



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0048673

(51)^{2022.01} C10L 10/00; C10L 10/08; C10L 10/06; (13) B
C10L 10/02; C10L 10/04

(21) 1-2022-07602

(22) 21/11/2022

(45) 25/07/2025 448

(43) 27/01/2023 418A

(73) Phòng Thí nghiệm Trọng điểm Công nghệ lọc hóa dầu (VN)
Số 2 Phạm Ngũ Lão, Hoàn Kiếm, Hà Nội, Việt Nam

(72) VŨ THỊ THU HÀ (VN).

(54) CHẤT PHỤ GIA DÙNG CHO QUÁ TRÌNH ĐÓT CHÁY NHIÊN LIỆU RẮN VÀ
QUY TRÌNH SẢN XUẤT CHẤT PHỤ GIA NÀY

(21) 1-2022-07602

(57) Sáng chế đề cập đến chất phụ gia dùng cho các quá trình đốt nhiên liệu rắn (than, sinh khối) vừa có tính năng nâng cao hiệu quả đốt nhiên liệu, giảm tiêu thụ nhiên liệu, vừa có khả năng ngăn ngừa bám cặn thành buồng đốt và giảm phát thải khí ô nhiễm, đảm bảo lò đốt vận hành ổn định và có hiệu quả cao ngay cả khi sử dụng nhiên liệu có chất lượng xấu. Chất phụ gia bao gồm thành phần kích hoạt có khả năng phân cực cao; thành phần hoạt tính có khả năng sinh ra các tâm hoạt tính; thành phần hỗ trợ có khả năng xúc tiến cho quá trình sinh ra các tâm hoạt tính; thành phần ổn định giúp điều hòa các tính chất hóa lý và giúp tạo ra chế phẩm có tính chất ổn định theo tỷ lệ thành phần (% khối lượng) như sau:

- Thành phần kích hoạt: 20 - 30
- Thành phần hoạt tính: 50 - 60
- Thành phần hỗ trợ: 5 - 9
- Thành phần ổn định : 1 – 5 và
- Dung môi: vừa đủ

Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất chất phụ gia này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến chất phụ gia dùng cho các quá trình đốt cháy nhiên liệu rắn (than, sinh khối) trong sản xuất clinke, sản xuất hóa chất, nhiệt điện, luyện kim, cũng như mọi quá trình công nghiệp khác có sử dụng nhiên liệu rắn, vừa có tính năng nâng cao hiệu quả đốt nhiên liệu, giảm tiêu thụ nhiên liệu, vừa có khả năng ngăn ngừa bám cặn thành buồng đốt và giảm phát thải khí ô nhiễm, đảm bảo lò đốt vận hành ổn định và có hiệu quả cao ngay cả khi sử dụng nhiên liệu có chất lượng xấu. Ngoài ra, sáng chế cũng đề cập đến quy trình sản xuất chất phụ gia này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình làm việc, buồng đốt (vách tường lò, nóc lò và đuôi lò,...) và các giàn ống (gồm bộ tận dụng nhiệt, bộ quá nhiệt, bộ sấy không khí,...), cửa các lò hơi đốt nhiên liệu rắn, đặc biệt là lò hơi đốt than phun và lò hơi tăng sôi tuần hoàn, các lò nung clinke, lò luyện kim... thường bị đóng xỉ hoặc kết nhám. Chẳng hạn, trong quá trình đốt than, các vật liệu không cháy được trong nhiên liệu, cùng với một phần nhỏ cacbon chưa cháy hết, sẽ có mặt trong khói lò. Một phần vật liệu này rơi xuống sàn lò một cách vô hại trong khi một phần khác được đưa qua lò hơi và được gom lại trong các phễu chứa tro hoặc xả ra ngoài. Nhìn chung, loại tro này không gây cản trở hoạt động của lò hơi. Tuy nhiên, một phần tro này sẽ bám vào các bề mặt tương đối lạnh hơn ở các vùng khác nhau dọc theo lò hơi. Sự lắng đọng tro này bị ảnh hưởng bởi nhiều biến số, chẳng hạn như xu hướng tro chuyển thành xỉ, độ ẩm trong nhiên liệu, đặc điểm nhiệt độ trong lò hơi, mô hình và vận tốc dòng khí thải, v.v. Kiểu hình thành tro này có xu hướng ức chế sự truyền nhiệt và làm gián đoạn dòng khí thải, dẫn tới hiệu suất lò hơi bị suy giảm, nhiệt độ khí thải tăng

lên và trong một số trường hợp, lò hơi có thể bị ngừng hoạt động. Hơn nữa, xỉ còn gây ăn mòn lò hơi, có thể dẫn đến những hỏng hóc không mong muốn. Người ta ước tính rằng các sự cố xỉ thải và các vấn đề liên quan đến xỉ thải, muối, bồ hóng quá mức gây thiệt hại cho lĩnh vực năng lượng toàn cầu, chẳng hạn, chỉ riêng ngành điện, là vài tỷ đô la mỗi năm do giảm sản lượng điện và tổn chi phí bảo trì thiết bị.

Để khắc phục hiện tượng này, thường phải tạm dừng hoạt động của lò để làm sạch, nhằm đưa hiệu năng của lò trở lại như ban đầu. Thực tế, các công ty dịch vụ trong lĩnh vực lò đốt nhiên liệu than cho biết việc loại bỏ xỉ thường xuyên có thể tăng hiệu suất lò đốt lên tới 4%, ngoài ra còn kéo dài tuổi thọ của lò đốt. Các phương pháp được sử dụng để xử lý sự tích tụ xỉ lò đốt rất đa dạng, gồm phương pháp sử dụng hóa chất, sử dụng máy thổi bồ hóng, sử dụng sóng âm, máy nổ thủy lực, máy phun đá khô CO₂, búa khoan, cuốc... Mỗi phương pháp đều có ưu nhược điểm riêng nhưng đều tốn kém và ảnh hưởng đến sản xuất, do phải ngừng lò, đồng thời có thể gây thiếu an toàn cho người thi công và/hoặc có nguy cơ gây mài mòn bề mặt cần làm sạch.

Đặc biệt, trong bối cảnh chất lượng nguyên liệu ngày càng suy giảm do mọi nguồn tài nguyên đang dần cạn kiệt, việc sử dụng các nguồn than chất lượng thấp, cho các quá trình đốt sinh nhiệt đôi khi là những lựa chọn bắt buộc. Mặt khác, sự thay thế nhiên liệu hóa thạch bằng nhiên liệu từ sinh khối, có thành phần và tính chất tương đối khác biệt than, đang trở thành xu hướng trên thế giới. Điều này làm cho vấn đề tạo tro xỉ càng trở nên phức tạp hơn. Không chỉ vậy, việc sử dụng nhiên liệu có chất lượng không ổn định, ngày càng suy giảm là thách thức lớn đối với sự vận hành ổn định các lò đốt vốn được thiết kế cho nguồn nhiên liệu có chất lượng tốt.

Ở Việt Nam, nhiệt điện than đã và đang giữ vai trò chính trong sản lượng điện quốc gia. Nhìn chung, sản lượng điện than chiếm khoảng 50% sản lượng điện quốc

gia. Cho đến nay, tại hầu hết các nhà máy nhiệt điện ở Việt Nam, các quá trình xử lý tro xỉ trong buồng đốt và giàn ống hơi vẫn được tiến hành định kỳ, theo một trong những phương pháp xử lý đã nêu trên. Năm 2000, giải pháp cải hoán kết cấu cụm vòi đốt, đã được ứng dụng từ lâu trên thế giới, được đưa vào áp dụng tại lò hơi số 4 của Nhà máy Nhiệt điện Ninh Bình, đã giúp giảm hiện tượng đóng xỉ buồng đốt lò hơi, tăng chu kỳ vận hành (từ hơn 1 tháng lên đến 4 tháng). Nguyên lý của giải pháp là lợi dụng dòng đặc, dòng loãng để tạo ra một cơ chế cháy hiệu quả (bắt cháy sớm, cháy kiệt) nhưng không đóng xỉ trong lò. Nói cách khác, than và khí được đưa vào đốt theo 2 dòng khác nhau sẽ tạo ra một lớp cách ly với thành lò, khiến xỉ sinh ra không bám vào thành lò mà rơi xuống dưới. Tuy nhiên, khả năng áp dụng rộng rãi giải pháp này bị hạn chế do không những phải can thiệp vào kết cấu lò đốt để cải hoán lò đốt mà còn tốn chi phí đầu tư cho sự cải hoán lò đốt.

Chính vì vậy, nghiên cứu phát triển các giải pháp liên quan đến ngăn ngừa đóng xỉ lò đốt, tăng hiệu quả đốt nhiên liệu rắn nói chung và nhiên liệu rắn có chất lượng suy giảm nói riêng, nhằm mang lại hiệu quả kinh tế - kỹ thuật và môi trường, đồng thời đảm bảo vận hành hiệu quả cho các lò đốt nhiên liệu rắn, vẫn luôn là cấp thiết.

Giải pháp sử dụng chất phụ gia đốt kèm than, trong đó có phụ gia có tính năng cải thiện các đặc tính chảy lỏng/thiêu kết của tro xỉ bằng cách thay đổi thành phần tro xỉ nhằm làm cho lớp tro xỉ trở nên xốp và mềm hơn, dẫn đến dễ dàng vệ sinh bảo dưỡng hơn, đã được biết đến. Các chất phụ gia loại này chủ yếu là các hợp chất vô cơ (phụ gia khoáng), chứa các oxit kim loại, chẳng hạn phụ gia chứa MgO , cao lanh, silanit, serpentin, sắt quaczit, phụ phẩm của quá trình gia công kim loại (MnO_2 , CaO , CeO_2 , Fe_2O_3 , CuO và ZnO) (Gong, X., Z. Guo, and Z. Wang. *Reactivity of pulverized coals during combustion catalyzed by CeO_2 and Fe_2O_3 . Combustion and Flame*, 2010, 157(2):351–56; Gong, X., Z. Guo, and Z. Wang. *Variation on anthracite combustion efficiency with CeO_2 and Fe_2O_3 addition*

by differential thermal analysis (DTA). *Energy*, 2010, 35(2):506–11; Li, X. G., B. G. Ma, L. Xu, Z. T. Luo, and K. Wang. Catalytic effect of metallic oxides on combustion behavior of high ash coal. *Energy and Fuels*, 2007, 21(5), 2669–2672) và các hợp chất kim loại kiềm (NaNO_3 , NaClO_4 , KNO_3 , KClO_3 và K_2CO_3) (Fangxian, L., L. Shizong, and C. Youzhi. Thermal analysis study of the effect of coal-burning additives on the combustion of coals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2009, 95 (2):633–38; He, X. M., J. Qin, R. Z. Liu, Z. J. Hu, J. G. Wang, C. J. Huang, T. L. Li, and S. J. Wang. Catalytic combustion of inferior coal in the cement industry by thermogravimetric analysis. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 2013, 35(13), 1233–1240; Kim, Y. K., L. F. Hao, J. I. Park, J. Miyawaki, I. Mochida, and S. H. Yoon. Catalytic activity and activation mechanism of potassium carbonate supported on perovskite oxide for coal char combustion. *Fuel*, 2012, 94:516–22; Yin, K., Y. M. Zhou, Q. Z. Yao, C. Fang, and Z. W. Zhang. Thermogravimetric analysis of the catalytic effect of metallic compounds on the combustion behaviors of coals. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, 106 (2):369–77; C.S. Li, K. Suzuki, Steam reforming of biomass tar producing H_2 -rich gases over $\text{Ni/MgO}_x/\text{CaO}_{1-x}$ catalyst, *Bioresource Technology*, 2010, 101(1):S97-100; Sahu, S. G., A. Mukherjee, M. Kumar, A. K. Adak, P. Sarkar, S. Biswas, H. P. Tiwari, A. Das, and P. K. Banerjee. Evaluation of combustion behaviour of coal blends for use in pulverized coal injection (PCI). *Applied Thermal Engineering*, 2014, 73(1):1014–21; Wenqing Li, Liying Wang, Yu Qiao, Jian-Ying Lin, Meijun Wang, Liping Chang, Effect of atmosphere on the release behavior of alkali and alkaline earth metals during coal oxy-fuel combustion, *Fuel*, 2015, 139, 164–170; Zou, C., and J. Zhao. Investigation of iron-containing powder on coal combustion behavior. *Journal of the Energy Institute*, 2016, 1-9).

