trình (2), (3) và (5) sẽ có được:

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Lấy tích phân phương trình (6) với điều kiện ban đầu là $\alpha = 0$ và $T = T_0$, ta có được phương trình tổng quát (7) như sau:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (7)$$

Mô hình Coats và Redfern được tính gần đúng ($2RT/E_a \ll 1$) và hàm cơ chế của quá trình phân hủy nhiệt là $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$, từ đó áp dụng vào phương trình (6) để thu được các hàm (Y) theo như sau [16]:

$$Y = \ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}, (n=1) \quad (8)$$

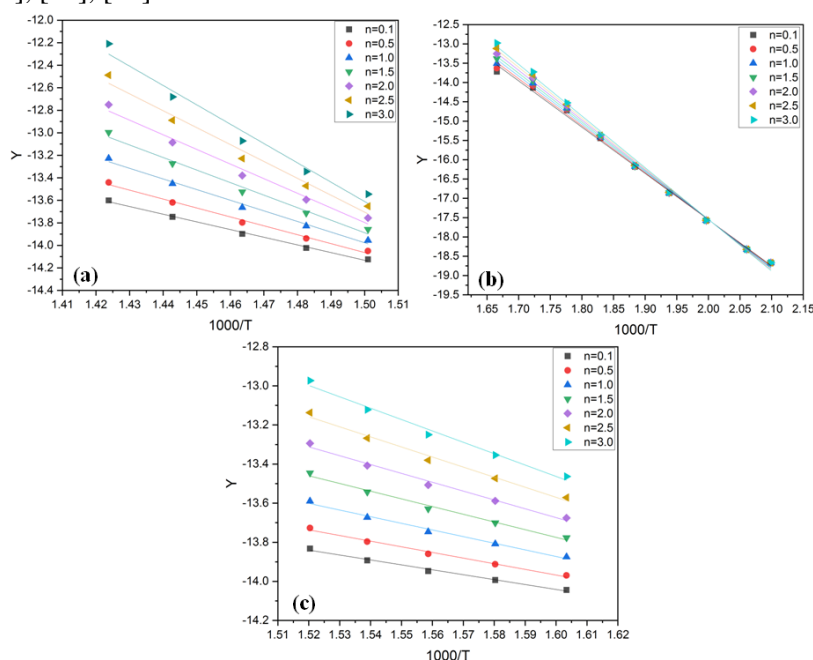
$$Y = \ln\left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}, (n \neq 1) \quad (9)$$

Như vậy, từ các phương trình (8) và (9), vẽ các hàm Y là $\ln[-\ln(1-\alpha)/T^2]$ và $\ln\{[1-(1-\alpha)^{1-n}]/[T^2(1-n)]\}$ phụ thuộc tuyến tính vào $1/T$, và có được hệ góc (slope) của các hàm Y sẽ tính được giá trị của năng lượng hoạt hóa (E_a) tại một vùng nhiệt độ phân hủy đặc trưng.

Từ số liệu thực nghiệm TG, áp dụng các giá trị n thay đổi để tính được các giá trị của hàm Y (theo phương trình (8) và (9)) cho các vùng nhiệt độ $350 \div 450^\circ\text{C}$, $250 \div 370^\circ\text{C}$ và $350 \div 430^\circ\text{C}$ mà có đỉnh phân hủy chính trên đường DTG lần lượt tương ứng cho các mẫu N, T và NT. Hình 3 minh họa kết quả về các điểm số liệu được tính toán và biểu thị các đường khớp tuyến tính của hàm Y phụ thuộc vào $1000/T$ khi thay đổi các giá trị n khác nhau cho các mẫu N, T và NT.

