

XỬ LÝ CẶN LẮNG ĐỘNG TRONG THIẾT BỊ TRAO ĐỔI NHIỆT CỦA PHÂN XƯỞNG CDU NHÀ MÁY LỌC DẦU DUNG QUẤT BẰNG HÓA PHẨM

ThS. Lê Quang Hưng, ThS. Nguyễn Thị Mai Lê
KS. Nguyễn Khánh Toàn, ThS. Nguyễn Thị Lan Anh
Viện Dầu khí Việt Nam
Email: hunglq.epc@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Trong Nhà máy Lọc dầu Dung Quất, các thiết bị trao đổi nhiệt thuộc cụm gia nhiệt nguyên liệu trong phân xưởng CDU thường xuyên bị lắng cặn. Việc nghiên cứu sử dụng hệ hóa phẩm để xử lý lắng cặn cho các thiết bị trên có ý nghĩa lớn về mặt kinh tế đối với nhà máy. Bài báo này giới thiệu sơ bộ về hiện tượng lắng cặn, tác hại về mặt kinh tế do hiện tượng lắng cặn gây ra trong nhà máy lọc dầu và xử lý lắng cặn hiện tại trong Nhà máy Lọc dầu Dung Quất. Trên cơ sở kết quả đánh giá thành phần cặn lắng đọng, nhóm tác giả nghiên cứu chế tạo hệ hóa phẩm hòa tan cặn phù hợp. Kết quả cho thấy các mẫu cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt của phân xưởng CDU có hàm lượng cặn CCR từ 40 - 60%, paraffin từ 20 - 24%, tỷ lệ C/H từ 5 - 7. Hệ hóa phẩm thiết lập được có thành phần tỷ lệ diesel/dầu thông/chất hoạt động bề mặt/amin = 37,2/55,6/1,8/5,4, tỷ lệ về khối lượng hệ dung môi/cặn là 8 lần theo khối lượng. Hệ hóa phẩm sau khi hòa tan cặn phù hợp để sử dụng làm dầu đốt lò cho nhà máy.

Từ khóa: Hiện tượng lắng đọng cặn thiết bị trao đổi nhiệt, làm sạch thiết bị trao đổi nhiệt bằng hóa chất.

1. Giới thiệu

Lắng đọng trên bề mặt truyền nhiệt là một trong những vấn đề quan trọng nhất trong thiết bị trao đổi nhiệt. Hiện tượng lắng đọng trong thiết bị trao đổi xảy ra hầu hết đối với các ngành công nghiệp hóa chất và điện bao gồm: nhà máy lọc dầu, sản xuất giấy, nhà máy điện, nhà máy sản xuất sợi, nhà máy đạm... Hiện tượng đóng cặn trên bề mặt truyền nhiệt làm giảm hiệu quả truyền nhiệt, tăng sụt áp và gây ra ăn mòn. Chi phí phát sinh do lắng đọng cặn rất cao bởi các lý do như tăng chi phí đầu tư vì cần phải tăng diện tích bề mặt thiết bị trao đổi nhiệt, tăng chi phí bảo trì do khi làm sạch ống trao đổi nhiệt có thể bị trầy xước hoặc các sự cố, giảm sản lượng sản xuất vì phải dừng thiết bị, tăng mất mát năng lượng do sự truyền nhiệt giảm, tăng sự sụt áp [1 - 3].

Theo đánh giá của một số chuyên gia trong lĩnh vực xử lý lắng đọng trong thiết bị trao đổi nhiệt, làm sạch lắng đọng bằng hóa chất chuyên dụng sẽ giảm được hơn 70% chi phí và thời gian xử lý nhanh hơn so với phương pháp cơ học. Hiện nay, một số nhà máy lọc dầu trên thế giới như Shell, Petronas, ExxonMobil... đã áp dụng phương pháp làm sạch thiết bị trao đổi nhiệt bằng hóa chất nhằm xử lý đồng đều bề mặt thiết bị trao đổi nhiệt và tăng thời gian giữa hai lần làm sạch liên tiếp [4].

Hiện tượng lắng đọng ảnh hưởng đến cả chi phí đầu tư và chi phí vận hành của thiết bị trao đổi nhiệt. Các chi phí phát sinh liên quan đến hiện tượng lắng đọng

trong thiết bị trao đổi nhiệt thể hiện ở 4 điểm chính sau [3, 5, 6]:

- Chi phí đầu tư cao hơn do việc bổ sung bề mặt thiết bị (10 - 50%), chi phí cho không gian mở rộng thêm, tăng chi phí lắp đặt và vận chuyển;
- Mất mát năng lượng do giảm hiệu quả truyền nhiệt và tăng sự sụt áp;
- Giảm sản lượng do việc dừng nhà máy để làm sạch cặn lắng đọng;
- Tăng chi phí bảo dưỡng.

Theo ước tính của Pritchard [7], tổng chi phí xử lý hiện tượng lắng đọng ở các nước công nghiệp lớn chiếm khoảng 0,25% tổng sản phẩm quốc nội (GNP) của quốc gia đó.

Theo Bảng 1, chi phí xử lý hiện tượng lắng đọng khá lớn và bất kỳ sự giảm chi phí nào trong số này cũng mang lại lợi nhuận và tính cạnh tranh cao hơn. Tần suất làm sạch sẽ phụ thuộc vào sự phức tạp của hiện tượng lắng đọng, có thể là 1 tuần, 1 năm hoặc lâu hơn. Tần suất làm sạch liên quan đến sự lặp lại của việc tháo dỡ và lắp ráp lại thiết bị nên sẽ làm giảm tuổi thọ của thiết bị trao đổi nhiệt. Trong nhà máy lọc dầu và hóa dầu, chi phí cho quá trình làm sạch cặn lắng đọng rất cao do lưu chất sử dụng là dầu thô và các loại nhiên liệu, dẫn đến hiện tượng lắng đọng thường xuyên hơn, do đó quá trình vận hành bị gián đoạn, giảm sản lượng và tăng chi phí bảo trì bảo dưỡng.

