

Đánh giá phát thải các hợp chất carbonyl từ máy phát điện động cơ diesel có tải sử dụng nhiên liệu biodiesel

- Tô Thị Hiền
- Từ Minh Khang
- Lê Xuân Vĩnh

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG-HCM

- Takenaka Norimichi

Trường Đại học Phủ Osaka, Nhật Bản

(Bài nhận ngày 18 tháng 03 năm 2015, nhận đăng ngày 12 tháng 01 năm 2016)

TÓM TẮT

Nghiên cứu được thực hiện để đo đạc và đánh giá phát thải bụi và các hợp chất carbonyl từ máy phát điện KAMA - KDE3500T tại chế độ tải trọng trung bình (tải 1,5 kW) sử dụng nhiên liệu diesel thương phẩm 0.05 S và biodiesel dầu cọ với các tỉ lệ phối trộn khác nhau là: 0 %, 10 %, 20 %, 30 %, 50 %, 75 % và 100 % ứng với B0, B10, B20, B30, B50, B75 và B100. Kết quả từ thực nghiệm cho thấy: nồng độ phát thải bụi giảm từ B0 đến B20 và tăng từ B30 đến B100 cụ thể là 348,65 mg/m³, 297,27 mg/m³,

168,59 mg/m³, 169,74 mg/m³, 259,98 mg/m³, 330,30 mg/m³, 522,98 mg/m³ tương ứng lần lượt với B0, B10, B20, B30, B50, B75, B100. Nồng độ phát thải carbonyl tăng từ B0 đến B30 và giảm đột ngột tại B50 và tăng dần tại B75 và B100 số liệu cụ thể như sau: 67,99 mg/m³, 87,35 mg/m³, 99,10 mg/m³, 100,96 mg/m³, 65,79 mg/m³, 102,32 mg/m³, 102,38 mg/m³ tương ứng lần lượt với B0, B10, B20, B30, B50, B75 và B100. Các hợp chất carbonyl có nồng độ cao là formaldehyde, acetaldehyde và acetone.

Từ khóa: hợp chất carbonyl, biodiesel dầu cọ, máy phát điện diesel, khí thải máy phát điện.

MỞ ĐẦU

Ngày nay, nhiên liệu hóa thạch như xăng, dầu và khí đốt thiên nhiên đã trở thành một phần không thể thiếu trong cuộc sống hằng ngày của chúng ta. Theo ước tính, mỗi năm, toàn nhân loại tiêu thụ khoảng 3 tỉ tấn dầu và 2 tỉ tấn khí đốt các loại. Trong đó, Mỹ là quốc gia tiêu thụ dầu lớn nhất thế giới, với mức tiêu thụ lên đến 800 triệu tấn dầu mỗi năm, riêng Việt Nam lượng dầu tiêu thụ trên một năm đã lên đến 12 triệu tấn dầu/năm [1]. Trước tình hình tiêu thụ nhiên liệu hóa thạch,

đặc biệt là dầu diesel, không ngừng gia tăng và nguồn cung có hạn, nhiên liệu biodiesel (BDF) được kỳ vọng trở thành nguồn nhiên liệu thay thế cho nhiên liệu diesel trong tương lai bởi các ưu điểm sau: có thể dễ dàng thay thế diesel trong vai trò là nhiên liệu cho các động cơ diesel mà cần rất ít hoặc không cần sự thay đổi trong động cơ diesel để phù hợp với loại nhiên liệu mới. Hơn thế nữa, nhiều nghiên cứu khoa học trong và ngoài nước đã chỉ ra rằng biodiesel thật sự là một

nguồn năng lượng xanh sạch bởi việc sử dụng chúng giúp làm giảm phát thải các chất gây ô nhiễm nghiêm trọng như: CO, SO₂, NO_x, và các hợp chất C_xH_y... Tuy nhiên, việc phát thải từ quá trình đốt cháy nhiên liệu biodiesel trong động cơ diesel của các hợp chất hữu cơ có nồng độ nhỏ nhưng lại rất độc và gây ảnh hưởng đến môi trường không khí xung quanh như carbonyl vẫn chưa được nghiên cứu một cách đầy đủ tại Việt Nam và trên thế giới.

Các hợp chất carbonyl (CBCs – Carbonyl compounds) là những hợp chất hữu cơ có nhóm chức carbonyl bao gồm một nguyên tử carbon liên kết nối đôi với một nguyên tử oxygen. Những hợp chất đơn giản nhất của nhóm carbonyl là aldehyde và ketone. CBCs được coi là các chất độc vì chúng có khả năng gây nên dị ứng hoặc ung thư đối với con người [3]. Trong đó, formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, propionaldehyde và butanol đã được liệt kê bởi Tổ chức Bảo vệ môi trường Mỹ (USEPA) như là những chất khí độc đối với sức khỏe con người [4]. Hơn thế nữa, CBCs còn là các chất tiền thân hình thành nên ozone trong bầu khí quyển [5]. Vì vậy, xuất phát từ những lý do trên nghiên cứu: *“Đánh giá phát thải các hợp chất carbonyl từ máy phát điện động cơ diesel có tải sử dụng nhiên liệu biodiesel”* đã được nhóm tác giả tiến hành nhằm cung cấp một cái nhìn toàn diện hơn về phát thải từ động cơ diesel sử dụng nhiên liệu biodiesel để phục vụ cho công tác quản lý chất lượng không khí một cách tốt hơn và đầy mạnh

việc nghiên cứu về phát thải carbonyl. Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá phát thải bụi và phát thải của CBCs có trong khí thải của máy phát điện diesel sử dụng dầu cò làm nhiên liệu biodiesel.

VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

Nhiên liệu, động cơ và mô hình lấy mẫu carbonyl

Bảy loại nhiên liệu đã được sử dụng trong nghiên cứu này. Đầu tiên, là nhiên liệu diesel (dầu DO) 0,05 S do công ty dầu khí Saigonpetro phân phối trên thị trường (được ký hiệu là B0). Loại nhiên liệu thứ hai là biodiesel dầu cò được tổng hợp bởi nhóm nghiên cứu của Khoa Hóa, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Hà Nội, trong dự án hợp tác khoa học kỹ thuật với trường Đại học Osaka Prefecture (Nhật Bản) (được ký hiệu là B100) (Các tính chất lý hóa học của dầu diesel và dầu cò được trình bày trong Bảng 2). Hai loại dầu B0, B100, ngoài việc được xem như là hai loại nhiên liệu dùng để nghiên cứu còn là hai loại nhiên liệu nền để phối trộn ra 5 loại nhiên liệu còn lại là B10 (90 % B0 + 10 % B100), B20 (80 % B0 + 20 % B100), B30 (70 % B0 + 30 % B100), B50 (50 % B0 + 50 % B100) và B75 (25 % B0 + 75 % B100).