Kết quả này cho thấy ba mẫu đều thể hiện các điểm số liệu phụ thuộc tuyến tính tốt trong vùng nhiệt độ xem xét. Độ tuyến tính (thể hiện qua hệ số hồi quy R^2) giảm dần khi giá trị n lớn. Mẫu N và NT có chứa thành phần nhựa biểu hiện các đường tuyến tính (trên Hình 3) tách xa nhau so với mẫu trấu T khi thay đổi giá trị n . Hơn nữa, giá trị hồi quy R^2 giảm mạnh hơn khi n tăng khi so sánh mẫu nhựa đối với trấu. Đặc trưng này là do liên quan đến quá trình phân hủy thành phần nhựa xảy ra phức tạp hơn so với thành phần cellulose-hemicellulose trong trấu, do n là đại diện cho bậc phản ứng. Giá trị năng lượng hoạt hóa E_a của các mẫu viên nén được tính toán theo hệ số góc (slope) của các đường khớp tuyến tính và thể hiện chi tiết trên Bảng 4. Giá trị

trung bình của năng lượng hoạt hóa cho các mẫu N, T và NT (được lấy với các trường hợp có hệ số hồi quy $R^2 > 0,98$). Các trường hợp tính toán năng lượng hoạt hóa (E_a) mới chỉ xét cho đỉnh phân hủy chính. Kết quả nhận được cho thấy mẫu nhựa (N) và mẫu trấu (T) có năng lượng hoạt hóa (E_a) với giá trị lần lượt là 80,3 kJ/mol và 105,2 kJ/mol, trong khi đó mẫu nhựa-trấu (NT) có giá trị là 33,5 kJ/mol. Năng lượng hoạt hóa (E_a) của mẫu N và mẫu T trong công trình này có giá trị độ lớn khá tương đồng so với các kết quả công bố gần đây về phân hủy nhiệt vật liệu sinh khối và nhựa thải [9], [13], [15].



Hình 3. Các điểm tính toán của hàm Y (khi thay đổi giá trị n) phụ thuộc $1000/T$ và các đường khớp tuyến tính tương ứng của các mẫu N (a), T (b) và NT (c)

Bảng 4. Năng lượng hoạt hóa (E_a) và hệ số hồi quy (R^2) khi thay đổi tham số n cho các mẫu

Mẫu								
N			T			NT		
(350 ÷ 450°C)			(250 ÷ 370°C)			(350 ÷ 430°C)		
n	R^2	E_a (kJ/mol)	n	R^2	E_a (kJ/mol)	n	R^2	E_a (kJ/mol)
0,1	0,9960	56,6	0,1	0,9969	99,6	0,1	0,9913	20,9
0,5	0,9937	65,8	0,5	0,9975	101,1	0,5	0,9905	24,0
1,0	0,9904	78,5	1,0	0,9979	103,0	1,0	0,9895	28,2
1,5	0,9868	92,5	1,5	0,9980	105,0	1,5	0,9885	32,7
2,0	0,9832	108,0	2,0	0,9978	107,1	2,0	0,9876	37,6
2,5	0,9798	124,8	2,5	0,9972	109,1	2,5	0,9868	42,8
3,0	0,9765	142,8	3,0	0,9964	111,3	3,0	0,9860	48,4
Trung bình		80,3	Trung bình		105,2	Trung bình		33,5

Kết quả trên Bảng 4 cho thấy mẫu trấu (T) có năng lượng hoạt hóa lớn nhất, tức là quá trình phân hủy nhiệt xảy ra khó khăn so các mẫu còn lại. Điều đáng quan tâm ở đây là mẫu nhựa-trấu (NT) có năng lượng hoạt hóa nhận giá trị nhỏ hơn nhiều so với mẫu nhựa (N) và mẫu trấu (T). Khi kết hợp nhựa với trấu có thể đã hình thành lên các tương tác lẫn nhau trong quá trình phân hủy nhiệt, tác động này làm cho năng lượng hoạt hóa của viên nén viên nhựa-trấu (NT) giảm. Như vậy, năng lượng hoạt hóa giảm đồng nghĩa với việc viên nhựa-trấu (NT) dễ phân hủy nhiệt, tạo ưu thế trong chế tạo than sinh học.