Khi đi vào vùng đốt, các chất phụ gia nhiên liệu được gia nhiệt đến nhiệt độ cao (1300-1600 K hoặc cao hơn), dẫn đến kết quả là các liên kết phân tử trong

chúng bị phá vỡ để tạo ra các nguyên tử và các gốc hoạt động hóa học giúp tăng cường quá trình đốt cháy than, thông qua việc thúc đẩy các phản ứng oxy hóa của các chất khó bị oxy hóa và biến đổi phản ứng để đẩy nhanh quá trình giải phóng chất bay hơi khỏi than (Shen, B., and Qinlei. *Study on MSW catalytic combustion by TGA. Energy Convers. Manage.*, 2006, 47, 1429; Li, C., & Suzuki, K. *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification - An overview. Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(3), 594–604; Li, L., Z. C. Tan, S. H. Meng, S. D. Wang, and D. Y. Wu. *Kinetic study of the accelerating effect of coal-burning additives on the combustion of graphite. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, 62 (3):681–85). Quá trình này đi kèm với nhiều quá trình vi nổ và giải phóng năng lượng bổ sung, có thể được xác định bằng mắt thường từ độ sáng của quả cầu lửa tăng lên (hiệu ứng Lenard).

Cụ thể, sau khi phân hủy, các oxit này được hình thành, hoạt động như chất mang oxy hoạt tính cho quá trình đốt cháy than có xúc tác. Ở nhiệt độ cao hơn, oxy hoạt tính tạo ra tâm hoạt động, và cacbon xung quanh nó cháy nhanh hơn, đồng thời sức cản trên bề mặt của các hạt than cũng giảm do các hốc được tạo ra bởi quá trình đốt cháy và sự khuếch tán oxy được tăng cường. Cơ chế này cho phép sự tiếp xúc mật thiết giữa oxy và than, do đó cải thiện tốc độ đốt cháy than đồng thời hạ thấp nhiệt độ bắt cháy của than. Đối với phần lớn than nghiền, việc cung cấp oxy phải đúng thời điểm, sao cho tác động tiêu cực đến phản ứng đốt than được ngăn ngừa và quá trình đốt cháy than được cải thiện. Hiệu ứng xúc tác đối với quá trình đốt than nghiền thành bột dẫn đến các kết quả sau: (i) Tăng khả năng phản ứng cháy do giảm nhiệt độ bắt lửa và tăng tốc độ cháy, (ii) Cải thiện quá trình đốt cacbon chưa cháy hết trong tro và đẩy nhanh quá trình giải phóng nhiệt từ than, và (iii) Giảm các chất ô nhiễm trong khí thải, chẳng hạn như NO_x, SO₂, CO và PM.

Ngoài ra, còn có chất điều chỉnh tro CoMate (CoMate Ash Modifier), có nguồn gốc từ khoáng sét, được bơm bằng khí nén vào vùng đốt của lò. Trước hết,

nó là chất điều chỉnh độ tro hoạt hóa trong quá trình đốt cháy cacbon monoxit (CO) trong môi trường cháy. CoMate không được coi là một phụ gia nhiên liệu vì nó được thiết kế chủ yếu để phun ngoài nguồn cấp nhiên liệu. Sau khi được hoạt hóa, nó sẽ kết hợp với một phần nhỏ tro thường tạo ra cặn cứng. Quá trình này loại bỏ độ cứng và/hoặc độ dính của vật liệu tro, cho phép loại bỏ tro dễ dàng hơn nhiều trong quá trình vận hành.

Tuy nhiên, việc áp dụng các chất phụ gia loại này còn có một số hạn chế. Thứ nhất, phụ gia cần được trộn với than, với tỷ lệ khoảng 5-10%. Theo quy luật, vì phần phụ gia bao gồm 5-10% trọng lượng than, nên quá trình đốt cháy tạo ra lượng tro lớn hơn so với khi không sử dụng chất phụ gia. Tro này chứa các sản phẩm đốt than và các sản phẩm từ quá trình biến đổi nhiệt của phụ gia khoáng. Thứ hai, nhiệt trị của hỗn hợp than và phụ gia thấp hơn so với than khi không trộn với phụ gia, đồng thời phải tiêu tốn nhiều năng lượng hơn trong quá trình chuẩn bị và nạp chất phụ gia vào lò.

Để khắc phục những nhược điểm của phụ gia vô cơ, một số chất phụ gia hữu cơ, trên cơ sở rượu và ete, có khả năng phản ứng cao, dẫn đến tỷ lệ sử dụng thấp hơn đáng kể (khoảng 0,5% tổng khối lượng so với nhiên liệu than), đã được đề xuất (*V. E. Messerle, G. Paskalov, K. A. Umbetkaliyev, and A. B. Ustimenko, Application of Organic Fuel Additives to Enhance Coal Combustion Efficiency, Thermal Engineering, 2020, Vol. 67, No. 2, pp. 115–121*). Tuy nhiên, các nghiên cứu mới dừng ở mô hình thí nghiệm (trong buồng đốt có đường kính 0,2 m và cao 0,9 m) và tài liệu chỉ đưa ra các kết quả về tính năng giảm khí thải CO, NO của phụ gia. Không có các số liệu định lượng về tác dụng của phụ gia hữu cơ đối với việc tiết kiệm nhiên liệu, cũng như ngăn ngừa đóng xỉ.

Gần đây, ở Việt Nam, một số kết quả ứng dụng thử nghiệm công nghệ đốt than kèm chất phụ gia để tăng hiệu suất và giảm phát thải khí ô nhiễm cho nhà máy nhiệt điện đốt than, trên hai đối tượng phụ gia là Reduxco của Ba Lan và Eplus của

Đài Loan, tại lò hơi số 3 công suất 300 MW (kiểu lò than phun (PC), sử dụng nhiên liệu than Antraxit), của nhà máy nhiệt điện Hải Phòng, đã được công bố. Eplus là chất xúc tác dạng lỏng đốt kèm than, trên cơ sở vật liệu vô cơ nano titan dioxit (TiO_2) trong dung môi hữu cơ. Reduxco là chất xúc tác, sản phẩm phản ứng của axit axetic, sắt, n-butanol, n-propanol và isopropanol. Chất xúc tác Reduxco trong nhiên liệu hydrocacbon, theo dữ liệu của nhà sản xuất, gây ra sự giảm năng lượng hoạt hóa của phản ứng oxy hóa nhiên liệu hydrocacbon, cũng như hình thành các nhóm OH bổ sung, đồng thời cho phép tốc độ cháy tăng lên và tạo điều kiện cho quá trình đốt cháy sau các hạt muội hình thành trong xi lanh động cơ (*Jerzy Cisek, Szymon Lesniak, Winicjusz Stanik and Włodzimierz Przybylski, The Synergy of Two Biofuel Additives on Combustion Process to Simultaneously Reduce NOx and PM Emissions, Energies 2021, 14, 2784*). Kết quả thử nghiệm hai loại phụ gia này đối với lò hơi đốt than phun cho thấy cả hai phụ gia Eplus và Reduxco giúp tăng hiệu suất lò hơi trung bình khoảng 1%, giảm lượng than tiêu thụ khoảng 2,6%, hàm lượng cacbon còn trong tro xỉ giảm khoảng 2,4% và các nồng độ khí thải NOx và SOx trong khói thải giảm trung bình lần lượt 6,3% và 12,2%. Theo các tác giả thực hiện thử nghiệm, khi phối trộn với than nhiên liệu, các phụ gia này phản ứng với nước, sản sinh ra một lượng lớn các gốc tự do khiến những phản ứng oxy hóa khử với cacbon trong lò đốt diễn ra nhanh hơn, mạnh hơn và than cháy kiệt hơn. Do đó, làm giảm sự phát sinh những sản phẩm phụ của quá trình đốt như tro bay và xỉ đáy lò (*Báo cáo tổng kết kết quả đề tài cấp Nhà nước “Nghiên cứu, thử nghiệm đốt than kèm chất phụ gia để tăng hiệu suất và giảm phát thải khí ô nhiễm cho nhà máy nhiệt điện đốt than”, Mã số KC.05.19/16-20, Thuộc Chương trình Nghiên cứu ứng dụng và phát triển công nghệ Năng lượng, mã số KC.05/16-20*). Về mặt kinh tế, theo tính toán, với phụ gia Eplus, nếu được đưa vào ứng dụng, việc tiết kiệm nhiên liệu và mua phụ gia cho tổ máy 300 MW đem lại lợi nhuận ròng khoảng 15 tỷ đồng/năm, trong khi với phụ gia Reduxco, phần chi phí tiết kiệm nhờ giảm tiêu hao nhiên liệu không bù đắp được chi phí tăng thêm do mua phụ gia.

Như đã nêu trên, một số chất phụ gia nhất định có thể có những phẩm chất mong muốn liên quan đến giảm phát thải ô nhiễm hoặc tăng hiệu suất đốt, nhưng cho đến nay chưa có chất phụ gia nào có thể đồng thời mang lại hiệu quả kinh tế-kỹ thuật và hiệu quả môi trường một cách nổi trội, trong vận hành các lò đốt sử dụng nhiên liệu rắn. Bên cạnh đó, các vấn đề liên quan đến ngăn ngừa bám cặn thành buồng đốt vẫn chưa được giải quyết.