Tất cả các thí nghiệm đều được thực hiện trên máy phát điện động cơ diesel KAMA - KDE3500T chạy ở chế độ tải trung bình (1,5 kW) các thông số kỹ thuật của máy phát điện được trình bày trong Bảng 1. Các thiết bị lấy mẫu và máy phát điện được minh họa tại Hình 1.

Bảng 1. Các thông số kỹ thuật máy phát điện KAMA - KDE3500T

Tần số	Hz	50
Công suất liên tục	KVA	2,8
Công suất dự phòng	KVA	3,2
Kiểu động cơ	Động cơ diesel 1 xilanh, 4 thì, phun nhiên liệu trực tiếp	
Đường kính- hành trình piston	mm	78 × 62
Dung tích xilanh	L	0,269
Công suất động cơ	kW	3,86
Tỉ số nén		20:01
Tốc độ động cơ	r.p.m	3000

Bảng 2. Tính chất lý hóa của nhiên liệu diesel và biodiesel dầu cò

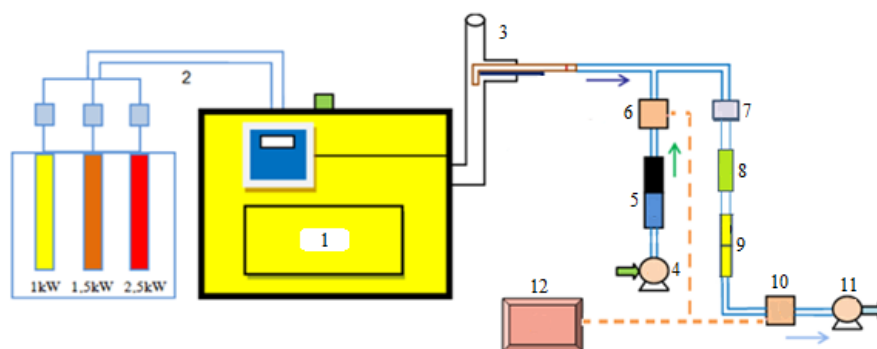
Chỉ số	Đơn vị	Nhiên liệu diesel	Nhiên liệu BDF dầu cò	EN 14214		Phương pháp phân tích
			Kết quả	Giá trị nhỏ nhất	Giá trị lớn nhất	
Độ nhớt (tại 40 °C)	mm ² s ⁻¹	3.250	4.878	3.5	5	JIS K2283
Tỷ trọng (tại 15 °C)	Kg/m ³	0.83	0.87			ASTM D6751
Điểm chớp cháy	°C	50	175	120		JIS K2265
Nhiệt trị	MJ/kg	48.32	38.82			ASTM D6751
Chỉ số Cetane		52	54	51		JIS K2280
Hàm lượng sulfur	mg/kg	0.1	0.006			ASTM D6751
Glycerin tự do	% khối lượng		0.001		0.02	EN14105
Độ Acid	mg KOH/g		0.44		0.5	EN14104

Ghi chú:

JIS: Japanese Industrial Standard for biodiesel product as analyzed an authorized analysis organization.

EN: European Standard for testing method.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

**Hình 1.** Hệ thống lấy mẫu carbonyl từ phát thải máy phát điện diesel

- | | | | |
|------|---------------------------------|-------|---|
| [1]: | Máy phát điện | [7]: | Filter pack |
| [2]: | Mạch tải | [8]: | Ozone Scubber. |
| [3]: | Ống khói | [9]: | Cartridge SiO ₂ -C ₁₈ |
| [4]: | Bơm đẩy | [10]: | Mass flow controller 2 (MFC 2) |
| [5]: | Cột silica gel - than hoạt tính | [11]: | Bơm hút |
| [6]: | Mass flow controller 1 (MFC 1) | [12]: | Hệ thống điều khiển MFC |

Lấy mẫu bụi và carbonyl

Chuẩn bị giấy lọc: giấy lọc sợi thủy tinh GF/C 47 mm (đường kính giấy lọc là 47 mm) Whatman - Nhật, được nung ở nhiệt độ 450 °C trong thời gian 8 giờ để loại bỏ các chất hữu cơ. Sau đó, giấy lọc được bọc trong giấy nhôm và đặt

vào bình hút ẩm trong 48 giờ. Sau khi hút ẩm, đem cân giấy lọc để xác định khối lượng.

Chuẩn bị cartridge: Sử dụng cartridge SiO₂ – C₁₈ đã tẩm sẵn 2,4-DNPH của hãng Waters, Mỹ.

Lấy mẫu: Thêm nhiên liệu vào và chạy máy phát điện trong vòng 15 phút để ổn định động cơ.

Khí thải đi vào đường ống lấy mẫu (đầu đường ống) được pha loãng 10 lần với khí sạch (là không khí xung quanh đã được loại bỏ các tạp chất và độ ẩm bằng cột silica gel – than hoạt tính) trong các ống Teflon bằng các Mass Flow Controller (MFC) cụ thể như sau: đầu tiên, sử dụng hệ thống điều khiển MFC để điều chỉnh lưu lượng đường ống khí sạch để pha loãng (MFC 1) là 0,36 L/phút và lưu lượng cuối đường ống (MFC 2) là 0,4 L/phút. Lưu lượng khí thải đầu đường ống là hiệu giữa lưu lượng MFC 2 và MFC 1 tương ứng là 0,04 L/phút. Hệ số pha loãng là thương số giữa lưu lượng cuối đường ống và lưu lượng khí thải đầu đường ống là 10. Nhiệt độ khí thải sau khi pha loãng là 50 °C (để tránh sự nóng chảy của DNPH). Sau 10 phút, bắt đầu bật bơm hút để lấy mẫu, đầu tiên khí thải sau khi được pha loãng bởi khí sạch sau đó sẽ đi qua giấy lọc sợi thủy tinh đường kính 47 mm để giữ lại lượng bụi tổng có trong khí thải, sau khi đi qua giấy lọc khí thải sẽ đi qua ozone scrubber để loại bỏ ozone (nhằm tránh sự ảnh hưởng của ozone lên hợp chất 2,4 – DNPH và các dẫn xuất DNPH hydrazone), tiếp theo các hợp chất carbonyl có trong khí thải sẽ được giữ lại trong cartridge đã được tẩm 2,4-DNPH, cuối cùng khí thải sau khi qua cartridge sẽ đi vào bơm hút và thoát ra ngoài. Vận tốc lấy mẫu là 0,4 L/phút, thời gian lấy mẫu là 10 phút, thí nghiệm được lặp lại 3 lần.