4. Kết luận

Công trình này đã sử dụng nguồn nhựa thải RPF (với hai thành phần chính là nhựa PP và PE) và vỏ trấu để tạo ra các viên nén nhựa (N), trấu (T) và nhựa-trấu (NT). Mẫu viên nén N, T và NT được nghiên cứu đánh giá tham số động học (năng lượng hoạt hóa E_a) từ phân tích nhiệt trọng lượng (TG) trong môi trường khí N_2 . Mẫu viên nén có nhựa thể hiện sự phức tạp trong quá trình phân hủy so với mẫu viên nén trấu. Các thành phần nhựa và trấu trong mẫu viên nén thể hiện hiệu ứng hiệp đồng khi giảm đáng kể năng lượng hoạt hóa (với mẫu NT có $E_a = 33,5$ kJ/mol) so với các mẫu chỉ có nhựa hoặc trấu. Do đó, mẫu viên nén NT có quá trình phân hủy nhiệt xảy ra dễ dàng hơn so với các mẫu N và T. Việc đánh giá này đã xác định tham số động học liên quan phân hủy nhiệt, từ đó cho thấy khả năng chế tạo than sinh học từ kết hợp nhựa và trấu trong phân hủy nhiệt.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Quỹ Phát triển khoa học và công nghệ Quốc gia (NAFOSTED) trong đề tài mã số: 17/2022/TN.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] E. Danso-Boateng and Osei-Wusu, "Bioenergy and biofuel production from biomass using thermochemical conversions technologies-a review," *AIMS Energy*, vol. 10, pp. 585-647, 2022.
- [2] F. Ahmmad, M. Sohel, M. Islam, F. N. Ani, and Tahzinul, "Development of a Pelletizing Process to Improve the Properties of Biomass Pellets," *Advances in Engineering Research*, vol. 198, pp. 337-343, 2020.
- [3] A. Verma, "Recent Advancements in Biochar and its Composite for the Remediation of Hazardous Pollutants," *Current Analytical Chemistry*, vol. 20, p. 20, 2024.
- [4] A. G. Adeniyi *et al.*, "Thermochemical co-conversion of biomass-plastic waste to biochar: a review," *Green Chemical Engineering*, vol. 5, pp. 31-49, 2024.
- [5] S. Hongthong *et al.*, "Enhanced Biochar Production via Co-Pyrolysis of Biomass Residual with Plastic Waste after Recycling Process," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2024, p. 1176275, 2024.
- [6] M. A. Martin-Lara, A. Pinar, A. Ligeró, G. Blázquez, and M. Calero, "Characterization and Use of Char Produced from Pyrolysis of Post-Consumer Mixed Plastic Waste," *Water*, vol. 13, p. 1188, 2021.
- [7] Z. Li, Z. Zheng, H. Li, D. Xu, X. Li, L. Xiang, and S. Tu, "Review on Rice Husk Biochar as an Adsorbent for Soil and Water Remediation," *Plants*, vol. 12, p. 1524, 2023.
- [8] S. Dubey, R. Kumar, and M. K. Mondal, "Pyrolysis kinetics and thermodynamics of pomegranate peel using TG/DTG analysis," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 14, pp. 12411-12425, 2022.
- [9] S. A. El-Sayed and M. E. Mostafa, "Pyrolysis characteristics and kinetic parameters determination of biomass fuel powders by differential thermal gravimetric analysis (TGA/DTG)," *Energy Conversion and Management*, vol. 85, pp. 165-172, 2014.
- [10] The Centre for Natural Resources and Environment Communication, "Vietnam striving to reduce plastic waste," (in Vietnamese), 2024. [Online]. Available: <https://tainguyenmoitruong.gov.vn>. [Accessed Mar. 11, 2024].
- [11] The Center for Statistics and Science and Technology Information, "Gasification of rice husk," (in Vietnamese), 2024. [Online]. Available: <https://thongke.cesti.gov.vn>. [Accessed May. 20, 2024].
- [12] S. Gerassimidou, C. A. Velis, P. T. Williams, and D. Komilis, "Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review," *Waste Management & Research*, vol. 38, pp. 942-965, 2020.
- [13] M. Tripathi, J. N. Sahu, and P. Ganesan, "Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 55, pp. 467-481, 2016.
- [14] Y. Sun, H. Sun, T. Yang, Y. Zhu, and R. Li, "Combustion Characterization and Kinetic Analysis of Mixed Sludge and Lignite Combustion," *ACS Omega*, vol. 9, pp. 6912-6923, 2024.
- [15] S. A. El-Sayed and M. E. Mostafa, "Kinetic Parameters Determination of Biomass Pyrolysis Fuels Using TGA and DTA Techniques," *Waste Biomass Valor*, vol. 6, pp. 401-415, 2015.
- [16] A. W. Coats and J. P. Redfern, "Kinetic parameters from thermo-gravimetric data," *Nature*, vol. 201, pp. 68-69, 1964.