Do đó, có nhu cầu cấp thiết tìm ra chất phụ gia, vừa có đặc tính nâng cao hiệu quả đốt nhiên liệu, giảm tiêu thụ nhiên liệu, vừa có khả năng ngăn ngừa bám cặn thành buồng đốt và giảm phát thải khí ô nhiễm, đảm bảo lò đốt vận hành ổn định ngay cả khi sử dụng nhiên liệu có chất lượng xấu (chất lượng suy giảm), nhằm mang lại hiệu quả kinh tế-kỹ thuật và hiệu quả môi trường rõ rệt, giải quyết các vấn đề đã nêu ở trên.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Mục đích của sáng chế là đề xuất chất phụ gia có khả năng nâng cao hiệu quả đốt nhiên liệu, giảm tiêu thụ nhiên liệu, vừa có khả năng ngăn ngừa bám cặn thành buồng đốt và giảm phát thải khí ô nhiễm, đảm bảo lò đốt vận hành ổn định và có hiệu quả cao ngay cả khi sử dụng nhiên liệu có chất lượng xấu, nhằm khắc phục nhược điểm của các loại phụ gia trợ cháy đã biết.

Để đạt được mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất chất phụ gia bao gồm thành phần kích hoạt có khả năng phân cực cao; thành phần hoạt tính có khả năng sinh ra các tâm hoạt tính; thành phần hỗ trợ có khả năng xúc tiến cho quá trình sinh ra các tâm hoạt tính; thành phần ổn định giúp điều hòa các tính chất hóa lý và giúp tạo ra chế phẩm có tính chất ổn định.

Cụ thể hơn, sáng chế đề xuất chất phụ gia bao gồm các thành phần theo tỷ lệ (% khối lượng) như sau:

- Thành phần kích hoạt: 20 - 30

- Thành phần hoạt tính: 50 - 60
- Thành phần hỗ trợ: 5 - 9
- Thành phần ổn định: 1 – 5 và
- Dung môi: vừa đủ

trong đó, thành phần kích hoạt là hỗn hợp các chất có khả năng phân cực cao, bao gồm hợp chất chứa benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol (*Benzimidazole molecule hybrid with oxadiazole ring*) và hợp chất carbamit.

Thành phần hoạt tính là dung dịch chứa 1 phần khối lượng muối amoni của axit carbonic, 2 phần khối lượng muối amoni của axit carboxylic có từ 2 đến 5 nguyên tử cacbon, trong nước khử khoáng.

Thành phần hỗ trợ bao gồm urê và nước khử khoáng.

Thành phần ổn định là phức hợp gồm các alkyl este của axit béo, este của glycerin, este của axit hữu cơ có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, isopropanol.

Dung môi là hỗn hợp của isopropanol và butanol, được phối trộn với nhau theo tỷ lệ thích hợp.

Theo một phương án ưu tiên, sáng chế đề xuất chất phụ gia cho lò đốt nhiên liệu rắn, bao gồm các thành phần theo tỷ lệ (% khối lượng) dưới đây:

- Thành phần kích hoạt: 24 - 26
- Thành phần hoạt tính: 54 - 56
- Thành phần hỗ trợ: 8 - 9
- Thành phần ổn định: 1 - 2
- Dung môi: vừa đủ.

Sau quá trình nghiên cứu sâu rộng, tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng chất phụ gia nêu trên có hiệu ứng hiệp đồng trong việc tạo ra các tâm hoạt tính trong

buồng đốt, có thể cùng lúc đạt được nhiều mục tiêu, gồm (i) tăng tốc độ của chuỗi phản ứng đốt cháy trong buồng đốt, thúc đẩy quá trình đốt cháy hoàn toàn nhiên liệu rắn, dẫn đến giảm tiêu thụ nhiên liệu, đồng thời mang lại hiệu quả cháy cao ngay cả khi sử dụng nhiên liệu có chất lượng xấu; (ii) giảm đáng kể lượng cacbon không cháy hết trong tro bay và cải thiện xử lý xỉ lỏng; (iii) giảm chất ô nhiễm trong khí thải; (iv) làm sạch bề mặt lò đốt, đường ống khỏi bồ hóng, bụi và tro, giúp cải thiện sự truyền nhiệt trong lò.

Ngoài ra, theo một phương án khác, sáng chế còn đề xuất quy trình sản xuất chất phụ gia này bằng cách bổ sung lần lượt thành phần kích hoạt, thành phần hỗ trợ, thành phần ổn định vào thành phần hoạt tính với tỷ lệ thành phần (% khối lượng):

- Thành phần kích hoạt: 20 - 30
- Thành phần hoạt tính: 50 - 60
- Thành phần hỗ trợ: 5 - 9
- Thành phần ổn định: 1 - 5

Sau đó, khuấy đều để thu được hỗn hợp đồng nhất, trong suốt, tiếp đó bổ sung dung môi vừa đủ vào hỗn hợp thu được để thu được thành phẩm là chất phụ gia.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất phụ gia theo sáng chế bao gồm thành phần kích hoạt, thành phần hoạt tính, thành phần hỗ trợ, thành phần ổn định và dung môi.

Cụ thể hơn, chất phụ gia theo sáng chế bao gồm các thành phần theo tỷ lệ (% khối lượng) như sau:

- Thành phần kích hoạt: 20 - 30
- Thành phần hoạt tính: 50 - 60
- Thành phần hỗ trợ: 5 - 9

- Thành phần ổn định: 1 - 5
- Dung môi: vừa đủ

Trong đó, thành phần hoạt tính bao gồm nước khử khoáng, và hỗn hợp bao gồm 1 phần khối lượng muối amoni của axit carbonic và 2 phần khối lượng muối của axit carboxylic có từ 2 đến 5 nguyên tử cacbon.

Tốt hơn nếu hàm lượng thành phần hoạt tính trong chất phụ gia nằm trong khoảng từ 50-60% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 52 đến 58%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 54 đến 56% khối lượng.

Thành phần bổ trợ bao gồm urê và nước khử khoáng.

Tốt hơn nếu hàm lượng thành phần bổ trợ trong chất phụ gia nằm trong khoảng từ 5 đến 9% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 6 đến 9%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 8 đến 9% khối lượng.

Thành phần ổn định bao gồm hỗn hợp các alkyl este của axit béo, este của glyxerin, este của axit hữu cơ có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon, isopropanol; các thành phần này được phối trộn với nhau theo tỷ lệ thể tích tương ứng là 5% : 5% : 10% : 80%.

Khái niệm “alkyl este của axit béo” được đề cập trong bản mô tả này dùng để chỉ hỗn hợp các metyl este của axit béo từ dầu thực vật, thu được từ quá trình este hóa chéo (trans-este hóa) dầu mỡ động thực vật với metanol.

Khái niệm “muối amoni của axit carboxylic có từ 2 đến 5 nguyên tử cacbon” được đề cập trong bản mô tả này dùng để chỉ muối amoni axetat, amoni propionat, amoni butyrat, amoni pentanoat.

Khái niệm “muối amoni của axit carbonic” được đề cập trong bản mô tả này dùng để chỉ muối amoni cacbonat.

Khái niệm “este của glyxerin” được đề cập trong bản mô tả này dùng để chỉ este glyxerin triaxetat.

Khái niệm “este của axit hữu cơ có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon” được sử dụng trong bản mô tả này dùng để chỉ este etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat.

Tốt hơn nếu, hàm lượng thành phần ổn định trong chất phụ gia nằm trong khoảng từ 1-5% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 3%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 1 đến 2% khối lượng.

Dung môi được sử dụng trong chất phụ gia là hỗn hợp của isopropanol, butanol, được phối trộn với nhau theo tỷ lệ thể tích 50% : 50%, tốt hơn là 70 :30%, tốt nhất là 90% :10%.

Dung môi được thêm vào các thành phần hỗn hợp của chất phụ gia để đạt đủ 100%.

Thành phần kích hoạt là hỗn hợp các chất có khả năng phân cực cao bao gồm:

- (i) hợp chất chứa benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol, và hợp chất carbamit; và
- (ii) Dung môi hòa tan các hợp chất nêu trên.

Cụm từ “Hợp chất chứa benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol” được sử dụng trong sáng chế này dùng để chỉ các hợp chất có công thức cấu trúc như được bộc lộ trong tài liệu phi sáng chế (*Mohammad Rashid, Obaid Afzal and Abdulmalik Saleh Alfawaz Altamimi; Benzimidazole molecule hybrid with oxadiazole ring as antiproliferative agents: in-silico analysis, synthesis and biological evaluation; J. Chil. Chem. Soc., 66, N°2 (2021)*). Phương pháp điều chế các hợp chất này cũng được bộc lộ trong tài liệu này.

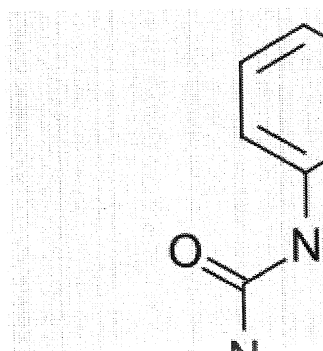
Cụ thể hơn, các hợp chất chứa benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol ưu tiên được đề cập trong sáng chế này là ít nhất một hợp chất được chọn từ nhóm bao gồm hợp chất benzimidazol mang dẫn xuất diethylamino methyl, diphenylamino methyl, 4-methylpiperazin-1-yl methyl của oxadiazol.

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế, hợp chất benzimidazol mang dẫn xuất diphenylamino methyl của oxadiazol có tên hóa học: 1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-(5-((diphenylamino)methyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl) propan-1-on, là được ưu tiên sử dụng.



Hợp chất 1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-(5-((diphenylamino)methyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl) propan-1-on

Khái niệm “hợp chất carbamit” được sử dụng trong sáng chế này dùng để chỉ hợp chất (1,3-diethyl-1,3-di (phenyl) urê), là sản phẩm thương mại, có bán trên thị trường, có độ tinh khiết $\geq 98\%$ và có công thức cấu trúc:



Hợp chất 1,3-Diethyl-1,3-di (phenyl) urê

Tỷ lệ khối lượng các hợp chất benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol và hợp chất carbamit, trong thành phần kích hoạt tương ứng là (10-20%) : (80-90%); tốt hơn là (12-18%) : (82-88%); tốt nhất là (14-16%) : (84-86%);

Dung môi hòa tan được sử dụng trong thành phần kích hoạt được chọn từ nhóm bao gồm các dung môi hữu cơ etyl axetat, etyl lactat, tốt nhất là etyl lactat. Ưu tiên là hàm lượng chất tan trong dung môi nằm trong khoảng 20-40%, tốt hơn là 25-35%, tốt nhất là 27-33%.

Hàm lượng thành phần kích hoạt trong chất phụ gia nằm trong khoảng từ 20 đến 30% khối lượng, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 22 đến 28%, tốt nhất là nằm trong khoảng từ 24 đến 26% khối lượng.

Chất phụ gia theo sáng chế được điều chế bằng cách bổ sung lần lượt thành phần kích hoạt, thành phần hỗ trợ, thành phần ổn định vào thành phần hoạt tính với tỷ lệ thành phần (% khối lượng):

- Thành phần kích hoạt: 20 - 30
- Thành phần hoạt tính: 50 - 60
- Thành phần hỗ trợ: 5 - 9
- Thành phần ổn định: 1 - 5

Sau đó, khuấy đều để thu được hỗn hợp đồng nhất, trong suốt, tiếp đó bổ sung dung môi vào hỗn hợp thu được để thu được thành phẩm là chất phụ gia.

