

Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình loại bỏ lưu huỳnh trong dầu nhờn thải bằng phương pháp rửa kiềm, ứng dụng cho dầu nhờn thải của động cơ tàu thủy tải trọng 14.000 DWT

■ **THS. NGUYỄN THỊ MINH NGUYỆT; THS. TRƯƠNG THỊ HẠNH**

Trường Đại học Hàng hải Việt Nam

TÓM TẮT: Dầu nhờn thải thuộc nhóm chất thải nguy hại và phải quản lý nghiêm ngặt nhưng việc thu gom và xử lý còn nhiều bất cập. Bài báo trình bày phương pháp loại bỏ lưu huỳnh trong dầu nhờn thải bằng phương pháp rửa kiềm. Dầu nhờn thải sau xử lý có hàm lượng lưu huỳnh thấp (0,5 - 0,6% khối lượng), có thể dùng làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến tiếp theo.

TỪ KHÓA: Lưu huỳnh, dầu nhờn thải, kiềm.

ABSTRACT: Waste lubricants belong to the group of hazardous wastes and must be strictly managed, but the collection and treatment are still inadequate. This report presents a method to remove sulfur in waste lubricating oil, which is alkaline washing. Waste lubricating oil after treatment has low sulfur content (0.5 - 0.6% by weight), which can be used as a raw material for further processing.

KEYWORDS: Sulfur, waste lubricants, alkali.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Gần đây, việc tái sử dụng nhờn thải thành các sản phẩm nhiên liệu được đặc biệt quan tâm. Nhu cầu về nguyên, nhiên liệu phục vụ cho công nghiệp, GTVT và các lĩnh vực khác của nước ta ngày càng nhiều. Do đó, cùng với việc nghiên cứu các nguồn nhiên liệu thay thế dầu mỏ truyền thống thì việc nghiên cứu để sản xuất nhiên liệu từ dầu thải cũng trở nên cấp bách.

Cracking xúc tác dầu nhờn thải thu nhiên liệu lỏng là một hướng đi mới và cho hiệu suất thu nhiên liệu cao [1]. Để quá trình cracking xúc tác dầu nhờn thải đạt hiệu quả, nguyên liệu cần được xử lý sơ bộ nhằm loại bỏ các thành phần gây ngộ độc xúc tác như các hợp chất chứa S, tạp chất cơ học, atphasten, H₂O, các hợp chất chứa dị nguyên tố khác... [2, 3]. Có nhiều phương pháp để xử lý S trong dầu

nhờn thải, trong đó rửa kiềm là phương pháp đơn giản và cho hiệu quả cao [3]. Rửa kiềm cũng là phương pháp được dùng phổ biến trong công nghiệp lọc hóa dầu để làm sạch các hợp chất chứa S và các hợp chất có tính axit [1, 4].

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và thiết bị

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp xác định hàm lượng S trong dầu nhờn thải

Phương pháp ASTM D129 - S (phương pháp dùng bom). Nguyên tắc: bật tia lửa điện để đốt cháy một lượng nhỏ mẫu trong môi trường oxy ở áp suất cao. Sản phẩm cháy được thu lại, S ở dạng kết tủa bari sunfat và được đem cân [5].

2.2.2. Phương pháp xác định các chỉ tiêu khác [5]

- Xác định tỉ trọng: Theo phương pháp ASTM D 1298-96; TCVN 6594:2000.

- Phương pháp xác định nhiệt độ chớp cháy cốc kín: Theo ASTM D 93-02; TCVN 2693-1995, xác định bằng thiết bị chớp cháy cốc kín Pensky-Martens close Cup Tester.

- Xác định hàm lượng H₂O: Phương pháp chung cất lôi cuốn theo ASTM D 95-99; TCVN 2692-1995.

- Xác định độ nhớt động học.

- Xác định nhiệt độ đông đặc: Theo ASTM D 97; TCVN 3753-1995. Nhiệt độ đông đặc thường thấp hơn điểm đục từ 4,5 - 5,5°C cũng có khi từ 8 - 11°C tùy loại nhiên liệu.

