

## CẢI THIỆN HIỆU QUẢ CHÁY VÀ GIẢM KHÍ THẢI KHI SỬ DỤNG PHỤ GIA NANO CERIUM OXIDES CHO DẦU ĐỐT LÒ (FO) SỬ DỤNG LÀM NHIÊN LIỆU ĐỘNG CƠ

**Huỳnh Minh Thuận, Nguyễn Hữu Lương, Nguyễn Thị Lê Hiền, Nguyễn Mạnh Huấn, Nguyễn Khánh Toàn**

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: thuanhm.pvpro@vpi.pvn.vn

### Tóm tắt

Bài viết trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng phụ gia chứa  $CeO_2$  với kích thước nano (Nano -  $CeO_2$ ) để nâng cao hiệu quả cháy và giảm khí thải ô nhiễm môi trường với dầu đốt lò (FO). FO trước và sau khi pha phụ gia Nano -  $CeO_2$  được thử nghiệm trên động cơ HANSHIN 6LU32 (động cơ diesel thủy 4 kỳ, có tăng áp) được sử dụng để làm động cơ chính lai chân vịt cho các loại tàu với tải trọng từ 1.500 - 2.500DWT. Kết quả cho thấy, phụ gia nano  $CeO_2$  có hiệu quả trong việc cải thiện hiệu quả cháy và phụ thuộc vào kích thước hạt nano  $CeO_2$ . Với hàm lượng sử dụng 50ppm thì công suất động cơ tăng lên khoảng 5 - 8% tùy thuộc chế độ tải và kích thước phụ gia  $CeO_2$  sử dụng (25nm, 50nm và 100nm). Tương tự, suất tiêu hao nhiên liệu khi sử dụng phụ gia  $CeO_2$  giảm từ 7 - 12% so với FO không pha phụ gia. Đặc biệt, việc sử dụng phụ gia  $CeO_2$  sẽ giúp giảm phát thải đáng kể (giảm 19% đối với CO, 18% đối với hydrocarbon, 12% đối với  $NO_x$  và 11% đối với  $CO_2$ ).

**Từ khóa:** Dầu đốt lò, cerium oxides, tiêu hao nhiên liệu, phụ gia, nano.

### 1. Giới thiệu

Việc sử dụng  $CeO_2$  với kích thước nano như là phụ gia cải thiện hiệu quả cháy và giảm khí thải cho nhiên liệu diesel được nghiên cứu và công bố trên thế giới [1 - 8], tuy nhiên ứng dụng  $CeO_2$  cho FO chưa được đề cập và nghiên cứu.

Lợi ích của hạt nano  $CeO_2$  có được là nhờ vào đặc tính nhiệt động học và tính chất hóa lý của các hạt nano  $CeO_2$ . Theo nhiệt động học, trong hạt nano, số lượng lớn các nguyên tử nằm ở bề mặt và tỷ lệ tăng lên khi giảm kích thước. Sự đóng góp nguyên tử bề mặt tăng tương ứng trong năng lượng tinh thể nano. Sự giảm kích thước dẫn đến tăng năng lượng bề mặt và giảm nhiệt độ nóng chảy tinh thể nano. Hạt nano  $CeO_2$  là chất dẫn hỗn hợp, tức là chất dẫn điện tử, cũng như ion. Phần trống (hay sự thay thế nguyên tử trong nút mạng) trong các hạt nano  $CeO_2$  tăng khi giảm kích thước. Việc giảm kích thước hạt dẫn đến nhiệt độ biến đổi đa hình và tham số mạng giảm, còn tính chịu nén và độ tan tăng [6 - 10].

Bên cạnh đó, do tính dễ lưu trữ và dễ nhả oxy nên hạt  $CeO_2$  có khả năng tích trữ  $O_2$  cũng như giải phóng  $O_2$  linh

động. Hạt  $CeO_2$  có khả năng dễ chuyển trạng thái  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  và đặc biệt không gây nổ. Hình 1a cho thấy  $CeO_2$  có khả năng phản ứng thay đổi giữa 2 trạng thái oxy hóa khử của Ce bởi oxy theo cơ chế hấp thụ - giải hấp. Hình 1b giải thích vai trò  $CeO_2$  trong quá trình đốt:  $CeO_2$  hấp thụ oxy từ NO do nhiệt độ cao của buồng đốt, sau đó để lại oxy này cho muội than (C) hay CO sinh ra bởi quá trình đốt cháy không hoàn toàn của hydrocarbon (HC) và chuyển chúng thành các phân tử  $CO_2$  [11, 12].

Ở Việt Nam, việc sử dụng  $CeO_2$  được thực hiện với một số nghiên cứu áp dụng trên khí dầu mỏ hóa lỏng (LPG) hoặc diesel. Việc nghiên cứu ứng dụng hạt  $CeO_2$  để làm phụ gia nâng cao hiệu quả cháy cho diesel ở trong nước mới chỉ dừng lại ở quy mô phòng thí nghiệm. TS. Cù Huy Thành và nhóm tác giả đã thực hiện đề tài "Nghiên cứu sử dụng phụ gia diesel trên cơ sở hạt nano  $CeO_2$  cho phương tiện cơ giới quân sự". Năm 2014, thông qua dự án sản xuất thử nghiệm cấp nhà nước "sản xuất thử nghiệm thiết bị tạo hỗn hợp nhũ tương nước/dầu FO nhằm tiết kiệm nhiên liệu khi khởi động và đốt kèm tại các nhà máy nhiệt điện đốt than", mã số KC05.DA03/11-15 thuộc Chương trình KC05/11-15, các nhà khoa học thuộc Viện Khoa học Năng lượng - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã nghiên cứu và làm chủ được công nghệ sản xuất nhũ tương FO - nước, cho phép tiết kiệm năng lượng,

giảm thiểu ô nhiễm môi trường tại các cơ sở đốt sử dụng FO. Tuy nhiên, giải pháp sử dụng phụ gia CeO<sub>2</sub> cho FO chưa được nghiên cứu trong nước và trên thế giới.

Hiệu quả quá trình cháy của một nhiên liệu trên một động cơ sinh công được đánh giá bằng giá trị của công do động cơ đó thực hiện được trong cùng một khoảng thời gian (gọi là công suất). Do đó, hiệu quả quá trình cháy của FO thường được thực hiện bằng cách so sánh công suất động cơ trên cùng một tàu hoặc thuyền khi cùng sử dụng một lượng FO trong cùng một khoảng thời gian nhất định. Qua nghiên cứu các điều kiện quá trình cháy của FO trong lò đốt công nghiệp, cũng như các cơ chế hình thành các chất ô nhiễm trong phát thải sau đốt từ đó đưa ra những biện pháp nhằm nâng cao hiệu suất cháy cũng như giảm thiểu các chất ô nhiễm này. Các giải pháp này được chia thành 4 hướng sau: (i) Phát triển trong công nghệ đốt, kiểm soát khí thải sau đốt; (ii) Cải thiện chất lượng nhiên liệu hay sử dụng nhiên liệu thay thế; (iii) Thay đổi thành phần nhiên liệu và (iv) Sử dụng phụ gia nhiên liệu.