Xác định khối lượng bụi và phân tích carbonyl

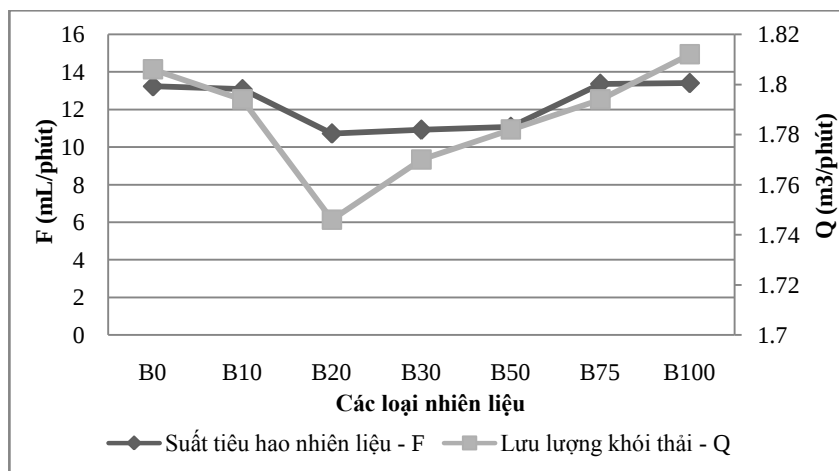
Sau khi lấy mẫu, mẫu giấy lọc được gấp đôi, bọc giấy nhôm để tránh quang hóa và đặt vào bình hút ẩm ở nhiệt độ phòng trong vòng 48 h. Sau đó, giấy lọc được đặt trên cân điện tử để xác định khối lượng bụi bám trên giấy lọc.

Đối với cartridge sau khi lấy mẫu sẽ được bọc giấy nhôm, bỏ trong túi ziplock và được bảo quản ở nhiệt độ -4 °C trong thùng lạnh, đến khi phân tích. Các hợp chất carbonyl bị hấp phụ trong cartridge SiO₂ – C₁₈ sẽ phản ứng với chất 2,4 – DNPH có trong cartridge để hình thành các dẫn xuất bền 2,4-dinitrophenylhydrazone. Các dẫn xuất này sẽ được rửa giải từ cartridge bằng 5 mL acetonitrile và được phân tích bằng sắc ký lỏng cao áp đầu dò UV của hãng Shimadzu (Nhật) [2].

Trong nghiên cứu này chỉ tập trung nghiên cứu 15 hợp chất carbonyl: Formaldehyde (For), acetaldehyde (Acetal), acetone (Ace), acrolein (Acr), propionaldehyde (Pro), crotonaldehyde (Cro), butyraldehyde (But), benzaldehyde (Ben), valeraldehyde (Val), iso-valeraldehyde (*iso*-Val), *o*-tolualdehyde (*o*-To), *m*-tolualdehyde (*m*-To), *p*-tolualdehyde (*p*-To), hexaldehyde (Hex), 2,5-dimethylbenzaldehyde (2,5-Dim). Những hợp chất carbonyl này được chọn vì chúng có khả năng gây hại đối với sức khỏe con người, điển hình như 5 hợp chất là formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, propionaldehyde và butanone được USEPA liệt vào danh sách những chất ô nhiễm độc hại [4].

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Suất tiêu hao nhiên liệu và lưu lượng khói thải từ máy phát điện diesel

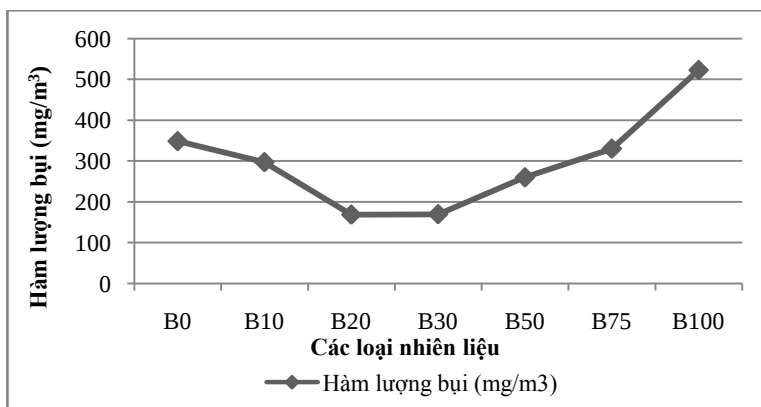


Hình 1. Suất tiêu hao nhiên liệu và lưu lượng khói thải từ máy phát điện diesel

Lưu lượng khói thải từ máy phát điện diesel được đo bằng Testo 512-2 (Đức), và suất tiêu hao nhiên liệu được đo bằng cách xác định thể tích nhiên liệu được tiêu thụ bởi máy phát điện trong một thời gian nhất định. Từ Hình 1 có thể thấy được rằng: đối với suất tiêu hao nhiên liệu của máy phát điện diesel (F) khi tăng hàm lượng phối trộn biodiesel thì suất tiêu hao nhiên liệu của máy tại chế độ tải 1,5 kW không thay đổi nhiều (dao động trong khoảng từ 10,72 mL/phút đến 13,40 mL/phút). Bên cạnh đó lưu lượng khói thải từ máy phát điện diesel (Q) cũng không có sự thay đổi đáng kể (dao động trong khoảng từ 1,75 m³/phút đến 1,81 m³/phút). Từ đó, có thể rút ra kết luận rằng khi tăng giảm hàm lượng biodiesel có trong nhiên liệu dùng để chạy máy phát điện diesel thì lưu lượng khí thải và lượng nhiên liệu tiêu hao của động cơ diesel không có sự thay đổi nhiều.