Lắng đọng là quá trình động học và không ổn định, trong đó các thông số vận hành và thiết kế đều ảnh hưởng đến quá trình này. Các thông số bao gồm: tốc độ dòng lưu chất, tính chất dòng, nhiệt độ bề mặt, cấu trúc hình học bề mặt, vật liệu bề mặt, độ cứng bề mặt, nồng độ và tính chất các hạt lơ lửng... Theo nhiều khảo sát, các thông số quan trọng nhất bao gồm: tốc độ dòng chất lỏng, vật liệu bề mặt, độ nhám bề mặt, tính chất dòng chất lỏng, các tạp chất và chất rắn lơ lửng.

Trong Nhà máy Lọc dầu Dung Quất, hiện tượng lắng đọng xảy ra chủ yếu trong các thiết bị trao đổi nhiệt của các cụm phân xưởng bao gồm: phân xưởng RFCC, phân xưởng CDU, phân xưởng xử lý nước chua và phân xưởng thu hồi amin. Các thiết bị trao đổi nhiệt trong phân xưởng CDU thường xuyên bị lắng cặn và ảnh hưởng nhiều đến hoạt động của nhà máy. Phương pháp xử lý được nhà thầu thi công áp dụng để làm sạch cặn trong các thiết bị trao đổi nhiệt cho nhà máy là dùng vòi phun nước áp lực cao. Nhược điểm của phương pháp này là làm bề mặt kim loại bị ẩm ướt, tạo gỉ cấp tính ngay sau khi khô bề mặt, tốn thời gian và chi phí để tháo lắp thiết bị. Ngoài ra, trong quá trình phun nước thường vừa phun nước vừa chọc ống để làm ống thiết bị trao đổi nhiệt bị mài mòn, trầy xước, làm giảm nhanh tuổi thọ của thiết bị. Việc sử dụng hệ hóa phẩm xử lý sẽ không làm ống thiết bị trao đổi nhiệt bị mài mòn, trầy xước, đồng thời giảm thời gian và chi phí xử lý do không phải tháo lắp thiết bị.

2. Thực nghiệm

2.1. Phân tích thành phần cặn

Mẫu cặn phân tích được lấy trong ống thiết bị trao đổi nhiệt E-1, E-2, E-3 và E-4 thuộc phân xưởng CDU và có ký hiệu tương ứng là mẫu 1 đến mẫu 4.

Theo tư vấn của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất vị trí lấy mẫu tại nắp pic có thể đại diện cho mẫu cặn của thiết bị trao đổi nhiệt. Trong quá trình vận hành, cặn hình

Bảng 1. Chi phí hàng năm xử lý hiện tượng lắng đọng ở một số quốc gia

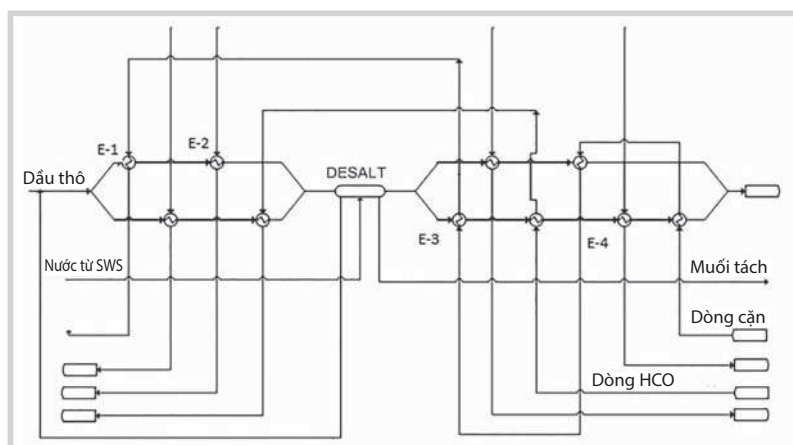
Quốc gia	Chi phí xử lý hiện tượng lắng đọng (triệu USD)	Chi phí xử lý hiện tượng lắng đọng/GNP (%)
Mỹ	14.175	0,25
Anh	2.500	0,25
Đức	4.875	0,25
Pháp	2.400	0,25
Nhật Bản	10.000	0,25
Australia	463	0,15
New Zealand	64,5	0,15

Nguồn: Heat Exchanger Fouling - Mitigation and Cleaning Technologies

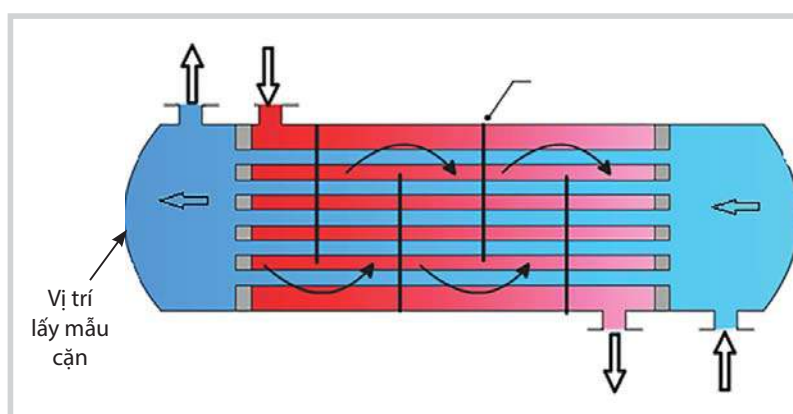
Bảng 2. Một số đơn vị cung cấp dịch vụ làm sạch thiết bị trao đổi nhiệt bằng phương pháp hóa học trên thế giới