Việc cải thiện chất lượng hoặc thay thế nhiên liệu có thể làm giảm khí thải SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> nếu hợp chất chứa N và S trong nhiên liệu ít và khói thải dạng hạt (PM) giảm nếu dùng nhiên liệu nhẹ hơn. Tuy nhiên, giải pháp về thay đổi công nghệ hay nhiên liệu thay thế có nhược điểm khi phải thay đổi kết cấu thiết bị lò đốt hay chi phí vận hành cao trong khi hiệu quả cháy không cải thiện hơn. Những phát thải không có thông số xác định cụ thể như kim loại được kiểm soát bằng cách kiểm soát khí thải và cải tiến công nghệ đốt.

Giải pháp thay đổi thành phần nhiên liệu FO có thể được thực hiện bằng việc tạo hệ nhũ tương nước với FO. Khác với quá trình cháy của dầu thông thường, nhũ tương dầu nước có quá trình nguyên tử hóa thứ cấp, tức là quá trình phân tán hạt dầu (sau khi được phun vào buồng đốt) thành các hạt nhỏ hơn dưới tác dụng của nhiệt độ có kích thước cỡ khoảng 10 - 20µm đi vào buồng đốt. Đây gọi là quá trình nguyên tử hóa nhiên liệu (làm cho hạt dầu đạt đến kích thước nguyên tử). Khi đốt cháy nhiên liệu nhũ tương nước trong FO, hạt dầu được 2 lần "sương hóa". Khi nhiên liệu nhũ tương được phun vào buồng đốt hình thành các hạt nhỏ dầu bao bọc lấy các hạt nước. Tiếp đó, do nhiệt độ hóa hơi của chúng khác nhau, nước hóa hơi trước, thể

tích giãn nở mạnh, đột ngột phá vỡ những hạt dầu thành các hạt nhỏ (1 - 10µm), mịn, khi đó diện tích bề mặt tiếp xúc tăng lên, tiếp xúc với không khí tốt hơn, quá trình cháy sẽ hoàn toàn hơn so với nhiên liệu FO thông thường.

Khi đốt cháy nhiên liệu nhũ tương nước trong FO sẽ giảm lượng oxy dư, do đó, sẽ ức chế quá trình oxy hóa V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - chất xúc tác cho sự hình thành SO<sub>3</sub> và ức chế sự lắng đọng của hợp chất vanadium gây thủng lò đốt.

Việc thay đổi thành phần nhiên liệu FO khi tạo thành hệ nhũ tương nhiên liệu nước/dầu FO có thể giúp đạt được hiệu quả trong việc sử dụng nhiên liệu. Tuy nhiên, hệ nhũ tương nước/dầu là hệ phân tán của 2 chất lỏng dầu và nước không tan vào nhau hoặc tan rất ít, khác nhau về bản chất phân cực, là hệ cân bằng động nên không bền vững, dễ bị tác động bởi các điều kiện của quá trình sử dụng, không ổn định theo thời gian, dễ bị phân tách pha và hàm lượng nước trong nhũ dầu thường không cao.

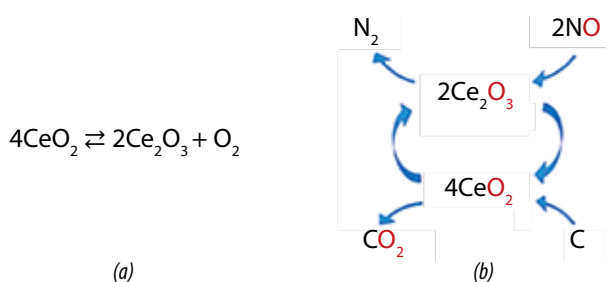
Giải pháp sử dụng phụ gia nhiên liệu cho FO để nâng cao hiệu quả cháy đã và đang được nghiên cứu phát triển trên thế giới [8, 9]. Phụ gia FOA #910<sup>®</sup> là carboxylate lỏng chứa 40% Mn, là phụ gia được sử dụng phổ biến và hiệu quả cho cải thiện sự cháy, giảm khói, ngăn cản sự tạo thành SO<sub>3</sub> trong quá trình đốt cháy FO. Loại phụ gia này còn được sử dụng cho than, dung dịch Mn phun vào than giúp cải thiện sự cháy, giảm tạo thành SO<sub>3</sub> và khói thải dạng hạt. Phụ gia FOA #910<sup>®</sup> có thể được sử dụng bằng cách đưa trực tiếp vào bể chứa dầu. Phụ gia Hex-Cem<sup>®</sup> là sản phẩm chứa 8% Cr, được sử dụng rộng rãi cho FO nhằm tăng cường hiệu quả cháy và giảm sự ăn mòn các hợp kim trong turbine khí do bị nhiễm muối biển.

Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá ảnh hưởng của phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> đến suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải trên đối tượng là FO. Để đánh giá và nhận định, nhóm tác giả tiến hành pha chế và sử dụng CeO<sub>2</sub> với kích thước ban đầu khác nhau và hàm lượng khác nhau cho FO, các mẫu được tiến hành thử nghiệm và so sánh với mẫu dầu không chứa phụ gia.

**2. Nguyên vật liệu và phương pháp thử nghiệm**

**2.1. Nguyên vật liệu**

Trong nghiên cứu này, FO được sản xuất từ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. CeO<sub>2</sub> được mua từ nhà cung cấp (Sigma Aldrich, APC) và được sử dụng trực tiếp,



Hình 1. Nguyên tắc hoạt động của hạt nano CeO<sub>2</sub>

không cần qua xử lý.  $\text{CeO}_2$  nhận được dưới dạng bột với các kích thước khác nhau và được mã hóa như sau:

- $\text{CeO}_2$  - 25 (kích thước hạt < 25nm);
- $\text{CeO}_2$  - 50 (kích thước hạt < 50nm);
- $\text{CeO}_2$  - 100 (kích thước hạt ~ 50 - 105nm).

## 2.2. Tổng hợp phụ gia chứa $\text{CeO}_2$ và ký hiệu mẫu trong nghiên cứu

Cân chính xác 0,1g  $\text{CeO}_2$  (với kích thước hạt 25nm, 50nm, 100nm) cho vào 3 bình tam giác 250ml. Cho tiếp 99,9g biodiesel vào để thu được dung dịch 1.000ppm  $\text{CeO}_2$ . Biodiesel sử dụng trong nghiên cứu này được tổng hợp từ dầu ăn thải và có chất lượng đáp ứng Quy chuẩn QCVN 01:2015/BKHCN. Để hòa tan và phân tán nano  $\text{CeO}_2$  và tạo dung dịch đồng nhất sử dụng máy siêu âm (tần số 16 - 20hz, xung nhịp 0,7) để phân tán đều  $\text{CeO}_2$  vào biodiesel trong khoảng thời gian 30 phút.