Theo một phương án ưu tiên, chất phụ gia theo sáng chế được sản xuất theo quy trình bao gồm các bước cụ thể sau:

Bước 1: Chuẩn bị thành phần kích hoạt

Trộn đều dung dịch chứa hỗn hợp gồm hợp chất benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol và hợp chất carbamit trong dung môi được chọn từ nhóm bao gồm các dung môi hữu cơ etyl axetat, etyl lactat, tốt nhất là etyl lactat, để thu được dung

dịch 20-40% chứa hỗn hợp bao gồm hợp chất benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol và hợp chất carbamit trong dung môi.

Bước 2: Chuẩn bị thành phần hoạt tính

Hỗn hợp bao gồm 1 phần khối lượng muối amoni cacbonat, 2 phần khối lượng muối amoni của axit carboxylic được chọn từ nhóm bao gồm amoni axetat, amoni propionat, amoni butyrat, hoặc amoni pentanoat, được bổ sung vào dung dịch 80% của iso-propanol trong nước khử khoáng, kết hợp khuấy đều để thu được thành phần hoạt tính có nồng độ muối là 30%.

Bước 3: Chuẩn bị thành phần bổ trợ

Khuấy đều hỗn hợp gồm urê trong nước khử khoáng để thu được thành phần bổ trợ dưới dạng dung dịch 40% của urê trong nước khử khoáng.

Bước 4: Chuẩn bị thành phần ổn định

Trước tiên, chuẩn bị hỗn hợp A, bao gồm este của axit hữu cơ có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon được chọn từ nhóm bao gồm este etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat, và isopropanol, với tỷ lệ thể tích tương ứng là 1:8. Khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất.

Tiếp theo, chuẩn bị hỗn hợp B bao gồm metyl este của axit béo từ dầu thực vật và este glycerin triaxetat theo tỷ lệ thể tích 1:1. Khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất.

Cho hỗn hợp B vào hỗn hợp A, theo tỷ lệ thể tích 1: 9 để thu được hỗn hợp C. Khuấy trộn hỗn hợp C bằng siêu âm đầu dò để đồng nhất hỗn hợp, thu được thành phần ổn định, có thành phần bao gồm hỗn hợp các metyl este của axit béo dầu thực vật, este glycerin triaxetat, este của axit hữu cơ có 2, 3 hoặc 5 nguyên tử cacbon được chọn từ nhóm bao gồm este etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat, và isopropanol, với tỷ lệ thể tích tương ứng là 5% : 5% :10% : 80%.

Bước 5: Sản xuất chất phụ gia

Bổ sung lần lượt thành phần kích hoạt, thành phần bổ trợ, thành phần ổn định vào thành phần hoạt tính với tỷ lệ % khối lượng đã định, khuấy đều để thu được hỗn hợp đồng nhất, trong suốt, sau đó bổ sung dung môi vào hỗn hợp thu được để thu được thành phẩm là chất phụ gia.

Theo sáng chế, chất phụ gia được bơm định lượng vào hệ thống cấp khí cho lò đốt, dưới dạng dung dịch trong nước khử khoáng, thông qua vòi phun.

Tỷ lệ sử dụng của chất phụ gia so với lượng than sử dụng cho lò đốt là từ 5 - 8 mL chất phụ gia/tấn than, tương đương tỷ lệ sử dụng một lít chất phụ gia cho 125 - 200 tấn than, hiệu quả hơn là sử dụng một lít chất phụ gia cho 143 - 200 tấn than, hiệu quả nhất là sử dụng một lít chất phụ gia cho 167 - 200 tấn than.

Trong tất cả các quá trình cấp nhiệt nhờ đốt nhiên liệu, điều quan trọng là cố gắng thực hiện các quá trình đốt cháy hoàn toàn nhiên liệu, với tốc độ lớn nhất. Các phân tử của nhiên liệu và oxy, chuyển động theo các hướng khác nhau với tốc độ cao, va chạm vào nhau và chúng càng thường xuyên va chạm thì phản ứng diễn ra càng nhanh.

Sự đốt cháy là một phản ứng dây chuyền với các chuỗi phân nhánh, khi mỗi phân tử hoạt động tạo ra một số trung tâm hoạt động mới, làm tăng nhanh quá trình phản ứng. Sự va chạm của các phân tử hoạt động với năng lượng đủ để làm suy yếu và phá hủy các liên kết nội phân tử dẫn đến sự hình thành các phân tử mới. Nếu các nguyên tử tự do tham gia vào các phản ứng, do năng lượng hoạt hóa sẽ không lớn nên phản ứng dây chuyền đốt cháy diễn ra nhanh hơn nhiều.

Sự hiện diện của hydro hoạt tính (H), sinh ra nhờ việc đưa chất phụ gia vào không gian buồng đốt cho phép tăng tốc độ của chuỗi phản ứng cháy. Mỗi nguyên tử hydro tạo ra ba nguyên tử hydro mới và hai phân tử của hơi nước. Ba nguyên tử hydro hoạt động được hình thành bắt đầu hoạt động dọc theo cùng một chuỗi, tăng tốc độ của phản ứng lên cấp số mũ 3.

Quá trình đốt cháy cacbon monoxit (CO) tiến hành giống như một phản ứng dây chuyền phân nhánh. Trong ngọn lửa của cacbon monoxit, có oxy nguyên tử và hydro, cũng như nhóm hydroxyl (OH), là những chất khởi đầu của phản ứng dây chuyền.

Quá trình đốt cháy các hydrocacbon diễn ra với sự hình thành các sản phẩm trung gian - hydroxyl, formaldehyt, rượu metylic và được kết hợp với sự phân hủy nhiệt (crackinh) các hydrocacbon với việc giải phóng muội than, làm cho ngọn lửa có đặc tính phát sáng.

Trên thực tế, tốc độ cháy của khí cháy không bị giới hạn bởi tốc độ phản ứng hóa học, mà được quyết định bởi sự khuấy trộn - quá trình vật lý trộn khí cháy với không khí.

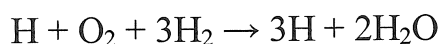
Sự tiếp xúc tốt giữa nhiên liệu và chất oxy hóa và sự hình thành hỗn hợp tốt là những điều kiện quan trọng nhất để đốt cháy hoàn toàn và đốt kiệt nhiên liệu. Nhiệt độ càng cao trong cùng điều kiện thì lò đốt càng hoạt động hiệu quả và càng tiết kiệm nhiên liệu. Đổi lại, sự gia tăng nhiệt độ của lõi ngọn lửa có ảnh hưởng mạnh mẽ đến tốc độ của chuỗi phản ứng đốt cháy, tăng nó lên hàng triệu lần.

Chất phụ gia của sáng chế mang các đặc tính của nó vào chuỗi phản ứng đốt cháy, từ đó làm tăng mức độ cháy hoàn toàn của nhiên liệu trong vùng động học và vùng trung gian của quá trình cháy, giảm trong vùng khuếch tán. Sự có mặt của chất phụ gia của sáng chế dẫn đến sự giảm kích thước của ngọn lửa và tăng khả năng phát quang của nó. Điều này cho phép giảm truyền nhiệt bằng đối lưu và tăng truyền nhiệt bằng bức xạ. Sự truyền nhiệt bằng bức xạ có hiệu quả cao hơn gấp hàng trăm đến hàng nghìn lần so với truyền nhiệt bằng đối lưu.

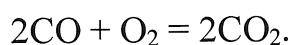
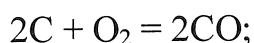
Cụ thể, khi đưa chất phụ gia của sáng chế vào buồng đốt, thành phần kích hoạt chứa hai hợp chất có độ phân cực rất cao là benzimidazol tổ hợp với vòng oxadiazol và carbamit, phát huy đặc tính liên quan đến khả năng phân cực điện tử rất cao của các ion, sẽ tương tác với hỗn hợp không khí - nhiên liệu ở giai đoạn

phát triển ban đầu của ngọn lửa, đảm bảo cho các ion âm dư trong buồng đốt được tích lũy nhanh chóng, tạo ra áp suất đẩy tĩnh điện của các điện tích cùng dấu. Các thành phần kích hoạt có tác động tương đương với trường tĩnh điện lên mọi thứ mà nó tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp. Sự hình thành áp suất tĩnh điện này là do sự chuyển đổi nhiệt năng của các phân tử trong quá trình đốt cháy thành thế năng ion ở không gian trường điện tích tĩnh điện. Dưới tác động của trường tĩnh điện và trong sự có mặt của thành phần hoạt tính và thành phần hỗ trợ, hydro hoạt tính được giải phóng, tạo ra nhiều hiệu ứng tích cực, như được trình bày chi tiết dưới đây.

Thứ nhất, trong quá trình đốt nhiên liệu, hydro hoạt tính được giải phóng. Quá trình chuyển động và va chạm của các nguyên tử hydro hoạt tính với các phân tử O_2 và H_2 sẽ sinh ra 3 nguyên tử hydro hoạt tính khác và một phân tử nước. Cứ như vậy, các nguyên tử hydro hoạt tính mới sinh lại tiếp tục tạo ra 3 nguyên tử hydro hoạt tính khác, khi va chạm:



Hydro hoạt tính sẽ chia tách các liên kết hydrocacbon bằng quá trình hydrocracking. Nhờ quá trình đó, các phân tử hydrocacbon ngắn hơn được hình thành, dễ bị oxy hóa hơn, với quá trình đốt cháy hoàn toàn CO.



Đồng thời, với sự giải phóng nước và theo đó, với sự gia tăng sự giải phóng nhiệt lượng, theo nguyên lý Le Chatelier - ở nhiệt độ cao hơn $1000^\circ C$, hơi nước phân ly thành hydro và oxy, theo phản ứng: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2 - 136 \text{ kcal}$.

Hydro được giải phóng từ nước ít hoạt động hơn hydro được giải phóng từ phụ gia, nhưng nó cũng góp phần phân tách một phần hydrocacbon.

Nhờ quá trình đốt cháy cacbon monoxit và các chất dễ cháy khác, hiệu ứng nhiệt tăng thêm và tỷ lệ phát thải các chất độc hại vào khí quyển giảm xuống.

Từ kết quả của quá trình hydrocracking, quá trình oxy hóa nhiên liệu được cải thiện, cấu trúc vật lý của nhiên liệu và tính chất lưu biến của nó thay đổi: liên kết giữa các phân tử giảm, tính đồng nhất của việc trộn nhiên liệu với không khí và quá trình nguyên tử hóa của nó tăng lên đáng kể, điều này tối ưu hóa đáng kể nhiệt động học của quá trình đốt cháy hỗn hợp nhiên liệu-không khí. Tất cả những hiệu ứng này dẫn đến sự gia tăng mức độ đốt cháy hoàn toàn nhiên liệu. Kết quả là:

- Giảm kích thước của ngọn lửa và giảm đáng kể sự tiêu thụ nhiên liệu, trong điều kiện bình thường cháy hết ở phần đuôi của lò đốt, khi có mặt phụ gia sẽ cháy trong lò, làm tăng sự truyền nhiệt vào đúng vị trí.

