

NGHIÊN CỨU SẢN XUẤT CO₂ LỎNG TỪ LÒ HOI ĐỐT SINH KHỐI THAY THẾ NHIÊN LIỆU HÓA THẠCH

NGUYỄN THANH QUANG

Khoa Công nghệ Nhiệt Lạnh, Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

Tác giả liên hệ: nguyenthanhquang@iuh.edu.vn

DOIs: <https://www.doi.org/10.46242/jstiuh.v78i6.5703>

Tóm tắt. Dioxide carbon (CO₂) lỏng được sử dụng nhiều trong công nghiệp và đời sống. CO₂ được sản xuất chủ yếu từ quá trình lên men (sản xuất bia, rượu, nước giải khát, cồn ethanol) hay từ quá trình đốt trực tiếp nhiên liệu Diezen (DO), khí thiên nhiên (NG), từ quá trình sản xuất phân đạm, hay từ việc nung đá vôi (CaCO₃). Hiện ở Việt Nam, lượng CO₂ cung ứng ra thị trường chưa đáp ứng được nhu cầu thực tế. Nhằm góp phần gia tăng nguồn cung, nhóm nghiên cứu đề xuất thêm một giải pháp sản xuất CO₂ lỏng từ lò hơi đốt nhiên liệu sinh khối (biomass). Kết quả chính trong nghiên cứu trình bày trong bài báo là đã thiết kế và chế tạo được một hệ thống sản xuất CO₂ lỏng qui mô công nghiệp từ khói của lò hơi đốt nhiên liệu sinh khối. Hệ thống thu hồi CO₂ có năng suất 50 tấn CO₂ lỏng/ngày đêm. Lưu lượng khói hút vào hệ thống: 22.000-25.000 m³/h, nhiệt độ khói vào hệ thống: 42-45°C, lưu lượng MEA: 65-70 m³/h, nhiệt độ bình hấp thụ: 42-45°C, nhiệt độ bình giải hấp: 115-125°C, áp suất hơi cấp 3 bar(a), lưu lượng hơi cấp 6-7 tấn/ giờ. Tính ra lượng hơi tiêu thụ cho sản xuất 1 tấn CO₂ trong khoảng 2,8 - 3,2 tấn hơi. Hệ thống đáp ứng được các tiêu chí về môi trường sản xuất CO₂ “xanh”, giảm phát thải khí nhà kính, đáp ứng được nhu cầu CO₂ lỏng trong tương lai. Hệ thống có thể được áp dụng cho các lò hơi đốt biomass công suất lớn.

Từ khóa. dioxide carbon, CO₂ lỏng, lò hơi, sinh khối, sản xuất CO₂ lỏng

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Dioxide carbon (CO₂) lỏng đang được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau. Trong công nghiệp thực phẩm chúng có thể sử dụng làm môi chất lạnh trực tiếp hoặc gián tiếp (đá khô), bổ sung tạo gas cho đồ uống (bia, rượu, nước giải khát), làm môi chất chiết xuất thực phẩm, CO₂ rắn còn dùng làm lạnh thực phẩm trực tiếp trong xe tải lạnh. Trong các ngành công nghiệp khác, Carbon lỏng được sử dụng làm chất pha lỏng trong phun sơn, gây nổ trong các mỏ khai thác than, khai thác dầu mỏ, sản xuất phân Ure, làm môi chất khí cho công nghệ hàn và môi chất khí trong máy lazer,... Trong đời sống, Carbon lỏng được dùng trong các hệ thống chữa cháy, gây mưa nhân tạo, tạo khói sân khấu, trong sinh học thì được sử dụng để nuôi trồng thực vật.

Các nguồn sản xuất CO₂ lỏng bao gồm từ quá trình lên men (rượu, bia, ethanol), từ đốt trực tiếp nhiên liệu dầu (DO), khí tự nhiên (NG) và từ các nguồn khác như lò nung vôi,... Khí CO₂ phát sinh từ nhiều nguồn khác nhau trong hoạt động của con người, được chia thành ba nhóm chính theo nồng độ. Nguồn có nồng độ CO₂ cao bao gồm các quá trình sản xuất Amoniac, Methanol, Bio-Ethanol (nhiên liệu sinh học), hóa dầu và nấu bia. Nguồn có nồng độ CO₂ trung bình chủ yếu từ khí sinh học (Biogas) và lò nung vôi. Trong khi đó, các nguồn có nồng độ CO₂ thấp gồm khói từ lò hơi, lò xi măng, lò luyện kim và lò đốt.

Các công nghệ thu hồi CO₂ cơ bản bao gồm bốn giai đoạn: thu gom khí chứa CO₂, tách tạp chất và loại bỏ hơi ẩm, làm giàu khí CO₂, và hóa lỏng để lưu trữ hoặc sử dụng. Nhiệt cần cho giải hấp phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ CO₂ trong khí, nồng độ dung dịch MEA, lưu lượng dung dịch MEA, nhiệt độ/áp suất thấp giải hấp, nhiệt độ thấp hấp thụ. Một số nhà sản xuất đã cho biết nhiên liệu dầu DO tiêu hao cho quá trình sản xuất khoảng 304 kg cho sản xuất 1 tấn CO₂ [1-5]. Thông thường, chất lỏng hữu cơ chọn lọc và áp dụng nguyên lý hệ thống hấp thụ - nhả, sử dụng môi chất là monethanolamine (MEA), methyl-diethanolamine (MDEA), triethanolamine (TEA), và 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP). Trong đó MEA được sử dụng nhiều do dễ điều chế và rẻ. Các tính chất nhiệt động của monoethanolamine (MEA), 3-piperidinmethanol (3PM) và hỗn hợp của chúng được xem xét trong nghiên cứu ở tài liệu [6]. Thực nghiệm xác định tổng lượng nhiệt cần để giải hấp CO₂ từ dung dịch MEA với lưu lượng và nồng độ khác nhau và xác định có một lưu lượng tối ưu và khoảng nồng độ MEA tối ưu. Tổng năng lượng cần cho 3

thành phần trên dao động từ 4.260.000kJ/tấn CO₂ đến 9.500.000kJ/tấnCO₂ [8]. Một số tài liệu khác đưa ra nhiệt cần thiết trong khoảng 3.600.000-3.800.000kJ/tấn CO₂ [11-13]. Sử dụng mô hình hóa với dung dịch MEA có nồng độ 35%kl., lượng nhiệt cần là 4.596kJ/kg CO₂ [10]. Khi sử dụng hơi, trong thực tế vận hành do sự thay đổi nồng độ dung dịch MEA nên cần nằm trong khoảng 2,41-3,33 tấn hơi cho sản xuất 1 tấn CO₂ lỏng [14].