Phát thải bụi tổng của nhiên liệu

Phát thải bụi từ máy phát điện (emission of particulate matter – PM) bao gồm 3 dạng chính: bồ hóng, các hạt sulfate được hình thành trong suốt quá trình cháy và các hydrocarbon khối lượng lớn có nguồn gốc từ nhiên liệu hoặc được hình thành trong quá trình cháy hấp phụ trên bồ hóng [15]. Bụi phát thải của nhiên liệu B0, B10, B20, B30, B50, B75, B100 từ động cơ máy phát điện diesel chạy ở điều kiện tải trung bình (1,5 Kw) được giữ bởi giấy lọc sợi thủy tinh GF/C 47 mm Whatman. Hàm lượng bụi trong phát thải được xác định dựa vào khối lượng của giấy lọc trước và sau khi lấy mẫu. Trong phát thải bụi tổng của máy phát điện diesel nồng độ bụi biến thiên theo từng loại nhiên liệu dao động từ 168,59 mg/m³ đến 522,98 mg/m³.

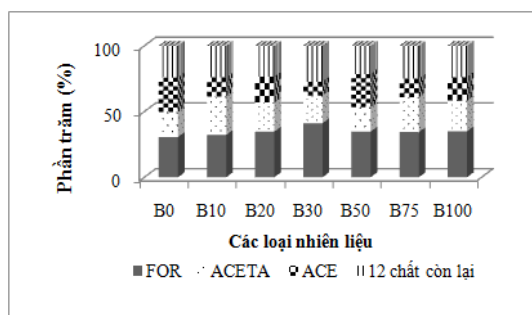


Hình 2. Hàm lượng bụi PM trong phát thải của các động cơ

Từ Hình 2 có thể thấy rằng nồng độ phát thải bụi của nhiên liệu B10, B20, B30, B50, B75 đều ít hơn so với B0, nhưng nồng độ phát thải bụi tại B100 lại lớn hơn so với B0. Tóm lại, phát thải bụi PM giảm khi tỉ lệ biodiesel tăng từ 0 – 20 % trong hỗn hợp nhiên liệu và tăng dần khi tỉ lệ biodiesel tăng từ 20 – 100 %. Nguyên nhân của sự biến thiên phát thải bụi có thể được giải thích như sau: nhiên liệu biodiesel (Biodiesel Fuel – BDF) có nguồn gốc sinh học do đó trong thành phần của nó không chứa các hợp chất hydrocarbon thơm và sulfur nên khi bị đốt cháy trong buồng đốt của động cơ diesel, biodiesel không hình thành các bụi sulfate và hydrocarbon [14]. Do vậy, ở các hỗn hợp nhiên liệu có chứa BDF (B10, B20, B30, B50, B75) phát thải bụi giảm so với nhiên liệu diesel (B0). Tuy nhiên, độ nhớt của hỗn hợp nhiên liệu tăng lên tỉ lệ thuận với phần trăm BDF có trong hỗn hợp diesel và biodiesel. Chính điều này đã gây ảnh hưởng đến sự phun nhiên liệu trong động cơ, từ đó gây cản trở đối với sự đốt cháy nhiên liệu trong buồng đốt

động cơ diesel và làm tăng hợp phần hữu cơ hòa tan (soluble organic fraction – SOF) hấp phụ trên các hạt bụi phát thải từ máy phát điện làm tăng khối lượng bụi [14]. Đó là lý do khiến cho nồng độ bụi bắt đầu tăng dần từ B30 trở đi cho đến khi vượt qua nồng độ bụi của B0 tại B100. Kết quả đạt được trong nghiên cứu này cũng có sự tương đồng như nghiên cứu của Yuan-Chung Lin và Charles Peterson. Lin và các cộng tác viên đã thực hiện nghiên cứu đánh giá phát thải bụi từ dầu biodiesel dầu cọ trên máy phát điện tại tải trọng 75 %, kết quả cho thấy so với nhiên liệu dầu diesel thông thường phát thải bụi giảm từ nhiên liệu B10, B20, B30 lần lượt là 51,0 %; 21,4 %; 4,6 %, ngược lại phát thải bụi tăng tại B50, B75 và B100 lần lượt là 10,9 %; 26,9 % và 29,3 % [14]. Tương tự, kết quả nghiên cứu của nhóm nghiên cứu do Charles Peterson dẫn đầu cho thấy rằng phát thải bụi của dầu cọ từ hạt cải dầu giảm 6,08 % tại B20 và tăng 4,1 % ở B50, 16,8 % tại B100 so với B0 [7].

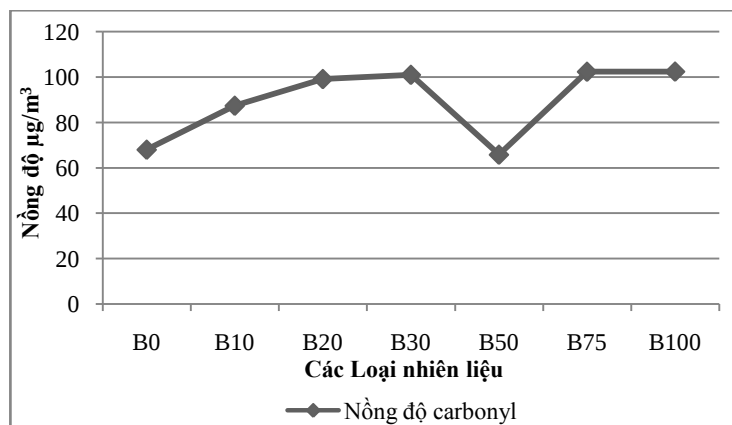
Nồng độ của các hợp chất carbonyl trong phát thải của từng loại nhiên liệu



Hình 3. Phần trăm phát thải của các hợp chất carbonyl

Hình 3 biểu diễn phần trăm nồng độ của carbonyl trong pha khí từ phát thải của máy phát điện sử dụng nhiên liệu biodiesel ở chế độ tải 1,5 kW. Kết quả cho thấy các hợp chất có nồng độ cao trong phát thải ở pha khí là formaldehyde, acetaldehyde, acetone (chiếm hơn 76 % tổng nồng độ các hợp chất carbonyl). Diễn hình là trong phát thải carbonyl của nhiên liệu B10, formaldehyde có nồng độ 28,19 mg/m³ chiếm 32,27 %, nồng độ acetaldehyde là 25,37 mg/m³ chiếm 29,04 %, nồng độ acetone là 12,82 mg/m³ chiếm 14,68 %. Tổng 3 hợp chất này chiếm 75,99 % tổng nồng độ carbonyl phát thải tại B10. Điều này được giải thích như sau: Các hợp chất hydrocarbon có phân tử lượng lớn thường kém ổn định hơn so với các hợp chất hydrocarbon có phân tử lượng nhỏ, do đó sẽ dễ dàng bị phân hủy thành những hydrocarbon có phân tử nhỏ hơn khi có tác động từ các yếu tố bên ngoài và xu hướng này cũng xảy ra với các hợp chất carbonyl. Thông thường các hợp chất carbonyl và hydrocarbon có cùng số carbon sẽ có các tính chất giống nhau. Kết quả là sau khi xảy ra phản ứng cháy, các hợp chất carbonyl có phân tử