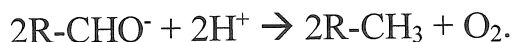
- Giảm kích thước của ngọn lửa, làm cho ngọn lửa ít bị chạm vào các bộ phận nhận nhiệt, dẫn đến làm giảm đáng kể sự mài mòn của vật liệu buồng đốt do nóng lên. Kết quả là, có một sự gia tăng đáng kể tuổi thọ sử dụng bộ phận nhận nhiệt.

- Màu sắc của ngọn lửa thay đổi, với sự phát ra nhiều ánh sáng trắng xanh, dẫn tới sự thay đổi phương thức truyền nhiệt, từ kiểu truyền nhiệt đối lưu sang kiểu truyền nhiệt bằng bức xạ. Sự truyền nhiệt bằng bức xạ dẫn đến giảm đáng kể mức độ gia nhiệt của thành lò đốt. Do đó, giảm đáng kể tổn thất nhiệt trên thành lò đốt. Nhờ đó, nhiệt lượng tỏa ra trong quá trình đốt cháy gần như được sử dụng hoàn toàn để đốt nóng các tấm nhận nhiệt (ví dụ đường ống hơi trong lò hơi).

Kết quả của quá trình là sự đốt cháy nhiên liệu diễn ra hoàn toàn hơn và tăng sự truyền nhiệt bằng bức xạ, và giảm tổn thất nhiệt mang theo bởi khí thải.

Thứ hai, theo quy luật, hydrocacbon bám dính trên bề mặt nung nóng là các phân tử bị oxy hóa (dạng bitum) mang điện tích âm (-). Hydro hoạt tính, được giải phóng từ chất phụ gia của sáng chế, ở nhiệt độ 40-50°C, có chứa H^+ , do đó, tạo ra

hiệu ứng làm sạch, tức là phục hồi các phân tử bị oxy hóa trên bề mặt gia nhiệt ở nhiệt độ khá thấp, theo phản ứng:



Do đó, xỉ - hay thành phần bị oxy hóa (dạng bitum), sau khi được xử lý hydro (thu hồi) dễ dàng hòa tan trong hydrocacbon. Ở nhiệt độ cao, do động năng tăng nên thời gian của phản ứng này giảm đi rõ rệt. Do đó, sở hữu tính chất tạo tĩnh điện và tẩy rửa, chất phụ gia của sáng chế làm sạch các bề mặt tiếp xúc với nhiệt (buồng đốt, tấm truyền nhiệt, ống khói,...) khỏi muội than, và các cặn bám khác, làm tăng khả năng truyền nhiệt của chính các tấm truyền nhiệt (trong trường hợp lò hơi), đồng thời ngăn ngừa sự hình thành thêm của chúng trên bề mặt.

Nguyên tử hydro hoạt tính có bán kính nguyên tử rất nhỏ và dễ dàng thâm nhập vào mạng liên tinh thể của kim loại, và đôi khi, đặc biệt là trong mạng tinh thể lớn, nó thậm chí có thể xuyên qua mạng tinh thể nhờ động năng cao của nó. Bằng cách thâm nhập như vậy, các phân tử tạo ra một lớp hydro hóa trên bề mặt của kim loại mang điện tích dương (+). H^+ trong kim loại và H^+ hoạt tính được cung cấp từ chất phụ gia của sáng chế đẩy nhau. Đặc tính làm sạch kiểu này của chất phụ gia cho phép các vòi phun hoạt động trong thời gian dài mà không hình thành muội than, và điều này giúp cải thiện quá trình nguyên tử hóa của chính nhiên liệu phun vào lò và quá trình đốt cháy hoàn toàn của nó. Đặc tính làm sạch như vậy bắt đầu được phát huy sau tám ngày kể từ thời điểm bắt đầu sử dụng chất phụ gia cho lò đốt.

Thứ ba, khi đốt than, chất phụ gia được cung cấp vào vùng cháy dưới dạng dung dịch lỏng phân tán mịn, thậm chí, ở trạng thái hơi, điều này làm tăng đáng kể diện tích tiếp xúc của chế phẩm, có nghĩa là nó cải thiện quá trình đốt cháy và giảm lượng khí thải độc hại của CO và các oxit nitơ.

Thông số vật lý chính trong quá trình đốt cháy bất kỳ nhiên liệu nào là nhiệt trị Q của nó. Theo công thức của Mendeleev (đối với nhiên liệu rắn và lỏng), giá trị

nhiệt trị cao ($Q_{\max}$) và nhiệt trị thấp ($Q_{\min}$) được biểu diễn bởi các phương trình dưới đây:

$$Q_{\max} = 81C + 300H + 26(S-O)$$

$$Q_{\min} = 81C + 246H + 26(S-O) - 6W$$

trong đó: C - cacbon; S - lưu huỳnh tham gia đốt cháy (lưu huỳnh bay hơi); O - oxy; H - hydro; W - độ ẩm môi trường và độ ẩm trong nhiên liệu.

Từ các công thức trên, chúng ta thấy rằng hệ số lớn nhất (300 và 246) trong công thức mà nguyên tố được nhân lên là hydro. Như trên đã nêu, đối với quá trình đốt cháy thông thường, ở 1000°C trở lên, nước phân ly theo nguyên lý Le Chatelier: $2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2 - 136 \text{ kcal}$. Do đó, việc thu nhận hydro ở nhiệt độ lõi ngọn lửa lên đến 1500°C ngay cả khi không tăng áp suất, tạo ra quá trình hydro hóa phân hủy một phần than cứng và muội than, tạo thành nhiên liệu lỏng, được đốt cháy ngay lập tức mà ít thải ra tro, CO và giải phóng nhiều nhiệt hơn.

Chất phụ gia của sáng chế có tác dụng hạ thấp dần dần ngưỡng này từ 1000°C xuống 300°C, dẫn đến kết quả là lượng oxy và hydro trong vùng đốt tăng dần lên, và sau 48-72 giờ, tùy thuộc vào loại nhiên liệu và loại lò đốt và nồi hơi, có thể cần phải điều chỉnh việc cung cấp không khí cho lò trong chiều giảm. Nói khác đi, với việc đưa chất phụ gia của sáng chế vào quá trình cháy, chúng ta nhận được hydro hoạt tính tự do từ nước ngay cả ở nhiệt độ thấp hơn 1000°C rất nhiều. Cân bằng của phản ứng sinh hydro theo nguyên lý Le Chatelier dịch chuyển sang trái ($2H_2O \leftrightarrow 2H_2 + O_2 - 136 \text{ kcal}$), giúp tăng cường quá trình hydro hóa phân hủy than, đồng thời một chất oxy hóa bổ sung - là oxy - cũng được giải phóng, góp phần cải thiện quá trình oxy hóa và kết quả là đốt cháy nhiên liệu hoàn toàn hơn. Rõ ràng, nhờ tác dụng của chất phụ gia của sáng chế, lượng hydro trong hỗn hợp cháy tăng mạnh, tương ứng làm tăng nhiệt trị Q trong quá trình đốt cháy nhiên liệu. Đồng thời, với sự xuất hiện của lượng oxy dư sinh ra, có thể giảm được lượng khí cần đưa vào lò, tương đương với việc giảm được lượng khí thải ra.

Thứ tư, chúng ta đều biết rằng thành phần của không khí gồm có tới 78% là khí nitơ không cháy. Khi không khí đến vùng cháy, nó sẽ lấy một phần nhiệt, mang nhiệt ra theo khí thải, và khi được đốt nóng, nó phản ứng với oxy, do đó làm tăng các oxit nitơ (NO_x) trong khí thải. Người ta đã chứng minh rằng việc đưa hơi ẩm ở bất kỳ dạng nào (hơi nước, nước, hỗn hợp hơi nước) vào không khí đưa vào lò đốt dẫn đến cải thiện quá trình đốt cháy của nhiên liệu khí và dầu và giảm phát thải các oxit nitơ. Trên lò hơi công suất lớn, giảm được 20-25% lượng khí thải NO_x khi hơi ẩm được đưa vào đường dẫn khí nóng với lượng bằng 1,5-2% công suất danh định của lò hơi (Y.I. Yankilevich "Điều chỉnh nồi hơi công nghiệp khí-dầu". Moscow "Energoatomizdat" ed., 1988, p. 137). Người ta cũng biết rằng việc làm ẩm nhiên liệu làm giảm hàm lượng benzo(a)pyren trong khí thải. Sự hiện diện của benzo(a)pyren ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}$) hoặc dioxin trong khí thải cũng rất bất lợi cho sinh quyển của trái đất, cũng giống như đối với sự phát thải NO_x hoặc SO_2 .

Tác dụng của chất phụ gia trong vùng nhiệt độ cao của quá trình đốt cháy nhiên liệu trong việc giảm hàm lượng các chất độc hại khác nhau trong khí thải có thể được coi là một công nghệ phức tạp, đa dụng, tương thích với môi trường. Việc sử dụng công nghệ này cũng hợp lý về mặt kinh tế, vì việc thực hiện nó dẫn đến việc sử dụng nhiên liệu hợp lý hơn.

Theo sáng chế, chất phụ gia được bơm định lượng vào hệ thống cấp khí cho lò đốt, dưới dạng dung dịch trong nước khử khoáng, thông qua vòi phun.

Tỷ lệ sử dụng của chất phụ gia so với lượng than sử dụng cho lò đốt là từ 5 - 8 mL chất phụ gia/tấn than, tương đương tỷ lệ sử dụng một lít chất phụ gia cho 125 - 200 tấn than, hiệu quả hơn là sử dụng một lít chất phụ gia cho 143 - 200 tấn than, hiệu quả nhất là sử dụng một lít chất phụ gia cho 167 - 200 tấn than.

Thí nghiệm liên quan đến việc triển khai thử nghiệm thực tế chất phụ gia cho lò hơi đốt than đã chứng minh rằng khả năng tiết kiệm nhiên liệu khi sử dụng chất phụ gia đạt giá trị trung bình trong khoảng 11-12%. Hiệu quả hơn nữa là việc sử

dụng chất phụ gia cho lò hơi đốt than giúp giảm đáng kể lượng cacbon không cháy hết trong tro bay và cải thiện xử lý xỉ lỏng; làm sạch bề mặt lò đốt, đường ống khói bồ hóng, bụi và tro, giúp cải thiện sự truyền nhiệt trong lò và bộ phận đối lưu của nồi hơi và giảm chất ô nhiễm trong khí thải như NO_x, CO.

Đặc biệt, khi sử dụng chất phụ gia trong lò nung clinke, hiệu quả mang lại từ việc thay thế nhiên liệu có chất lượng tốt, với chi phí nhiên liệu cao, bằng nhiên liệu có chất lượng thấp, với chi phí nhiên liệu được giảm đáng kể, đã mang lại hiệu quả kinh tế vô cùng to lớn, giảm chi phí sản xuất đến 5 tỷ VNĐ/tháng (lợi nhuận ròng), với lò công suất 5000 tấn clinke/ngày. Không chỉ vậy, sử dụng chất phụ gia giúp giảm đáng kể xỉ bám lò, đảm bảo lò vận hành ổn định, đảm bảo công suất lò, ngay cả khi sử dụng nhiên liệu có chất lượng rất xấu.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được hiểu một cách rõ hơn từ các ví dụ dưới đây. Các ví dụ này chỉ có tính chất minh họa và không làm giới hạn phạm vi bảo hộ của sáng chế.