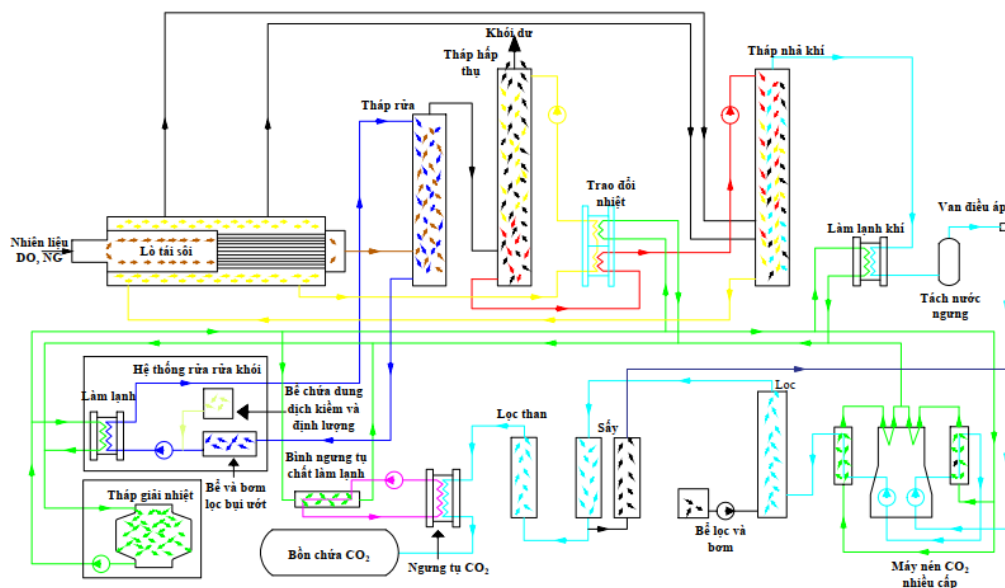
Theo hiểu biết của tác giả, tại Việt Nam, hiện chưa có tài liệu nào đề cập đến việc sản xuất CO₂ lỏng qui mô công nghiệp từ khói lò hơi đốt sinh khối (biomass). Nếu thu hồi được CO₂ trong khói lò hơi biomass để sử dụng lại thì đây sẽ là CO₂ “xanh” và có mục tiêu kép: giảm nhiên liệu hóa thạch (dầu DO, Gas), giảm phát thải CO₂ ra môi trường góp phần giảm phát thải khí nhà kính, chống biến đổi khí hậu. Ngoài ra phương án này còn tận dụng được nguồn nhiệt của lò hơi có sẵn. CO₂ lỏng sản xuất ra có chất lượng đảm bảo cho sử dụng trong công nghiệp và tiêu dùng tương đương như sản xuất từ các nguồn khác.

Trước nhu cầu sử dụng CO₂ lỏng vào các ngành nghề khác nhau ngày càng gia tăng, tác giả bài báo thực hiện một nghiên cứu về khả năng sản xuất CO₂ lỏng từ lò hơi đốt nhiên liệu sinh khối nhằm thay thế việc sản xuất CO₂ lỏng từ việc đốt nhiên liệu hóa thạch. Nghiên cứu tập trung cho việc xác định các chỉ số cơ bản để sản xuất CO₂ lỏng từ khí thải của lò hơi từ việc đốt nhiên liệu sinh khối, thay thế nhiên liệu hóa thạch.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP

2.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất CO₂ lỏng từ nhiên liệu DO/NG

Các công nghệ sản xuất CO₂ lỏng từ các hệ thống đốt nhiên liệu lỏng/khí đã được nghiên cứu và thương mại hóa từ lâu. Sơ đồ nguyên lý hệ thống được trình bày trên Hình 1 [3,4]. Nhiên liệu (DO, NG) được đốt trong buồng đốt cùng với không khí để tạo khí CO₂. Buồng đốt cũng kết hợp để làm thiết bị tái sôi (reboiler) sử dụng cho quá trình nhả hấp. Khói sinh ra có nồng độ CO₂ tương đối thấp sẽ được làm nguội, sau đó được tách tạp chất nhờ tháp rửa và tiếp theo là đi vào bình hấp thụ. Tại bình hấp thụ khí CO₂ sẽ được môi chất hấp thụ chọn lọc, các khí còn lại sẽ được xả thải ra môi trường. Sau khi hấp thụ môi chất sẽ được cho đi qua tháp nhả hấp thụ và giải phóng khí CO₂. Quá trình giải phóng khí CO₂ ra khỏi môi chất cần có năng lượng nhiệt và được lấy từ quá trình đốt cháy nhiên liệu ban đầu nhờ thiết bị tái sôi. Khí CO₂ sau đó được làm mát, tách ẩm, nén, làm sạch và hóa lỏng. Sản phẩm CO₂ lỏng được chứa trong bình và được cấp đến nơi tiêu thụ. Trong sản xuất CO₂ lỏng từ nhiên liệu thì chi phí lớn nhất là chi phí cho nhiên liệu. Tiêu hao nhiên liệu DO khi sản xuất 1 tấn CO₂ theo hãng COMTECSWISS là 340 kg [1], số liệu của hãng ASCO là 349kg [4]. Nghiên cứu tập trung cho tính toán quan hệ cân bằng giữa lượng nhiệt tỏa ra của nhiên liệu với lượng nhiệt cần thiết cho quá trình trên cơ sở một đơn vị sản phẩm CO₂.



Hình 1. Sơ đồ nguyên lý sản xuất CO₂ lỏng từ DO/NG [3]

2.2. Nồng độ CO₂ trong khói khi đốt nhiên liệu khác nhau

2.2.1. Đốt nhiên liệu sinh khối (biomass)

Nhiên liệu sinh khối thường sử dụng trong lò hơi là gỗ băm, mùn cưa, bột gỗ, viên gỗ, trấu viên, trấu rời. Nguồn gốc chính là cành cây và trấu. Thành phần nhiên liệu sinh khối ở điều kiện làm việc (lv) thường sử dụng được cho trong Bảng 1 sau đây.

Bảng 1. Phân tích thành phần nhiên liệu biomass

Thành phần	Carbon	Hydro	Nitơ	Oxy	Lưu huỳnh	Độ tro	Độ ẩm	Nhiệt trị
Ký hiệu	C _{lv}	H _{lv}	N _{lv}	O _{lv}	S _{lv}	A _{lv}	W _{lv}	Q _t ^{lv}
Đơn vị	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	kJ/kgNL
Gỗ	39,60	5,20	0,32	34,40	0,00	0,48	20,00	14.500
Trấu	37,13	4,12	0,35	3,16	0,05	17,75	9,00	13.600

Ghi chú: Các thông số phân tích thành phần do tác giả thực hiện, trong trường hợp dùng sinh khối gốc gỗ có độ ẩm khác trên thì phải tính qui đổi về độ ẩm thực.

