

Tiền xử lý rơm rạ bằng Sodium Bicarbonate trong sản xuất Bioethanol và tận dụng nước thải từ quá trình xử lý này để hấp thụ CO₂ từ hỗn hợp khí Biogas

- Trần Phước Nhật Uyên
- Phan Đình Đông
- Trần Thị Tường An
- Nguyễn Đình Quân
- Phan Đình Tuấn

Trường Đại Học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bản nhận ngày 26 tháng 6 năm 2015, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 11 tháng 9 năm 2015)

TÓM TẮT

Mô hình về biorefinery quy mô nhỏ từ lignocellulose biomass đã chứng minh hiệu quả năng lượng và môi trường thông qua một vài nghiên cứu tại những xưởng thực nghiệm pilot của Đại Học Bách Khoa – ĐHQG-HCM. Mô hình này tập trung nghiên cứu quá trình sản xuất cồn sinh học, trong đó tiền xử lý là một trong những bước quan trọng đạt đến những hiệu quả đó. Tiền xử lý sử dụng dung dịch NaOH 1.0wt% đã loại bỏ lignin một cách hiệu quả nhưng nó không được coi là một hóa chất thân thiện với môi trường, và phải có những bước xử lý tốn kém cho nước thải sau xử lý. Vì vậy, nghiên cứu này nhằm mục đích để khảo sát tiền xử lý kiểm dùng Sodium Bicarbonate

(NaHCO₃), được cho là thân thiện hơn với môi trường và khá rẻ. Một loạt các điều kiện xử lý đa dạng đã được nghiên cứu để tối ưu hóa việc quá trình xử lý này, bao gồm nồng độ của Sodium Bicarbonate (2,0-8,0wt%), lượng rơm rạ (2,5-10,0wt%), nhiệt độ phản ứng (từ nhiệt độ phòng đến 80oC) và thời gian ngâm (4h -32h). Điều kiện tối ưu thu được cũng tiếp tục được khảo sát trong sự kết hợp với siêu âm hoặc khuấy từ. Kết quả cho thấy Sodium bicarbonate có tiềm năng sử dụng trong tiền xử lý rơm rạ. Ngoài ra, lượng nước thải từ quá trình tiền xử lý này được sử dụng để hấp thụ CO₂ trong hỗn hợp khí biogas được lấy từ xưởng thực nghiệm Thái Mỹ ở huyện Củ Chi.

Từ khóa: Tiền xử lý kiểm, Sodium Bicarbonate, bioethanol, hấp thụ CO₂, biogas, ...

1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU

Việt Nam có sản lượng rơm rạ hằng năm rất dồi dào. Các nghiên cứu thế giới trong những thập niên gần đây đã chứng tỏ rơm rạ là một nguồn biomass lignocellulose có khả năng chuyển hóa thành bioethanol - một nguồn năng lượng tái tạo đầy hứa hẹn. Do đó, nghiên cứu sản xuất bioethanol đang nhận được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu và quản lý ở Việt Nam. Ba bước chính trong quá trình sản xuất bioethanol là tiền xử lý, thủy phân và lên men. Trong đó, tiền xử lý là một bước rất quan trọng. Mục đích của quá trình tiền xử lý là làm biến đổi cấu trúc lignocellulose, giúp cellulose dễ tiếp cận hơn với enzyme, hỗ trợ bước thủy phân tiếp theo các carbohydrate polymer thành đường có thể lên men.[1] Tuy nhiên, tiền xử lý được cho là một trong những bước tốn chi phí nhất trong quá trình chuyển hóa biomass thành ethanol.[2] Do cấu trúc vật liệu lignocellulose rất phức tạp, nên có nhiều tiêu chuẩn để đánh giá khả năng thủy phân chúng, gồm: sự tăng bề mặt tiếp xúc và lỗ xốp; sự biến đổi cấu trúc lignin và loại bỏ lignin; cắt mạch polimer của hemicellulose và hòa tan một phần hemicellulose; khả năng phá vỡ cấu trúc tinh thể của cellulose.[3] Để đạt đến các tiêu chuẩn đó, bước tiền xử lý lignocellulose không hề đơn giản.

Có nhiều phương pháp tiền xử lý vật liệu lignocellulose. Việc lựa chọn các phương pháp tiền xử lý đều phụ thuộc chính vào thành phần cấu trúc lignocellulose của biomass.[4, 5] Trong số các phương pháp tiền xử lý, tiền xử lý kiềm so với các quá trình tiền xử lý khác sử dụng nhiệt độ và áp suất thấp, thậm chí là ở điều kiện thường, và chi phí không cao so với các kiểu tiền xử lý khác.[3] Một vài nghiên cứu cho rằng cơ chế thủy phân kiềm dựa trên quá trình xà