- Xác định cặn carbon: Theo phương pháp ASTM D 189; TCVN 2704-1995.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Quy trình xử lý sơ bộ dầu thải có hàm lượng lưu huỳnh cao theo phương pháp rửa kiềm được tiến hành như sau:

Dầu thải sau khi được tách các cặn, tạp chất cơ học, nước bằng phương pháp lắng tách cơ học sơ bộ được bơm vào bình phản ứng có trang bị máy khuấy, bộ phận gia nhiệt và sinh hàn hồi lưu. Vừa gia nhiệt (tốc độ 2 - 3°C/phút), vừa kết hợp khuấy trộn mạnh. Thêm kiềm và duy trì hệ ở nhiệt độ phản ứng kết hợp khuấy trộn để thực hiện phản ứng khử S, loại bỏ các hợp chất chứa S trong dầu thải. Sau thời

gian phản ứng, ngừng gia nhiệt, tắt khuấy và để lắng trong vòng 6 - 8h, tách lấy phần dầu bên trên. Tiến hành rửa nước nóng (55 - 60°C) phần dầu đến khi trung tính chuyển sang thiết bị gia nhiệt. Gia nhiệt dầu đến nhiệt độ 100 - 105°C kết hợp khuấy trộn để đuổi nước thu được dầu đã xử lý S.

3.1. Các chỉ tiêu của dầu nhờn thải

Nguyên liệu dầu nhờn thải lấy từ tàu M/V Comatce Sun, tải trọng 14.000 tấn. Tiến hành đo các chỉ tiêu hóa lý 3 mẫu dầu thải nguyên liệu M1, M2, M3 - lấy từ các vị trí khác nhau. Kết quả thể hiện trong Bảng 3.1.

Bảng 3.1. Kết quả phân tích các tính chất hóa lý của các mẫu dầu thải ban đầu

TT	Chỉ tiêu	Kết quả		
		M1	M2	M3
1	Màu dầu	đen	đen	đen
2	Tỉ trọng	0,899	0,912	0,930
3	Độ nhớt 40°C, cSt	106	133	191
4	Độ nhớt 100°C, cSt	11	14,5	17,1
5	Điểm chớp cháy, °C	150	183	189
6	Chỉ số axit TAN, mg KOH/g	1,98	1,40	2,41
7	Điểm đông đặc, °C	- 3	- 3	0
8	Hàm lượng nước, % kl	3,65	4,99	3,36
9	Cặn cacbon, % kl	1,81	2,90	2,98
10	Tạp chất cơ học, % kl	2,3	2,75	1,98
11	Hàm lượng S, % kl	1,54	1,76	1,59

3.2. Kết quả khảo sát các thông số công nghệ của quá trình rửa kiềm

3.2.1. Ảnh hưởng của tác nhân kiềm tới hiệu quả xử lý

3.2.1.1. Ảnh hưởng của các loại kiềm khác nhau tới hiệu quả xử lý

Khảo sát ảnh hưởng của các loại kiềm thông qua chỉ tiêu hàm lượng S trong sản phẩm bằng cách tiến hành phản ứng trong điều kiện khác nhau, lượng nguyên liệu: 200 ml, nhiệt độ: 60°C, thời gian: 10 phút, tốc độ khuấy: 50 vòng/phút, lượng dung dịch kiềm: 10% khối lượng nguyên liệu.

Để tăng hiệu quả, chúng tôi lựa chọn một số chất tăng tan bổ sung vào tác nhân kiềm, gồm metanol, iso propylic, cresylic với 4% khối lượng. Thành phần các thử nghiệm: Thí nghiệm (TN) 1: (dd) NaOH 20%; Thí nghiệm 2: dd KOH 20%; Thí nghiệm 3: dd NaOH 20% + iso-propylic; Thí nghiệm 4: dd NaOH 25%; Thí nghiệm 5: dd NaOH 20% + metanol; Thí nghiệm 6: dd NaOH 20% + cresylic; Thí nghiệm 7: dd NaOH 15%. Kết quả thu được Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Ảnh hưởng của các loại tác nhân kiềm khác nhau tới hiệu quả xử lý S