Theo tài liệu nguồn [6], đối với nhiên liệu rắn có thể tính được các thông số từ Bảng 1 theo các biểu thức sau:

- Không khí lý thuyết cần để đốt cháy 1 kg nhiên liệu:

$$V_{kk,0,s} = (1,866C_{lv} + 5,60H_{lv} + 0,70S_{lv} - 0,70O_{lv})/0,21; \text{ Nm}^3/\text{kg} \quad (1)$$

- Không khí thực tế cần cấp:

$$V_{kk,s} = n \cdot V_{kk,0,s}; \text{ Nm}^3/\text{kgNL}; \quad (2)$$

với n: hệ số không khí thừa (n>1)

- Lượng CO₂ sinh ra:

$$V_{CO_2} = 1,866 \cdot C_{lv}; \text{ Nm}^3/\text{kgNL} \quad (3)$$

- Lượng SO₂ sinh ra:

$$V_{SO_2} = 0,70 \cdot S_{lv}; \text{ Nm}^3/\text{kgNL} \quad (4)$$

- Lượng H₂O sinh ra:

$$V_{H_2O} = 11,20H_{lv} + 1,24W_{lv}; \text{ Nm}^3/\text{kgNL} \quad (5)$$

- Lượng N₂ trong khói:

$$V_{N_2} = 0,79n \cdot V_{kk}^0 + 0,008N_{lv}; \text{ Nm}^3/\text{kgNL} \quad (6)$$

- Lượng O₂ trong khói:

$$V_{O_2} = 0,21(n-1) \cdot V_{kk,0,s}; \text{ Nm}^3/\text{kgNL} \quad (7)$$

Từ đây xác định

- Nồng độ CO₂ trong khói khô:

$$C_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2} + V_{O_2}}; \%vol. \quad (8)$$

- Nồng độ O₂ trong khói khô

$$C_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{N_2} + V_{O_2}}; \%vol. \quad (9)$$

Kết quả tính toán nồng độ khí CO₂ và O₂ trong khói phụ thuộc vào hệ số không khí thừa được cho trong Bảng 2. Nhiên liệu gỗ được lấy có độ ẩm 20%.

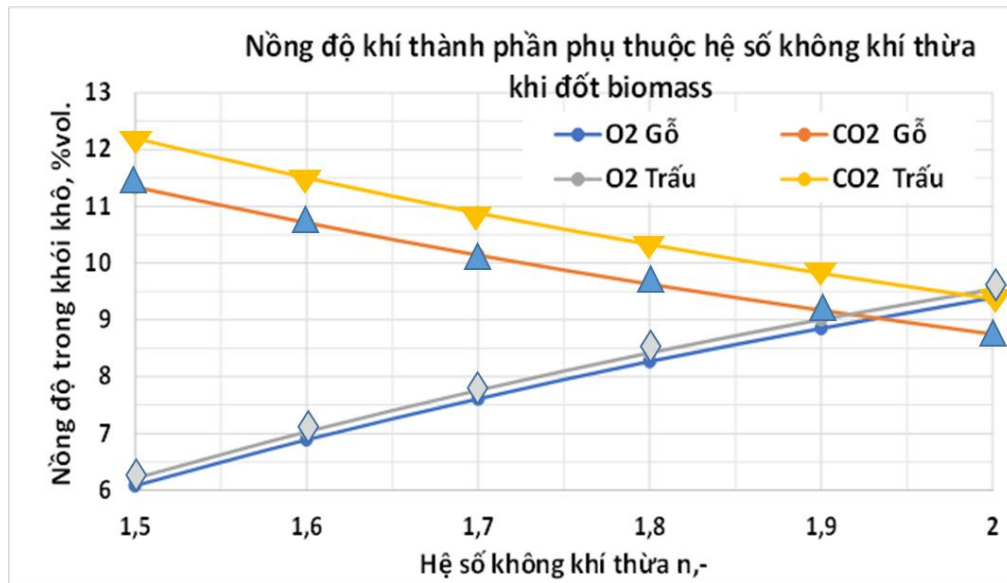
Bảng 2. Kết quả tính nồng độ CO₂ và O₂ với hệ số không khí thừa khác nhau

		Đơn vị	Giá trị					
	HS KK thừa	-	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0
Gỗ	O ₂	%mol/mol	6,08	6,89	7,61	8,27	8,85	9,39
	CO ₂	%mol/mol	11,34	10,71	10,14	9,63	9,17	8,75
Trấu	O ₂	%mol/mol	6,21	7,03	7,76	8,42	9,01	9,54
	CO ₂	%mol/mol	12,20	11,50	10,88	10,33	9,82	9,37

Ghi chú: Nồng độ tính cho khói khô, đo bằng thiết bị đo khói thải công nghiệp

Đồ thị sự phụ thuộc nồng độ vào hệ số không khí thừa được cho trên Hình 2. Từ đây thấy rõ, nồng độ CO₂ trong khói thải phụ thuộc vào hệ số không khí thừa, nếu hệ số không khí thừa càng lớn thì nồng độ CO₂ càng nhỏ. Với các lò hơi trong công nghiệp đốt biomass, hệ số không khí thừa nằm trong khoảng 1,6-1,8

nên nồng độ CO₂ nằm trong khoảng 9,5-11,5%vol. Khi đốt trấu thì nồng độ CO₂ lớn hơn khi đốt gỗ ở cùng hệ số không khí thừa.



Hình 2. Nồng độ khí phụ thuộc không khí thừa đốt biomass

2.2.2. Đốt dầu DO và NG

Dầu DO có thành phần nguyên tố cho trong Bảng 3 sau:

Bảng 3. Phân tích thành phần nguyên tố dầu DO [16]

Thành phần	Carbon	Hydro	Nitơ	Oxy	Lưu huỳnh	Độ tro	Độ ẩm	Nhiệt trị
Ký hiệu	C _{lv}	H _{lv}	N _{lv}	O _{lv}	S _{lv}	A _{lv}	W _{lv}	Q _t ^{lv}
Đơn vị	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	%kg/kg	kJ/kgNL
Giá trị	86,00	13,40	0	0	0,60	0	0	43.040

Từ bảng phân tích thấy rõ thành phần của dầu chủ yếu là Carbon (C) và Hydro (H), có cấu trúc phân tử là C_xH_y. Ngoài ra còn có ít Lưu huỳnh. Nồng độ khí CO₂ và O₂ trong khói khô cũng được xác định theo các công thức giống trường hợp đốt nhiên liệu biomass ở trên. Đối với khí thiên nhiên (NG), thành phần thể tích khí cho trong bảng sau (theo phân tích khí NG của Việt Nam của tác giả)

Bảng 4. Phân tích thành phần khí thiên nhiên NG [16]

Thành phần	Carbon Monoxide	Methan	Ethan	Propan	Butan	Nitơ	Độ tro	Nhiệt trị
Ký hiệu	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂	A	Q _v
Đơn vị	%mol/mol	%mol/mol	%mol/mol	%mol/mol	%mol/mol	%mol/mol	-	kJ/Nm ³
Giá trị	0,063	84,78	13,07	1,49	0,20	0,37	0	40.410

Tính qui đổi ra thành phần khối lượng, được: C_{lv}=75,90%; H_{lv}=23,47%; N_{lv}=0,57%; O_{lv}=0,05%; khối lượng riêng của khí: 0,82kg/Nm³; nhiệt trị thấp làm việc: Q_t^{lv} = 43.952kJ/kg. Khi đốt khí NG, có thể xác định các thông số tính cho 1 m³ khí ở điều kiện chuẩn (Nm³) theo các biểu thức [6]:

