

II.5. Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của cặn goudron.

Cặn gudron là phần cặn còn lại của dầu mỏ sau khi đã tách một phần phân đoạn gasoil nặng bằng cách chưng cất ở áp suất chân không.

Thành phần của cặn goudron, như đã khảo sát ở phần trước, chúng bao gồm ba nhóm chất: dầu, nhựa và asphalten. Các chất dầu là nhóm bao gồm các hydrocarbon có trọng lượng phân tử lớn với cấu trúc nhiều vòng thơm naphten lai hợp mang theo các chất phụ khác nhau. Các chất nhựa và asphalten đều là những chất khác có trọng lượng phân tử lớn, nhiều vòng thơm và naphten hỗn hợp nhưng khác với dầu, là trong các vòng và nhánh phụ của chúng có mặt các dị nguyên tố S, N₂, O₂ làm cho chúng có khả năng phản ứng rất lớn. Các chất nhựa có trọng lượng phân tử bé hơn asphalten, cấu trúc ít phức tạp hơn, nên chúng tan được trong dầu tạo thành một dung dịch thực. Còn asphalten không tan mà chỉ trương nở nên chúng tạo nên một dung dịch keo trong dầu. Vì vậy trong phần cặn gudron dầu và nhựa tạo thành môi trường phân tán và các phân tử asphalten tạo nên một tương phân tán được ổn định nhờ các chất nhựa.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Nói chung và cặn goudron của dầu mỏ thường được sử dụng vào các mục đích sau:

- Làm nguyên liệu sản xuất cốc cho luyện kim màu
- Làm nguyên liệu sản xuất các vật liệu bitum (bitum nhựa đường, bitum công nghiệp, bitum xây dựng...)
- Làm nhiên liệu lỏng (còn gọi là dầu cặn) cho các lò công nghiệp.

II.5.1. Tính chất phân cặn gudron khi được sử dụng để sản xuất cốc.

Quá trình cốc hóa để sản xuất cốc thực chất là quá trình nhằm lợi dụng các phản ứng tạo cốc xảy ra khi cracking như đã khảo sát ở trên. Cho nên, nếu trong quá trình cracking, thành phần các hợp chất aromatic nhiều vòng cũng như các chất nhựa và asphalten là nguồn gốc chính để gây tạo cốc và gây nhiều trở ngại cho quá trình, thì ở đây, những thành phần này lại là những cấu tử rất quan trọng quyết định đến hiệu suất và chất lượng của cốc thu được.

Hiệu suất cốc thu từ các chất nhựa đến 27-31% và từ các chất asphalten là 57-75,5%. Vì vậy sự có mặt các chất nhựa và asphalten trong cặn càng nhiều, càng ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình cốc hóa. Để đánh giá khả năng tạo cốc của cặn, thường sử dụng một đại lượng đặc trưng gọi là độ cốc hóa cặn trong điều kiện thí nghiệm.

Cốc thu được từ dầu thường có cấu trúc hình kim, cốc thu được từ asphalten có dạng xốp và phát triển đều đặn từ mọi phía, còn cốc từ nhựa thì đặc hơn cốc asphalten nhưng lại có cấu trúc hình khối hơn cốc của dầu.

Cặn của dầu mỏ thuộc các họ khác nhau thì đặc tính chung của cốc thu được từ nó cũng khác. Cốc thu được từ cặn của dầu họ parafinic nói chung có cấu trúc đa phần như dạng sợi. Nhưng trong khi đó, cốc thu được từ cặn của dầu aromatic có cấu trúc chặt chẽ hơn của cặn dầu mỏ parafinic, hoặc parafino-naphtenic hoặc naphtenic.

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

Nói tóm lại, để sản xuất cốc thì cần gudron của dầu mỏ họ aromatic hay họ naphtenic sẽ có hiệu suất cốc cao hơn và chất lượng tốt hơn. Những loại cốc của quá trình chế biến dầu mỏ mà có nhiều aromatic nhiều vòng ngưng tụ cao (cặn cracking, cặn nhiệt phân) cũng đều là những thành phần tốt để sản xuất cốc.

Đối với những thành phần phi hydrocacbon thì người ta quan tâm nhiều đến các hợp chất của S và các kim loại trong các phức cơ kim hay trong nước khoan lẫn theo dầu mỏ, khi cốc hóa chúng vẫn còn lại đại bộ phận trong cốc làm cho hàm lượng S của cốc tăng, hàm lượng tro của cốc cũng tăng, giảm nhiều chất lượng của cốc khi sử dụng vào các mục đích cao cấp như làm điện cực trong công nghiệp luyện nhôm.