Ví dụ 1: Sản xuất chất phụ gia

Bước 1: Chuẩn bị thành phần kích hoạt

Hỗn hợp bao gồm 22,5 kg hợp chất 1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-(5-((diphenylamino)methyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl) propan-1-on (95%)

và 127,5 kg hợp chất carbamit (98%), trong 350 kg dung môi etyl lactat, được khuấy với tốc độ khuấy 100-200 vòng/phút (máy khuấy cần) trong 30 phút, để các thành phần tan hoàn toàn vào dung dịch, thu được 500 kg thành phần kích hoạt dưới dạng dung dịch có nồng độ 30% khối lượng.

Bước 2: Chuẩn bị thành phần hoạt tính

Trong thiết bị có khuấy, tiến hành chuẩn bị 700 kg dung dịch 80% của isopropanol trong nước khử khoáng. Tiếp theo, bổ sung vào dung dịch iso-propanol nêu trên hỗn hợp gồm 100 kg muối amoni cacbonat, 200 kg muối được chọn từ

muối amoni axetat, muối amoni propionat, muối amoni butyrat, hoặc muối amoni pentanoat. Khuấy hỗn hợp với tốc độ khuấy 100-200 vòng/phút (máy khuấy cần) trong 20 phút, để các thành phần tan hoàn toàn vào dung dịch, thu được thành phần hoạt tính.

Bước 3: Chuẩn bị thành phần bổ trợ

Khuấy hỗn hợp gồm 64 kg urê kỹ thuật (> 99%) và 96 lít nước khử khoáng, với tốc độ khuấy 100-200 vòng/phút (máy khuấy cần) trong 10 phút, để urê tan hoàn toàn vào nước khử khoáng, thu được 160kg thành phần bổ trợ dưới dạng dung dịch 40% của urê trong nước khử khoáng.

Bước 4: Chuẩn bị thành phần ổn định

Trước tiên, hỗn hợp bao gồm 2 lít este được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetat (> 99%), etyl lactat (> 98%) hoặc etyl levulinat (> 98%), và 16 lít isopropanol được khuấy bằng máy khuấy cần trong khoảng 10 phút để thu được 18 lít hỗn hợp A dưới dạng hỗn hợp đồng nhất.

Tiếp theo, hỗn hợp bao gồm 1 lít metyl este của axit béo từ dầu thực vật (hàm lượng este > 98%) và 1 lít este glycerin triaxetat (>99%) được khuấy bằng máy khuấy cần trong khoảng 10 phút để thu được 2 lít hỗn hợp B dưới dạng hỗn hợp đồng nhất.

Cho 2 lít hỗn hợp B thu được ở trên vào 18 lít hỗn hợp A thu được ở trên, để thu được 20 lít hỗn hợp C. Khuấy trộn hỗn hợp C bằng siêu âm đầu dò công suất lớn (20 kHz) trong 2 phút để đồng nhất hỗn hợp, thu được thành phần ổn định, có thành phần gồm metyl este của axit béo từ dầu thực vật, este glycerin triaxetat, este được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat, và isopropanol, với tỷ lệ thể tích tương ứng là 5% : 5% :10% : 80-%.

Bước 5: Phối trộn các thành phần chính

Trong thiết bị có khuấy, có chứa thành phần hoạt tính, tiến hành bổ sung lần lượt thành phần kích hoạt, thành phần bổ trợ, thành phần ổn định. Mỗi lần bổ sung một thành phần mới, tiến hành khuấy hỗn hợp với tốc độ khuấy 100-200 vòng/phút (máy khuấy cần) trong 20 phút. Cuối cùng, hỗn hợp được xử lý bằng thiết bị phản ứng siêu âm đầu dò công suất lớn (20 kHz), trong 2 phút, để thu được hỗn hợp đồng nhất, trong suốt.

Bước 6: Bổ sung dung môi

Trong thiết bị có khuấy, hỗn hợp dung môi isopropanol và butanol được bổ sung vào hỗn hợp thu được ở bước 5. Tiến hành khuấy hỗn hợp với tốc độ khuấy 100-200 vòng/phút (máy khuấy cần) trong 20 phút, để thu được thành phẩm là chất phụ gia.

Ví dụ 2

Sản xuất chất phụ gia có thành phần (% khối lượng):

- Thành phần kích hoạt: 25
- Thành phần hoạt tính: 55
- Thành phần bổ trợ: 8
- Thành phần ổn định: 1
- Dung môi: 11

theo quy trình sau:

Trong thiết bị có khuấy thể tích 1000 lít (tương đương thể tích làm việc 800 lít), có chứa 440 lít thành phần hoạt tính thu được ở ví dụ 1, tiến hành bổ sung lần lượt 200 lít thành phần kích hoạt thu được ở ví dụ 1, 64 lít thành phần bổ trợ thu được ở ví dụ 1, 8 lít thành phần ổn định thu được ở ví dụ 1. Mỗi lần bổ sung một thành phần mới, tiến hành khuấy hỗn hợp với tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong 20 phút. Cuối cùng, hỗn hợp được xử lý bằng thiết bị phản ứng siêu âm đầu dò công

suất lớn (20 kHz), bằng cách cho hỗn hợp tuần hoàn qua buồng siêu âm miễn sao đảm bảo thời gian lưu của hỗn hợp đạt 2 phút.

Tiếp theo, bổ sung 88 lít hỗn hợp dung môi bao gồm isopropanol và butanol với tỷ lệ thể tích 70% : 30% vào hỗn hợp nêu trên. Tiến hành khuấy hỗn hợp với tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong 20 phút, thu được là 800 lít chất phụ gia.

Bảng dưới đây trình bày kết quả phân tích tính chất hóa lý của chất phụ gia nêu trên.

TT	Tên chỉ tiêu	Kết quả	Phương pháp thử
1	Màu sắc	Không màu	Ngoại quan
2	Độ trong	Trong suốt	Ngoại quan
3	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, tính bằng °C, min	19	ASTM D56-16a
4	Khối lượng riêng ở 15°C, tính bằng g/cm ³	0,8674	ASTM D4052-18a
5	Giá trị pH	7,75	ASTM E70-19

Ví dụ 3

Sản xuất chất phụ gia có thành phần (% khối lượng) sau:

- Thành phần kích hoạt: 26
- Thành phần hoạt tính: 56
- Thành phần bổ trợ: 9
- Thành phần ổn định: 1
- Dung môi: 8

theo quy trình như mô tả trong ví dụ 2, nhưng khối lượng các thành phần có thay đổi, lần lượt có các giá trị tương ứng là 208 lít thành phần kích hoạt thu được ở ví

dự 1, 448 lít thành phần hoạt tính thu được ở ví dụ 1, 72 lít thành phần bổ trợ thu được ở ví dụ 1, 8 lít thành phần ổn định thu được ở ví dụ 1.

Tiếp theo, bổ sung 64 lít hỗn hợp dung môi bao gồm isopropanol và butanol với tỷ lệ thể tích 90% : 10% vào hỗn hợp nêu trên. Tiến hành khuấy hỗn hợp với tốc độ khuấy 120 vòng/phút trong 20 phút, thu được 800 lít chất phụ gia.

Bảng dưới đây trình bày kết quả phân tích tính chất hóa lý của chất phụ gia nêu trên.

TT	Tên chỉ tiêu	Kết quả	Phương pháp thử
1	Màu sắc	Không màu	Ngoại quan
2	Độ trong	Trong suốt	Ngoại quan
3	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, tính bằng °C, min	20	ASTM D56-16a
4	Khối lượng riêng ở 15°C, tính bằng g/cm ³	0,8707	ASTM D4052-18a
5	Giá trị pH	7,60	ASTM E70-19

Ví dụ 4

Bước 1: Chất phụ gia của ví dụ 2 được pha với nước khử khoáng để tạo thành dung dịch chất phụ gia có nồng độ 0,7% thể tích.

Bước 2: Phun dung dịch chất phụ gia này vào buồng đốt của lò hơi đốt than dạng ghi xích, công suất 8 tấn hơi/h, thông qua đường cấp khí cho buồng đốt, với lưu lượng 333 mL/h. Lò ghi xích tiêu thụ lượng than trung bình khoảng 8 - 10 tấn/ngày (24h). Với các thông số nêu trên, sau khi quy đổi, xác định được tỷ lệ sử dụng chất phụ gia nguyên chất là 1 lít phụ gia nguyên chất sử dụng cho 143 tấn than. Các thông số cũng như các kết quả thu được được trình bày trong bảng dưới đây.

STT	Thông số	Đơn vị	Không phụ gia	Có phụ gia	Hiệu quả (khi sử dụng phụ gia) (Tăng/giảm)
1	Nồng độ của dung dịch phụ gia trong nước)	%	-	0,7	-
2	Lưu lượng dòng của dung dịch phụ gia, bơm vào lò	mL/h	0	333	-
3	Tốc độ ghi lò	Vòng/phút	600	600	-
4	Bề dày lớp than	mm	70	70	-
5	Áp suất lò	-Pa	-5	-5	-
6	Nhiệt độ trung bình của khí thải	°C	243	246	(Tăng) 3°C
7	Áp suất hơi trung bình trong nồi	MPa	0,63	0,71	(Tăng) 12,6%
8	Nhiệt độ trung bình của lò	°C	630	660	(Tăng) 30°C
9	Lượng than tiêu thụ (Trong giai đoạn thử nghiệm)	Tấn	25,62	23,45	-
10	Lượng hơi sinh ra (Trong giai đoạn thử nghiệm)	Tấn	211	216	-

11	Lượng hơi sinh ra từ một tấn than	Tấn/tấn	8,24	9,21	(Tăng) 11,77%
12	Tổng lượng xỉ lò hơi trong quá trình thử nghiệm	Kg	4266	3393	-
13	Lượng xỉ sinh ra khi sản xuất 1 tấn hơi	Kg/tấn	20,22	15,71	(Giảm) 22,30%

Các kết quả thu được cho thấy, sử dụng chất phụ gia giúp tăng hiệu suất sinh hơi cho nhiên liệu lên 11,77%, từ mức 8,24 tấn hơi/tấn than lên mức 9,21 tấn hơi/tấn than. Không chỉ vậy, nhiệt độ trung bình của lò hơi tăng lên 30°C trong trường hợp sử dụng phụ gia, trong khi nhiệt độ khí thải gần như không thay đổi trong trường hợp có sử dụng và không sử dụng chất phụ gia. Điều này chứng tỏ phụ gia giúp quá trình cháy diễn ra hiệu quả trong vùng cháy. Nhờ đó, trong trường hợp sử dụng phụ gia, hiệu suất nôi hơi tăng đáng kể, không chỉ thể hiện qua lượng hơi sinh ra trên một đơn vị nhiên liệu tăng lên, mà còn thể hiện qua áp suất hơi trung bình trong nôi tăng 12,6%. Bên cạnh đó, lượng xỉ sinh ra khi sản xuất một tấn hơi cũng giảm đáng kể (giảm 22,3%), trong trường hợp sử dụng phụ gia.