- Không khí lý thuyết cho đốt cháy hoàn toàn 1 Nm³ khí NG:

$$V_{kk,0} = 1/0,21 \cdot (0,5 \cdot CO + 2 \cdot CH_4 + 3,5 \cdot C_2H_6 + 5 \cdot C_3H_8 + 6,5 \cdot C_4H_{10}), \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3 \quad (10)$$

- Không khí thực tế cần:

$$V_{kk} = n \cdot V_{kk,0}, \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3; \quad (11)$$

với n>1 là hệ số không khí thừa

- Lượng CO₂ sinh ra:

$$V_{CO_2} = CO + CH_4 + 2 \cdot C_2H_6 + 3 \cdot C_3H_8 + 4 \cdot C_4H_{10}; \text{ Nm}^3/\text{Nm}^3 \quad (12)$$

- Lượng hơi nước sinh ra:

$$V_{H_2O}: 2*CH_4+3*C_2H_6+4*C_3H_8+5*C_4H_{10}; Nm^3/Nm^3 \quad (13)$$

- Lượng N₂ trong khối:

$$V_{N_2} = N_2+0,79*V_{kk,0}+(n-1)*0,79*V_{kk}; Nm^3/Nm^3 \quad (14)$$

- Lượng Oxy trong khối:

$$V_{O_2} = (n-1)*0,21*V_{kk}; Nm^3/Nm^3 \quad (15)$$

Từ đây xác định:

- Nồng độ CO₂ trong khối khô:

$$C_{CO_2} = \frac{V_{CO_2}}{V_{CO_2}+V_{N_2}+V_{O_2}} * 100; \%vol. \quad (16)$$

- Nồng độ O₂ trong khối khô:

$$C_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{CO_2}+V_{N_2}+V_{O_2}} * 100; \%vol. \quad (17)$$

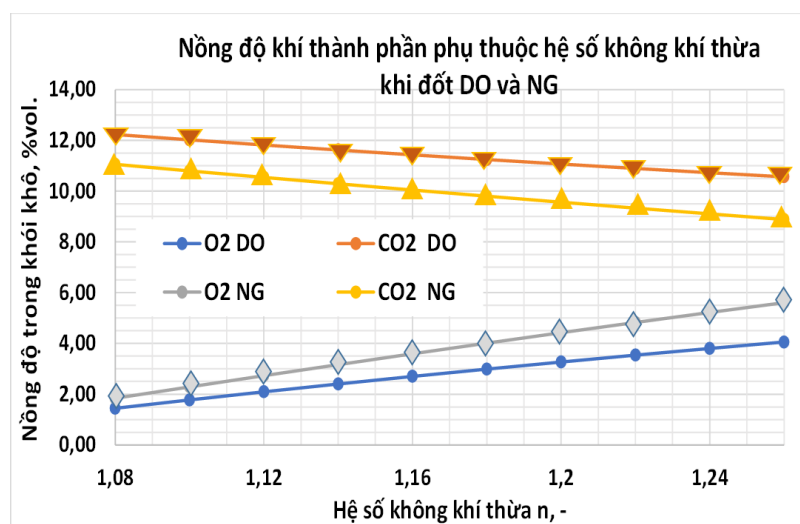
Kết quả tính toán cho khoảng hệ số không khí thừa đốt với bộ đốt công nghiệp cho trong Bảng 5:

Bảng 5. Kết quả tính nồng độ CO₂ và O₂ khi đốt dầu DO, khí NG

		Đ. vị	Giá trị									
n	-		1,08	1,1	1,12	1,14	1,16	1,18	1,2	1,22	1,24	1,26
Dầu DO	O ₂	%vol	1,45	1,78	2,09	2,40	2,70	2,99	3,27	3,54	3,80	4,06
	CO ₂	%vol	12,23	12,02	11,82	11,62	11,43	11,25	11,07	10,89	10,73	10,56
Khí NG	O ₂	%vol	1,84	2,29	2,73	3,17	3,59	4,01	4,42	4,83	5,22	5,61
	CO ₂	%vol	11,06	10,80	10,54	10,29	10,04	9,80	9,56	9,33	9,10	8,88

Đồ thị sự phụ thuộc nồng độ khí CO₂, O₂ trong khối thải phụ thuộc hệ số không khí thừa khi đốt DO và NG được cho trong Hình 3. Với bộ đốt công nghiệp, hệ số không khí thừa nằm trong khoảng 1,1-1,2 nên nồng độ khí CO₂ trong khối khô nằm trong khoảng 9,8 – 11,8%vol. Khi đốt dầu DO thì nồng độ khí CO₂ cao hơn so với đốt Gas ở cùng hệ số không khí thừa.

So sánh Hình 2 và Hình 3, thấy rằng nồng độ khí CO₂ trong khối thải khô khi đốt biomass không khác nhiều so với khi đốt dầu hay Gas. Và như vậy hoàn toàn có thể dùng khối của lò đốt biomass thay thế khối của lò đốt DO hoặc NG để thu hồi khí CO₂.



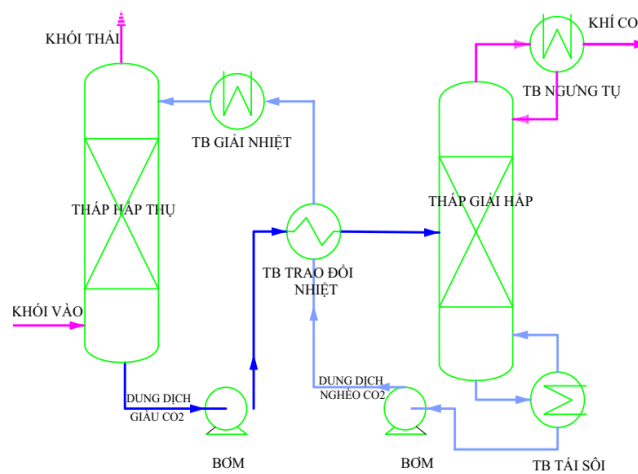
Hình 3. Nồng độ khí phụ thuộc không khí thừa, đốt DO/NG

2.3. Năng lượng cho thu hồi CO₂

Để tách khí CO₂ ra khỏi khối, thông thường, người ta sử dụng chất lỏng hữu cơ chọn lọc và áp dụng nguyên lý của hệ thống hấp thụ - nhả hấp như sơ đồ trong Hình 4 [8-10]. Môi chất sử dụng trong vòng tuần hoàn

thường có gốc amine là MEA: monoethanolamine C_2H_7NO , MDEA: methyldiethanolamine $CH_3N(C_2H_4OH)_2$

+ TEA: triethanolamine $C_6H_{15}NO_3$, AMP: 2-amino-2-methyl-1-propanol $C_4H_{11}NO$. Trong đó MEA được sử dụng nhiều do dễ điều chế và rẻ. Khí sau khi làm sạch tạp chất và khử khí SO_2 sẽ được đưa vào tháp hấp thụ. Tại đây, dung dịch có nhiệt độ thấp ($35-40^\circ C$) được tưới từ trên xuống, tiếp xúc với khí và hấp thụ khí CO_2 , sau đó dung dịch được bơm qua tháp giải hấp (nhả hấp) và giải phóng khí CO_2 ra khỏi dung dịch. Tháp giải hấp làm việc ở nhiệt độ cao $>100^\circ C$ nên được cấp nhiệt bằng thiết bị tái sôi. Nhiệt cần cho giải hấp được cấu thành từ 3 thành phần chính, gồm nhiệt hấp thụ CO_2 trong dung dịch, nhiệt hiện nâng nhiệt độ dung dịch, nhiệt hóa hơi nước trong dung dịch. Ngoài ra còn nhiệt tổn thất ra môi trường chiếm khoảng 2-5% lượng nhiệt cấp. Nhiệt cần cho giải hấp phụ thuộc vào nhiều yếu tố: nồng độ CO_2 trong khí, nồng độ dung dịch MEA, lưu lượng dung dịch MEA, nhiệt độ/áp suất tháp giải hấp, nhiệt độ tháp hấp thụ. Nhiều tác giả đã làm thí nghiệm và tính toán mô hình hóa để xác định nhiệt tiêu thụ cho đưa ra các kết quả khác nhau.