phòng hóa ester giữa các phân tử liên kết ngang hemicelluloses như xylan và các thành phần khác như lignin.[6] Nghiên cứu của Kong cho thấy tiền xử lý kiềm loại bỏ các nhóm acetyl khỏi hemicellulose (chủ yếu là xylose), theo đó làm giảm trở ngại không gian cho enzyme và nâng cao khả năng thủy phân carbohydrate.[7] Các bazơ như canxi, kali hoặc natri hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, KOH hoặc NaOH) thường được sử dụng trong tiền xử lý kiềm. Điều kiện của tiền xử lý bằng các loại kiềm này tương đối đơn giản nhưng thời gian phản ứng có thể kéo dài. Các loại kiềm này có khả năng hòa tan lượng lignin cao, đặc biệt là đối với biomass chứa hàm lượng lignin thấp như gỗ mềm và thân cỏ. Hơn nữa do điều kiện xử lý không phức tạp, sự tạo thành các chất ức chế cho bước thủy phân và lên men tiếp theo như furfural, HMF và axit hữu cơ cũng hạn chế.[8] Một nghiên cứu khác thực hiện tiền xử lý biomass với amoniac lỏng ở nhiệt độ cao cũng làm giảm hàm lượng lignin và hemicellulose, đồng thời loại bỏ một số cellulose có cấu trúc bất thường.[9] Sodium carbonate (Na_2CO_3), một loại kiềm yếu, cũng có thể là một lựa chọn khả thi cho tiền xử lý kiềm. Na_2CO_3 là tương đối rẻ, so với giá của axit sulfuric, dễ sản xuất thương mại và lại dễ dàng xử lý khi thải ra môi trường.[10] Các nghiên cứu cho thấy tiền xử lý bằng Na_2CO_3 nâng cao hiệu suất sản xuất đường ăn.[11,12] Nó đóng vai trò như là một chất xúc tác kiềm, mà hiệu quả của nó tăng dần từ sự phân tách của liên kết este và các mối liên kết glycosidic trong mạng lưới thành tế bào, và dẫn đến việc thay đổi cấu trúc lignin, cellulose vô định hình và một phần của cellulose không phải dạng tinh thể.[6] Trong một nghiên cứu khác, tiền xử lý kết hợp siêu âm và NaHCO_3 đã được báo cáo có thể cải thiện khả năng phân hủy các chất thải trong giấy in báo.[13]

Hướng tới mục tiêu xây dựng một hệ thống sử dụng sinh khối một cách hiệu quả, bền vững, cải thiện chất lượng cuộc sống và tình trạng ô nhiễm môi trường do chất thải hữu cơ gây ra ở nông thôn, nghiên cứu xây dựng mô hình thị trấn sinh khối “Biomass town” ở huyện Củ Chi, TP.HCM của Đại Học Bách Khoa (ĐH BK), ĐHQG-HCM đã được thực hiện từ năm 2009. Hai xưởng thực nghiệm đã được xây dựng ở ĐHBK và xã Thái Mỹ, Củ Chi nghiên cứu quá trình sản xuất bioethanol và biogas trong hướng hoàn thiện mô hình đó.[14,15]

Nghiên cứu này cũng hướng đến khảo sát tiền xử lý kiềm, loại kiềm được chọn sử dụng cho quá trình tiền xử lý rơm rạ để lên men thu ethanol là Natri bicarbonate - NaHCO_3 (với tính chất hóa học gần giống với Na_2CO_3), giá thành khá rẻ, dễ sản xuất và thân thiện hơn với môi trường so với các loại hydroxide, lần đầu tiên được nghiên cứu ở Việt Nam. Một vấn đề gặp phải của quá trình tiền xử lý kiềm là ít thân thiện với môi trường và tổn hao chất để trung hòa nước thải sau xử lý. Do đó chúng tôi đã tận dụng lại nước thải có pH kiềm này để hấp thụ CO_2 trong hỗn hợp khí biogas làm tăng chất lượng biogas chạy máy phát điện. Mục đích cao hơn của nghiên cứu này là hỗ trợ hoàn thiện mô hình Biomass Town.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Nguyên liệu

Rơm sử dụng trong nghiên cứu là rơm lấy từ xã Thái Mỹ, huyện Củ Chi, thành phố Hồ Chí Minh. Rơm rạ được bảo quản trong điều kiện khô ráo, độ ẩm $<12\%$, thời gian tối đa bảo quản rơm là 6 tháng. Rơm được phơi khô sau đó đem về cắt nhỏ cỡ 1cm bằng máy cắt, sau đó đem đi nổ hơi nhẹ. Rơm sau nổ hơi nhẹ được đem phơi để giảm độ ẩm xuống dưới 10% và trữ trong các

bao plastic trước khi thực hiện quá trình tiền xử lý.

Để phân tích thành phần xơ sợi, rơm được nghiền bằng máy xay Philip và sàng qua rây thu kích thước 1-2mm. Tất cả phần trăm khối lượng đều được tính dựa trên mẫu khô.