TT	Nhà máy lọc dầu	Đơn vị cung cấp dịch vụ làm sạch
1	Reliance Industries Limited Refinery, Jamnagar, Ấn Độ	TuffChem Corporation
2	Pemex Madero Refinery, Mexico	
3	Essar Oil Refinery, Ấn Độ	
4	Pemex Cadereyta Refinery, Mexico	
5	Petro Rabigh Refining Complex, KSA	
6	Pemex Salina Cruz Refinery, Mexico	
7	PEMEX Salamanca Refinery, Mexico	
8	Aramco Ras Tanura Refinery, Saudi Arabia	
9	Shell Easter Petroleum	
10	Petronas	Nalco/Eurotech
11	ExxonMobil	Nalco

Nguồn: Tuffchem, Nalco, Eurotech



Hình 1. Sơ đồ phân bố thiết bị trao đổi nhiệt cụm gia nhiệt nguyên liệu đầu vào



thành trong đường ống, dưới tác dụng của dòng chảy, cặn sinh ra bị cuốn trôi và chủ yếu bám trên nắp pic của thiết bị trao đổi nhiệt. Nhiệt độ vận hành trong thiết bị trao đổi nhiệt không đủ lớn để xảy ra quá trình cốc hóa ($> 400^{\circ}\text{C}$), do vậy, cặn bám trên ống trao đổi nhiệt không xảy ra quá trình cốc hóa, tính chất cặn trong ống tương đồng tính chất cặn lắng đọng trên nắp pic thiết bị trao đổi nhiệt.

Nhóm tác giả đã sử dụng các phương pháp để phân tích thành phần mẫu cặn như sau:

- Phương pháp xác định hàm lượng các kim loại Na, Mg, Ca, Al, Fe, Ni, V: quang phổ hấp thụ nguyên tử theo TCVN 5384-1991;
- Phương pháp xác định hàm lượng cặn CCR: ASTM D4503-08;
- Phương pháp xác định hàm lượng asphaltene: IP143-90;
- Phương pháp xác định hàm lượng paraffin: UOP A46-85;
- Phương pháp xác định hàm lượng tro: ASTM D482-07;
- Phương pháp xác định hàm lượng N: ASTM D3228-01;
- Phương pháp xác định hàm lượng C và H: máy phân tích nguyên tố EURO EA 3000 Single theo hướng dẫn của hãng sản xuất.

2.2. Khảo sát khả năng hòa tan

Độ hòa tan được thực hiện bằng phương pháp mất khối lượng. Công thức tính như sau:

$$\text{Độ hòa tan (\%)} = (m_0 - m_1)/m_0$$

Trong đó:

m_0 : Khối lượng mẫu ban đầu, g;

m_1 : Khối lượng mẫu còn lại sau khi hòa tan, g.

- Thời gian khảo sát: 2 giờ;
- Tốc độ khuấy: 150 vòng/phút;
- Nhiệt độ khảo sát: 25°C ;
- Lượng mẫu cặn sử dụng trong mỗi lần khảo sát: 5g;
- Lượng dung môi sử dụng: 100ml.

Sau quá trình hòa tan, cặn còn lại được lọc, rửa và sấy ở nhiệt độ thích hợp.

2.3. Lập quy hoạch thực nghiệm

Để tối ưu hóa thành phần hệ hóa phẩm: mục tiêu tối ưu hóa là hệ hóa phẩm có khả năng hòa tan lớn nhất.

Bài toán được mô hình hóa theo thực nghiệm bậc 2 tâm xoay, tiến hành trên cơ sở xây dựng ma trận quy hoạch hóa thực nghiệm bậc 2 tâm xoay. Với 3 yếu tố khảo sát nên số thực nghiệm gốc là 8, số thực nghiệm ở điểm sao là 6 và tiến hành 3 thí nghiệm ở tâm quy hoạch cần thực hiện ít nhất là 17 thí nghiệm.

2.4. Xác định tính chất hóa lý hệ hóa phẩm

- Phương pháp xác định khối lượng riêng: ASTM D1298;
- Phương pháp xác định độ nhớt động học: ASTM D445;
- Phương pháp xác định nhiệt độ bắt cháy cốc kín: ASTM D93-2000;
- Phương pháp xác định nhiệt độ bắt cháy cốc hở: ASTM D92-2001;

Bảng 3. Danh sách hóa chất đưa vào khảo sát lựa chọn

TT	Nhóm dung môi hòa tan paraffin	Nhóm dung môi hòa tan asphaltene	Chất hoạt động bề mặt	Chất phụ trợ
1	Diesel (DO)	Benzene	EDA	HCl
2	n-heptane	Toluene	SDS	H_2SO_4
3	n-hexane	Xylene	LAS	NaOH
4	di-clometan	Clo-benzene	NP9	N-Butylamine
5		Dầu thông (DT)	Tween 80	Diethanolamine

Bảng 4. Điều kiện thí nghiệm tối ưu hóa thành phần mẫu cặn CDU

Mức	Các yếu tố ảnh hưởng		
	Tỷ lệ DO/DT	Hàm lượng LAS (% khối lượng)	Hàm lượng amin (% khối lượng)
Mức trên (+)	1,5	4	10
Mức cơ sở (0)	0,875	2,5	6
Mức dưới (-)	0,25	1	2
Khoảng biến thiên	0,625	1,5	4

Bảng 5. Thành phần mẫu cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt của phân xưởng CDU