## 2.3. Đánh giá độ ổn định của phụ gia và kết quả đo kích thước hạt của hỗn hợp dầu và phụ gia chứa $\text{CeO}_2$

Các mẫu phụ gia  $\text{CeO}_2$  được tổng hợp ở mục 2.2 với hàm lượng 1.000ppm  $\text{CeO}_2$  tiếp tục được pha trộn với dầu để đảm bảo hàm lượng  $\text{CeO}_2$  trong dầu khoảng 10 - 100ppm. Các mẫu sau khi pha trộn được thử nghiệm ở điều kiện nhiệt độ phòng để kiểm tra độ đồng nhất và ổn định của dung dịch  $\text{CeO}_2$ . Kết quả cho thấy sau khoảng thời gian 2 tháng các mẫu có hàm lượng  $\text{CeO}_2$  trên 50ppm xuất hiện kết tủa và lắng ở dưới đáy bình tam giác. Các mẫu có hàm lượng thấp hơn hoặc bằng 50ppm thì dung dịch đồng nhất và ổn định. Do đó, ở nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng các dung dịch có hàm lượng  $\text{CeO}_2$  dưới 50ppm.

Để ký hiệu các mẫu  $\text{CeO}_2$  với các kích thước khác nhau và tỷ lệ pha trộn vào FO cho các thử nghiệm, nhóm tác giả tiến hành ký hiệu mẫu như sau:

FO: mẫu trắng, không pha trộn phụ gia

FO-CeX-Y: mẫu FO có pha trộn với phụ gia  $\text{CeO}_2$  với kích thước X (X = 25nm, 50nm, 100nm như đã nêu ở mục 2.1) và Y là hàm lượng  $\text{CeO}_2$  được pha trộn vào dầu (Y = 10, 20, 30, 40 và 50ppm). Tính

toán lượng  $\text{CeO}_2$  cần thiết đưa vào mẫu dầu ở các nồng độ khác nhau từ hỗn hợp  $\text{CeO}_2$  50ppm. Sau khi pha, mẫu được lưu trữ và gửi đi đo thử nghiệm động cơ.

Để xem xét kích thước hạt của hỗn hợp dầu có chứa phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$ , thiết bị phân tích kích thước nano (Zetasizer Nano ZS) được sử dụng. Kết quả phân tích với mẫu bổ sung 50ppm  $\text{CeO}_2$  trong dầu có kích thước trong khoảng từ 75 - 95nm (Hình 2), đây là một trong những yếu tố có thể ảnh hưởng đến cơ chế ảnh hưởng của phụ gia đến hiệu quả cháy và sẽ được thảo luận ở các phần tiếp theo.

## 2.4. Thiết bị thử nghiệm và phương pháp đánh giá

### 2.4.1. Thiết bị thử nghiệm

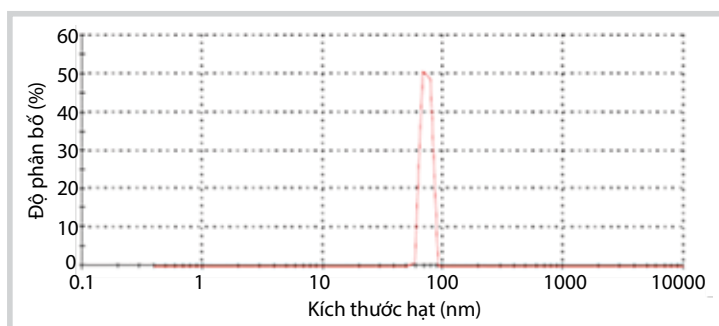
Đo đạc, phân tích và đánh giá các thông số kỹ thuật, mức tiêu hao nhiên liệu của 2 mẫu FO và FO đã pha phụ gia  $\text{CeO}_2$  trên động cơ HANSHIN 6LU32 (động cơ diesel thủy 4 kỳ, có tăng áp) được sử dụng để làm động cơ chính lái chân vịt cho các loại tàu với tải trọng từ 1.500D - 2.500DWT gồm các phần chính sau:

- Hệ thống phanh thủy lực Omega 1500 (AVL Zollner GmbH) là thiết bị tạo tải cho động cơ. Thiết bị này thay cho chân vịt để tạo tải cho động cơ;
- Hệ thống đo và kiểm soát khí thải  $\text{CO}_2$ , CO, HC và  $\text{NO}_x$  được đo bằng thiết bị chuyên dụng AVL AMA i60 R1 và bộ chia khí theo tiêu chuẩn Tổ chức Hàng hải Thế giới (IMO);
- Thiết bị đo áp suất cháy cực đại loại 2516A (Kistler);
- Các thiết bị khác gồm: nhiệt kế, áp kế, thiết bị đánh giá tình trạng kỹ thuật của vòi phun, bơm cao áp, thiết bị đo sự tiêu hao nhiên liệu, thiết bị nung nóng nhiên liệu, đồng hồ bấm giây.

Bảng 1 trình bày các thông số và đặc tính kỹ thuật của hệ thống thiết bị thử nghiệm.

### 2.4.2. Quy trình và đánh giá kết quả thử nghiệm

Mỗi loại nhiên liệu được chạy thử nghiệm 3 nội dung với các chế độ tải khác nhau (50%, 75% và 100%). Với mỗi loại nhiên liệu, thiết bị chạy khoảng 60 phút để đạt độ ổn định và hâm nóng. Tiến



Hình 2. Phân bố kích thước hạt của phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$

hành đo công suất và tiêu hao nhiên liệu và độ phát thải ở các chế độ khác nhau.

Đánh giá kết quả thử nghiệm: Dùng phương pháp đánh giá so sánh khách quan tương đối giữa FO không pha phụ gia và FO có pha phụ gia với các nồng độ và kích thước khác nhau ứng với mỗi chế độ thử. Tiêu chí đánh giá dựa trên công suất, suất tiêu hao nhiên liệu và phát thải.

Ở nghiên cứu này, sai số của phép đo dưới 3% và nằm trong khoảng cho phép của phép đo.