lượng lớn được tạo ra (vốn kém ổn định) sẽ bị oxy hóa ngay bởi nhiệt độ để thành các hợp chất carbonyl có khối lượng nhỏ (có số carbon là 1 như formaldehyde hoặc acetaldehyde, acetone) rồi thoát ra ngoài động cơ theo khói thải [13]. Những hợp chất carbonyl còn lại chỉ chiếm khoảng 24 % tổng nồng độ các hợp chất carbonyl. Ngoài ra, các hợp chất carbonyl có nồng độ thấp trong phát thải tại B10 là benzaldehyde (0,42 mg/m³, chiếm 0,483 %), iso-valeraldehyde (0,31 mg/m³, chiếm 0,354 %), o-tolualdehyde (0,52 mg/m³, 0,593 %). Riêng hai chất carbonyl thơm có cấu trúc mạch vòng là *m,p*-tolualdehyde và 2,5-dimethylbenzaldehyde không được phát hiện ở phần lớn các loại nhiên liệu có chứa biodiesel, nguyên nhân là thành phần trong nhiên liệu biodiesel hầu như không có sự tồn tại của các hợp chất hữu cơ có mạch vòng [10, 13] và cũng có thể thấy rằng mặc dù benzaldehyde (hợp chất carbonyl thơm) xuất hiện trong thành phần khói thải nhưng cũng có xu hướng giảm dần khi hàm lượng biodiesel có trong hỗn hợp tăng lên, xu hướng này tương tự như kết quả trong nghiên cứu của Corrêa [8]. So sánh với các nghiên cứu khác, kết quả có được từ nghiên cứu này tương đồng với kết quả nghiên cứu của Chao He. Nghiên cứu này chỉ ra rằng formaldehyde có nồng độ cao nhất chiếm 40 % tổng phát thải carbonyl của nhiên liệu B0 và B100, hợp chất có nồng độ cao tiếp theo là acetaldehyde rồi đến acetone và acrolein [13]. Còn trong nghiên cứu của Shah và các cộng tác viên thì formaldehyde, acetaldehyde, acetone và acrolein là những hợp chất có nồng độ phát thải cao nhất. Các hợp chất này chiếm 89 %, 85 % và 89,6 % tổng phát thải của các nhiên liệu B0, B20 và B100 [20].



Hình 4. Nồng độ carbonyl phát thải ở chế độ tải 1,5 kW.

Hình 4 cho thấy rằng tổng nồng độ carbonyl phát thải trong khí thải động cơ diesel tăng dần khi tăng tỉ lệ biodiesel đầu cò tại tải 1,5 kW ngoại trừ chế độ sử dụng nhiên liệu tại B50. So sánh với mức B0 thì mức tăng lần lượt là 28,61 %; 45,75 %; 48,49 %; -3,24 %; 50,49 % và 50,58 % tương ứng với B10, B20, B30, B50, B75 và B100 ở chế độ tải 1,5 kW.

Kết quả này có thể được giải thích bằng cách xét nồng độ carbonyl từ B0 đến B30. Đối với nhiên liệu thuần diesel (B0), việc hình thành các hợp chất carbonyl có trong khí thải động cơ là kết quả của quá trình đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất hydrocarbon có trong nhiên liệu. Thông thường, khi đốt cháy các hợp chất alkane mạch thẳng (thường được tìm thấy trong nhiên liệu hóa thạch) dưới điều kiện oxy hóa, các alkane này bị chuyển hóa lần lượt thành các alcohol, các hợp chất carbonyl, rồi đến các carbocyclic acid, rồi đến các loại ester và cuối cùng là CO_2 . Tuy nhiên, không có động cơ nào có hiệu suất đốt cháy là 100 % và do đó việc đốt cháy không hoàn toàn nhiên liệu diesel sẽ sản sinh ra vô vàn các hợp chất độc hại như các hợp chất carbonyl [12]. Còn đối với các hỗn hợp nhiên liệu giữa diesel vào biodiesel (B10, B20, B30) mặc dù trong thành phần của nhiên liệu biodiesel không hề chứa các hợp chất carbonyl [10] và vì vậy theo lý thuyết khi bị đốt cháy BDF sẽ không sản sinh ra các hợp chất carbonyl nhưng như đã trình bày ở trên nồng

độ carbonyl lại tăng dần từ B0 đến B30. Do đó sự tăng dần của các hợp chất carbonyl có trong khí thải động cơ tại nhiên liệu B10, B20 và B30 so với B0 là do quá trình đốt cháy của các hợp chất ester có trong thành phần nhiên liệu biodiesel [10] bởi vì quá trình đốt cháy nhiên liệu biodiesel chính là quá trình cắt mạch carbon của các phân tử ester có mạch carbon dài thành các hợp chất hydrocarbon có mạch ngắn hơn và trong quá trình cắt mạch của phân tử ester ($\text{R}_1\text{-CO-O-R}_2$) liên kết C-O lại là liên kết thường xuyên dễ bị cắt đứt nhất trong quá trình cắt mạch và hình thành nên các hợp chất carbonyl ($\text{R}_1\text{-CHO}$) [19]. Vì vậy việc đốt cháy phân tử ester có trong nhiên liệu biodiesel là nguyên nhân chính của việc phát thải carbonyl từ nhiên liệu biodiesel [8, 9].