2.2. Thí nghiệm Tiền xử lý bằng Sodium bicarbonate NaHCO_3 .

Tiền xử lý được thực hiện trong ống nghiệm thủy tinh đặt trong bồn ổn nhiệt có khuấy từ. Rơm rạ được tiền xử lý lần lượt với sự thay đổi nồng độ NaHCO_3 ở 2.0 wt%, 4.0 wt%, 6.0 wt% và 8.0 wt% (tính trên tổng khối lượng hỗn hợp); thay đổi hàm lượng rơm 5.0 wt%, 7.5wt%, 10.0 wt% và 12.5wt% (tính trên tổng khối lượng hỗn hợp); thay đổi nhiệt độ tiền xử lý ở nhiệt độ phòng, 40, 60 và 80°C; thời gian tiền xử lý 4 giờ, 8 giờ, 12 giờ và 24 giờ; chế độ khuấy trộn gồm không khuấy từ, có khuấy từ, khuấy từ kết hợp đánh siêu âm. Chất rắn sau tiền xử lý được lọc qua crucible và được rửa sạch bằng nước de-ion để loại bỏ hóa chất dư. Sau đó, chất rắn sau lọc được sấy khô và được phân tích để xác định độ giảm khối lượng chất rắn, lignin, ash và polisaccharide. Tại điều kiện tối ưu tìm được, quá trình sẽ được scale up 100 lần, chất lỏng sau tiền xử lý thu được sẽ được đo pH trước khi khảo sát hấp thụ CO_2 . Các thí nghiệm được tiến hành ít nhất 3 lần để tăng độ tin cậy của kết quả thu.

2.3. Thí nghiệm hấp phụ CO_2 từ biogas của dịch thải tiền xử lý.

Quá trình thí nghiệm được thực hiện ở xưởng thực nghiệm Củ Chi. Biogas được lấy trực tiếp từ các hầm chứa của xưởng thực nghiệm. Nhiệt độ của dịch lỏng là 32°C, nhiệt độ của khí biogas là 36°C. Quá trình hấp phụ được thực hiện dưới 3 lưu lượng đầu vào của

biogas: 0,65 lít/phút, 1,00 lít/phút và 1,50 lít/phút. Biogas được sục qua 180ml dung dịch (Hình 1).

2.4. Phương pháp phân tích, đánh giá kết quả.

Thành phần chủ yếu của rơm rạ thô là 22.62 wt% lignin, 23.63 wt% xylan, 39.87 wt% glucan và 3.66 wt% tro. Hàm lượng Lignin và carbohydrate của rơm thô và rơm tiền xử lý được phân tích bằng Phương thức chuẩn NREL/TP5104-2630. [16] Đầu tiên, mẫu được xử lý bằng H₂SO₄ 72.0wt% ở 30°C trong 1h đặt trong bồn ổn nhiệt nước. Hỗn hợp sau phản ứng được pha loãng tới nồng độ H₂SO₄ 4.0wt% và được hấp 1 giờ ở 121°C trong Autoclave. Dung dịch thủy phân được lọc và được phân tích hàm lượng glucose và xylose tạo thành bằng HPLC (Shimadzu Co.) với cột SH 1011 (Shodex Co.) và đầu dò RID-10A (Shimadzu Co.) để xác định thành phần hemicellulose và cellulose, phần qua lọc còn lại được đo UV-Vis để xác định hàm lượng lignin hòa tan. Phần rắn trên lọc được sấy khô ở 105°C qua đêm và nhiệt phân trong lò nung ở 575°C để xác định lignin không hòa tan. Các thí nghiệm khảo sát được đánh giá thông qua khối lượng giảm lignin, hemicellulose và cellulose. Phân tích SEM được thực hiện để cho thấy sự thay đổi cấu trúc và đặc điểm bề mặt của rơm trước và sau khi tiền xử lý.

Hàm lượng khí CH₄ được xác định bằng máy phân tích cầm tay HC DETECTOR RI-415. Thành phần khí biogas đầu vào được phân tích

bằng GC-2014 (Shimadzu Co.) với cột Carboxen 1000 và đầu dò TCD với kết quả: 60.5% khí CH₄ và 39.5% khí CO₂. Thể tích khí CO₂ đã bị hấp phụ trong khoảng thời gian t được tính theo công thức:

$$V_{CO_2}^i = V_o \left(1 - \frac{a_o}{a} \right) \cdot t_i \quad (1)$$

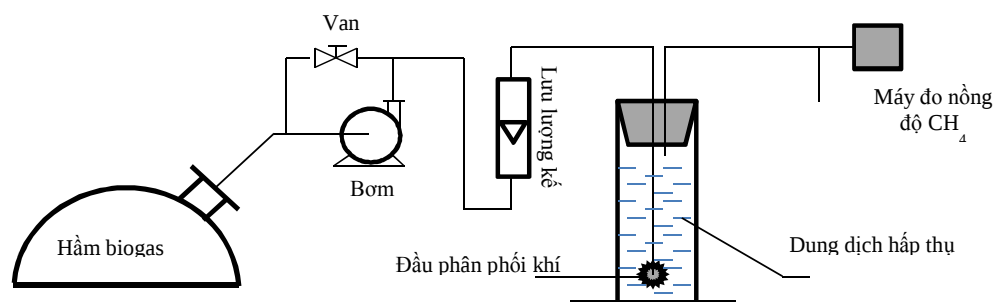
$V_{CO_2}^i$: thể tích CO₂ bị hấp thụ (lít) trong khoảng thời gian t_i ; V_o : lưu lượng đầu vào của biogas (lít/phút); $a_o = 0,605$: phần trăm thể tích CH₄ trong biogas đầu vào; a : phần trăm thể tích CH₄ trong dòng khí đầu ra; t_i : thời gian hấp thụ (phút).