Hình 4. Sơ đồ nguyên lý quá trình thu hồi CO_2 trong khí

X. Li [8] làm thực nghiệm xác định tổng lượng nhiệt cần để giải hấp CO_2 từ dung dịch MEA với lưu lượng và nồng độ khác nhau và xác định có một lưu lượng tối ưu và khoảng nồng độ MEA tối ưu. Tổng năng lượng cần cho 3 thành phần trên dao động từ 4.260.000kJ/tấn CO_2 đến 9.500.000kJ/tấn CO_2 . Lưu lượng CO_2 tăng khi lưu lượng MEA tăng nhưng cũng tiêu hao nhiệt nhiều hơn. Thí nghiệm xác nhận nồng độ MEA tối ưu khoảng 30%kl. Trong khi đó, K. Li [10] tính mô hình hóa với dung dịch MEA có nồng độ 35%kl. lượng nhiệt cần là 4.596kJ/kg CO_2 . Tác giả cũng đưa ra tỉ lệ tiêu hao nhiệt của 3 thành phần trên như sau: nhiệt hấp thụ chiếm 47,24%, nhiệt hiện chiếm 35,14% và nhiệt hóa hơi nước chiếm 17,62%. Ngoài ra, tác giả cũng xác định ảnh hưởng của nồng độ MEA khi tăng từ 25% lên 40% sẽ làm giảm nhu cầu nhiệt của lò tái sôi 14% do giảm lưu lượng dung dịch dẫn đến giảm nhiệt hiện. Tuy nhiên ở nồng độ MEA cao, sự phân hủy MEA do O_2 trong bình hấp thụ tăng nên sẽ phải châm thêm MEA nhiều hơn [15]. Một số tài liệu khác đưa ra nhiệt cần thiết trong khoảng 3.600.000-3.800.000kJ/tấn CO_2 [11-13]. Các thí nghiệm trong phòng thí nghiệm xác định nồng độ dung dịch MEA tối ưu khoảng 30-35%kl thì tiêu thụ nhiệt khoảng 4.600.000kJ/tấn CO_2 (chưa kể tổn thất ra môi trường. Trong thực tế vận hành hệ thống sản xuất CO_2 lỏng, tiêu thụ nhiệt phụ thuộc nhiều yếu tố trong đó chủ yếu là nồng độ dung dịch MEA và lưu lượng của nó khi vào tháp giải hấp. Trong quá trình hoạt động, nồng độ của MEA giảm do một phần bị oxy hóa trong tháp hấp thụ, một phần bị phân hủy trong tháp giải hấp, nếu không châm thêm MEA kịp thời thì tiêu hao nhiệt sẽ tăng lên. Thực tế, nhiệt cần có thể dao động từ 5.230.000 – 7.200.000kJ/tấn CO_2 [14]. Trong tính toán dưới đây chọn tiêu hao nhiệt trung bình là: $Q_{CO_2} = 6.200.000kJ/tấn CO_2$.

2.4. Phương án thu hồi CO_2 từ khói lò hơi đốt biomass

2.4.1. So sánh ưu nhược điểm của 2 phương án dùng dầu DO/Gas và Biomass

Phương án dùng dầu DO/Gas

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SẢN XUẤT CO₂ LỎNG TỪ LÒ HƠI ĐỐT SINH KHỐI...

- CO₂ sản xuất ra từ nhiên liệu hóa thạch
- Thiết bị đơn giản, gọn nhẹ, có thể chế tạo thành khối rồi đem đi lắp tại nơi sử dụng
- Trong khối không có bụi hoặc rất ít nên giảm đầu tư cho phân xử lý khối ban đầu
- Kết hợp lò tái sôi với lò đốt nên yêu cầu điều khiển quá trình cháy cao, tránh nhiệt độ dung dịch cao hơn yêu cầu
- Chi phí năng lượng cao do tiêu hao dầu/gas cao.
- Tỷ lệ thu hồi CO₂ trong khối cao.

Phương án dùng lò hơi Biomass

- Thường sử dụng lò hơi đốt nhiên liệu biomass có sẵn trong công nghiệp
- CO₂ sản xuất ra từ Biomass nên có sản phẩm là CO₂ “xanh”
- Thiết bị phức tạp hơn, kết hợp với lò hơi biomass có sẵn
- Thu hồi CO₂ trong khối lò như đã phân tích ở phần 2, cần có thể hệ thống rửa sạch bụi trong khối.
- Sử dụng Lò tái sôi dùng hơi bão hòa nên vấn đề điều chỉnh giữ ổn định nhiệt độ sẽ dễ dàng hơn.
- Chi phí năng lượng thấp do sử dụng Biomass rẻ hơn dầu/gas nhiều.
- Tỷ lệ thu hồi CO₂ trong khối thấp hơn
- Trong trường hợp dùng trấu, thành phần Lưu huỳnh trong trấu có thể ảnh hưởng đến tuổi thọ của MEA

2.4.2. Tính các chỉ tiêu cần thiết khi thay thế dầu DO bằng Biomass:

+ Từ phản ứng cháy carbon: $C + O_2 \rightarrow CO_2$ có thể tính lượng CO₂ sinh ra:

$$m_{CO_2} = 44/12 \cdot C_{lv}; \text{ kgCO}_2/\text{kgNL} \quad (18)$$

+ Lượng nhiên liệu cần để sinh ra 1 tấn CO₂ trong khối:

$$M_{NL,1} = 1000/m_{CO_2}; \text{ kgNL/tấn CO}_2 \quad (19)$$

+ Lượng nhiệt sinh ra tương ứng với phát sinh 1 tấn CO₂ trong khối thải được xác định theo công thức:

$$Q_1 = M_{NL,1} \cdot Q_t^{lv} \quad (20)$$

Kết quả tính toán từ các công thức (18)→(20) cho 4 loại nhiên liệu đã phân tích được cho trong bảng 6

Bảng 6. Kết quả tính lượng nhiên liệu và lượng nhiệt khi đốt sinh ra 1 tấn CO₂

Loại nhiên liệu	Q_t^{lv} kJ/kg	C_{lv} kg/kgNL	m_{CO_2} kgCO ₂ /kgNL	$M_{NL,1}$ kgNL/tấn CO ₂	Q_1 kJ/tấn CO ₂
Gỗ (W20%)	14.500	0,3960	1,452	688,7	9.986.226
Trấu	13.600	0,3700	1,357	737,1	10.024.570
dầu DO	43.040	0,8600	3,153	317,1	13.649.049
Khí thiên nhiên	43.952	0,7590	2,783	359,3	15.793.029

+ Tiêu hao nhiên liệu dầu DO cho sản xuất CO₂ sử dụng sơ đồ Hình 1 của hệ thống dùng dầu DO được nhà sản xuất cung cấp /1,2,3,4/ là $M_{DO,th}=340\text{kg/tấn CO}_2$.