Đơn vị: % khối lượng

TT	Chỉ tiêu	Mẫu 1	Mẫu 2	Mẫu 3	Mẫu 4
Thành phần các nguyên tố					
1	Hàm lượng C	48,65	45,70	51,25	34,32
2	Hàm lượng H	8,70	8,60	7,19	5,51
3	Hàm lượng Na	0,22	0,42	0,12	0,11
4	Hàm lượng Ca	3,16	5,16	4,43	6,10
5	Hàm lượng Mg	0,15	0,21	0,26	0,21
6	Hàm lượng Fe	7,23	4,52	8,13	12,40
7	Hàm lượng V	0,04	0,04	0,05	0,02
8	Hàm lượng Ni	0,06	0,05	0,05	0,01
9	Hàm lượng Al	1,89	2,10	1,85	2,31
10	Hàm lượng N	0,29	0,05	0,06	0,81
Thành phần các hợp chất					
11	Hàm lượng cặn CCR (gồm cả hàm lượng tro)	50,10	43,50	57,90	56,15
12	Hàm lượng paraffin	24,65	20,47	23,47	19,54
13	Hàm lượng asphaltene	2,64	2,53	2,33	4,56
14	Hàm lượng tro	32,05	35,72	40,51	45,34

- Phương pháp đánh giá tốc độ ăn mòn điện hóa: ASTM G102.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Thành phần mẫu cặn

Qua kết quả phân tích nhận thấy, hàm lượng cặn CCR trong mẫu cặn của các thiết bị trao đổi nhiệt trong phân xưởng CDU khá lớn, dao động từ 40 - 60% khối lượng. Hàm lượng paraffin trong mẫu cặn chiếm 20 - 24% khối lượng. Hàm lượng tro dao động trong khoảng 32 - 46% khối lượng, chứa chủ yếu là các oxide kim loại. Trong cặn CCR bao gồm cả tro, do vậy, thành phần cặn CCR theo kết quả phân tích bao giờ cũng chiếm tỷ lệ lớn. Hàm lượng asphaltene tương đối thấp, dao động từ 2 - 5%. Nguồn dầu thô sử dụng trong Nhà máy Lọc dầu Dung Quất chủ yếu là dầu thô Bạch Hổ, là dầu chứa nhiều paraffin, nên trong thành phần cặn có hàm lượng paraffin cao. So với hàm lượng cặn CCR của dầu thô ban đầu (theo quy định của nhà máy, tối đa 4% khối lượng), hàm lượng cặn trong các thiết bị trao đổi nhiệt đã tăng đáng kể.

Thành phần cặn gồm các nguyên tố C, H, các nguyên tố kim loại như Fe, Al, Ca... và có thể có 1 số nguyên tố phi kim như O, N, S... Nguyên tố C, H chủ yếu tồn tại trong các hợp chất hydrocarbon như paraffin, asphaltene, nhựa, cốc, polymer... Các kim loại chủ yếu tồn tại dưới dạng các oxide kim loại, ngoài ra có thể tồn tại dưới dạng phức với các hợp chất hữu cơ (cơ - kim). Hàm lượng Fe có trong mẫu cặn do một phần có sẵn trong dầu thô, một phần trong quá trình tồn chứa, vận chuyển dầu thô, gỉ sắt trên thành bể, đường ống trộn lẫn trong dầu thô. Hàm lượng kim loại Ca tương đối cao, một phần có trong dầu, một

phần do trong quá trình khai thác dầu có sử dụng nước để bơm ép dầu nên Ca ở dạng CaCO_3 trong nước lẫn vào dầu thô. Trong cặn có hàm lượng Al cao hơn so với các kim loại khác, Al thường có trong dung dịch khoan, khi lẫn vào dầu hay tồn tại dạng hợp chất với silic, cho thấy trong dầu thô sử dụng cho nhà máy có chứa bùn khoan. O tồn tại dưới dạng các oxide kim loại, các nguyên tố phi kim như N, S thường tồn tại dưới dạng các hợp chất hydrocarbon dị vòng. N có thể tồn tại ở dạng hợp chất trung tính như indole, cacbazol, hay các hợp chất có tính bazơ như pyridine, quinoline, acridine, phenanthridine. Lưu huỳnh có thể tồn tại dạng mercaptan, sulfur hay thiophene. Tỷ lệ C/H trong các mẫu cặn dao động từ 5 đến 7 chứng tỏ hàm lượng paraffin chiếm chủ yếu trong các hợp chất hydrocarbon. Qua đánh giá kết quả phân tích, các mẫu cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt của phân xưởng CDU có thành phần tương đối giống nhau. Do vậy, có thể sử dụng 1 hệ hóa phẩm tốt nhất để xử lý cặn cho các thiết bị trao đổi nhiệt trong phân xưởng CDU.

Với thành phần cặn đã phân tích ở trên, hệ hóa phẩm dự kiến bao gồm các thành phần như sau: dung môi hòa tan paraffin, dung môi hòa tan hợp chất hydrocarbon mạch vòng, ngoài ra bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt, chất ức chế ăn mòn và chất có tính acid nhẹ.

3.2. Chế tạo hệ hóa phẩm

Trên cơ sở phân tích các thành phần cặn, nhóm tác giả lựa chọn dung môi phù hợp với tính chất của mẫu cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt của phân xưởng CDU (sau đây gọi tắt là mẫu cặn CDU) gồm 2 nhóm dung môi hòa tan là paraffin và asphaltene.