### 3. Kết quả và thảo luận

#### 3.1. Ảnh hưởng của hàm lượng CeO<sub>2</sub> và kích thước CeO<sub>2</sub> đến công suất và tiêu hao nhiên liệu

Kết quả thử nghiệm với hàm lượng phụ gia CeO<sub>2</sub> đưa vào

**Bảng 1.** Thông số và đặc tính kỹ thuật của hệ thống thử nghiệm

TT	Thông số	Giá trị
<b>I Động cơ HANSHIN 6LU32</b>		
1	Model	6LU32
2	Số xy lanh	6
3	Số vòng quay ứng với công suất định mức	N = 340 vòng/phút
4	Công suất định mức	1.300 HP/970kW
5	Số piston và hành trình	4 piston, S = 510mm
6	Tốc độ trung bình của piston	W = 5,78m/s
7	Áp suất cháy lớn nhất	90kg/cm <sup>2</sup>
8	Tỷ số nén	13
<b>II Hệ thống phanh thủy lực Omega 1500</b>		
1	Công suất cho phép (kW)	1.500
2	Vòng quay (vòng/phút)	4.800
3	Moment cho phép (Nm)	9.500
4	Nhiệt độ tối đa cho phép (°C)	60

**Bảng 2.** Kết quả thử nghiệm với FO không pha phụ gia và FO có pha phụ gia CeO<sub>2</sub> hàm lượng 10ppm

Nhiên liệu	Công suất (kW)		Tiêu hao nhiên liệu (g/kW.h)	
	Giá trị	Sai khác so với FO không pha phụ gia	Giá trị	Sai khác so với FO không pha phụ gia
<b>Chế độ tải định mức (100%)</b>				
FO	945	-	241	-
FO-Ce25-10	967	2,3%	232	-3,7%
FO-Ce50-10	964	2,0%	234	-2,9%
FO-Ce100-10	963	1,9%	239	-0,8%
<b>Chế độ tải 50%</b>				
FO	460	-	280	-
FO-Ce25-10	480	4,3%	270	-3,6%
FO-Ce50-10	479	4,1%	268	-4,3%
FO-Ce100-10	480	4,3%	279	-0,4%
<b>Chế độ tải 75%</b>				
FO	701	-	259	-
FO-Ce25-10	726	3,6%	250	-3,5%
FO-Ce50-10	724	3,3%	255	-1,5%
FO-Ce100-10	723	3,1%	256	-1,2%

10ppm được thể hiện ở Bảng 2. Nhìn chung, với việc đưa vào khoảng 10ppm phụ gia CeO<sub>2</sub> với các kích thước hạt khác nhau thì công suất động cơ và tiêu hao nhiên liệu không thay đổi nhiều so với mẫu chưa cho phụ gia. Ở 100% tải, công suất chỉ tăng lên khoảng 1,9 - 2,3% so với mẫu FO không pha phụ gia. Tương tự, về tiêu hao nhiên liệu thì có giảm so với mẫu dầu chưa pha phụ gia, tiết kiệm được khoảng 0,8% với mẫu CeO<sub>2</sub> có kích thước hạt 100nm, trong khi đó, với phụ gia có kích thước hạt 25nm và 50nm thì mức tiêu hao nhiên liệu lại giảm nhiều hơn (từ 2,9 - 3,7%) so với mẫu FO chưa pha phụ gia. Trường hợp ở chế độ tải 50%, kết quả cho thấy tiêu hao nhiên liệu đạt cao nhất với CeO<sub>2</sub> có kích thước hạt 50nm, có thể kết quả nằm ở trong khoảng sai số của phép đo.

Để tiếp tục khảo sát, nhóm tác giả thử nghiệm với hàm lượng phụ gia CeO<sub>2</sub> 50ppm và kết quả được trình bày ở Bảng 3. Khi sử dụng FO có pha phụ gia CeO<sub>2</sub>, động cơ sẽ sinh ra công suất lớn hơn so với khi sử dụng FO không pha phụ gia, giá trị sai khác lớn nhất khoảng 5,5% ở chế độ tải 100% và 6,3% với chế độ tải 50%. Trong khi đó, suất tiêu hao nhiên liệu lại giảm đi rõ rệt, cụ thể, với FO có pha phụ gia CeO<sub>2</sub> với kích thước hạt 25nm có sự sai khác đến 12,14% so với nhiên liệu không pha phụ gia ở chế độ tải 50%. Với chế độ tải 75% và 100% thì tiêu hao nhiên liệu giảm từ 9,54 - 10,42%. Kết quả cũng cho thấy phụ gia CeO<sub>2</sub> có kích thước hạt càng nhỏ thì cho hiệu quả tăng công suất và giảm suất tiêu hao nhiên liệu càng lớn. Điều đó giải thích qua việc tăng diện tích bề mặt tiếp xúc khi kích thước hạt phụ gia giảm, từ đó tăng khả năng cung cấp thêm oxy cho quá trình cháy dẫn đến tăng khả năng đốt carbon của nhiên liệu. Kết quả là tăng công suất và giảm suất tiêu hao nhiên liệu. Kết quả phù hợp với cơ chế đề xuất của CeO<sub>2</sub> làm phụ gia cho nhiên liệu diesel.

Khảo sát ở hàm lượng phụ gia 20ppm, 30ppm và 40ppm với các kích thước hạt khác nhau cho 2 mức chế độ tải 100% và 50% để xem ảnh hưởng đến công suất và suất tiêu hao nhiên liệu. Kết quả ở Bảng 4 và 5 cho thấy công suất có ích tăng trong khoảng 3 - 6% tùy theo kích thước hạt nano của phụ gia CeO<sub>2</sub> và chế độ tải. Bên cạnh đó, suất tiêu hao nhiên liệu khi có phụ gia CeO<sub>2</sub> cũng giảm khá nhiều từ 2,1 - 8,9% so với khi sử dụng FO chưa pha phụ gia.

**Bảng 3.** So sánh kết quả thử nghiệm giữa FO không pha phụ gia và FO có pha phụ gia CeO<sub>2</sub> hàm lượng 50ppm

Nhiên liệu	Công suất (kW)		Tiêu hao nhiên liệu (g/kW.h)	
	Giá trị	Sai khác so với FO không pha phụ gia	Giá trị	Sai khác so với FO không pha phụ gia
<b>Chế độ tải định mức (100%)</b>				
FO	945	-	241	-
FO-Ce25-50	997	5,5%	218	-9,5%
FO-Ce50-50	995	5,3%	219	-9,1%
FO-Ce100-50	993	5,1%	223	-7,5%
<b>Chế độ tải định mức (50%)</b>				
FO	460	-	280	-
FO-Ce25-50	489	6,3%	246	-12,1%
FO-Ce50-50	487	5,9%	251	-10,4%
FO-Ce100-50	483	5,0%	259	-7,5%
<b>Chế độ tải định mức (75%)</b>				
FO	701	-	259	-
FO-Ce25-50	741	5,7%	232	-10,4%
FO-Ce50-50	739	5,4%	235	-9,3%
FO-Ce100-50	737	5,1%	239	-7,7%