+ Lượng CO₂ thu hồi trong khối thải sẽ đạt tỉ lệ theo công thức:

$$\begin{aligned} \eta_{CO_2,DO} &= \frac{M_{NL,1}}{M_{DO,th}} \cdot 100\% \\ &= \frac{317,1}{340} \cdot 100\% = 93,27\% \end{aligned} \quad (21)$$

+ Lượng nhiệt tiêu tốn để thu hồi 1 tấn CO₂ là:

$$\begin{aligned} Q_{CO_2,DO,th} &= M_{DO,th} \cdot Q_t^{lv}; \text{ kJ/tấn CO}_2 \\ &= 340 \cdot 43.040 = 14.633.600 \text{ kJ/tấn CO}_2; \end{aligned} \quad (22)$$

+ Hiệu suất nhiệt khi dùng dầu DO được xác định bằng lượng nhiệt cần thiết chia cho lượng nhiệt cấp khi sản xuất 1 tấn CO₂ theo công thức:

$$\begin{aligned} \eta_{DO,th} &= \frac{Q_{CO_2}}{Q_{CO_2,DO,th}} \cdot 100\% \\ &= \frac{6.200.000}{14.633.600} \cdot 100\% = 42,4\% \end{aligned} \quad (23)$$

Như vậy lượng nhiệt thất thoát ra môi trường hơn 50%, qua khối thải và tháp giải nhiệt.

Khi sử dụng lò hơi đốt biomass, do có sẵn hơi bão hòa nên có thể thiết kế lò tái sôi gia nhiệt bằng hơi bão hòa.

+ Lượng hơi cần cấp trung bình cho lò tái sôi có thể tính từ lượng nhiệt cần cho sản xuất 1 tấn CO₂ theo công thức:

$$M_{\text{hơi}} = \frac{Q_{\text{CO}_2}}{r} ; \text{kg hơi/tấn CO}_2 \quad (24)$$

$$= \frac{6.200.000}{2163,5} = 2.870 \frac{\text{kg hơi}}{\text{tấn CO}_2} = 2,87 \frac{\text{tấn hơi}}{\text{tấn CO}_2}$$

Trong đó $r = 2163,5 \text{ kJ/kg}$ là nhiệt ẩn của hơi ở áp suất 3 bar(a)

Trong thực tế vận hành do sự thay đổi nồng độ dung dịch MEA nên cần nằm trong khoảng 2,41-3,33 tấn hơi cho sản xuất 1 tấn CO₂ lỏng /14/.

+ Tiêu hao nhiên liệu biomass cho 1 tấn hơi tính theo công thức:

$$m_{\text{Bio}} = \frac{(i'' - i_{\text{nc}})}{Q_{\text{t}}^{\text{lv}} \eta_{\text{LH}}} ; \text{kgNL/tấn hơi} \quad (25)$$

Trong đó $i'' = 2756,1 \text{ kJ/kg}$ là enthalpy của hơi bão hòa ở áp suất 6 bar(a)

$i_{\text{nc}} = 334,4 \text{ kJ/kg}$ là enthalpy của nước cấp vào lò hơi

$\eta_{\text{LH}} = 78\%$ là hiệu suất lò hơi đốt biomass (lấy giá trị thấp)

+ Lượng nhiên liệu tiêu hao tương ứng cho 1 tấn CO₂:

$$M_{\text{Bio}} = m_{\text{Bio}} * M_{\text{hơi}} ; \text{kgNL/tấn CO}_2 \quad (26)$$

+ Lượng biomass phải đốt thực để thu hồi được 1 tấn CO₂ sẽ là:

$$M_{\text{Bio,th}} = M_{\text{NL,1}} * \eta_{\text{CO}_2, \text{Bio}} ; \text{kgNL/tấn CO}_2 \quad (27)$$

Trong đó $\eta_{\text{CO}_2, \text{Bio}}$ - tỉ lệ thu hồi CO₂ trong khối thải khi đốt biomass, lấy = 90%

+ Lượng hơi sinh ra khi đốt $M_{\text{Bio,th}}$ tương ứng với thu hồi 1 tấn CO₂ sẽ là:

$$M_{\text{hơi,t}} = \frac{M_{\text{Bio,th}}}{m_{\text{Bio}}} ; \text{tấn hơi/tấn CO}_2 \quad (28)$$

+ Lượng hơi dư khi so sánh với lượng hơi cần $M_{\text{hơi,d}}$:

$$\Delta M_{\text{hơi,d}} = M_{\text{hơi,t}} - M_{\text{hơi}} ; \text{tấn hơi/tấn CO}_2 \quad (29)$$

+ Tỉ lệ dư hơi là:

$$\beta = \frac{\Delta M_{\text{hơi,d}}}{M_{\text{hơi,t}}} * 100\% ; \% \text{ tấn hơi dư/tấn hơi sản xuất} \quad (30)$$

+ Tỉ lệ chi phí nhiên liệu khi sử dụng biomass và dầu DO tính theo công thức:

$$g_{\text{NL}} = \frac{G_{\text{CO}_2, \text{Bio}}}{G_{\text{CO}_2, \text{DO}}} * 100\% = \frac{M_{\text{bio,th}} * g_{\text{Bio}}}{M_{\text{DO,th}} * g_{\text{DO}}} * 100\% \quad (31)$$

Trong đó giá biomass: $g_{\text{Bio}} = 2000 \text{ đ/kg}$; giá dầu DO: $g_{\text{DO}} = 26.000 \text{ đ/kg}$ (dầu DO: 22.000 đ/lít; 0,84 kg/lít)

Kết quả tính toán từ các công thức (25)-(31) cho trong bảng 7 dưới đây

Bảng 7. Các đại lượng cơ bản khi sử dụng biomass để sản xuất CO₂

Đại lượng		m_{Bio}	M_{Bio}	$M_{\text{Bio,th}}$	$M_{\text{hơi,t}}$	β	g_{NL}
Đơn vị		kgNL/tấn hơi	kgNL/tấn CO ₂	kgNL/tấn CO ₂	tấn hơi/tấn CO ₂	%	%
Loại biomass	Gỗ 20%W	214,1	613,6	765,2	3,57	19,8	17,2
	Trấu	229,6	658,1	819,0	3,57	19,6	16,6