Bảng 6. Độ hòa tan của các dung môi

TT	Loại dung môi		Độ hòa tan (% khối lượng)
			Cặn CDU
1	Dung môi hòa tan paraffin	Diesel (DO)	15,26
2		n-hexane	12,25
3		n-heptane	11,74
4	Dung môi hòa tan asphaltene, hydrocarbon thơm	Toluene	8,52
5		Xylene	10,43
6		Naphtha aromatic	11,15
7		Dầu thông (DT)	12,81

Bảng 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ dung môi đến khả năng hòa tan mẫu cặn CDU

TT	Tỷ lệ dung môi (% khối lượng)	Độ hòa tan (% khối lượng)
1	10%DO + 90%DT	11,52
2	20%DO + 80%DT	15,31
3	30%DO + 70%DT	18,92
4	40%DO + 60%DT	22,43
5	50%DO + 50%DT	21,83
6	60%DO + 40%DT	19,27

Bảng 8. Ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến khả năng hòa tan mẫu cặn CDU

TT	Chất hoạt động bề mặt	Tỷ lệ chất hoạt động bề mặt (% khối lượng)	Độ hòa tan (% khối lượng)
1	Tween 80	5	25,35
2	Tween 60	5	31,40
3	LAS	5	31,15
4	NP9	5	26,45
5	SDS	5	28,35

Bảng 9. Ảnh hưởng của tỷ lệ chất hoạt động bề mặt/dung môi đến khả năng hòa tan cặn CDU

TT	Chất hoạt động bề mặt	Tỷ lệ chất hoạt động bề mặt (% khối lượng)	Độ hòa tan (% khối lượng)
1	LAS	1	31,73
2	LAS	2	34,23
3	LAS	3	33,52
4	LAS	4	31,35
5	Tween 60	2	31,27
6	Tween 60	3	33,28
7	Tween 60	4	32,85

Bảng 10. Ảnh hưởng tỷ lệ hóa phẩm/cặn khi đã bổ sung chất hoạt động bề mặt đến khả năng hòa tan cặn CDU

TT	Tỷ lệ hóa phẩm/cặn (khối lượng)	Độ hòa tan (% khối lượng)
1	4	17,62
2	6	22,43
3	8	34,18
4	10	34,23

Bảng 11. Ảnh hưởng của acid đến khả năng hòa tan CDU của hệ hóa phẩm

TT	Acid	Tỷ lệ (% khối lượng)	Độ hòa tan (% khối lượng)
1	EDTA	5	34,53
2	Acid citric	5	34,47
3	H ₂ SO ₄ loãng (20%)	3	34,26
4	HCl loãng (15%)	3	34,19

Kết quả Bảng 6 cho thấy, dung môi diesel và dầu thông có khả năng hòa tan cao. Diesel với thành phần chứa cả hydrocarbon mạch thẳng và hydrocarbon mạch vòng, ngoài việc hòa tan chủ yếu các hợp chất paraffin, còn có thể hòa tan được các hợp chất hydrocarbon mạch vòng. Dầu thông là chất có khả năng hòa tan tốt các hợp chất mạch vòng, bên cạnh đó có thể hòa tan hợp chất hydrocarbon mạch thẳng. Từ kết quả Bảng 6, nhóm tác giả lựa chọn dung môi diesel (DO) và dầu thông (DT) là 2 thành phần chính của hệ hóa phẩm và sẽ tiếp tục nghiên cứu về tỷ lệ sử dụng và bổ sung thêm các thành phần khác. Bước tiếp theo là khảo sát tỷ lệ giữa 2 dung môi ảnh hưởng đến khả năng hòa tan mẫu cặn.

Kết quả Bảng 7 cho thấy, khi tăng tỷ lệ diesel từ 10% đến 40% và dầu thông giảm từ 90% xuống 60% thì khả năng hòa tan của hệ dung môi có xu hướng tăng dần. Nếu tiếp tục tăng tỷ lệ diesel lên 50%, 60% thì khả năng hòa tan có xu hướng giảm đi. Khi lượng diesel ít, hàm lượng hợp chất hydrocarbon mạch thẳng giảm, không đủ để hòa tan hết lượng paraffin trong mẫu. Mặt khác, hàm lượng dầu thông nhiều tức là nhiều mạch vòng, gây cản trở quá trình tiếp xúc giữa các hợp chất hydrocarbon mạch thẳng với paraffin, dẫn đến giảm khả năng hòa tan paraffin. Paraffin không tan gây cản trở quá trình tiếp xúc giữa hợp chất hydrocarbon mạch vòng của dung môi với phần hydrocarbon mạch vòng của cặn, cũng làm giảm khả năng hòa tan. Với tỷ lệ diesel/dầu thông thích hợp là 40% DO + 60% DT sẽ cho khả năng hòa tan tốt nhất.

Việc bổ sung các chất hoạt động bề mặt sẽ làm tăng khả năng thẩm thấu của hóa phẩm. Kết quả khảo sát độ hòa tan với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được trình bày trong Bảng 8.

Trong mẫu cặn thường chứa nước, do vậy, khi bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt sẽ tăng khả năng thẩm thấu, khả năng tiếp xúc của dung môi với các thành phần hydrocarbon trong mẫu cặn, dẫn đến làm

tăng khả năng hòa tan. Kết quả chỉ ra rằng, LAS và Tween 60 là 2 chất hoạt động bề mặt làm tăng độ hòa tan cao nhất.

Khi giảm lượng chất hoạt động bề mặt đến mức nào đó thì khả năng hòa tan của hệ dung môi tăng. Vì khi tăng chất hoạt động bề mặt đến giá trị nào đó thì khả năng hòa tan được lớn nhất và nếu có thêm chất hoạt động bề mặt nữa thì cũng không cải thiện được khả năng hòa tan, mặt khác còn làm giảm lượng dung môi, vì vậy, giảm khả năng hòa tan. Ngoài ra, khi sử dụng Tween 60, lượng bọt sinh ra trong quá trình khuấy trộn tương đối nhiều, cần phải bổ sung thêm chất khử bọt để giảm mức độ tạo bọt. Đối với LAS, lượng bọt không đáng kể, không cần phải sử dụng chất khử bọt và khi sử dụng LAS, hệ hóa phẩm có khả năng hòa tan tốt hơn so với Tween 60.