Tiếp theo là việc giải thích đến nồng độ carbonyl phát thải tại nhiên liệu B50. Theo Hình 4, nồng độ carbonyl tại B50 thấp nhất so với các mức nhiên liệu khác. Kết quả nghiên cứu này cũng tương đồng với kết quả nghiên cứu của Guariero và các cộng sự [12]. Trong đó các mức nhiên liệu B0, B2, B5, B10, B20, B50, B75, B100 lần lượt được nghiên cứu để khảo sát sự thay đổi của phát thải carbonyl. Kết quả cho thấy B50 có mức phát thải carbonyl thấp nhất (thấp hơn cả phát thải carbonyl tại nhiên liệu B0) trong tất cả các nhiên liệu được nghiên cứu [12]. Kết quả này có thể được giải thích là do nhiên liệu biodiesel có chỉ số cetane cao (Bảng 2) và hàm

lượng oxygen tồn tại nhiều hơn so với diesel [17]. Nhiên liệu có chỉ số cetane cao sẽ làm giảm thời gian trì hoãn của nhiên liệu trong động cơ và giúp cho quá trình cháy xảy ra triệt để hơn, khiến cho hàm lượng phát thải các hợp chất hydrocarbon giảm xuống, còn hàm lượng oxygen cao sẽ giúp làm tăng hiệu suất của quá trình cháy và giảm phát thải [17]. Tuy nhiên Hình 4 cho thấy chỉ tới khi B50, hàm lượng carbonyl mới giảm xuống một cách rõ ràng, còn tại những loại nhiên liệu trước (B10, B20, B30) lại có xu hướng tăng lên hàm lượng carbonyl phát thải. Điều này có thể được giải thích như sau: do khi tỉ lệ phối trộn nhiên liệu đạt tới B50 (với 50 % diesel và 50 % biodiesel) mới đủ hàm lượng biodiesel trong hỗn hợp nhiên liệu để thúc đẩy quá trình đốt cháy một cách toàn diện hơn và làm giảm phát thải các hợp chất carbonyl [12].

Cuối cùng là sự giải thích nồng độ phát thải carbonyl tại B75 và B100. Mặc dù phần trăm nhiên liệu biodiesel tại hai loại nhiên liệu B75, B100 đạt 75 % và 100 % (cao hơn so với B50) nhưng Hình 4 cho thấy nồng độ phát thải carbonyl của B75, B100 vẫn theo xu hướng tăng và cao hơn so với các loại nhiên liệu còn lại (trái ngược với xu hướng của B50). Nguyên nhân của hiện tượng này là do độ nhớt của BDF dầu cò lớn hơn so với DO (Bảng 2) nên khi tỉ lệ BDF dầu cò trong hỗn hợp nhiên liệu (B75 và B100) cao thì độ nhớt của hỗn hợp nhiên liệu cũng cao và ảnh hưởng đến quá trình phun nhiên liệu của động cơ [14], làm cho nhiên liệu cháy chậm hơn so với bình thường. Điều này khiến cho quá trình đốt cháy nhiên liệu trong động cơ diễn ra không hoàn toàn và như thế hình thành nhiều phát thải hơn [21], đặc biệt là phát thải các hợp chất carbonyl. Nghiên cứu của Guarieiro và các cộng sự cũng cho thấy có sự gia tăng phát thải carbonyl so với B50 khi cho động cơ diesel hoạt động tại nhiên liệu B75 và B100 [12].

Đánh giá tiềm năng hình thành ozone của các hợp chất carbonyl

Các hợp chất carbonyl như formaldehyde, acetaldehyde, acrolein, crotonaldehyde ngoài việc được biết đến như là những chất độc có khả năng gây dị ứng đối với mắt, da, hệ thống hô hấp, hay nghiêm trọng hơn là ung thư [2]. Các hợp chất này còn được biết đến như là những chất tiền thân hình thành nên ozone trong không khí xung quanh [6], chính điều này đã đặt ra vấn đề là làm sao có thể kiểm soát hàm lượng ozone trong không khí, đặc biệt là hàm lượng ozone phát sinh từ sự biến đổi chuyển hóa các chất có trong khói thải động cơ xăng hay diesel (vốn là những nguồn phát thải chính trong khu vực đô thị). Do đó, trong nghiên cứu này tác giả tiến hành nghiên cứu tiềm năng hình thành ozone từ phát thải carbonyl của động cơ diesel sử dụng nhiên liệu diesel thông thường và nhiên liệu sinh học biodiesel, dựa trên hệ số “gia tăng phản ứng tối đa” (Maximum Incremental Reactivity – MIR). Hệ số này được sử dụng để đánh giá tiềm năng hình thành ozone tối đa của các hợp chất carbonyl phát thải từ động cơ diesel trong điều kiện khí quyển đặc trưng [6].

Công thức tính tổng tiềm năng hình thành ozone của các hợp chất carbonyl [6]:

$$P = \sum_{i=1}^n (MIR_i \times Q \times C_i \times 10^{-3}) (*)$$

P: Tiềm năng tạo thành ozone của tổng cộng 15 hợp chất carbonyl trong điều kiện làm việc (gO₃/h).

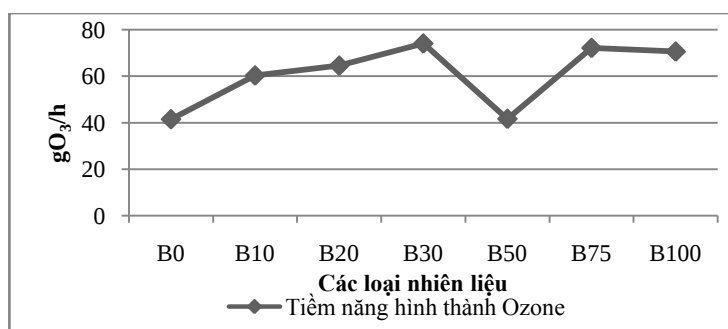
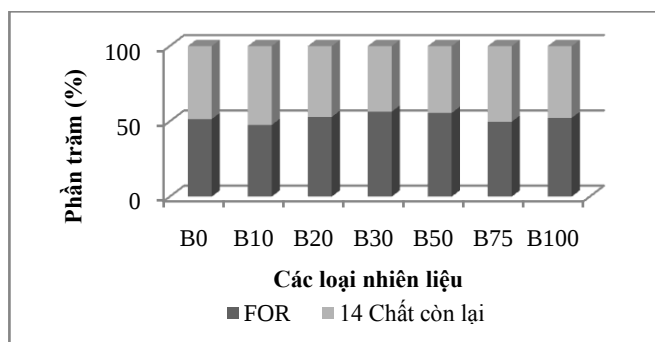
MIR_i: Hệ số “gia tăng phản ứng tối đa” của hợp chất carbonyl thứ i (gO₃/gCCs) (hệ số này được trình bày chi tiết trong Bảng 3).

Q: Lưu lượng khí thải (m³/h).

C_i: Nồng độ của hợp chất carbonyl thứ i (mg/m³).