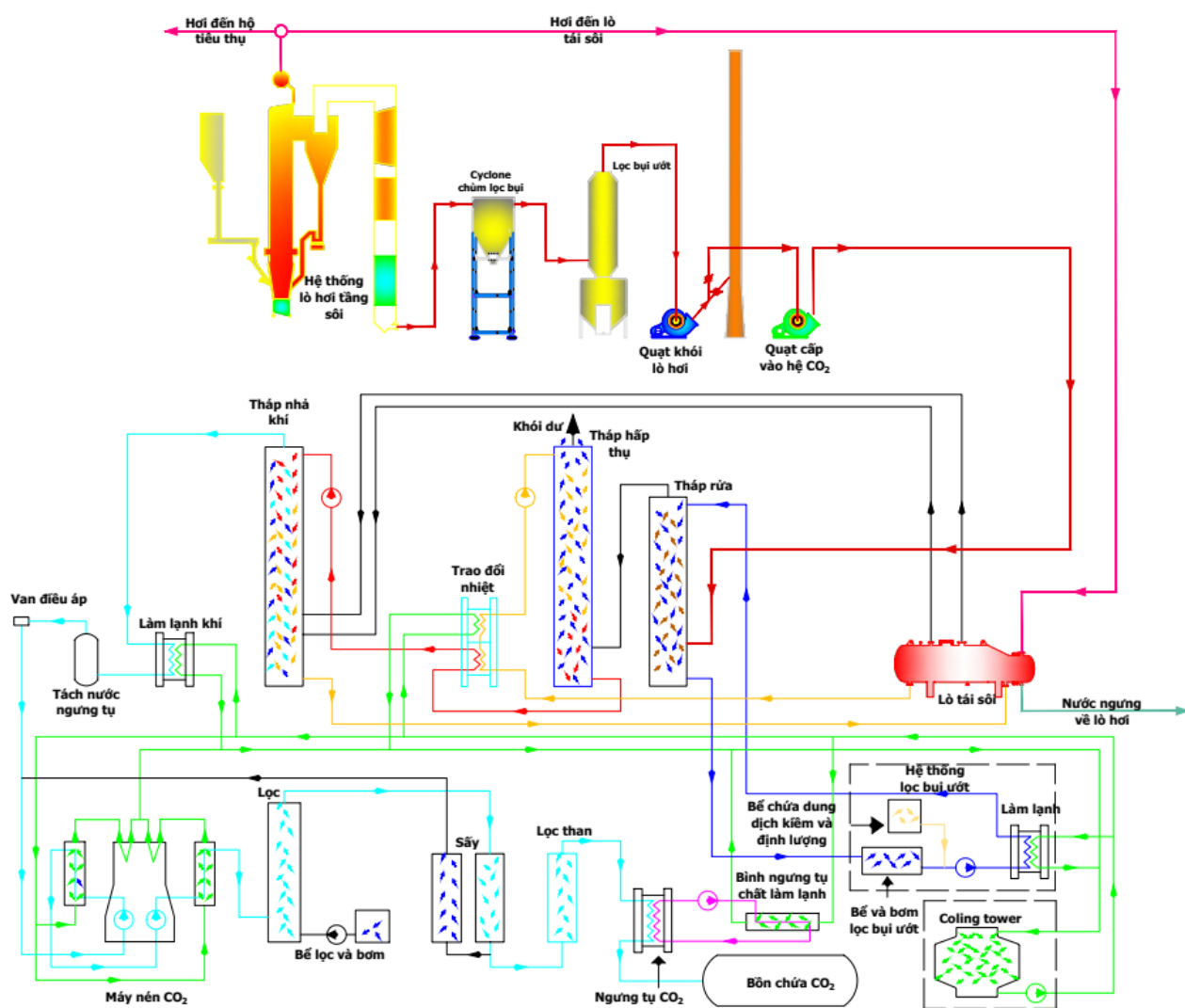
Kết quả từ Bảng 7 cho thấy, lượng nhiên liệu biomass đốt để có thể thu hồi 1 tấn CO₂ trong khối sẽ cung cấp lượng nhiệt lớn hơn so với nhu cầu, lượng nhiệt này tích trữ dưới dạng thế năng của hơi và chiếm đến gần 20% lượng nhiệt cấp. Nếu lò hơi đang cấp nhiệt cho hệ tiêu thụ hơi thì khi thu hồi CO₂ cần nhu cầu thêm hơi cho lò tái sôi, năng suất lò hơi phải tăng thêm. Đồng thời, không thể thu hồi hoàn toàn CO₂ trong khối lò hơi biomass đang hoạt động. Về mặt chi phí nhiên liệu cho sản xuất CO₂, khi dùng biomass chỉ bằng khoảng 17% so với khi dùng dầu DO, chi phí vận hành có cao hơn nhưng tổng thể sử dụng biomass

vẫn sẽ kinh tế hơn nhiều. Các đại lượng cơ bản khi sử dụng 2 loại biomass (gỗ 20%W và trấu) là khác nhau không đáng kể.

3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Sơ đồ công nghệ hệ thống sản xuất CO₂ lỏng từ lò hơi biomass

Sơ đồ hệ thống sản xuất CO₂ lỏng từ lò hơi biomass được thiết kế như Hình 5. Trong sơ đồ, sử dụng một phần hơi của lò hơi có sẵn để cấp cho lò tái sôi. Khói lò biomass được trích ra 1 phần nhờ quạt cấp, cho đi qua thiết bị xử lý sơ bộ để loại bỏ bụi còn lại và khí độc hại. Các thiết bị khác về cơ bản giống như sơ đồ ở Hình 1. Một số các yêu cầu thêm khi sử dụng khói lò đốt biomass, như là cần hệ thống tách tro bay trong khói thải lò đốt biomass do thành phần tro trong nhiên liệu lớn hơn so với trong dầu, nhất là khi sử dụng trấu (Bảng 1). Khi đốt trấu, thành phần Lưu huỳnh S cao (Bảng 1), trong khói sẽ phát sinh khí SO₂ và hơi axit H₂SO₄, những thành phần này khi tiếp xúc với MEA sẽ làm phân hủy và giảm tuổi thọ của MEA. Cần phải có hệ thống loại bỏ khí có lưu huỳnh trong khói. Nồng độ Oxy trong khói lò biomass lớn hơn trong khói lò đốt dầu DO/Gas nên khả năng làm phân hủy MEA nhiều hơn, cần kiểm tra và châm MEA nhiều hơn vào hệ thống.



Hình 5. Sơ đồ nguyên lý hệ thống sản xuất CO₂ lỏng từ lò hơi biomass

3.2. Kết quả tính toán áp dụng trong thực tế

Hệ thống sản xuất CO₂ hóa lỏng từ khói lò hơi đốt nhiên liệu biomass trình bày trong bài báo đã được chính tác giả bài báo hiện thực hóa tại Công ty Đầu tư Công nghiệp Xuất nhập khẩu Đông Dương có địa chỉ lắp đặt tại khu công nghiệp Mỹ Xuân A, tỉnh Bà Rịa-Vũng Tàu có năng suất 50 tấn CO₂ lỏng/ngày đêm. Thông số chủ yếu của hệ thống như sau [16]. Lưu lượng khói hút vào hệ thống: 22.000-25.000 m³/h, nhiệt độ khói vào hệ thống: 42-45°C, lưu lượng MEA: 65-70 m³/h, nhiệt độ bình hấp thụ: 42-45°C, nhiệt độ bình giải hấp: 115-125°C, áp suất hơi cấp 3 bar(a), lưu lượng hơi cấp 6-7 tấn/ giờ. Tính ra lượng hơi tiêu thụ cho sản xuất 1 tấn CO₂ trong phạm vi 2,8 - 3,2 tấn hơi. Một số hình ảnh của hệ thống đã hoàn thiện (Hình 6-9).



