

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CO₂ TỪ KHÍ THẢI NHÀ MÁY GẠCH TUYNEL ĐỂ SẢN XUẤT THỦ NGHIỆM SPIRULINA PLATENSIS GIÀU DINH DƯỠNG

Trong sản xuất đại trà *Spirulina platensis* - một loại vi khuẩn lam (VKL) rất giàu dinh dưỡng thì nguồn các bon có ý nghĩa rất quan trọng, vì các bon chiếm tới 45% sinh khối khô. Khí CO₂ là một khí nhà kính nguy hiểm, đóng góp tới 60% trong việc làm tăng nhiệt độ khí quyển. Đốt than thải ra nhiều CO₂ nhất, sau đó là đốt dầu và xăng. Tận dụng CO₂ từ khí thải đốt than có ý nghĩa rất quan trọng trong bảo vệ môi trường và giảm chi phí cho quá trình sản xuất *S. platensis*.

Trong công trình này, các tác giả giới thiệu một số kết quả nuôi VKL *S. platensis* ở quy mô pilot (25 m²) có tận dụng CO₂ thu được từ khí thải đốt than nhà máy gạch Tuynel thông qua hoạt động của Hệ modul xử lý khí thải (HMDXLKT). Hệ này được thiết kế và chế tạo dựa trên việc ứng dụng công nghệ xúc tác - hấp phụ và phun sương. Khí CO₂ được làm sạch từ hệ trên được lưu giữ trong thiết bị chuyên dụng để cung cấp cho bể nuôi VKL. Một số thông số liên quan đến công nghệ nuôi *S. platensis* như tăng trưởng của VKL, pH dịch môi trường và chất lượng sinh khối tảo cũng được giới thiệu trong công trình này.

Từ khóa: hệ thống xúc tác - hấp phụ, khí thải, nguồn các bon, quá trình đốt than, *Spirulina platensis*.

**ĐẶNG ĐÌNH KIM, BÙI THỊ KIM ANH,
MAI TRỌNG CHÍNH, ĐẶNG THỊ THƠ,
HOÀNG TRUNG KIẾN, NGUYỄN HỒNG CHUYỀN**

Viện Công nghệ môi trường, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

TRẦN THỊ MINH NGUYỆT

Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

ĐẶNG DIỄM HỒNG

Viện Công nghệ sinh học, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

ĐOÀN THỊ OANH

Trường Đại học Tài Nguyên và Môi trường Hà Nội

PHẠM THANH NGÀ

Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Đặt vấn đề

Đã có nhiều nỗ lực nhằm giảm khí thải CO₂ từ việc đốt nhiên liệu hóa thạch. Nhìn chung, các phương pháp hiện tại đều tách CO₂ khỏi nguồn thải và sử dụng các kỹ thuật khác nhau để loại bỏ hoặc giam giữ nó. Một số phương pháp đã được đề xuất để quản lý các mức độ phát thải CO₂ vào khí quyển như hấp thụ vào đại dương hoặc cô lập nó vào các hệ sinh thái trên cạn. Một số công nghệ như hấp thụ hóa học, tách bằng màng, đông lạnh phân đoạn cũng được xem xét [4]. Các phương pháp nêu trên có thể làm giảm đáng kể nồng độ CO₂ nhưng không giải quyết được vấn đề về phát triển bền vững [1]. Trong những năm gần đây, vấn đề sử dụng quá trình quang hợp của vi tảo và VKL để cố định CO₂ đã thu hút sự quan tâm đặc biệt như một chiến lược đầy hứa hẹn cho chương trình giảm nhẹ CO₂. Đây là phương pháp mới rất thân thiện với môi trường. Những nghiên cứu này đã và đang được triển khai thành công trên quy mô lớn tại nhiều quốc gia khác nhau như ở Israel, Hoa Kỳ, Nhật Bản, Đức, Canada, Trung Quốc... [5]. Tại đây, các thiết bị thu CO₂ được tích hợp với các nhà máy đốt than như một bộ phận xử lý khí thải.