Kết quả nồng độ CH₄ được ghi nhận sau những khoảng thời gian 30 giây kể từ khi bắt đầu sục khí biogas vào dung dịch. Quá trình thí nghiệm dừng lại khi hàm lượng CH₄ đầu ra bằng hàm lượng CH₄ đầu vào. Tổng lượng CO₂ bị hấp thụ trong khoảng thời gian t được tính theo công thức:

$$V_{CO_2}^e = \sum_0^i V_{CO_2}^i \quad (2)$$

Giả sử rằng khí biogas đầu vào và khí đầu ra đều là khí lý tưởng. Khi đó, khối lượng CO₂ bị hấp thụ trong khoảng thời gian t được tính theo công thức

$$m_{CO_2}^e = \frac{P \cdot V_{CO_2}^e \cdot M}{R \cdot T} = 1,742 \cdot V_{CO_2}^e \quad (3)$$



Hình 1. Sơ đồ tiến hành thí nghiệm

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Tiền xử lý rơm bằng Sodium Bicarbonate.

3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ Sodium Bicarbonate đến hiệu quả tiền xử lý.

Trong chuỗi thí nghiệm này, rơm rạ được tiền xử lý với các nồng độ NaHCO_3 từ 2.0-8.0wt%, nhưng cùng ở nhiệt độ phòng, ở hàm lượng rơm 5.0wt%, khuấy từ trong 24h. Dựa vào kết quả phân tích xơ sợi của rơm sau tiền xử lý ta có bảng tính như sau:

Thông số đánh giá Hiệu quả tiền xử lý	Nồng độ NaHCO_3 (wt%) (tính trên tổng khối lượng hỗn hợp)			
	2.0	4.0	6.0	8.0
Phần giảm khối lượng rắn (wt%)	4.1	7.8	7.8	8.3
Phần giảm lignin (wt%)	13.2	23.1	22.7	25.4
Phần giảm xylan và glucan (wt%)	0.1	5.6	5.7	6.3

Theo bảng trên, ở cả 3 lần thí nghiệm nồng độ NaHCO_3 cho hiệu quả xử lý tốt ở 4.0 wt% trong khi đó với 2.0 wt% NaHCO_3 không cho thấy sự thay đổi đáng kể về khối lượng các thành phần trong rơm rạ. Thí nghiệm với nồng độ NaHCO_3 ở 8.0 wt% cho thấy khả năng thủy phân lignin khá tốt, nhưng sự thất thoát xylan và glucan ở nồng độ này cao hơn khi xử lý bằng NaHCO_3 4.0 wt%. Điều này là hoàn toàn dễ hiểu vì với hàm lượng kiềm càng cao càng tăng quá trình thủy phân cellulose và hemicellulose. Kết quả này cũng tương thích với nghiên cứu của L.Yang et al [17] khảo sát tiền xử lý rơm rạ dùng Na_2CO_3 từ 0-16% ở 140°C , hàm lượng xylan và glucan giảm dần từ 1.0-7.0wt% so với ban đầu.

3.1.2. Ảnh hưởng của hàm lượng rơm đến hiệu quả tiền xử lý.

Sau khi khảo sát nồng độ NaHCO_3 , chọn NaHCO_3 4% để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng rơm khô 2.5wt% -10wt% đến hiệu quả tiền. Các thí nghiệm được tiến hành ở nhiệt độ phòng và có khuấy từ trong 24h. Từ kết quả phân tích xơ sợi của rơm sau tiền xử lý ta có bảng sau:

Thông số đánh giá Hiệu quả tiền xử lý	Hàm lượng rơm khô (wt%) (tính trên khối lượng hỗn hợp)			
	2.5	5.0	7.5	10.0
Phần giảm khối lượng rắn (wt%)	10.3	7.8	7.7	5.8
Phần giảm lignin (wt%)	18.0	23.1	22.7	18.8
Phần giảm xylan và glucan (wt%)	10.1	5.6	5.5	2.2

Theo bảng trên, phần giảm khối lượng lớn nhất ở 2.5 wt%, tuy nhiên ở hàm lượng này xylan và glucan giảm nhiều nhất; trong khi đó với hàm lượng rơm 10% thì lượng giảm xylan và glucan khá ít nhưng lượng rắn giảm ít nhất có nghĩa là các chất trích ly bị thủy phân khá nhiều ở nồng độ này. Ở hàm lượng rơm 5 wt% và 7.5 wt% cho hiệu quả tương tự nhau ở cả 3 thông số và cho thấy hiệu quả tiền xử lý hữu hiệu hơn ở hai hàm lượng rơm kia nhưng ở 7.5 wt% cho lượng giảm glucan và xylan ít nhất (5.5 wt%). Vì vậy để tăng khả năng bị thủy phân bởi enzyme của cellulose, hàm lượng rơm 7.5wt% được lựa chọn để tiếp tục khảo sát cho các thí nghiệm sau.