Bảng 3. Hệ số MIR của từng loại hợp chất carbonyl [6]

Các hợp chất carbonyl	Phân tử lượng (g/mol)	Hệ số MIR (gO_3/gCCs)
Formaldehyde	30	9,46
Acetaldehyde	44	6,54
Acrolein	56	7,45
Acetone	58	0,36
Propionaldehyde	58	7,08
Crotonaldehyde	70	9,39
Butyraldehyde	72	5,97
iso-Valeraldehyde	86	4,97
Valeraldehyde	86	5,08
Benzaldehyde	106	-0,67
<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> - Tolualdehyde	120	-0,59
Hexaldehyde	100	4,35
2,5-dimethylbenzaldehyde	120	-0,59

**Hình 5.** Khả năng hình thành ozone của các loại nhiên liệu**Hình 6.** Phần trăm tiềm năng hình thành ozone của formaldehyde so với 14 hợp chất carbonyl còn lại

Hình 5 cho thấy tiềm năng hình thành ozone từ phát thải carbonyl của các loại nhiên liệu có xu hướng tăng dần từ B0 đến B30 rồi giảm xuống tại B50, tăng trở lại tại B75. Cụ thể là tiềm năng

hình thành ozone của các loại nhiên liệu B10, B20, B30, B50, B75 và B100 tăng so với nhiên liệu diesel (B0) tương ứng là: 45,28 %; 55,42 %; 78,37 %; 0,43 %; 73,81 % và 70,02 %. Xu hướng

thay đổi này khá giống với xu hướng của nồng độ phát thải các hợp chất carbonyl (Hình 4). Điều này được giải thích như sau: theo như công thức (*) đại lượng P (tiềm năng hình thành ozone của các hợp chất carbonyl) phụ thuộc vào 2 đại lượng có sự thay đổi giữa các loại nhiên liệu đó là: lưu lượng khí thải và nồng độ phát thải carbonyl. Thế nhưng, lưu lượng khí thải như đã đề cập ở trên lại không thay đổi nhiều khi thay đổi loại nhiên liệu được sử dụng, do đó chỉ còn nồng độ phát thải carbonyl là có sự biến đổi lớn nhất giữa các loại dầu và vì vậy khả năng hình thành ozone cũng có xu hướng tương tự như nồng độ phát thải carbonyl. Mặt khác, Hình 5 cho thấy tiềm năng hình thành ozone khi động cơ diesel chạy nhiên liệu B30 là lớn nhất và thấp nhất là B0. Kết quả này được giải thích là do tiềm năng hình thành ozone của formaldehyde là lớn nhất (do có hệ số MIR lớn nhất so với các loại chất khác và chiếm hơn 50 % tiềm năng hình thành ozone của từng loại nhiên liệu (Hình 6)). Vì vậy, tiềm năng hình thành ozone của formaldehyde có ảnh hưởng lớn nhất đến tiềm năng hình thành ozone của phát thải từng loại dầu và với B30 được tiềm năng hình thành ozone của formaldehyde của B30 là lớn nhất tương ứng là 41,74 gO_3/h và với B0 thì tiềm năng hình thành ozone của formaldehyde của B0 là nhỏ nhất tương ứng là 21,37 gO_3/h .

KẾT LUẬN

Nghiên cứu được tiến hành để đo đạc, đánh giá phát thải bụi và các hợp chất carbonyl của máy phát điện KAMA – KDE3500T tại chế độ tải 1,5 Kw sử dụng nhiên liệu biodiesel. Từ việc phân tích, đánh giá các số liệu có được những kết luận có thể được rút ra như sau:

Hàm lượng bụi dao động từ 168,59 mg/m^3 đến 522,98 mg/m^3 . Xu hướng chung của phát thải bụi từ các loại nhiên liệu giảm dần từ B0 đến B20 do BDF có nguồn gốc sinh học, sau đó tăng dần từ B20 và đạt cực đại tại B100 do độ nhớt nhiên

liệu tăng làm gia tăng hợp phần các chất hữu cơ hòa tan.

Với tất cả các loại nhiên liệu, các hợp chất có nồng độ cao là formaldehyde, acetaldehyde và acetone. Xét về sự phân bố thì 3 hợp chất formaldehyde, acetaldehyde và acetone chiếm đến 76 % tổng các hợp chất carbonyl phát thải, 12 hợp chất carbonyl còn lại chỉ chiếm 24 % tổng các hợp chất carbonyl phát thải. Kết quả đo đạc về nồng độ phát thải carbonyl cho thấy so với B0 thì mức tăng lần lượt là 28,61 %; 45,75 %; 48,49 %; -3,24%; 50,49% và 50,58% tương ứng với B10, B20, B30, B50, B75 và B100 ở chế độ tải 1,5 kW.

Sử dụng giá trị tiềm năng hình thành ozone P để đánh giá tiềm năng hình thành ozone của các hợp chất carbonyl thông qua hệ số phản ứng gia tăng tối đa – MIR. So với B0 thì mức tăng của tiềm năng hình thành ozone lần lượt là 45,28 %; 55,42 %; 78,37 %; 0,43 %; 73,81 % và 70,02 % tương ứng với B10, B20, B30, B50, B75 và B100. Các số liệu này cho thấy nhiên liệu B30 có tiềm năng hình thành ozone nhiều nhất và B0 có tiềm năng hình thành ozone ít nhất.

Tuy nhiên, do thiếu hụt về trang thiết bị và thời gian nghiên cứu nên vẫn chưa xác định được nồng độ carbonyl tồn tại trong BDF và các hỗn hợp phối trộn cũng như chưa xác định được nồng độ các chất hữu cơ hòa tan trong bụi phát thải từ động cơ, ngoài ra, cũng chưa đánh giá được hiệu suất chuyển hoá năng lượng của động cơ.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu này thực hiện nhờ tài trợ một phần của Cơ quan Khoa học Công nghệ Nhật Bản (JST) và Văn phòng Hợp tác Quốc tế Nhật Bản (JICA), nghiên cứu thuộc dự án phát triển bền vững: “Multi-beneficial measure for mitigation of climate change in Vietnam and Indochina countries by development of biomass energy”.