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu công nghệ thu khí CO₂ từ khí thải đốt than và thử nghiệm sử dụng khí này cho nuôi *S. platensis* có giá trị kinh tế, góp phần giảm thiểu CO₂ - một loại khí quan trọng gây hiệu ứng nhà kính.

Đối tượng và phương pháp nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu

RESEARCH OF USING CO₂ EMISSIONS FROM TUYNEL BRICK FACTORIES FOR PILOT PRODUCTION OF NUTRITIOUS SPIRULINA PLATENSIS

Summary

In the mass production of *Spirulina platensis* - a Cyanobacterium of high nutritive value, carbon source is very important because carbon makes up 45% of dry biomass. CO₂ is a main greenhouse gas and contributes about 60% to increasing the atmospheric temperature. Coal - burning emits the greatest part of CO₂, followed by oil- and gas-burning. Therefore, the utilization of CO₂ captured from coal combustion is a very good solution to the environmental protection and also reduces costs for *S. platensis* production.

In this study, the authors present some results of *S. platensis* culture at pilot scale (25 m²) using CO₂ from the flue gas of the coal- burning process through the operation of the Treatment Modular System which is designed and manufactured based on using the adsorption-catalysis and atomization technology. The purified CO₂ gas with the concentration of ~1.2 % has been stored in special equipment for supplying into the culture pond. Several parameters related to the *S. platensis* culture technology like OD, pH and quality of the *S. platensis* biomass have also been presented in this study.

Key words: Carbon source, adsorption-catalysis system, coal-burning process, flue gas, *Spirulina platensis*.

Khí thải đốt than trích từ ống khói Nhà máy gạch tuynel Đan Phượng, Hà Nội gồm bụi lơ lửng (PM), CO₂, NO_x, SO_x, CO, HF... CO₂ từ khí thải nhà máy nêu trên được làm sạch khỏi các khí thải đồng hành bằng công nghệ xúc tác - hấp phụ và phun sương. VKL *S. platensis* dùng cho các thí nghiệm được cung cấp từ bộ sưu tập giống vi tảo và VKL của Viện Công nghệ môi trường. Môi trường nuôi *S. platensis* [4] là môi trường Zarrouk chuẩn và Zarrouk cải tiến bằng cách giảm NaHCO₃ còn 1,36 g/l và thêm vào 2 g/l Na₂CO₃. Tảo được nuôi trong bể có diện tích 25 m². Các điều kiện nuôi tảo: cường độ ánh sáng ngoài trời trung bình 25.000 lux, nhiệt độ trong khoảng 27-32°C.

Vật liệu xúc tác/hấp phụ trên nền các đơn oxit, đa oxit và oxit phức hợp dạng perovskite/spinel có kích thước nanomet sử dụng cho quá trình xử lý một số khí thải độc hại như CO, C_xH_y, VOC_s, NO_x, HF, SO_x và PM được nghiên cứu và chế tạo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện

Hàn lâm KH&CN Việt Nam [3]. Trong đó những vật liệu xúc tác/hấp phụ quan trọng nhất là: La_{1-x}Sr_xM_{n1-y}ZnO₃, La_{1-x}K_xCoO₃, TiO₂-V₂O₅-WO₃/Al₂O₃, Na₂CO₃-CaO, FeM_nO_x.

Phương pháp và thiết bị

Đo khí thải bằng các thiết bị MX6 và CA-6203, Testo 350-XL Emission Analyzer... Xử lý khí thải đồng hành và tách CO₂ bằng HMĐXLKT. Cung cấp CO₂ cho dịch tảo bằng một thiết bị chuyên dụng do đề tài thiết kế trên cơ sở thay đổi pH của dịch tảo với thời gian sục khoảng 8 h/ngày và tốc độ sục 70-90 l khí/phút. Một số chỉ tiêu phân tích đánh giá chất lượng sinh khối vi tảo đã được gửi phân tích tại Viện Hóa học và Viện Hóa học các hợp chất thiên nhiên, Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam.