3.1.3 Ảnh hưởng của thời gian tiền xử lý đến hiệu quả tiền xử lý.

Các mốc thời gian được lựa chọn để khảo sát là 4 giờ, 10 giờ, 24 giờ và 32 giờ, giữ nguyên các yếu tố khác: nồng độ NaHCO_3 (4.0 wt%), hàm lượng rơm (7.5wt%). Ta có bảng sau:

Thông số đánh giá Hiệu quả tiền xử lý	Thời gian tiền xử lý			
	4h	10h	24h	32h
Phần giảm khối lượng rắn (wt%)	4.3	6.7	7.7	7.9
Phần giảm lignin (wt%)	16.2	20.8	22.7	21.5
Phần giảm xylan và glucan (wt%)	2.7	4.4	5.5	5.6

Trong 4 giờ đầu phản ứng xảy ra khá nhanh, qua bảng trên ta thấy độ giảm lignin khá cao (16.2wt%), trong khi cellulose và hemicellulose chưa bị hòa tan nhiều. Từ 10 giờ xử lý trở đi, độ giảm khối lượng rắn và lignin không tăng nhiều. Độ giảm cellulose ở thời điểm 10 giờ cao hơn hẳn so với khi 4 giờ, chứng tỏ theo thời gian khi lớp lignin bị loại bỏ đi sự tiếp cận giữa Natri Bicarbonate và các polisaccharide tăng lên, dẫn đến việc các sợi hemicellulose và cellulose cũng bị hòa tan dần vào dung dịch xử lý.

3.1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hiệu quả tiền xử lý.

Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình tiền xử lý, các thí nghiệm được tiến hành ở 7.5wt% hàm lượng rơm, 4.0wt% NaHCO_3 và khuấy trộn trong 24h. Các nhiệt độ được áp dụng để khảo sát là nhiệt độ phòng, 40°C, 60°C và 80°C. Các nhiệt độ được chọn khảo sát cao hơn nhiệt độ phòng với mong đợi giúp giảm thời gian tiền xử lý mà vẫn giữ được hiệu quả loại bỏ lignin. Chúng tôi đã không khảo sát quá trình ở nhiệt độ cao hơn 80°C, do ảnh hưởng của sự bay hơi nước ở nhiệt độ cao có thể làm giảm hiệu quả tiền xử lý.

Thông số đánh giá Hiệu quả tiền xử lý	Nhiệt độ tiền xử lý			
	25°C	40°C	60°C	80°C
Phần giảm khối lượng rắn (wt%)	7.7	10.3	15.6	17.5
Phần giảm lignin (wt%)	22.7	24.6	32.3	35.7
Phần giảm xylan và glucan (wt%)	5.5	4.1	5.3	5.9

Theo bảng trên, phần giảm khối lượng rắn và lignin ở điều kiện 60°C và 80°C là cao hơn hẳn so với điều kiện thường và 40°C cho thấy tác dụng của nhiệt độ cao đến quá trình tiền xử lý. Ở 80°C, phần giảm xylan và glucan cao hơn so với các điều kiện còn lại chứng tỏ hemicellulose và cellulose bị thủy phân nhiều trong môi trường kiềm ở nhiệt độ cao. Việc các polysaccharide bị thủy phân trong bước tiền xử lý sẽ làm giảm hiệu suất chuyển hóa thành bioethanol trong các bước tiếp theo. Do đó mà chúng tôi lựa chọn điều kiện xử lý ở 60°C là điều kiện phù hợp (có độ giảm lignin tương đối cao 32.3wt% trong khi lượng hemicellulose và cellulose mất đi ít) để tiếp tục quá trình khảo sát.

3.1.5. Ảnh hưởng của chế độ khuấy trộn đến hiệu quả tiền xử lý.

Thông số đánh giá Hiệu quả tiền xử lý	Chế độ khuấy trộn			
	Ngâm 24h	Khuấy 24h	Siêu âm 4h + khuấy 18h	Siêu âm 4h + ngâm 18h
Phần giảm khối lượng rắn(wt%)	14.2	15.6	19.8	18.2
Phần giảm lignin (wt%)	25.6	34.3	38.6	30.8
Phần giảm xylan và glucan (wt%)	2.8	4.3	4.1	4.5