**Bảng 4.** Kết quả công suất và tiêu hao nhiên liệu phụ thuộc vào kích thước hạt và hàm lượng phụ gia ở chế độ tải 100%

Nhiên liệu	Công suất (kW)		Tiêu hao nhiên liệu (g/kW.h)	
	Giá trị	Sai khác so với FO không phụ gia	Giá trị	Sai khác so với FO không phụ gia
<b>Chế độ tải định mức (100%)</b>				
FO	945	-	241	-
FO-Ce25-20	980	3,7%	229	-5,0%
FO-Ce50-20	975	3,2%	231	-4,1%
FO-Ce100-20	972	2,9%	236	-2,1%
<b>Chế độ tải định mức (100%)</b>				
FO	945	-	241	-
FO-Ce25-30	982	3,9%	225	-6,6%
FO-Ce50-30	975	3,2%	231	-4,1%
FO-Ce100-30	974	3,1%	230	-4,6%
<b>Chế độ tải định mức (100%)</b>				
FO	945	-	241	-
FO-Ce25-40	990	4,8%	220	-8,7%
FO-Ce50-40	980	3,7%	228	-5,4%
FO-Ce100-40	982	3,9%	229	-5,0%

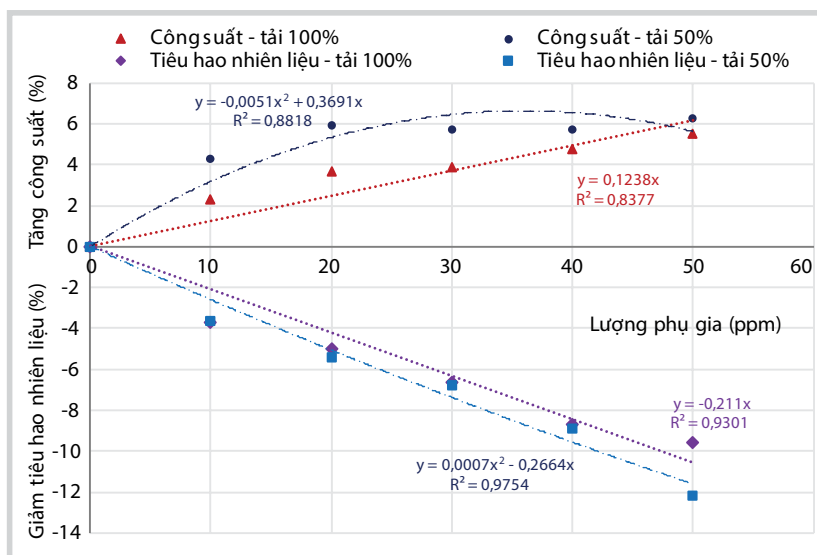
**Bảng 5.** Kết quả công suất và tiêu hao nhiên liệu phụ thuộc vào kích thước hạt và hàm lượng phụ gia ở chế độ tải 50%

Nhiên liệu	Công suất (kW)		Tiêu hao nhiên liệu (g/kW.h)	
	Giá trị	Sai khác so với FO không phụ gia	Giá trị	Sai khác so với FO không phụ gia
<b>Chế độ tải 50%</b>				
FO	460	-	280	-
FO-Ce25-20	487	5,9%	265	-5,4%
FO-Ce50-20	485	5,4%	270	-3,6%
FO-Ce100-20	483	5,0%	276	-1,4%
<b>Chế độ tải 50%</b>				
FO	460	-	280	-
FO-Ce25-30	486	5,7%	261	-6,8%
FO-Ce50-30	484	5,2%	278	-4,7%
FO-Ce100-30	483	5,0%	276	-1,4%
<b>Chế độ tải 50%</b>				
FO	460	-	280	-
FO-Ce25-40	486	5,7%	255	-8,9%
FO-Ce50-40	483	5,0%	260	-7,1%
FO-Ce100-40	482	4,8%	271	-3,2%

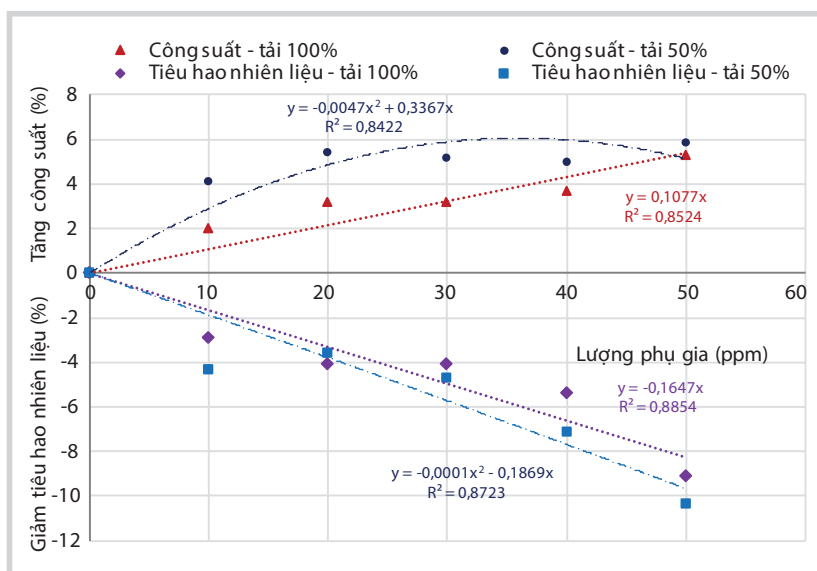
Dựa trên kết quả thử nghiệm, mối liên hệ gần tuyến tính giữa công suất tăng thêm hoặc tiêu hao nhiên liệu giảm với hàm lượng phụ gia chứa nano CeO<sub>2</sub> (có kích thước hạt 25nm, 50nm và 100nm) ở 2 chế độ tải 100% và 50% được thể hiện ở Hình 3 - 5. Qua đó, với công suất tải 100% thì mối liên hệ tìm được phù hợp với quan hệ tuyến tính (với R<sup>2</sup> > 0,84) cho cả công suất tăng thêm và giảm tiêu hao nhiên liệu. Trong khi đó, mối quan hệ dạng bậc 2 phù hợp với chế độ tải 50%. Có thể thấy, với chế độ tải 50% thì động cơ làm việc ở chế độ thấp do đó mức độ ảnh hưởng của phụ gia không được tuyến tính so với chế độ tải cao là phù hợp. Mức độ ảnh hưởng của phụ gia thông qua việc cung cấp oxy cho quá trình cháy và khi ở chế độ tải cao thì mức độ ảnh hưởng càng ổn định và phù hợp với công suất động cơ. Ngoài ra, mức độ ảnh hưởng việc tăng công suất và giảm tiêu hao nhiên liệu của phụ gia rõ rệt với lượng cung cấp phụ gia thấp (20 - 30ppm). Tuy nhiên, sau khi tăng lượng phụ gia trong nhiên liệu thì mức độ tăng/giảm không được tuyến tính như với lượng phụ gia thấp. Vì mức độ ảnh hưởng phụ thuộc vào lượng oxy cung cấp từ phụ gia cho quá trình cháy.