Kết quả và thảo luận

Vận hành HMĐXLKT



(a) Hình 1: HMĐXLKT quy mô pilot tại Cổ Nhuế (a) và Nhà máy gạch tuynel Đan Phượng, Hà Nội (b)
1- Lò đốt than; 2 - Modul khử bụi; 3- Modul hấp phụ - xúc tác;
4 - Modul phun sương; 5 - Thiết bị nạp CO₂ cao áp;
6 - Panel điều khiển hệ

Than được đốt trong lò có nhiệt độ 250-300°C, sau đó khí thải được hút vào buồng thu khói có nhiệt độ khoảng 180-200°C. Sau khi khử bụi, khí thải tiếp tục được dẫn vào Modul hấp phụ để xử lý các hợp chất chứa lưu huỳnh. Tại Modul oxy hóa, các xúc tác phức hợp Perovskite trên xương gốm thúc đẩy các phản ứng oxy hóa NO, CO và HC [8]. Modul deNO_x chứa hỗn hợp ôxit đa thành phần có cấu trúc nano [6]. Khí thải được chuyển tiếp sang Modul phun sương để hạ nhiệt độ và hấp thụ phần tàn dư SO_x và NO_x. Cuối cùng khí thu được chủ yếu là CO₂ có hàm lượng khoảng 1 đến 5%.

Kết quả đo khí

Những kết quả nghiên cứu ban đầu [6, 8] đã cho phép chúng tôi chọn được tổ hợp những modul xúc tác - hấp phụ phù hợp với điều kiện hiện hành. Trên cơ sở đó, đề tài đã chọn nhiệt độ buồng xúc tác là 320°C cho hoạt động của HMĐXLKT ở quy mô này.

Kết quả nhận được trình bày trong bảng 1 là thành phần khí thải đốt than quy mô pilot ở Cổ Nhuế được đo tại 3 điểm của thiết bị xử lý.

Bảng 1: kết quả phân tích thành phần khí thải đốt than quy mô pilot tại Cổ Nhuế

Thành phần khí thải	Tại nguồn đốt than	Sau bộ xúc tác và hấp phụ	Sau modul phun sương	Hiệu suất xử lý (%)
SO ₂ (mg/m ³)	242,06 ± 31,92	49,74 ± 7,98	10,64 ± 2,13	96,8
CO (mg/m ³)	> 2320	446,48 ± 18,44	259,03 ± 13,11	>88
NO _x (mg/m ³)	99,6 ± 12,45	37,35 ± 3,23	9,96 ± 1,7	90
CO ₂ (%)	6,4 ± 0,5	5,5 ± 0,4	5,3 ± 0,3	17

Kết quả trên là giá trị trung bình của 9 lần đo khác nhau. Kết quả bảng 1 cho thấy, các khí thải đốt than khi qua bộ xúc tác - hấp phụ còn lại rất ít, hiệu quả xử lý khí CO và khí đồng hành khác là rất cao. Khí CO ban đầu từ > 2320 mg/m³ khi qua hệ modul xử lý chỉ còn 259,03 ± 13,11 mg/m³, hiệu suất xử lý > 88%. Hiệu suất xử lý các khí đồng hành như SO₂, NO_x đạt tương ứng là 96,8% và 90%.

Thí nghiệm tại Cổ Nhuế cho thấy khả năng thu hồi lượng CO₂ đáng kể. Sau khi làm sạch bằng kỹ thuật xúc tác - hấp phụ nhiều tầng và đa chức năng, khí CO₂ thu được có nồng độ khoảng 5%. Sau một quá trình thử nghiệm trên quy mô pilot tại Trại Sinh học thực nghiệm Cổ Nhuế, Từ Liêm, Hà Nội, đề tài tiến hành ứng dụng kỹ thuật sử dụng nguồn CO₂ từ khí thải đốt than trích từ ống khói Nhà máy gạch tuynel Đan Phượng, Hà Nội để nuôi *Spirulina platensis*. Bảng 2 trình bày kết quả thành phần khí thải đốt than của Nhà máy được đo tại 3 điểm của thiết bị xử lý.