Sau khi đã bổ sung chất hoạt động bề mặt vào hệ hóa phẩm, nhóm tác giả đánh giá lại tỷ lệ hóa phẩm/cặn để tìm tỷ lệ phù hợp.

Khi tỷ lệ tăng từ 4 đến 8 lần thì độ hòa tan tăng lên đáng kể từ 17,62% lên 34,18%. Tiếp tục tăng tỷ lệ lên 10 lần, độ hòa tan tăng không đáng kể, lúc này dung dịch đã đạt đến mức độ bão hòa. Việc bổ sung chất hoạt động bề mặt đã làm tăng khả năng thẩm thấu và khả năng tiếp xúc của dung môi với chất tan. Có thể sử dụng lượng dung môi ít hơn để hòa tan cặn mà vẫn đảm bảo được khả năng hòa tan tốt. Kết quả Bảng 10 cho thấy tỷ lệ phù hợp nhất là 8 lần. Tỷ lệ này sẽ được sử dụng cho phần nghiên cứu tiếp theo.

Tiếp tục, nghiên cứu bổ sung thêm acid với mục đích hòa tan các kim loại, oxide kim loại có trong mẫu cặn. Bảng 11 đưa ra kết quả khảo sát khả năng hòa tan của hệ dung môi khi bổ sung thêm các acid hữu cơ và vô cơ.

Khi bổ sung thêm các acid vô cơ dưới 3% thì khả năng phân tán vẫn tốt, nếu tăng lên nữa, dung dịch tạo thành dạng nhão, không thể hòa tan được. Do khi tăng hàm lượng acid vô cơ lên, kích cỡ của các mixen sẽ tăng dần và đến mức độ siêu lớn tạo thành điểm vẩn đục, làm tăng độ nhớt của hệ dung môi, nhiều điểm vẩn đục hình thành làm hệ dung môi chuyển sang dạng nhão. Kết quả khảo sát cho thấy, việc bổ sung

Bảng 12. Ảnh hưởng của các chất trung hòa đến khả năng hòa tan cặn CDU

TT	Chất phụ trợ	Tỷ lệ (% khối lượng)	Độ hòa tan (% khối lượng)
1	Diethanolamine	6	34,56
2	N-butylamine	5	35,24
3	NaOH	2	32,55
4	Ba(OH) ₂	2	33,47
5	KMnO ₄	4	33,82

Bảng 13. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ thành phần đến độ hòa tan cặn CDU (thời gian 2 giờ, tốc độ khuấy 150 vòng/phút, nhiệt độ 25°C)

TT	Thành phần hệ hóa phẩm			Độ hòa tan (% khối lượng)
	Tỷ lệ DO/DT	LAS (% khối lượng)	Amin (% khối lượng)	
1	0,25	1	2	15,31
2	0,25	4	2	25,35
3	0,25	1	10	22,43
4	0,25	4	10	31,73
5	0,25	2,5	6	32,85
6	0,875	1	6	31,56
7	0,875	4	6	35,18
8	0,875	2,5	2	32,48
9	0,875	2,5	10	35,64
10	0,875	2,5	6	33,52
11	0,875	2,5	6	33,96
12	0,875	2,5	6	32,64
13	1,5	1	2	19,27
14	1,5	4	2	26,45
15	1,5	1	10	27,82
16	1,5	4	10	32,73
17	1,5	2,5	6	35,98

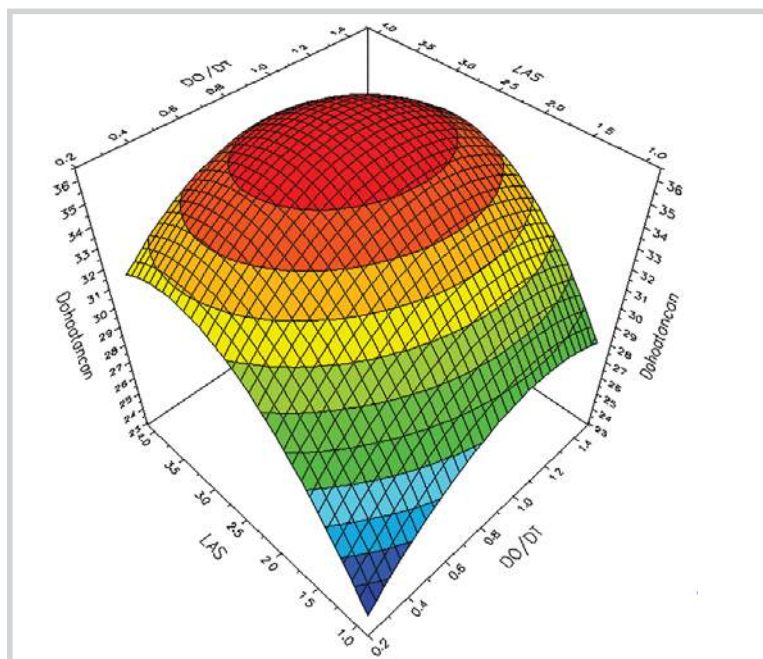
thêm acid vào không làm tăng khả năng hòa tan của dung dịch. Có thể do độ acid không đủ mạnh và các oxide trong cặn khó tan. Nếu sử dụng acid với hàm lượng lớn, nồng độ cao sẽ gây ăn mòn mạnh trong đường ống. Các acid hữu cơ có thể hòa tan vô hạn trong dung môi hữu cơ, nhưng độ acid yếu, cũng không thể hòa tan được các hợp chất oxide kim loại có trong cặn. Thực tế, khi hòa tan mẫu trong môi trường acid mạnh (HCl, H₂SO₄ có nồng độ cao), cũng không thấy có sự thay đổi, có thể là các oxide kim loại được bao phủ lớp cốc hay các hợp chất hữu cơ, nên ngăn cản quá trình tiếp xúc giữa acid và oxide kim loại.