Kết quả trên cho thấy, để công suất tăng lên trên 5% thì lượng phụ gia đưa vào FO khoảng 45ppm và 50ppm tương ứng với phụ gia có kích thước hạt 25nm và 50nm. Trong khi đó, phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> có kích thước hạt 100nm thì cần lượng lớn hơn 50ppm. Tuy nhiên, do giới hạn về hàm lượng CeO<sub>2</sub> đưa vào FO (≤ 50ppm), do đó, phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> có kích thước hạt 25nm hoặc 50nm được lựa chọn nếu mục tiêu cần đạt là tăng công suất lớn hơn 5%. Tương tự, để giảm tiêu hao nhiên liệu khoảng 5% thì lượng phụ gia đưa vào khoảng 25ppm, 30ppm và 35ppm tương ứng với phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> kích thước 25nm, 50nm và 100nm.

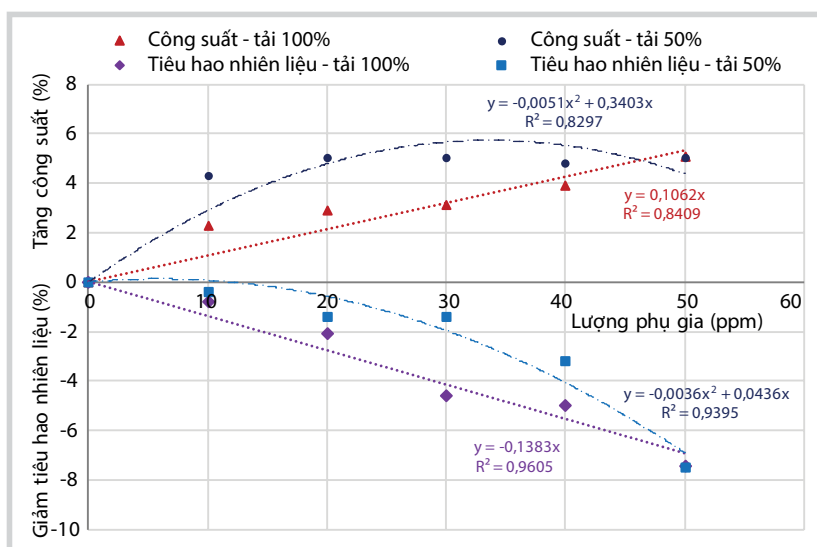
Với mối liên hệ được thiết lập như trên, phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> có kích thước hạt càng nhỏ thì hiệu quả giảm tiêu hao



Hình 3. Mối liên hệ giữa công suất, tiêu hao nhiên liệu với lượng phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> - 25nm



Hình 4. Tương quan giữa công suất, tiêu hao nhiên liệu với lượng phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> - 50nm

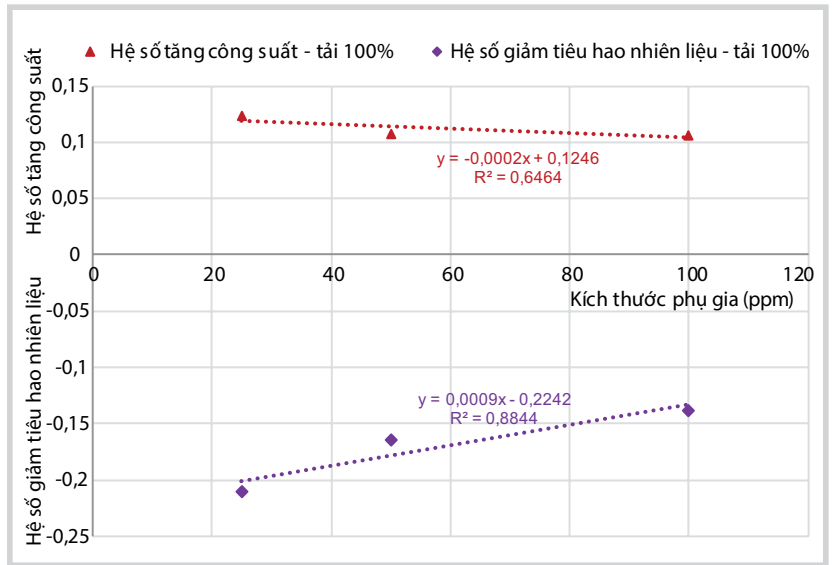


Hình 5. Tương quan giữa công suất, tiêu hao nhiên liệu với lượng phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> - 100nm

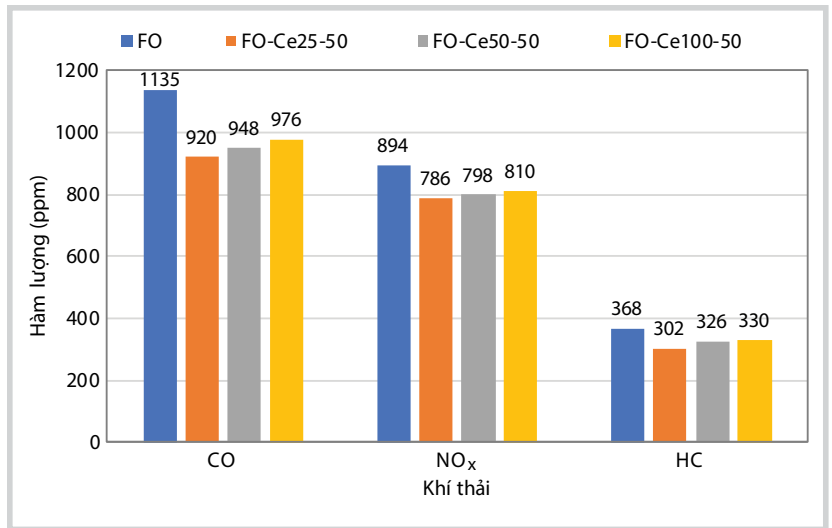
nhiên liệu và tăng công suất nhiều hơn so với  $\text{CeO}_2$  có kích thước hạt lớn, khi đó hàm lượng phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$  có kích thước hạt nhỏ hơn đưa vào ít hơn. Do đó, tùy theo mục tiêu về tăng công suất và giảm tiêu hao nhiên liệu, để lựa chọn phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$  có kích thước hạt phù hợp và lượng phụ gia đưa vào FO tương ứng.

Để có cơ sở về định lượng, nhóm tác giả xác định mối tương quan giữa hệ số tuyến tính tăng công suất hoặc giảm tiêu hao nhiên liệu với chế độ tải 100% được thể hiện ở Hình 6. Qua đó, có thể nội suy hệ số tuyến tính và ước tính sơ bộ công suất tăng thêm hoặc tiêu hao nhiên liệu giảm cho các phụ gia  $\text{CeO}_2$  có kích thước hạt khác nhau. Kết quả cũng cho thấy mức độ ảnh hưởng của việc tăng công suất với kích thước phụ gia không rõ rệt so với việc giảm tiêu hao nhiên liệu. Mức độ tương quan hệ số tăng công suất và kích thước phụ gia không cao (với  $R^2 = 0,65$ ), trong khi mức độ tương quan hệ số giảm tiêu hao nhiên liệu khá ổn định (với  $R^2 = 0,88$ ). Qua đó, việc tăng công suất với phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$  ít thay đổi so với kích thước phụ gia. Có thể nói hệ số tăng công suất không thay đổi nhiều với kích thước phụ gia trong giới hạn thử nghiệm 25 - 100ppm và tăng 5% công suất có thể là giới hạn cho việc sử dụng hỗn hợp phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$  từ 25 - 100ppm. Trong khi đó, hỗn hợp phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$  khá phù hợp với mục đích giảm tiêu hao nhiên liệu.