Kết quả đo đạc phát thải khí từ lò hơi trong quá trình sử dụng phụ gia, so với khi không sử dụng chất phụ gia được trình bày trong bảng dưới đây.

Thật lý thú khi nhận thấy sự có mặt của chất phụ gia giúp giảm đáng kể hàm lượng các khí ô nhiễm CO và NO_x trong khí thải. Cụ thể là, khi sử dụng chất phụ gia, hàm lượng khí CO và NO_x trong khí thải giảm tương ứng là 74,9% và 11,2% so với trường hợp không sử dụng chất phụ gia. Hàm lượng khí CO₂ trong khí thải gần như không thay đổi (giảm 1,8%). Kết quả này một lần nữa cho thấy chất phụ

gia có tác dụng xúc tiến cho quá trình oxy hóa hoàn toàn của nhiên liệu trong lò đốt.

Khí	Đơn vị	Hàm lượng trong khí thải		Hiệu quả giảm khí thải khi sử dụng chất phụ gia (%)	Ngưỡng quy định trong QCVN 19:2009/BTNMT
		Khi chưa sử dụng phụ gia	Khi sử dụng phụ gia		
NO _x	mg/Nm ³	219,00	194,27	11,2	850
CO	mg/Nm ³	129,00	32,30	74,9	1000
CO ₂	% khô	5,5	5,4	1,8	-

Kết quả đánh giá ngoại quan độ sạch bề mặt buồng đốt của lò ghi xích cho thấy sự khác biệt rõ rệt trong trường hợp không sử dụng chất phụ gia và sử dụng phụ gia. Cụ thể là khi không sử dụng chất phụ gia, bề mặt buồng đốt bị bám muối. Sau một quá trình sử dụng chất phụ gia (từ sau khoảng 24 giờ trở đi), bề mặt của buồng đốt trở nên sạch muối và muối không bám trở lại bề mặt buồng đốt trong suốt quá trình sử dụng chất phụ gia.

Ví dụ 5

Bước 1: Chất phụ gia của ví dụ 2 được pha với nước khử khoáng để tạo thành dung dịch chất phụ gia có nồng độ 1,3% thể tích.

Bước 2: Phun dung dịch chất phụ gia này vào buồng đốt của lò hơi tầng sôi sinh khối thông qua đường cấp khí cho buồng đốt, với lưu lượng 720 mL/h. Lò hơi tầng sôi sinh khối có thể vận hành với nhiên liệu than cám hoặc sinh khối (trấu, mùn cưa), công suất lò là 8 tấn hơi/h, với định mức tiêu thụ trung bình (trong trường hợp sử dụng than cám Indonesia) là khoảng 240 kg than/tấn hơi. Với các thông số nêu trên, sau khi quy đổi, xác định được tỷ lệ sử dụng chất phụ gia nguyên chất là 1 lít

phụ gia nguyên chất sử dụng cho 200 tấn than. Các thông số cũng như các kết quả thu được được trình bày trong bảng dưới đây.

Thông số	Không phụ gia	Có phụ gia
Định mức tiêu thụ than (kg than/tấn hơi)	240	217

Từ kết quả trên, xác định được hiệu quả tiết kiệm than mà phụ gia mang lại là 9,5%. Trước khi thử nghiệm, muối bám nhiều trên thành buồng đốt, thậm chí có thời điểm dẫn đến tắc lò. Sau khi sử dụng chất phụ gia tình trạng bám muối trên thành lò được khắc phục hoàn toàn. Bề mặt buồng đốt sạch, không bị bám muối, lò vận hành ổn định trong suốt quá trình thử nghiệm (60 ngày). Hàm lượng khí CO và NOx trong khí thải giảm tương ứng là 72,7% và 11,1%.

Ví dụ 6

Bước 1: Chất phụ gia của ví dụ 3 được pha với nước khử khoáng để tạo thành dung dịch chất phụ gia có nồng độ 1,3% thể tích.

Bước 2: Phun dung dịch chất phụ gia này trực tiếp vào lò nung clinke, công suất 5.000 tấn clinke/ngày, thông qua vòi phun không khí và than, với lưu lượng 6.000 mL/h) - tương đương với định mức sử dụng 1 lít phụ gia nguyên chất cho 125 tấn than. Công nghệ sản xuất clinke là công nghệ FLSmidth, với lò nung clinke FLSmidth, là lò nung 2 bộ đỡ, đường kính trong 5m, chiều dài 60,7m, khối lượng 484 tấn (bao gồm 6 đoạn). Lò được thiết kế phù hợp với nhiên liệu than cám 4a và 5a, nhưng vận hành ổn định nhất với nhiên liệu 4a.

Đặc tính của các nhiên liệu rắn, gồm than cám 4a, 5a (Than Hòn Gai - Quảng Ninh, Việt Nam) và than chất lượng xấu – sản phẩm cặn rắn thu được từ quá trình nhiệt phân/cracking cao su phế thải (nhập khẩu), sau đây gọi tắt là “than nhiệt phân”, được sử dụng hàng ngày, cũng như trong quá trình thử nghiệm, được trình bày trong bảng dưới đây. Như vậy, có thể thấy nhiên liệu than nhiệt phân có nhiệt trị thấp hơn hẳn so với than cám 4a và 5a.

Đặc tính	Cám 4a	Cám 5a	Than nhiệt phân
Hàm lượng chất bốc, khô (%)	6,5	6,5	-
Hàm lượng lưu huỳnh tổng, khô (%)	0,65	0,65	< 3
Tỷ lệ cỡ hạt 0-5 mm (%)	-	-	> 90
Hàm lượng ẩm toàn phần (%)	8,0	8,0	8,5
Trị số tỏa nhiệt toàn phần, khô (kcal/kg)	6.400	5.600	5.100

Chế độ vận hành tối ưu về chi phí nhiên liệu của lò nung clinke trước khi thử nghiệm phụ gia là sử dụng tổ hợp nhiên liệu gồm 75% khối lượng than cám 4a và 25% khối lượng than nhiệt phân. Nói khác đi, tỷ lệ 25% khối lượng than nhiệt phân trong tổ hợp nhiên liệu là tỷ lệ cao nhất có thể để đảm bảo lò nung clinke vận hành ổn định về năng suất và chất lượng. Với mọi tổ hợp nhiên liệu than cám 4a và than nhiệt phân có tỷ lệ khối lượng than nhiệt phân trên 25%, lò nung clinke không thể vận hành ổn định.

Tác động tăng cường hiệu quả cháy nhiên liệu trong lò nung clinke, trong sự có mặt của phụ gia, được đánh giá thông qua tiến trình theo dõi các thông số vận hành của lò nung clinke. Khi sử dụng phụ gia, các tổ hợp nhiên liệu có chất lượng xấu hơn nhiên liệu đang được sử dụng hiện hành sẽ lần lượt được đưa vào sử dụng. Phương án nhiên liệu tối ưu là phương án tại đó có thể chạy với “ngưỡng giới hạn cao nhất” của tỷ lệ nhiên liệu xấu trong khi vẫn đảm bảo được năng suất sản xuất và chất lượng sản phẩm như yêu cầu và lò vận hành hoàn toàn ổn định.

Với cách thức tiếp cận như vậy, từ các kết quả thử nghiệm với các phương án nhiên liệu khác nhau thu được, nhận thấy:

- Thứ nhất, khi không sử dụng chất phụ gia, lò vận hành ổn định với các phương án nhiên liệu sau: 100% than cám 4a (100% 4a); 75% than cám 4a đốt kèm 25% than nhiệt phân (75% 4a + 25% Than nhiệt phân); 100% than cám 5a (100% 5a).

- Thứ hai, khi sử dụng phụ gia, lò vận hành ổn định với các phương án trong đó “ngưỡng giới hạn” của tỷ lệ nhiên liệu xấu là cao nhất, như sau: 70% than cám 4a đốt kèm 30% than nhiệt phân (70% 4a + 30% Than nhiệt phân); 80% than cám 5a đốt kèm 20% than nhiệt phân (80% 5a + 20% Than nhiệt phân).

Như vậy, sự có mặt của phụ gia cho phép hoặc nâng tỷ lệ than nhiệt phân đốt kèm than cám 4a từ 25% lên 30%, hoặc nâng tỷ lệ than nhiệt phân đốt kèm than cám 5a từ 0% lên 20%, so với trường hợp không sử dụng chất phụ gia. Các kết quả vô cùng lý thú này, được giải thích là do chất phụ gia có khả năng cung cấp các tâm hoạt tính là gốc tự do (H), giúp quá trình cháy trong lò nung clinke diễn ra với tốc độ nhanh hơn rất nhiều so với quá trình cháy không sử dụng chất phụ gia; Quá trình cháy của hydrocarbon trở nên hoàn toàn hơn với sự giải phóng khí ba nguyên tử (CO_2 , H_2O); Muội than được hình thành trong ngọn lửa nhanh hơn, tạo ra độ sáng chói cho ngọn lửa, dẫn đến tăng nhiệt độ lõi của ngọn lửa và mức truyền nhiệt bằng bức xạ cao hơn, mà hiệu quả của quá trình truyền nhiệt bằng bức xạ cao hơn hàng trăm lần so với hiệu quả quá trình đối lưu tiêu chuẩn. Nhờ vậy, để duy trì chế độ nhiệt độ trong lò như phương án thiết kế khi chưa sử dụng chất phụ gia, có thể thay thế nhiên liệu rắn có chất lượng tốt bằng nhiên liệu rắn có chất lượng xấu hơn. Chất phụ gia vừa giúp đốt than cháy kiệt hơn, từ đó sinh ra nhiệt lượng cao hơn, vừa giúp truyền nhiệt hiệu quả hơn nhiều, nên quá trình cháy trở nên hiệu quả hơn.

Kết quả tính toán hiệu quả kinh tế của các phương án đã thử nghiệm được trình bày trong bảng dưới đây. Đơn giá của nhiên liệu tại thời điểm thử nghiệm có

giá trị như sau: than cám 4a giá 4.030 VNĐ/kg, than cám 5a giá 3.190 VNĐ/kg, than nhiệt phân giá 1.425 VNĐ/kg. Chất phụ gia giá 15.000.000 VNĐ/lít.

Phương án nhiên liệu	Định mức tiêu hao khô (kg/tấn)			Phụ gia (lít/ngày)	Tổng tiêu hao nhiên liệu (kg/tấn)	Tổng chi phí (VNĐ/tấn)	Mức giảm chi phí so với đốt 100% than 4a (VNĐ/tấn)
	Than 5a	Than 4a	Than nhiệt phân				
Không sử dụng chất phụ gia							
100% 4a	0	126,6	0	0	126,6	557.428,3	-
100% 5a	144,6	0	0	0	144,6	504.274,0	53.154,27
75% 4a + 25% Than nhiệt phân	0	107,4	27,4	0	134,8	515.821,2	41.607,08
Sử dụng phụ gia							
80% 5a + 20% Than nhiệt phân	125,8	0	24,1	2	149,9	482.178,8	75.249,48
70% 4a + 30% Than nhiệt phân	0	102,4	33,6	2	136,0	509.337,4	48.090,86

Thật thú vị phát hiện rằng chất phụ gia được sử dụng cho quá trình đốt trong lò nung clinke đã mang lại hiệu quả kinh tế vượt trội so với trường hợp không sử dụng chất phụ gia. Kết quả cho thấy, phương án đốt 80% than cám 5a và 20% than nhiệt phân, có sử dụng chất phụ gia là phương án tối ưu về hiệu quả kinh tế và:

- Giảm định mức chi phí nhiên liệu rắn so với phương án đốt 100% than cám 5a (không sử dụng chất phụ gia) là 22.095 VNĐ/tấn clinke.