Với hệ hóa phẩm như trên, nhóm tác giả tiến hành xác định tốc độ ăn mòn bằng phương pháp điện hóa. Kết quả cho thấy, hệ hóa phẩm có khả năng gây ăn mòn kim loại. Nhóm tác giả nghiên cứu bổ sung thêm các chất có tính kiềm để điều chỉnh độ pH của dung môi về bằng 7. Bảng 12 đưa ra kết quả khảo sát độ hòa tan khi cho thêm các chất phụ trợ vào hệ hóa phẩm.

Qua khảo sát, xác định được lượng cần thêm vào và đánh giá lại khả năng hòa tan của dung dịch. Kết quả Bảng 12 cho thấy, khi thêm các hợp chất vô cơ, khả năng hòa tan của dung dịch không bị ảnh hưởng. Đối với các hợp chất hữu cơ, độ hòa tan có tăng lên nhưng không nhiều. Với tỷ lệ N-butylamine là 5%, độ hòa tan tăng lên khoảng 1,8%, đây là chất thích hợp nhất để bổ sung vào dung môi.

3.3. Tối ưu hóa thành phần hệ hóa phẩm

Mục tiêu của việc tối ưu hóa thành phần hệ hóa phẩm là hệ hóa phẩm có khả năng hòa tan cặn lớn nhất. Thành phần chính của hệ hóa phẩm là diesel và dầu thông, đây là 2 thành phần chiếm chủ yếu trong hệ hóa phẩm, ảnh hưởng lớn nhất đến khả năng hòa tan mẫu cặn. Qua khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ DO/DT, tỷ lệ LAS trong hệ dung môi đến khả năng hòa tan mẫu cặn đã được trình bày ở trên, nhóm tác giả lựa chọn khoảng biến thiên tỷ lệ DO/DT = 0,25 - 1,5, hàm lượng LAS từ 1 -



Hình 2. Mặt tối ưu tỷ lệ thành phần hệ hóa phẩm hòa tan cặn CDU

Bảng 14. Kết quả tối ưu tỷ lệ thành phần hệ hóa phẩm hòa tan cặn CDU

TT	1	2	3	4	5	6
	DO/DT	LAS	Amin	Dohoatancon	lter	Log(D)
1	0,6761	2,0249	5,3528	35,7505	40	-0,7301
2	0,6156	1,9169	5,4342	34,7814	40	-0,0594
3	0,6686	1,8597	5,1649	35,1335	41	-0,2483
4	0,6706	1,0028	8,2279	34,0104	38	1,9705
5	1,2690	1,0028	8,2279	17,1494	40	-0,0674
6	1,2696	1,0028	8,2279	17,1494	40	-0,0674
7	1,2696	1,0028	8,2279	17,1494	40	-0,0674
8	1,2696	1,0028	8,2279	17,1494	40	-0,0674

Bảng 15. Tính chất hóa lý của hệ hóa phẩm

Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Hệ hóa phẩm hòa tan cặn CDU
Trạng thái		Dạng lỏng, màu vàng
Mùi		Hắc, giống mùi dầu thông
pH		6,5 - 7
Nhiệt độ chớp cháy cốc kín	°C	44
Nhiệt độ chớp cháy cốc hở	°C	55
Độ nhớt ở 40°C	Cst	1,83
Tỷ trọng ở 15°C		0,858
Nhiệt độ sôi	°C	> 150
Ăn mòn		Không
Khả năng tan trong nước		Tan rất ít

4%. Thành phần N-butylamine trong dung môi có vai trò là hợp chất trung hòa acid, phụ thuộc nhiều vào thành phần LAS, đây là chất tạo môi trường acid. Trên cơ sở kết quả khảo sát ảnh hưởng của thành phần LAS và N-butylamine đến độ pH của dung dịch, nhóm tác giả lựa chọn khoảng biến thiên của N-butylamine từ 2 - 10%.

Tiến hành tối ưu hóa theo phần mềm thống kê và kết quả quy hoạch tối ưu theo phương án bậc 2. Thông qua bảng đánh giá Anova cho thấy độ tương quan của phép quy hoạch thực nghiệm là 91,7%.

Phương trình hồi quy thu trong hệ tọa độ thực được biểu diễn như sau:

$$Y = 35,61 + 1,46x_1 + 3,50x_2 + 3,12x_3 - 2,89x_2 - 3,93x_{22} - 3,24x_{32} - 0,91x_1x_2 + 0,17x_1x_3 - 0,38x_2x_3$$

Phương trình này được tự động kiểm tra và đánh giá theo chuẩn Fisher với mức ý nghĩa 0,05% cho thấy phương trình phù hợp với thực nghiệm. Sử dụng phần mềm Modde 5.0 vẽ mặt tối ưu (Hình 2).

Kết quả tối ưu như sau: Tỷ lệ DO/DT là 37,2/55,57 và hoạt động bề mặt chiếm 1,88%, amin chiếm 5,35% sẽ hòa tan được 35,75% cặn.

Với điều kiện khảo sát ở 25°C, tốc độ khuấy 150 vòng/phút và thời gian 2 giờ, thành phần phù hợp của hệ dung môi được xác định tỷ lệ phần trăm theo khối lượng là: tỷ lệ diesel/dầu thông/chất hoạt động bề mặt/amin = 37,2/55,6/1,8/5,4, tỷ lệ về khối lượng hệ dung môi/cặn khoảng 8 lần, khi đó độ hòa tan đạt cao nhất là 35,75%.