Bảng 2: kết quả phân tích thành phần khí thải đốt than tại Nhà máy gạch tuynel Đan Phượng, Hà Nội

Thành phần khí thải	Tại nguồn đốt than	Sau bộ xúc tác và hấp phụ	Sau modul phun sương	Hiệu suất xử lý (%)
VOCs (mg/m ³)	0,19	-	0,03	84,21
HCl (mg/m ³)	2,17	-	0,33	84,80
HF (mg/m ³)	2,32	-	0,28	87,90
C _x H _y (mg/m ³)	25	-	0	100
SO ₂ (mg/m ³)	148,96 ± 34,58	5,32 ± 2,66	0	100
CO (mg/m ³)	770,24 ± 26,68	234,9 ± 28,42	205,1 ± 12,1	>72,70
NO _x (mg/m ³)	19,92 ± 9,96	4,98 ± 2,49	2,49 ± 0,7	89,32
CO ₂ (%)	1,44 ± 0,44	1,20 ± 0,10	1,15 ± 0,05	36,17

Kết quả bảng 2 cho thấy, khí thải đốt than sau khi qua HMĐXLKT được làm sạch đáng kể: hiệu suất xử lý VOC, HCl, HF, C_xH_y, SO₂, CO, và NO_x lần lượt tương ứng là 84,21%, 84,8%, 87,8%, 100%, 100%, > 72,7%, và > 89,32%. Điều này khẳng định sự lựa chọn chất xúc tác, hấp phụ trên là hợp lý. Kết quả thu được phù hợp với những kết quả nhận được trong nghiên cứu pilot tại Cổ Nhuế. Nguồn khí sau khi được xử lý qua HMĐXLKT có hàm lượng CO₂ khoảng 1,1-1,2% và được làm sạch tương đối các khí độc hại song hành. CO₂ được sử dụng để sục trực tiếp vào môi trường nuôi tảo *S. platensis*.

Duy trì pH ổn định trong bể nuôi tảo bằng CO₂ tách từ khí thải đốt than

Trong các nhân tố ảnh hưởng trực tiếp đến sinh trưởng của VKL như ánh sáng, nhiệt độ, dinh dưỡng, pH,... thì pH là một trong số những yếu tố nhạy cảm nhất [1]. Giá trị pH có ảnh hưởng rất lớn đến sự sinh trưởng của tảo. Mỗi loài tảo đều có một dải pH thích hợp riêng, pH quá cao hoặc quá thấp đều ức chế sự phát triển của tảo. Đối với *Spirulina*, dải pH thích hợp từ 8,5 đến 9,5 và pH tối ưu là 9.

Việc điều chỉnh pH của môi trường nuôi *Spirulina* bằng khí CO₂ về vùng thích hợp rất có ý nghĩa trong việc chuyển hóa các dạng các bon vô cơ hòa tan trong môi trường. Trong quá trình nuôi, giá trị pH của bể luôn được duy trì ổn định trong khoảng thích hợp nhờ cấp thêm CO₂ tách từ khí thải đốt than.

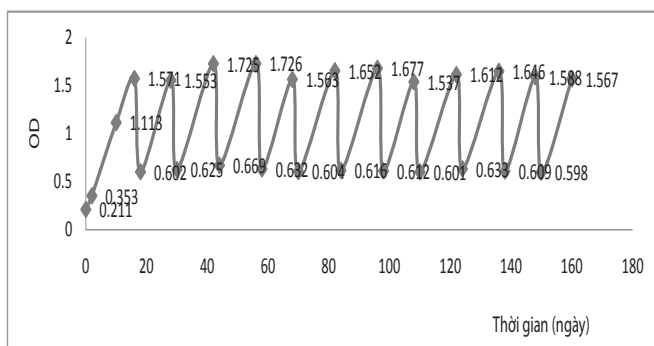
Sinh trưởng và năng suất của *S. platensis* trong điều kiện nuôi tại Đan Phượng