Evaluation of carbonyl emission from diesel engine generator using biodiesel fuel

- To Thi Hien
- Tu Minh Khang
- Le Xuan Vinh
University of Science, VNU-HCM
- Takenaka Norimichi
Osaka Prefecture University, Japan

ABSTRACT

This research was carried out to measure and evaluate the emission of particulate matters and the emission of carbonyl compounds from diesel engine KAMA - KDE3500T generator under 1.5 kW load for seven test fuels: B0 (pure diesel fuel) B10 (10 % palm biodiesel + 90 % pure diesel fuel), B20, B30, B50, B75, and B100, respectively. The results showed that the emission concentration of particulate matters reduced from B0 to B20, and increased from B30 to B100. The concrete data were that 348.65 mg/m³, 297.27 mg/m³, 168.59 mg/m³, 169.74 mg/m³, 259.98 mg/m³, 330.30 mg/m³ and 522.98 mg/m³ for B0, B10, B20, B30, B50, B75 and B100, respectively. The emission concentration of carbonyl compound raised from B0 to B30, and suddenly decreased at B50, and increased again from B75 to B100. The concrete data were that 67.99 mg/m³, 87.35 mg/m³, 99.10 mg/m³, 100.96 mg/m³, 65.79 mg/m³, 102.32 mg/m³, 102.38 mg/m³ for B0, B10, B20, B30, B50, B75 and B100, respectively. The highest concentration compounds were formaldehyde, acetaldehyde, and acetone.

Keywords: carbonyl compounds, palm biodiesel, diesel engine generator, generator emission.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Đ.T. Ngô, Hóa học dầu mỏ và khí, Nhà Xuất Bản Khoa học Kỹ thuật, Hà Nội, 54-55 (2006).
- [2]. Center for Environmental Research Information, Compendium Method TO-11A "Determination of formaldehyde in ambient air using adsorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC) [Active sampling methodology]", U.S. Environmental Protection Agency - USEPA, USA (1999).
- [3]. Environmental Health Criteria 89: Formaldehyde, 127: Acrolein, and 167: acetaldehyde, World Health Organization - WHO, Geneva, Switzerland (1989).
- [4]. The original list of hazardous air pollutants, U.S. Environmental Protection Agency-USEPA, USA, 2012. Available at: <http://www.epa.gov/ttn/atw/188polls.html>
- [5]. W.P.L. Carter, Computer modeling of environmental chamber measurements old maximum incremental reactivities of volatile organic compounds, *Atmospheric Environment*, 29, 2513-2527 (1995).
- [6]. M. Chai, L. Ming, L. Fuyan, T. Aisha, D. Nancy, W. Libya, The use of biodiesel blends on a non-road generator and its

- impacts on ozone formation potentials based on carbonyl emissions, *Environmental Pollution*, 178, 159-165 (2013).
- [7]. L.P. Charles, L.R. Daryl, C.T. Joseph, M.B. Sidney, C. Craig, Ethyl ester of rapeseed used as a biodiesel fuel—a case study, *Biomass and Bioenergy*, 10, 331-336 (1996).
- [8]. S.M. Corrêa, A. Graciela, Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust, *Atmospheric Environment*, 42, 769-775 (2008).
- [9]. F. Georgios, K. Georgio, K. Marina, T. Theodoros, N. Leonidas, B. Evangelos, S. Stamoulis, S. Zissis, Effect of biodiesel on passenger car fuel consumption, regulated and non-regulated pollutant emissions over legislated and real-world driving cycles, *Fuel*, 88, 1608-1617 (2009).
- [10]. K. Georgios, B. Vasiliki, S. Stamoulis, B. Evangelos, Biodiesel emissions profile in modern diesel vehicles. Part 2: Effect of biodiesel origin on carbonyl, PAH, nitro-PAH and oxy-PAH emission, *Science of the Total Environment*, 409, 738-747 (2011).
- [11]. L.L.N. Guarieiro, F.S. Amanda, A.T. Ednildo, B.A. Jailson, Emission profile of 18 carbonyl compounds CO, CO₂, and NO_x emitted by a diesel engine fuelled with diesel and ternary blends containing diesel, ethanol and biodiesel or vegetable oils, *Atmospheric Environment*, 43, 2754-2761 (2009).
- [12]. L.L.N. Guarieiro, A.P.P. Pedro, A.T. Ednildo, O.R. Gisele, B.A. Jailson, Carbonyl compounds emitted by a diesel engine fuelled with diesel and biodiesel-diesel blends: Sampling optimization and emissions profile, *Atmospheric Environemnt*, 42, 8211-8218 (2008).
- [13]. C. He, G. Yunshan, T. Jianwei, Y. Kewei, H. Xunlun, W. Junfang, Y. Qiuwen, N.S. Asad, Comparision of carbonyl compounds emissions from diesel engine fuelled with biodiesel and diesel, *Atmospheric Environment*, 43, 3657-3661(2009).
- [14]. Y.C. Lin, L.J. Wen, H. Chung, PAH emissions and energy efficiency of palm-biodiesel blends fuelled on diesel generator, *Atmospheric Environment*, 40, 3930-3940 (2006).
- [15]. M. Matti, Chemical charaterization of particulate emissions from diesel engines: A review, *Journal of Aerosol Science*, 38, 1079-1118 (2007).
- [16]. Y.R. Nestor, A.M. Harvey, S. Hugo, Characterizing priority polycyclic aromatic hydrocarbons in particulate matter from diesel and palm oil-based biodiesel B15 combustion, *Atmospheric Environment*, 45, 6158-6162 (2011).
- [17]. C.Y. Peng, H.Y. Hise, H.L. Cheng, M.C. Shu, Effects of the biodiesel blend fuel on aldehyde emissions from diesel engine exhaust, *Atmospheric Environment*, 42, 906-915 (2008).
- [18]. R. Sarin, S. Meeta, S. Sinharay, R.K. Malhotra, Jatropha–Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia, *Fuel*, 86, 1365-1371 (2007).
- [19]. W.R. Schwartz, S.C. McEnally, L.D. Pfefferle, Decomposition and hydrocarbon growth processes for esters in non-premixed flames, *J. Pys. Chem*, 110, 6643-6648 (2006).
- [20]. N.A. Shah, Y. Ge, J. Tan, Carbonyls emission comparision of a turbocharged diesel engine fuelled with diesel, biodiesel, and biodiesel-diesel blend, *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, 3, 111-118 (2009).
- [21]. J.H. Tsai, J.C. Shui, L.H. Kuo, Y.C. Lin, J.L. Wen, C.L. Chih, Y.L. Wen, PM, Carbon, and PAH emissions from a diesel generator fulled with soy-biodiesel blends, *Journal of Hazadous Material*, 179, 237-243 (2010).