3.4. Tính chất hệ hóa phẩm

Kết quả phân tích tính chất hệ hóa phẩm cho thấy, nhiệt độ chớp cháy cốc kín của hệ hóa phẩm hòa tan cặn CDU là 43,5°C. Với nhiệt độ chớp cháy này, để đảm bảo an toàn cháy nổ trong quá trình lưu trữ, bảo quản, cần đảm bảo giữ nhiệt độ môi trường xung quanh dưới nhiệt độ chớp cháy và nhiệt độ vận hành dưới 40°C. Hệ hóa phẩm không có tính ăn mòn, nên hoàn toàn không gây hại cho hệ thống thiết bị trong nhà máy.

Phương pháp xử lý cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt bằng hóa phẩm dự kiến gồm các bước sau:

- Bước 1: Khảo sát hiện trạng lắng cặn và xác định thành phần cặn;
- Bước 2: Tính toán lượng hóa phẩm cần dùng;
- Bước 3: Tính toán vận tốc dòng và lưu lượng dòng cần thiết;
- Bước 4: Lắp đặt hệ thống và kiểm tra;
- Bước 5: Bơm tuần hoàn hệ hóa phẩm;
- Bước 6: Sử dụng hơi nước quá nhiệt và khí khô thổi qua ống trao đổi nhiệt;
- Bước 7: Xử lý chất thải.

Hóa phẩm sau khi xử lý được phối trộn với dầu Mazut, làm nhiên liệu đốt cho nhà máy.

Cặn rắn được thu gom đưa tới khu chứa chất thải nguy hại của nhà máy.

Nước thải được thu gom lại, pha loãng và đưa vào hệ thống xử lý nước nhiễm dầu ETP của nhà máy hoặc có thể đưa đến khu chứa chất thải nguy hại của nhà máy.

4. Kết luận

Phân tích thành phần mẫu cặn trong các thiết bị trao đổi nhiệt thuộc phân xưởng CDU cho thấy các mẫu cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt của phân xưởng CDU có hàm lượng cặn CCR từ 40 - 60% khối lượng, paraffin từ 20 - 24% khối lượng, hàm lượng tro từ 32 - 45% khối lượng. Tỷ số C/H dao động từ 5 - 7 cho thấy hàm lượng paraffin chiếm chủ yếu trong các hợp chất hydrocarbon.

Về nghiên cứu chế tạo hệ hóa phẩm, nhóm tác giả đề xuất thành phần tối ưu hệ hóa phẩm xử lý cặn trong thiết bị trao đổi nhiệt thuộc phân xưởng CDU của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất như sau: diesel/dầu thông/chất hoạt động

bề mặt/amin = 37,2/55,6/1,8/5,4, tỷ lệ về khối lượng hệ dung môi/cặn là 8 lần theo khối lượng. Kết quả xác định tính chất hóa lý của hệ hóa phẩm hòa tan cặn cho thấy hệ hóa phẩm không gây ăn mòn thiết bị, tan rất ít trong nước và nhiệt độ chớp cháy cốc kín là 44°C.

Tài liệu tham khảo

1. S.N.Kazi. *Fouling and fouling mitigation on heat exchanger surfaces*. Intechopen. 2001.
2. Mostafa M.Awad. *Fouling of heat transfer surfaces*. Intechopen. 2001.
3. Hans Müller-Steinhagen. *Heat exchanger fouling - Mitigation and cleaning technologies*. Publico Publications. 2000.
4. Mohammad Reza Mozdianfard, Elaheh Behranvand. *A field study of fouling in CDU preheaters at Esfahan refinery*. Applied Thermal Engineering. 10 January 2013; 50(1): p. 908 - 917.
5. C.Cunault, Y.Coquinot, C.H.Burton, S.Picard, A.M.Pourcher. *Characteristics and composition of fouling caused by pig slurry in a tubular heat exchanger - Recommended cleaning systems*. Journal of Environmental Management. 15 March 2013; 117: p. 17 - 31.
6. Mohammad Reza Jafari Nasr, Mehdi Majidi Givi. *Modeling of crude oil fouling in preheat exchangers of refinery distillation units*. Applied Thermal Engineering. October 2006; 26(14 - 15): p. 1572 - 1577.
7. A.M.Pritchard. *The Economics of Fouling*. Fouling Science and Technology. L.F.Melo et al. (eds.). Kluwer Academic Publishers, Netherlands. 1988: p. 31 - 45.

Chemical treatment of fouled heat exchangers in Dung Quat Refinery

Le Quang Hung, Nguyen Thi Mai Le
 Nguyen Khanh Toan, Nguyen Thi Lan Anh
 Vietnam Petroleum Institute
 Email: hunglq.epc@vpi.pvn.vn

Summary

Heat exchangers of CDU in Dung Quat Refinery are frequently fouling. The study and use of chemicals for fouling treatment are of great economic significance for the refinery. This paper briefly introduces the fouling phenomenon, the economic effects of fouling in refineries, and current anti-fouling treatment in Dung Quat Refinery. The authors evaluated the deposit properties and prepared suitable chemical for fouling treatment. The results show that there are about 40 - 60% of CCR deposit and 20 - 40% of paraffin in the fouling deposit, which has a C/H ratio of 5 - 7. The produced chemical has a diesel oil/turpentine/surfactant/amine ratio of 37.2/55.6/1.8/5.4 and a chemical/deposit weight ratio of 8. The solution after fouling treatment is suitable for use as furnace fuel.

Key words: Fouling in heat exchanger; chemical cleaning for heat exchanger.