Kim loại thường gặp là: Si, Fe, Al, Ca, Na, Mn, V, Ti, Ni... trong đó có hại nhất là V và Ti. Sự có mặt của các kim loại trên trong cốc dùng làm điện cực trong luyện nhôm sẽ gây kết quả làm cho tính dẫn điện của nhôm giảm xuống do các kim loại này chuyển vào nhôm làm độ thuần của nhôm giảm xuống.

II.5.2. Tính chất phần cặn gudron khi được sử dụng để sản các vật liệu bitum.

Bitum, về phương diện hóa lý, chính là một hệ keo phức tạp, gồm có môi trường phân tán là dầu và nhựa còn tương phân tán là asphalten. Tùy thuộc vào tỉ lệ giữa dầu + nhựa và asphalten, mà asphalten có thể tạo ra bộ khung cứng cáp hay những mixel riêng biệt được ổn định do các chất nhựa hấp thụ xung quanh. Do đó, tỉ lệ của 3 phần dầu, nhựa và asphalten có tầm quan trọng quyết định đến tính chất của bitum.

Các nhóm asphalten quyết định tính rắn và khả năng gắn kết các vật liệu của bitum, có nghĩa muốn bitum càng rắn càng có hàm lượng asphalten cao. Các nhóm nhựa quyết định tính dẻo. Các nhóm dầu góp phần làm tăng khả năng chịu đựng sương gió, nắng mưa của bitum.

Bitum làm nhựa rải đường đòi hỏi phải có một độ cứng nhất định khi nhiệt độ tăng cao, có một độ dẻo nhất định khi nhiệt độ hạ thấp phải có độ bền nén, và

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

đập lớn, có khả năng gắn kết tốt với bề mặt đá sỏi và chịu được thời tiết. Các bitum dùng trong xây dựng làm vật liệu che lợp, yêu cầu độ rắn cao hơn, độ dẻo ít hơn nhưng lại chịu được thời tiết, gió, mưa, ánh sáng mặt trời vv. Trong những điều kiện này, hệ keo nói trên thường bị phá hủy do nhựa, và asphalten dần dần chuyển thành sản phẩm nhưng tụ cao hơn không tan, không trương trong dầu (như cacben và cacboid) làm mất khả năng tạo nên lớp che phủ, bitum dòn, nứt và hư hỏng. Do đó, tùy theo yêu cầu mà đòi hỏi thành phần asphalten, dầu, nhựa của cặn phải khác nhau.

Bitum có tính chịu nhiệt tốt, chịu thời tiết tốt và có độ bền cao, thì phải có khoảng 25% nhựa, 15- 18 % asphalten, 52-54% dầu, tỷ lệ asphalten/nhựa = 0,5-0,6 và tỷ lệ :

$$\frac{\text{Nhựa} + \text{Asphalten}}{\text{Dầu}} = 0.8 \div 0.9$$

Nói chung cặn dầu mỏ thuộc loại naphtenic hay aromatic, tức cặn của dầu mỏ loại nặng chứa nhiều nhựa và asphalten dùng làm nguyên liệu sản xuất bitum là tốt nhất. Hàm lượng asphalten trong cặn càng cao, tỷ số asphalten trong nhựa càng cao, hàm lượng parafin rắn trong cặn càng ít, chất lượng bitum càng cao, công nghệ chế biến càng đơn giản. Cặn của dầu mỏ có nhiều parafin rắn là loại nguyên liệu xấu nhất trong sản xuất bitum, bitum có độ bền rất thấp và tính gắn kết (bám dính) rất kém do có nhiều hydrocacbon không cực.

Loại gudron đạt được các yêu cầu về tỷ lệ giữa dầu - nhựa - asphalten như vừa nói trên đây nói chung là rất ít.

Do đó, để thay đổi các tỷ lệ trên, tức tăng dần hàm lượng asphalten và nhựa, thường tiến hành quá trình ôxi hóa bằng quá trình ôxi không khí ở nhiệt độ 170-260°C. Trong quá trình ôxi hóa, một bộ phận dầu sẽ chuyển sang nhựa, một bộ phận nhựa sẽ chuyển sang asphalten do xảy ra các phản ứng ngưng tụ. Do đó, nói chung hàm lượng dầu sẽ giảm, hàm lượng asphalten sẽ tăng, nhưng hàm lượng

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

nhựa sẽ thay đổi ít. Do vậy, mức độ ôxi hóa càng nhiều, bitum càng cứng do có nhiều asphalten, nhưng sẽ giòn, ít dẻo vì hàm lượng nhựa vẫn ít như cũ. Tùy theo mức độ cứng và dẻo mà qui định mức độ của quá trình ôxi hóa này.