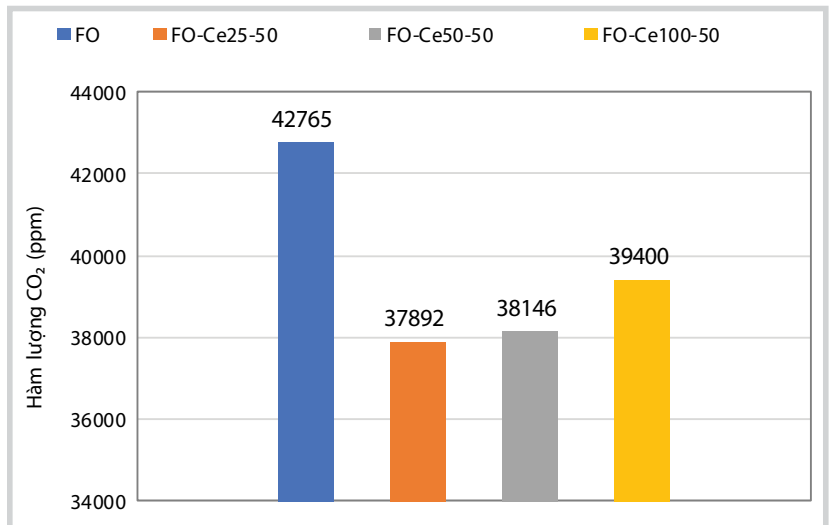
Về phạm vi áp dụng đối với kích thước phụ gia trong khoảng giới hạn đã thử nghiệm 25 - 100nm. Tuy nhiên, tùy theo mục đích của việc sử dụng phụ gia (tăng/giảm bao nhiêu %) và hàm lượng  $\text{CeO}_2$  pha vào FO phù hợp ( $\leq 50\text{ppm}$ ) thì kích thước phụ gia được chọn thông qua phương trình hệ số tương quan (Hình 6). Ví dụ, để giảm tiêu hao nhiên liệu 10% thì cần chọn phụ gia chứa  $\text{CeO}_2$  có kích thước hạt 25nm với hàm lượng bổ sung gần 50ppm, trong khi đó để giảm tiêu hao nhiên liệu 7% thì với hàm lượng bổ



Hình 6. Tương quan giữa hệ số tăng công suất, giảm tiêu hao nhiên liệu với kích thước phụ gia



Hình 7. So sánh lượng khí thải ( $\text{CO}$ ,  $\text{NO}_x$ , HC) với FO không pha phụ gia và FO có pha phụ gia  $\text{CeO}_2$  với hàm lượng 50ppm



Hình 8. So sánh lượng khí thải  $\text{CO}_2$  với FO không pha phụ gia và FO pha phụ gia  $\text{CeO}_2$  với hàm lượng 50ppm

sung CeO<sub>2</sub> tương tự (gần 50ppm) chỉ cần chọn phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> có kích thước hạt 90nm. Qua đó cũng cho thấy để tiếp tục mở rộng giới hạn tăng/giảm cần có thử nghiệm với phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> kích thước hạt nhỏ hơn 25nm và được thực hiện ở các nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2. Ảnh hưởng phụ gia CeO<sub>2</sub> đến giảm phát thải

Hiệu quả quá trình đốt cháy cũng được thể hiện qua thành phần khí thải thu được như trong Hình 7 và 8. Kết quả thử nghiệm phân tích khí thải cho thấy lượng khí thải giảm đáng kể. Với trường hợp 100% tải, lượng CO giảm từ 14 - 18% tùy theo kích thước phụ gia CeO<sub>2</sub> sử dụng. Lượng NO<sub>x</sub> giảm từ 9 - 12%, lượng HC cũng giảm từ 10 - 18%. CO trong khí thải giảm đáng kể, qua đó cho thấy CeO<sub>2</sub> đã xúc tiến quá trình oxy hóa làm giảm đáng kể hàm lượng CO, đồng thời tính chất khử của CeO<sub>2</sub> cũng cho thấy quá trình chuyển hóa NO<sub>x</sub> thành N<sub>2</sub>. Lượng HC và CO trong khí thải giảm đáng kể cho thấy quá trình cháy hiệu quả hơn.

Từ các kết quả thử nghiệm trên động cơ, có thể thấy, khi sử dụng FO hàm lượng phụ gia 50ppm, công suất động cơ đã tăng lên trên 5% với chế độ tải định mức. Ngoài ra, với chế độ tải 50% thì công suất có thể tăng lên đến 6,3%. Song song với sự cải thiện về công suất động cơ thì tiêu thụ nhiên liệu cũng giảm đáng kể, có thể tiết kiệm đến 12%. Đồng thời, quan trọng hơn là lượng khí thải đã giảm rõ rệt, từ 8 - 19% tùy theo loại khí thải và kích thước phụ gia CeO<sub>2</sub> sử dụng.

Với kết quả trên, việc bổ sung phụ gia chứa các hạt nano CeO<sub>2</sub> có khả năng cải thiện đặc tính của nhiên liệu FO khi cháy trong động cơ. Cụ thể, hạt nano CeO<sub>2</sub> trong nhiên liệu giúp quá trình oxy hóa muội than trên thành buồng đốt của động cơ và các hydrocarbon có trong khí thải của động cơ ở vùng nhiệt độ thấp tốt hơn tạo điều kiện cho động cơ hoạt động hiệu quả hơn. Trong điều kiện động cơ/lò đốt khi ít nhiên liệu và dư oxy, sẽ thu hồi lượng oxy thừa trong khí thải và khí NO<sub>x</sub>, khử NO<sub>x</sub> thành N<sub>2</sub> không gây độc hại. Trong điều kiện dư nhiên liệu và ít O<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> nhả O<sub>2</sub> để đốt cháy nhiên liệu làm cho nhiên liệu cháy hoàn toàn hơn, ít tạo thành sản phẩm phụ CO<sub>x</sub> và CH<sub>x</sub> dư, làm tăng hiệu suất lò đốt hay động cơ.