Trong những năm gần đây nghiên cứu ảnh hưởng của thành phần khí thải và khả năng hấp thụ CO₂ trong khí thải của vi tảo đã được nhiều tác giả quan tâm. Ôxit lưu huỳnh, đặc biệt SO₂ có thể tác động đáng kể lên sinh trưởng của tảo. NO_x (dưới dạng NO và NO₂) tồn tại cùng với khí CO₂ có thể ảnh hưởng đến pH của môi trường nuôi tảo, nhưng ở mức độ thấp hơn SO₂. Tuy nhiên, NO cũng như NO₂ đều được coi là nguồn dinh dưỡng Nitơ cho tảo [7].

Để đánh giá khả năng sinh trưởng cũng như năng suất *Spirulina platensis* trong điều kiện nuôi tại Đan Phượng, chúng tôi tiến hành đo mật độ quang học (OD), xác định sinh khối khô. Cứ 2 ngày tiến hành lấy mẫu một lần. Dưới đây là các kết quả liên quan đến OD ở bước sóng 445 nm của *S. platensis*.

Hình 2 biểu diễn biến động của OD trong các lần lấy mẫu phân tích và thu sinh khối. Trong 2 ngày đầu VKL phát triển khá chậm, OD tăng từ 0,211 lên 0,353. Sau thời gian thích ứng 10 ngày tiếp theo VKL phát triển nhanh từ 0,353 lên 1,113, sau đó chậm dần. Đỉnh cao trong quá trình nuôi thử nghiệm lần này là giá trị OD đạt

1,726. Thông thường khi giá trị OD đạt trên 1 thì có thể thu hoạch được tảo. Năng suất *S. platensis* tương đương với năng suất bình quân nuôi tảo đại trà của Công ty Cổ phần tảo Vĩnh Hảo 10-12 g/m²/ngày [2]. Điều này cho thấy, sử dụng CO₂ từ khí thải đốt than cho nuôi tảo đã giúp tảo tăng trưởng tốt, có triển vọng khi áp dụng vào thực tế tại các nhà máy sử dụng than làm nhiên liệu đốt.



Hình 2: sinh trưởng của *S. platensis* trong điều kiện nuôi đại trà sử dụng CO₂ từ khí thải đốt than

Đánh giá chất lượng sinh khối

Ngoài việc đánh giá khả năng sinh trưởng và năng suất của *S. platensis* khi sử dụng CO₂ của Nhà máy gạch tuynel Đan Phượng, Hà Nội, đề tài còn tiến hành phân tích thành phần dinh dưỡng trong sinh khối của VKL.

Các kết quả phân tích cho thấy, hàm lượng protein trong VKL rất cao, đạt 62,69% trọng lượng khô. Hàm lượng chất béo không quá 11,03%. Ngoài ra, Spirulina còn chứa lượng axit béo có giá trị dinh dưỡng cao như Omega - 3 và Omega - 6 đạt 14,74% và 26.05%, tương ứng trong tổng hàm lượng axit béo. Điều đó cho thấy chất lượng của tảo Spirulina khi được nuôi bằng CO₂ từ khí thải đốt than tại Nhà máy gạch tuynel Đan Phượng, Hà Nội là rất tốt, đảm bảo đầy đủ thành phần các chất dinh dưỡng có trong tảo khô, tương đương với chất lượng *S. pirulina* đã được sấy khô của Công ty Siam Algae (SAC) đã được phân tích bởi Japan Food Researcher Laboratories [5]. Hàm lượng các kim loại nặng trong tảo vẫn nằm trong giới hạn cho phép làm thực phẩm chức năng theo Quyết định 46/2007/QĐ-BYT và QCVN 8-2:2011/BYT. Đây là cơ sở quan trọng để sử dụng Spirulina làm nguồn thực phẩm giàu chất dinh dưỡng cho con người.