Đặc trưng cho độ cứng của bitum, thường sử dụng đại lượng độ lún kim (hay còn gọi là độ xuyên kim) tính bằng milimet chiều sâu lún xuống của một kim chuẩn có tải trọng 100g và được rơi tự do trong thời gian 5s ở nhiệt độ 25°C.

Đặc trưng cho tính dẻo của bitum thường sử dụng đại lượng độ dẫn dài, tính bằng centimet khi kéo căng một mẫu có tiết diện qui định ở nhiệt độ 25°C. Bitum còn được đặc trưng khả năng chịu được nhiệt độ, bằng đại lượng nhiệt độ chảy mềm của nó nữa. Giữa độ lún và nhiệt độ chảy mềm có quan hệ tương quan chặt chẽ, nghĩa là độ lún càng sâu, nhiệt độ chảy mềm sẽ càng thấp.

II.5.3. Tính chất phần cặn gudron khi được sử dụng làm nhiên liệu đốt lò

Để làm nhiên liệu cho các lò nung (ximăng, gốm sứ thủy tinh) các lò sấy lương thực, thực phẩm, các lò hơi nhà máy điện. Tùy theo mục đích khác nhau, cấu tạo vòi phun khác nhau, mà sử dụng dầu cặn với các độ nhớt khác nhau.

Nhiên liệu đốt lò được sử dụng để đốt cháy nhằm cung cấp nhiệt năng. Lượng nhiệt toả ra này phụ thuộc vào thành phần hóa học của nhiên liệu. Khi nhiên liệu càng có nhiều các hydrocacbon mang đặc tính parafinic càng có ít các hydrocacbon thơm nhiều vòng, và trọng lượng phân tử càng bé, thì nhiệt năng của chúng càng cao. Nói chung tỷ lệ số C/H càng thấp, thì nhiệt năng của dầu cặn sẽ càng cao. Nhiệt năng của dầu cặn nằm trong khoảng 10000 kcal/kg.

Những thành phần không thuộc loại hydrocacbon trong dầu cặn cũng có ảnh hưởng rất lớn đến tính chất sử dụng của nó.

Các hợp chất của S trong dầu mỏ tập trung chủ yếu vào cặn gudron, sự có mặt của S đã làm giảm bớt nhiệt năng của dầu cặn, theo tính toán thì 1% S sẽ làm giảm nhiệt năng của nhiên liệu khoảng 85kcal/kg. Mặt khác, các sản phẩm cháy của S gây nên ăn mòn các hệ thống thiết bị sử dụng, hoặc có tác dụng với các vật

Quan hệ giữa thành phần và tính chất sử dụng của các phân đoạn dầu mỏ

liệu nung như gốm, sứ, thủy tinh... các hợp chất S còn kết hợp với kim loại, làm tăng lượng cặn bám trong các thiết bị đốt và khói thải của nó gây ô nhiễm môi trường.

Các hợp chất cơ kim và các muối có trong nước khoáng của dầu mỏ mang vào đều nằm trong dầu cặn, khi đốt chúng biến thành tro.

Hàm lượng tro của các dầu cặn thường không quá 0,2% trọng lượng. Tuy nhiên chúng cũng gây ra hư hỏng các vật liệu khi tiếp xúc với lửa do tạo nên các loại hợp chất có nhiệt độ nóng chảy thấp như Vanadat sắt (nóng chảy ở 625°C) meta và pyro vanadat natri (nóng chảy ở 630°C và 640°C).

Ngoài ra, như đã nói ở phần trên, cặn gudron thực chất là một hệ keo cân bằng mà tương phân tán là asphalten và môi trường phân tán là dầu và nhựa. Khi chứa nhất là những loại cặn có độ nhớt cao, thường phải gia nhiệt luôn, quá trình chuyển hóa giữa dầu - nhựa - asphalten sẽ xảy ra, do đó làm cho cân bằng hệ keo bị phá vỡ, gây nên kết tủa asphalten. Sự phá vỡ cân bằng của hệ keo này có thể còn do khi pha trộn vào dầu cặn những loại dầu có nguồn gốc khác, làm cho asphalten có thể bị kết tủa. Kết quả là chúng sẽ cùng với nước và các cặn khác tạo thành một chất như “bùn” đọng ở đáy các thiết bị chứa, gây khó khăn khi sử dụng.