### 4. Kết luận

Phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> với kích thước hạt nano trong khoảng 75 - 95nm được tổng hợp. Kết quả đánh giá thông số công suất, suất tiêu hao nhiên liệu, thành phần khí phát thải của động cơ diesel tàu thủy HANSHIN 6LU32 chạy bằng FO và FO sau khi pha phụ gia được đánh giá so sánh thông qua tỷ lệ tăng (+) hoặc giảm (-). Kết quả cho thấy,

phụ gia nano CeO<sub>2</sub> có hiệu quả trong việc cải thiện hiệu quả cháy của nhiên liệu FO. Mức độ hiệu quả của phụ gia phụ thuộc vào kích thước hạt nano CeO<sub>2</sub>, hàm lượng phụ gia sử dụng và chế độ tải trọng của động cơ trong điều kiện thực hiện thử nghiệm. Cụ thể, với hàm lượng phụ gia phù hợp khoảng 50ppm thì công suất động cơ tăng lên trên 5 - 8% tùy thuộc chế độ tải và kích thước phụ gia CeO<sub>2</sub> sử dụng (25nm, 50nm và 100nm). Tương tự, suất tiêu hao nhiên liệu khi sử dụng phụ gia CeO<sub>2</sub> sẽ giảm khá cao, từ 7 - 12% so với FO không pha phụ gia. Đặc biệt, việc sử dụng phụ gia CeO<sub>2</sub> sẽ giúp thành phần phát thải giảm đáng kể (giảm 19% đối với CO, 18% đối với HC, 12% đối với NO<sub>x</sub> và 11% đối với CO<sub>2</sub>). Như vậy, khi sử dụng phụ gia nano CeO<sub>2</sub> cho nhiên liệu FO, ngoài tác dụng cải thiện hiệu suất động cơ thì còn có thêm lợi ích về môi trường do việc giúp giảm phát thải trong quá trình đốt cháy nhiên liệu. Dựa trên mối liên hệ được thiết lập, tùy theo mục tiêu đặt ra ban đầu, có thể lựa chọn phụ gia chứa CeO<sub>2</sub> kích thước hạt khác nhau cũng như lượng phụ gia đưa vào. Kết quả nghiên cứu mở ra hướng mới trong việc cải thiện hiệu quả cháy và giảm tác động đến môi trường trong tương lai.

### Tài liệu tham khảo

1. Birgit K.Gaiser, Teresa F.Fernandes, Mark Jepson, Jamie R.Lead, Charles R.Tyler, Vicki Stone. *Assessing exposure, uptake and toxicity of silver and cerium dioxide nanoparticles from contaminated environments*. Environment Health. 2009; 8(1).
2. Paul JA Borm, David Robbins, Stephan Haubold, Thomas Kuhlbusch, Heinz Fissan, Ken Donaldson, Roel Schins, Vicki Stone, Wolfgang Kreyling, Jurgen Lademann, Jean Krutmann, David Warheit, Eva Oberdorster. *The potential risks of nanomaterials: A review carried out for ECETOC*. Particle and Fibre Toxicolog. 2006.
3. Bary Park, Patricia Martin, Chris Harris, Robert Guest, Andrew Whittingham, Peter Jenkinson, John Handley. *Initial in vitro screening approach to investigate the potential health and environmental hazards of Enviroxtrade mark - a nanoparticulate cerium oxide diesel fuel additive*. Particle and Fibre Toxicolog. 2007.
4. Health Effects Institute. *Evaluation of human health risk from cerium added to diesel fuel*. Communication 9. 2001.
5. Heejung Jung, David B.Kittelson. *Measurement of electrical charge on diesel particles*. Aerosol Science and Technology. 2005; 39 (12): p. 1129 - 1135.
6. Gareth Wakefield. *Fuel or fuel additive containing*

doped cerium oxide nanoparticles. US Patent US 7169196 B2. 2007.

7. Roger Scattergood. *Cerium oxide nanoparticles as fuel additives*. US Patent US 2006/0254130 A1. 2006.

8. Flemming R.Cassee, Erna C.Van Balen, Charanjeet Singh, David Green, Hans Muijser, Jason Weinstein, Kevin Dreher. *Exposure, health and ecological effects review of engineered nanoscale cerium and cerium oxide associated with its use as a fuel additive*. *Critical Reviews in Toxicology*. 2011; 41(3): p. 213 - 229.

9. Barry Park, Kenneth Donaldson, Rodger Duffin, Lang Tran, Frank Kelly, Ian Mudway, Jean-Paul Morin, Robert Guest, Peter Jenkinson, Zissis Samaras, Myrsini Giannouli, Chariton Kouridis, Patricia Martin. *Hazard and risk assessment of a nanoparticulate cerium oxide-based diesel fuel additive - A case study*. *Inhalation Toxicology*. 2008; 20(6): p. 547 - 566.

10. Tiziano Montini, Michele Melchionna, Matteo Monai, Paolo Fornasiero. *Fundamentals and catalytic applications of CeO<sub>2</sub> - based materials*. *Chemical Reviews*. 2016; 116(10): p. 5987 - 6041.

11. R.Sathiyamoorthi, M.Puviarasan, B.Bhuvanesh Kumar, D.Breslin Joshua. *Effect of CeO<sub>2</sub> nano additive on performance and emission characteristics of diesel engine fuelled by Neem oil - biodiesel*. *International Journal of Chemical Sciences*. 2016; 14: p. 473 - 484.

12. Sagar Gunturkar, Gund Sagar, C.Srinidhi. *Performance and emission effect of nanofuels additives for diesel in diesel engine - a review study*. *International Research Journal of Engineering and Technology (IRJET)*. 2017; 4(4): p. 478 - 480.

---

## NANOPARTICLE CERIUM OXIDES AS FUEL OIL ADDITIVE IN DIESEL ENGINE FOR CLEANER EMISSIONS AND LOWER FUEL CONSUMPTION

**Huynh Minh Thuan, Nguyen Huu Luong, Nguyen Thi Le Hien, Nguyen Manh Huan, Nguyen Khanh Toan**

Vietnam Petroleum Institute

Email: thuanhm.pvpro@vpi.pvn.vn

### Summary

In this study, the use of CeO<sub>2</sub> nanoparticles for fuel oil (FO) additive to increase combustion efficiency and to decrease soot emissions was systematically investigated. CeO<sub>2</sub> containing FO and FO were tested in HANSHIN 6LU32 engine (diesel engine) which is used for 1,500 DWT - 2,500 DWT ships. The result revealed that CeO<sub>2</sub> nanoparticles is really effective for lower fuel consumption and cleaner emissions depending on CeO<sub>2</sub> nanoparticle size and used content. The addition of only 50ppm into the FO led to an increase of power by app. 5 - 8%. Similarly, energy consumption for CeO<sub>2</sub> containing FO was reduced significantly by 7 - 12% compared to that of FO. More importantly, the use of CeO<sub>2</sub> resulted in a vast decrease in emission (e.g. 19% CO, 18% hydrocarbon, 12% NO<sub>x</sub> and 11% CO<sub>2</sub>).

**Key words:** Fuel oil, cerium oxides, combustion efficiency, emissions, additive, nanoparticle.