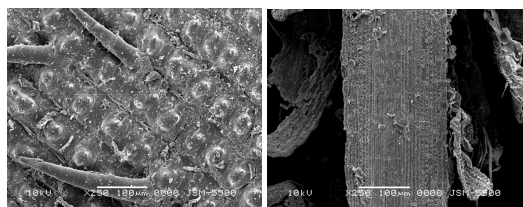
Theo bảng trên có thể thấy được sử dụng siêu âm trong 4h đầu tiền xử lý có ảnh hưởng tích cực đến hiệu quả tiền xử lý. Ta có thể thấy phần giảm khối lượng rắn khi dùng siêu âm 4 giờ đầu cao hơn đáng kể so với không dùng siêu âm. Đặc biệt, ở chế độ kết hợp siêu âm và khuấy kết quả cho thấy phần giảm khối lượng rắn lớn nhất 17.8 wt%. Một lợi ích có thể thấy rõ khi dùng siêu âm là lượng cellulose và hemicellulose giảm đi không khác biệt so với chỉ khuấy (4.3 wt%). Khi dùng kết hợp siêu âm, các thí nghiệm tiền xử lý có khuấy từ thì cho phần giảm xylan lớn hơn so với các thí nghiệm không dùng khuấy từ làm tăng hàm lượng glucan có lợi cho quá trình lên men dùng chủng S.Cerevisie.[13] Do đó mà sự kết hợp giữa siêu âm và khuấy trong quá trình tiền xử lý bằng NaHCO₃ giúp tăng hiệu suất thu ethanol trong bước tiếp theo.

Như vậy sau khi khảo sát các yếu tố chủ yếu ảnh hưởng đến quá trình tiền xử lý, điều kiện tối ưu được chọn là: 4.0 wt% NaHCO₃, 7.5 wt% hàm lượng rơm, thời gian tiền xử lý là 24h, nhiệt độ tiền xử lý là 60°C và đánh siêu âm 4h

đầu và khuấy trộn 18h còn lại. Điều kiện này cho thấy khả năng xử lý lignin cao nhất.

Dem kết quả này so sánh với kết quả tiền xử lý bằng Sodium hydroxide (NaOH 1.0 wt%, 10.0 wt% hàm lượng rom trong 24h, có khuấy trộn, nhiệt độ ban đầu là 50°C) theo nghiên cứu của phòng Thí Nghiệm nhiên liệu Sinh Học và Biomass [15] thì cho thấy hiệu quả hòa tan lignin bằng Natri Bicarbonate tương đương với dùng NaOH (tiền xử lý bằng NaOH cho độ giảm lignin là 41.5 wt%) trong khi đó xử lý bằng NaOH cho độ giảm cellulose (6.9 wt%) cao hơn nhiều so với dùng Sodium Bicarbonate.

3.1.6. Ảnh hưởng của quá trình tiền xử lý đến bề mặt sợi rom.



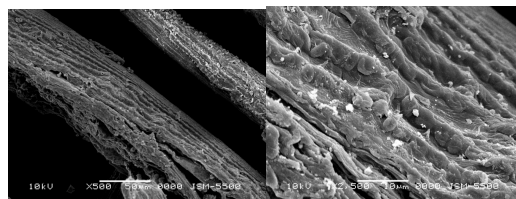
a) b)

Hình 2. Kết quả phân tích SEM

- a) bề mặt sợi rom trước khi tiền xử lý;
b) bề mặt sợi rom sau tiền xử lý.

Dùng mẫu rom sau tiền xử lý ở điều kiện đã tối ưu đem chụp SEM để cho thấy sự thay đổi bề mặt trước và sau tiền xử lý. Theo hình 2 ta thấy sợi rom sau khi xử lý có kích thước nhỏ hơn rất nhiều so với khi chưa xử lý, điều này chứng tỏ lớp lignin bọc bên ngoài các bó cellulose đã bị hòa tan đáng kể bởi Sodium Bicarbonate ở điều kiện tối ưu như đã khảo sát ở trên. Theo hình 3 ta có thể thấy hình dạng của sợi rom vẫn được duy trì, tuy nhiên bề mặt của sợi rom trở nên xốp hơn so với trước khi tiền xử lý (hình 3). Điều này cho thấy tác dụng của tiền xử lý kết hợp với siêu âm làm tăng bề mặt xốp

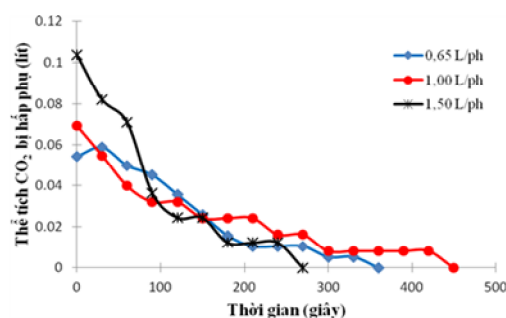
của sợi rom, tăng khả năng tiếp cận của enzyme đến các sợi cellulose, hỗ trợ đáng kể cho bước thủy phân và lên men tiếp theo.