Kết luận

Khí thải đốt than trích từ ống khói Nhà máy gạch tuynel Đan Phượng, Hà Nội sau khi qua HMDXLKT ứng dụng tổ hợp xúc tác - hấp phụ được làm sạch đáng kể: hiệu suất xử lý VOC_s, HCl, HF, C_xH_y, SO₂, CO, và NO_x lần lượt tương ứng là 84,21%, 84,8%, 87,8%, 100%, 100%, > 72,7%,

và > 89,32%, cũng như giảm thiểu tối đa bụi muối. Khí CO₂ được làm sạch sau HMDXLKT với hàm lượng khoảng 1,2% có thể bổ sung vào môi trường nuôi *S. platensis* như một nguồn các bon có giá trị.

Sử dụng môi trường Zarrouk cải tiến, bổ sung thêm CO₂ tách từ khí thải đốt than để điều chỉnh pH của môi trường đã giúp *S. platensis* sinh trưởng tốt.

Kết quả phân tích thành phần dinh dưỡng của *S. platensis* nuôi ở mô hình trên cho thấy, sinh khối của VKL này có thể đáp ứng tiêu chuẩn nguyên liệu cho thực phẩm chức năng. Công nghệ này có thể triển khai ở quy mô lớn hơn tại các cơ sở công nghiệp có đốt than như các nhà máy gạch, nhà máy nhiệt điện...

Tài liệu tham khảo

- [1] Công ty Cổ phần tảo Vĩnh Hảo. Báo cáo tổng kết hoạt động sản xuất kinh doanh và phát triển của Công ty Cổ phần tảo Vĩnh Hảo kể từ khi thành lập đến nay (giai đoạn 2008 - nay), 2012.
- [2] Đặng Đình Kim, Trần Văn Tựa, Nguyễn Tiến Cư, Đỗ Tuấn Anh, Đặng Thị Thơm, Hoàng Trung Kiên, Lê Thu Thủy, Trần Vũ Nguyệt, Mai Trọng Chính, Nguyễn Văn Vương. Nghiên cứu sử dụng CO₂ từ khí thải đốt than để nuôi vi tảo Spirulina platensis. Tạp chí KH&CN, 2011, 49(4): 65-72.
- [3] Trần Thị Minh Nguyệt và các cộng sự. Vật liệu xúc tác kích thước nanomet ứng dụng trong xử lý khí thải. Tạp chí KH&CN, tập 51, số 2a, 2013, tr. 180-197
- [4] Aiba S, Ogawa T. Assessment of growth yield of a blue-green alga: Spirulina platensis, in axenic and continuous culture. Journal of General Microbiology 1997, 102: 179-182.
- [5] Hidenori Shimamatsu. Mass production of Spirulina, an edible microalga. Asian Pacific Phycology in the 21 st Century: Prosspects and Challenges. Kluwer Academic Publisher, 2004. Printed in Netherlands.
- [6] Matsumoto H., Hamasaki A., Sioji N., Ikuta Y. Influence of CO₂, SO₂, and NO in Flue Gas on Microalgae Productivity. J. Chem. Eng. Japan 1997, 30, 620-324.
- [7] Thi Hoang Yen Quach, Thi Minh Nguyet Tran, Que Chi Tran, Quoc Trung Nguyen, Thi Toan Nguyen, Dang Khuong Le. The influence of alkali metal cations in substituted nanostructured LaCoO3 on the oxidation catalytic activity. Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol. 2011. ANSN. 2. 045007.
- [8] Tran Thi Minh Nguyet, Le Van Tiep, Beaunier P, Djéga-Mariadassou G, Nguyen Van Quy, Nguyen Xuan Phuc, Nguyen Quang Huan. Preparation and characterization of nanometer complex oxides La : Sr : Co = 0.4 : 0.6 : 1 for DeNO_{2x} application. Proc. Of APCTP-ASEAN Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology (AMSN2008) - Nha trang, Vietnam, September 15-21, P.982-987.