- Giảm định mức chi phí nhiên liệu rắn so với phương án đốt 100% than cám 4a (không sử dụng chất phụ gia) là 75.249 VNĐ/tấn clinke.

- Giảm định mức chi phí nhiên liệu rắn so với phương án đốt 75% than cám 4a và 25% than nhiệt phân, không sử dụng chất phụ gia (phương án đang vận hành tại nhà máy – đối chứng) là 33.642 VNĐ/tấn clinke.

- Giảm định mức chi phí nhiên liệu rắn so với phương án đốt 70% than cám 4a và 30% than nhiệt phân, có sử dụng chất phụ gia là 27.158 VNĐ/tấn clinke.

Công suất hiện hành của lò nung là 5.000 tấn clinke/ngày. Về cơ bản, nhà máy vận hành không dưới 300 ngày/năm. Từ đó, có thể tính được hiệu quả kinh tế (lợi nhuận ròng) thu được (thông qua việc giảm định mức chi phí nhiên liệu rắn cho sản xuất một tấn clinke) khi sử dụng chất phụ gia là không dưới 50 tỷ VNĐ/năm, so với trường hợp không sử dụng chất phụ gia.

Đặc biệt, trong quá trình thử nghiệm, hiện tượng bám dính thành lò nung giảm đi đáng kể. Do công nghệ sản xuất clinke phải đảm bảo không được tồn tại khí CO trong lò nung clinke nên không đánh giá mức độ giảm khí thải CO trong trường hợp này. Đồng thời, lò nung clinke theo công nghệ FLSmidth là thế hệ hiện đại nhất trên thế giới hiện nay, với chế độ xử lý khí thải đáp ứng các yêu cầu khắt khe nhất nên việc xác định hàm lượng NOx trong khí thải khi sử dụng chất phụ gia so với khi không sử dụng chất phụ gia là không có ý nghĩa.

Những lợi ích có thể đạt được của sáng chế

Chất phụ gia theo sáng chế đem lại lợi ích nhiều mặt như sau:

- Chế phẩm theo sáng chế giúp nâng cao đồng thời hiệu quả kinh tế-kỹ thuật và môi trường cho quá trình đốt nhiên liệu rắn (than đá, sinh khối) trong lò đốt, nhờ có đồng thời tính năng nâng cao hiệu suất đốt nhiên liệu và giảm tiêu thụ nhiên liệu, tính năng ngăn ngừa bám cặn thành buồng đốt và giảm phát thải khí ô nhiễm,

đồng thời đảm bảo lò đốt vận hành ổn định và có hiệu quả cao ngay cả khi sử dụng nhiên liệu có chất lượng xấu. Do đó, việc đưa chất phụ gia vào sử dụng trong các quá trình đốt nhiên liệu rắn không chỉ góp phần trực tiếp mang lại hiệu quả kinh tế nhờ giảm chi phí nhiên liệu thông qua việc giảm tiêu thụ nhiên liệu và/hoặc vận hành lò đốt ổn định ngay cả khi thay thế một phần hoặc toàn bộ nhiên liệu chất lượng tốt với chi phí cao, bằng nhiên liệu chất lượng suy giảm với chi phí thấp và rất thấp, mà còn góp phần giảm chi phí bảo trì, bảo dưỡng và giúp tăng tuổi thọ của lò hơi nhờ tăng đáng kể thời gian giữa các kỳ cạo xỉ lò, đơn giản hóa công việc này, cũng như không gây mài mòn và hỏng hóc bề mặt cần làm sạch. Không chỉ vậy, chế phẩm theo sáng chế còn mang lại hiệu quả “kép” trong việc bảo vệ môi trường nhờ sử dụng nhiên liệu tiết kiệm và hiệu quả, đồng thời giảm đáng kể lượng khí thải ô nhiễm từ quá trình vận hành lò hơi đốt nhiên liệu rắn.

- Chế phẩm theo sáng chế có thể dễ dàng áp dụng cho các lò đốt sử dụng nhiên liệu rắn, bằng cách bơm định lượng thông qua vòi phun vào đường cấp khí/nhiên liệu rắn mà không cần phải cải hoán hoặc đầu tư thêm bất kỳ cơ sở hạ tầng phức tạp và tốn kém nào. Tổng chi phí cho một hệ thống cấp chế phẩm như vậy cho một lò đốt là không quá 3.000 USD, bất kể công suất. Chất phụ gia được sử dụng cho lò đốt với tỷ lệ so với nhiên liệu là vô cùng thấp, tương đương với tỷ lệ 5 - 8 mL chế phẩm cho một tấn nhiên liệu rắn. Lợi nhuận ròng (sau khi đã trừ chi phí mua chế phẩm và các chi phí liên quan đến sử dụng chế phẩm) mang lại khi sử dụng chất phụ gia theo sáng chế cho lò nung clinke, công suất 5000 tấn clinke/ngày là trên 50 tỷ đồng/năm, chưa kể các lợi ích gián tiếp về môi trường, cũng như các lợi ích mang lại nhờ giảm chi phí bảo trì, bảo dưỡng, cạo xỉ lò định kỳ.

- Quy trình sản xuất chất phụ gia theo sáng chế có thể thực hiện đơn giản, không cần các thiết bị sản xuất phức tạp, cho phép sản xuất được chế phẩm mang lại đồng thời hiệu quả kinh tế-kỹ thuật và môi trường thực sự vượt trội so với các chế phẩm sử dụng cho lò đốt đã biết hiện nay.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất phụ gia dùng cho quá trình đốt cháy nhiên liệu rắn bao gồm các thành phần theo tỷ lệ (% khối lượng) như sau:

- Thành phần kích hoạt: 20 - 30
- Thành phần hoạt tính: 50 - 60
- Thành phần hỗ trợ: 5 - 9
- Thành phần ổn định: 1 – 5, và
- Dung môi: vừa đủ

trong đó, thành phần kích hoạt là hỗn hợp các chất có khả năng phân cực cao, bao gồm hợp chất 1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-(5-((diphenylamino)metyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl) propan-1-on và hợp chất carbamid được hòa tan trong dung môi,

thành phần hoạt tính là dung dịch chứa 1 phần khối lượng muối amoni cacbonat, 2 phần khối lượng muối amoni được chọn từ nhóm bao gồm amoni axetat, amoni propionat, amoni butyrat, amoni pentanoat, trong nước khử khoáng;

thành phần hỗ trợ bao gồm urê và nước khử khoáng;

thành phần ổn định là hỗn hợp bao gồm các metyl este của axit béo từ dầu thực vật, este glycerin triaxetat, este của axit hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat, và isopropanol;

dung môi là hỗn hợp của isopropanol và butanol.

2. Chất phụ gia theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, thành phần ổn định là hỗn hợp bao gồm các metyl este của axit béo từ dầu thực vật, este glycerin triaxetat, este được chọn từ nhóm bao gồm etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat, và isopropanol được phối trộn với nhau theo tỷ lệ thể tích tương ứng là 5% : 5% : 10% : 80%.

3. Chất phụ gia theo điểm 1 hoặc 2, khác biệt ở chỗ, dung môi là hỗn hợp của isopropanol và butanol được phối trộn với nhau theo tỷ lệ thể tích 50% : 50%, tốt hơn là 70% : 30%, tốt nhất là 90% : 10%.

4. Quy trình sản xuất chất phụ gia theo điểm 1, khác biệt ở chỗ, quy trình này bao gồm các bước sau:

Bước 1: Chuẩn bị thành phần kích hoạt

Trộn đều dung dịch chứa hợp chất 1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-(5-((diphenylamino)methyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl) propan-1-on và hợp chất carbamit trong dung môi hữu cơ, tốt nhất là etyl lactat, để thu được dung dịch 20-40% chứa hỗn hợp bao gồm hợp chất 1-(1H-benzo[d]imidazol-2-yl)-3-(5-((diphenylamino)methyl)-1,3,4-oxadiazol-2-yl) propan-1-on và hợp chất carbamit trong dung môi;

Bước 2: Chuẩn bị thành phần hoạt tính

Hỗn hợp bao gồm 1 phần khối lượng muối amoni cacbonat, 2 phần khối lượng muối amoni của axit carboxylic được chọn từ nhóm bao gồm amoni axetat, amoni propionat, amoni butyrat, hoặc amoni pentanoat, được bổ sung vào dung dịch 80% của iso-propanol trong nước khử khoáng, kết hợp khuấy đều để thu được thành phần hoạt tính có nồng độ muối là 30%;

Bước 3: Chuẩn bị thành phần bổ trợ

Khuấy đều hỗn hợp bao gồm urê trong nước khử khoáng để thu được thành phần bổ trợ dưới dạng dung dịch 40% của urê trong nước khử khoáng;

Bước 4: Chuẩn bị thành phần ổn định

Trước tiên, chuẩn bị hỗn hợp A bao gồm este của axit hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm este etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat, và isopropanol, với tỷ lệ thể tích tương ứng là 1: 8, sau đó khuấy để thu được hỗn hợp đồng nhất;

Tiếp theo, chuẩn bị hỗn hợp B bao gồm metyl este của axit béo từ dầu thực vật và este glyxerin triaxetat theo tỷ lệ thể tích 1:1, khuấy đều để thu được hỗn hợp đồng nhất;

Sau đó, bổ sung hỗn hợp B vào hỗn hợp A, theo tỷ lệ thể tích 1: 9 để thu được hỗn hợp C, khuấy đều hỗn hợp C để đồng nhất hỗn hợp, thu được thành phần ổn định, có thành phần bao gồm hỗn hợp các metyl este của axit béo từ dầu thực vật, este glyxerin triaxetat, este của axit hữu cơ được chọn từ nhóm bao gồm este etyl axetat, etyl lactat hoặc etyl levulinat, và isopropanol, theo tỷ lệ thể tích tương ứng là 5% : 5% : 10% : 80%;

Bước 5

Bổ sung lần lượt thành phần kích hoạt, thành phần bổ trợ, thành phần ổn định thu được ở trên vào thành phần hoạt tính, với tỷ lệ thành phần (% khối lượng):

- Thành phần kích hoạt: 20 - 30
- Thành phần hoạt tính: 50 - 60
- Thành phần bổ trợ: 5 - 9
- Thành phần ổn định: 1 – 5

Sau đó, khuấy đều để thu được hỗn hợp đồng nhất, trong suốt, tiếp đó bổ sung dung môi dưới dạng hỗn hợp của isopropanol và butanol với lượng vừa đủ vào hỗn hợp thu được để thu được chất phụ gia.