Hình 3. Cấu trúc xốp của bề mặt sợi rom sau tiền xử lý

3.2. Khả năng hấp phụ CO₂ từ biogas của dịch thải sau tiền xử lý

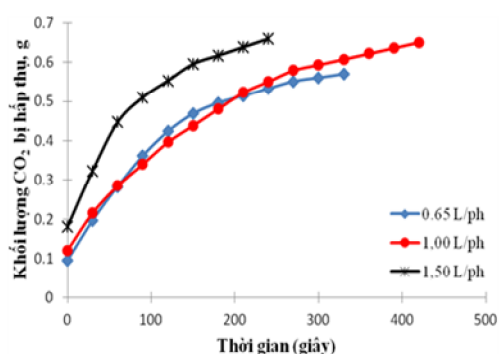
Khi thổi biogas qua dung dịch, một phần CO₂ đã bị hấp thụ vào dung dịch. Thể tích CO₂ bị hấp thụ trong những khoảng thời gian 30 giây được thể hiện trên đồ thị 3.3. Từ đồ thị ta thấy thời gian hấp thụ giảm theo lưu lượng đầu vào của biogas. Khi lưu lượng biogas bằng 0,65 lít/phút và 1,00 lít/phút thì khả năng hấp thụ CO₂ giảm tương đối đều sau những khoảng thời gian 30 giây. Với lưu lượng khí bằng 1,5 lít/phút, khả năng hấp thụ CO₂ giảm mạnh. Quá trình hấp thụ CO₂ dừng lại ở giây thứ 360, 450 và 270 tương ứng với lưu lượng khí là 0,65 lít/phút, 1,00 lít/phút và 1,50 lít/phút.



Hình 4. Thể tích CO₂ hấp thụ tại những thời điểm khác nhau.

Khi xét lượng CO₂ hấp thụ từ thời điểm ban đầu, tổng lượng CO₂ bị hấp thụ được thể

hiện trong đồ thị 3.4. Từ đồ thị cho thấy khả năng hấp phụ CO_2 của dung dịch khí lưu lượng biogas vào bằng 1,50 lít/phút là mạnh mẽ nhất. Tuy nhiên quá trình hấp thụ trong trường hợp này cũng chấm dứt trong thời gian nhanh nhất. Khi lưu lượng biogas vào bằng 1,00 lít/phút thì quá trình hấp thụ tăng tương đối đều đặn theo thời gian. Tổng lượng CO_2 đã hấp thụ là 5,05g; 7,04g; 4,52g tương ứng với lưu lượng biogas vào là 0,65 lít/phút; 1,00 lít/phút; 1,50 lít/phút. Từ đó cho thấy, quá trình hấp thụ cho hiệu quả cao nhất khi lưu lượng biogas đầu vào là 1,00 lít/phút. Điều này được giải thích là do khi lưu lượng biogas vào thấp (0,65 lít/phút), khả năng xáo trộn dung dịch chưa thật sự tốt nên quá trình hấp thụ diễn ra chưa được đồng nhất; còn nếu biogas thổi vào với lưu lượng lớn (1,50 lít/phút) thì thời gian tiếp xúc giữa pha lỏng và khí ngắn, dẫn đến quá trình hấp thụ diễn ra không triệt để. Do vậy, với kết quả thí nghiệm này thì lưu lượng biogas đầu vào bằng 1,00 lít/phút được cho là lưu lượng thích hợp nhất.



Hình 5. Khối lượng CO_2 hấp thụ theo thời gian

4. KẾT LUẬN

Như vậy tiền xử lý rơm rạ bằng Natri bicarbonate với nồng độ 4,0 wt%, hàm lượng rơm 7,5wt%, ở 60°C , trong 24h với 4h đầu tiên có sử dụng siêu âm và 18 giờ còn lại khuấy trộn liên tục cho hiệu quả hòa tan lignin cao mà không làm giảm đáng kể các thành phần polysaccharide khác. Việc hỗ trợ tiền xử lý bằng siêu âm này còn giúp tăng bề mặt xốp của sợi rơm, giúp làm nâng cao hiệu quả của quá trình thủy phân bằng enzyme trong bước tiếp theo.

Dịch thải sau tiền xử lý được tận dụng để hấp thụ CO_2 trong hỗn hợp khí biogas với lưu lượng biogas thích hợp là 1,00 lít/phút. Kết quả này cho thấy tiềm năng hấp thụ CO_2 của các dịch thải sau quá trình tiền xử lý kiềm. Thêm vào đó, sau khi hấp thụ, dịch thải có pH giảm so với ban đầu từ 8,98 xuống còn 8,10, có thể thải ra môi trường mà không yêu cầu nhiều bước xử lý tốn kém. Các thí nghiệm hấp thụ được thiết kế khá đơn giản, không tốn chi phí thiết bị cho thấy khả năng có thể scale-up lên với quy mô lớn.

Trong thời gian tới, chúng tôi cũng có kế hoạch scale-up thí nghiệm lên quy mô pilot để đánh giá khả năng áp dụng thực tế của nghiên cứu này.

Nguồn quỹ: Nghiên cứu này được tài trợ bởi trường Đại học Bách Khoa trong khuôn khổ đề tài mã số T-KTHH-2014-43.

Sodium Bicarbonate Pretreatment on Rice Straw for Bioethanol Production and Utilizing the Waste Water of this Process to Absorb CO₂ in Biogas.