Hình 6. Hệ thống hấp thụ - chứa CO₂ lỏng



Hình 7. Hệ thống máy nén, xử lý khí CO₂



Hình 8. Phòng điều khiển



Hình 9. Xuất CO₂ lỏng ra xe bồn

4. KẾT LUẬN

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu sản xuất CO₂ lỏng từ lò hơi đốt biomass thay cho sản xuất từ dầu diezen (DO) hoặc khí thiên nhiên (NG). Kết quả đạt được cho thấy, nồng độ CO₂ đạt được khi đốt dầu DO là 12,23 % đến 10,56 %, ứng với hệ số không khí thừa tính toán từ 1,08 đến 1,26. Đối với khí tự nhiên (NG), nồng độ CO₂ đạt được là 11,06 % đến 8,88%. Lượng nhiên liệu biomass đốt để có thể thu hồi 1 tấn CO₂ trong khói sẽ cung cấp lượng nhiệt lớn hơn so với nhu cầu, lượng nhiệt này tích trữ dưới dạng thế năng của hơi và chiếm đến gần 20% lượng nhiệt cấp. Hệ thống thu hồi CO₂ được tính toán thiết kế, đi vào vận hành thực tế có năng suất 50 tấn CO₂ lỏng/ngày đêm, có lưu lượng khói hút vào hệ thống: 22.000-25.000 m³/h, nhiệt độ khói vào hệ thống: 42-45°C, lưu lượng MEA: 65-70 m³/h, nhiệt độ bình hấp thụ: 42-45°C, nhiệt độ bình giải hấp: 115-125°C, áp suất hơi cấp 3 bar(a), lưu lượng hơi cấp 6-7 tấn/ giờ. Tính ra lượng hơi tiêu thụ cho sản xuất 1 tấn CO₂ trong khoảng 2,8 - 3,2 tấn hơi. Kết quả đạt được từ nghiên cứu là cơ sở có thể được áp dụng cho các lò hơi đốt biomass công suất lớn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] http://www.comtecswiss.com/index.php?rex_media_type=galerie_thumb_einzel&rex_media_file=co2-production-plant-flow-diagram.jpg
- [2] <https://www.co2industries.com/26-co2-production-plant.html>
- [3] <https://mosengg.com/co2-production-plant.html>
- [4] <https://www.asco-co2plants.com>
- [5] <https://security.ascoco2.com>
- [6] A. Abdulkadira, A. V Rayera, D. V. Quang et al., Heat of absorption and specific heat of carbon dioxide in aqueous solutions of monoethanolamine, 3-piperidinemethanol and their blends, *Energy Procedia*, vol. 63 pp.2070 – 2081, 2014.
- [7] Đ.N. Chân, H. N. Đồng. Lò hơi và thiết bị đốt. Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật. Hà nội 2008
- [8] X. Li, S. Wang, C. Chen, Experimental study of energy requirement of CO₂ desorption from rich solvent, *Energy Procedia*, vol. 37 pp.1836 – 1843, 2013.
- [9] X. Zhang, K. Fu, Z. Liang, Z. Yang, W. Rongwong, Y. Na, Experimental Studies of Regeneration Heat Duty for CO₂ Desorption from Aqueous DETA Solution in a Randomly Packed Column, *Energy Procedia*, vol. 63 pp.1497 – 1503, 2014.
- [10] K. Li, A. Cousins, H. Yu, P. Feron, Systematic study of aqueous monoethanolamine-based CO₂ capture process: model development and process improvement, *Energy Science and Engineering*, vol. 4(1): pp. 23–39, 2016.
- [11] R. Notz, H. P. Mangalapally, H. Hasse. Post combustion CO₂ capture by reactive absorption: pilot plant description and results of systematic studies with MEA, *Int. J. Greenh. Gas Con.* 6:pp. 84–112, 2012.
- [12] Øi, L. 2007. Aspen HYSYS simulation of CO₂ removal by amine absorption from a gas-based power plant. In: SIMS Conference, Gøteborg.
- [13] J. N. Knudsen, J. Andersen, J. N. Jensen, and O. Biede. 2011. Evaluation of process upgrades and novel solvents for the post combustion CO₂ capture process in pilot-scale. *Energy Procedia* 4:1558–1565.
- [14] <https://www.purecarbonics.com/>
- [15] G. Léonard, C. Crosset, D. Toye, G. Heyen. Influence of process operating conditions on solvent thermal and oxidative degradation in post-combustion CO₂ capture, *Comput. Chem. Eng. J.*, vol. 83:pp.121–130. 2015.
- [16] Công ty Đầu tư Công nghiệp Xuất nhập khẩu Đông Dương. Tài liệu báo cáo nội bộ, 2022

STUDY ON PRODUCING LIQUID CO₂ FROM BIOMASS-FIRED BOILERS AS A REPLACEMENT FOR FOSSIL FUELS

NGUYEN THANH QUANG

Faculty of Heat and Refrigeration Engineering, Industrial University of Ho Chi Minh City

Corresponding author: nguyenthanhquang@iuh.edu.vn

Abstract. Liquid carbon dioxide (CO₂) is widely used in industry and daily life. CO₂ is primarily produced from fermentation processes (such as in beer, wine, soft drink, and ethanol production) or from the direct combustion of diesel fuel (DO), natural gas (NG), nitrogen fertilizer production, and from the calcination of limestone (CaCO₃). Currently, in Vietnam, the supply of CO₂ to the market does not meet actual demand. To help increase supply, the research team proposes an additional solution for producing liquid CO₂ from biomass-fired boilers. The main result presented in this paper is the design and fabrication of an industrial-scale liquid CO₂ production system from the flue gas of a biomass-fired boiler. The CO₂ recovery system has a capacity of 50 tons of liquid CO₂ per day and night. Flue gas flow into the system is 22,000–25,000 m³/h, with an inlet gas temperature of 42–45°C. The MEA flow rate is 65–70 m³/h, the absorber column operates at 42–45°C, and the stripper column at 115–125°C. Steam is supplied at a pressure of 3 bar(a) and a flow rate of 6–7 tons/hour. The amount of steam consumed per ton of CO₂ produced is approximately 2.8–3.2 tons. The system meets the criteria for “green” CO₂ production, helps reduce greenhouse gas emissions, and is capable of meeting the future demand for liquid CO₂. This system can be applied to large-scale biomass-fired boilers.

Keywords. carbon dioxide, liquid CO₂, boiler, biomass, liquid CO₂ production

Ngày nhận bài: 24/3/2025

Ngày nhận đăng: 19/5/2025