- Tran Phuoc Nhat Uyen
- Phan Đình Đông
- Tran Thi Tuong An
- Nguyen Đình Quan
- Phan Đình Tuan

Ho Chi Minh city University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT

The concept of small scale biorefinery from lignocellulosic biomass demonstrated the efficiency of energy and environment through research works at a pilot plant of University of Technology, VNU-HCM. The concept focused on studying bioethanol production in which pretreatment is one of key steps to achieve the efficiency. The pretreatment using NaOH solution 1.0 wt % removed lignin effectively but it is not considered as an eco-friendly chemical. Therefore, this study aims to investigate the alkaline pretreatment using Sodium Bicarbonate (NaHCO₃), which is argued to be more environment-friendly and quite cheap. A variety of different conditions were

investigated to optimize the pretreatment, including concentration of Sodium Bicarbonate (2.0-8.0 wt%), rice straw content (2.5-10.0 wt%), reaction temperatures (from room temperature to 80°C) and soaking time (4h-32h). The optimized condition was also investigated in combination with ultrasound and stirrer. The results showed that sodium bicarbonate is of quite potential to be used in the rice straw pretreatment. In addition, the waste of water from pretreatment was utilized to absorb CO₂ in Biogas which was obtained from Thai My Demonstration plant in Cu Chi District.

Keyword: Sodium Bicarbonate, bioethanol, CO₂, biogas

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Parveen Kumar, Diane M. Barrett, Michael J. Delwiche, and Pieter Stroeve, *Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production*, Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 3713–3729
- [2]. Ashok Pandey, Christian Larroche, Steven C. Ricke, Claude-Gilles Dussap and Edgard Gnansounou, *Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*, Sciencedirect, 2011, ISBN: 978-0-12-385099-7.
- [3]. Mohammad J. Taherzadeh, and Keikhosro Karimi, *Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production*, Int. J. Mol. Sci. 2008, 1621-1651
- [4]. Torget, R.; Himmel, M.E.; Grohmann, K. *Dilute sulfuric acid pretreatment of hardwood bark*. Bioresource Technol. 1991, 239-246.
- [5]. Donghai, S.; Junshe, S.; Ping, L.; Yanping, L., *Effects of different pretreatment modes on the enzymatic digestibility of corn leaf and corn stalk*, Chinese J. Chem. Eng. 2006, 796-801.
- [6]. Sun, Y., Cheng, J., *Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review*. Bioresour. Technol. 2002,1–11.
- [7]. Kong, F.; Engler, C. R.; Soltes, E. J., *Effects of cell-wall acetate, xylan backbone, and lignin on enzymatic hydrolysis of aspen wood*. Appl. Biochem. Biotechnol. 1992, 23–35.
- [8]. Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y.Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., *Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass*. Bioresource. Technol. 2005, 673–686.
- [9]. Iyer, V.; Wu, Z.-W.; Kim, S. B.; Lee, Y. Y. *Ammonia recycled percolation process for pretreatment of herbaceous biomass*. Appl. Biochem. Biotechnol. 1996, 121–132.
- [10]. Foster, M., *Investigations for the environmentally friendly production of Na_2CO_3 and HCl from exhaust CO_2 , NaCl, and H_2O* . J. Clean. Prod. 2012, 195–208.
- [11]. Yang, L., Cao, J., Jin, Y., Chang, H.M., Jameel, H., Phillips, R., Li, Z., *Effects of sodium carbonate pretreatment on the chemical compositions and enzymatic saccharification of rice straw*. Bioresour. Technol. 2012, 283–291.
- [12]. Jin, Y., Huang, T., Geng, W., Yang, L., *Comparison of sodium carbonate pretreatment for enzymatic hydrolysis of wheat straw stem and leaf to produce fermentable sugars*. Bioresour. Technol. 2013, 294–301.
- [13]. Wang, F.; Wang, Y.; Ji, M. *Mechanisms and kinetics models for ultrasonic waste activated sludge disintegration*. J. Hazard. Mater. 2005, 145-150.
- [14]. K. Mochidzuki, N. Sato, A. Sakoda, P. D. Tuan, *Development of Local Biomass-Based Fuel Systems in Mekong Delta Area*, AIChE 2006 Annual Meeting, 12-17/11/2006, San Francisco Hilton, San Francisco, California, USA.
- [15]. Tran, P.N.U., L.V.K. Vu, D.Q. Nguyen, T.K.P. Le, D.T. Phan, K. Mochidzuki, S. Kobayashi, D.J. Seo and A. Sakoda, *Energy balance of Small Scale Biorefinery*

- Process. Environmental Science* 2013, 489-496.
- [16].National Renewable Energy Laboratory, Technical Report NREL/TP-510-42617, 42618, 42620 and 42622.
- [17].Linfeng Yang, Jie Cao, Jiangyun Mao, Yongcan Jin, *Sodium carbonate–sodium sulfite pretreatment for improving the enzymatic hydrolysis of rice straw*, *Industrial Crops and Products* 2013, 711–717.