		TN 1	TN 2	TN 3	TN 4	TN 5	TN 6	TN 7
Hàm lượng S, % kl	Mẫu M1	1,37	1,47	1,30	1,44	1,18	1,19	1,52
	Mẫu M2	1,55	1,69	1,46	1,63	1,34	1,36	1,60
	Mẫu M3	1,41	1,52	1,37	1,499	1,24	1,25	1,46
Hiệu quả xử lý, %	Mẫu M1	11,04	4,545	15,588	6,49	23,38	22,73	1,30
	Mẫu M2	11,9	3,98	17,05	7,39	23,87	22,73	9,09
	Mẫu M3	11,32	4,408	13,84	5,72	22,02	21,38	8,18

Từ kết quả thu được thấy rằng KOH có hiệu quả kém hơn so với NaOH cùng nồng độ. Nồng độ dd NaOH trên 30% sẽ dẫn đến hiện tượng mờ hóa dầu thải. Nồng độ

dung dịch NaOH sử dụng 20% cho hiệu quả xử lý là tốt hơn so với dùng NaOH nồng độ 15 và 25%.

Việc sử dụng iso propylic, cresylic, metanol cho hiệu quả cao hơn rõ ràng so với trường hợp không sử dụng. Với dung dịch NaOH 20%+ cresylic thu được sản phẩm có hàm lượng S thấp nhất, hiệu quả xử lý cao nhất. Tuy nhiên, TN5 (dd NaOH 20% + metanol) có tính kinh tế hơn so với TN 6 mà hiệu quả xử lý là khá tương đương. Sử dụng metanol làm chất tăng tan có một ưu điểm là khi tái sinh kiềm, metanol vẫn giữ được trong thành phần tác nhân kiềm và có thể tái sử dụng, tiết kiệm chi phí. Do vậy, lựa chọn kiềm xử lý lưu huỳnh trong dầu thải là dung dịch NaOH nồng độ 20% + metanol.

3.2.1.2. Ảnh hưởng của thành phần chất tăng tan trong tác nhân kiềm

Tiến hành các thí nghiệm xử lý S với mẫu M1 với các tác nhân kiềm với thành phần chính là dung dịch NaOH nồng độ 20% và các tỷ lệ chất tăng tan metanol: 5, 10 và 15% khối lượng trong tác nhân kiềm. Sau thử nghiệm, xác định hàm lượng S và tính hiệu quả xử lý với từng loại TN, thu được kết quả trong Bảng 3.3.

Bảng 3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng metanol tới hiệu quả của quá trình

	5% kl CH ₃ OH	10 % kl CH ₃ OH	15 % kl CH ₃ OH
Hàm lượng S trước xử lý, % kl	1,55	1,55	1,55
Hàm lượng S sau xử lý, % kl	1,20	1,07	1,07
Hiệu quả xử lý, %	22,58	30,97	30,97

Từ số liệu thu được thấy rằng, khi tăng hàm lượng metanol trong tác nhân kiềm thì hiệu quả xử lý S cũng tăng, tuy nhiên khi vượt quá 10% khối lượng thì hiệu quả xử lý S không tăng. Vì vậy, chọn hàm lượng metanol là 10% kl trong dd NaOH 20%.

3.2.1.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ tác nhân kiềm

Tiến hành các phản ứng khảo sát ảnh hưởng của lượng tác nhân kiềm (dung dịch NaOH nồng độ 20% + 10%kl metanol), lượng nguyên liệu: 200 ml, nhiệt độ: 60°C, thời gian: 10 phút, tốc độ khuấy: 50 vòng/phút, được kết quả như ở Bảng 3.4.

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của lượng tác nhân kiềm tới hiệu quả của quá trình

		Lượng tác nhân kiềm so với dầu thải, % kl					
		2	4	6	8	10	12
Hàm lượng S, % kl	Mẫu M1	1,25	1,23	1,16	1,06	1,04	1,03
	Mẫu M2	1,41	1,37	1,32	1,19	1,16	1,18
	Mẫu M3	1,31	1,26	1,22	1,13	1,12	1,12
Hiệu quả xử lý, %	Mẫu M1	18,83	20,13	24,67	31,17	32,47	33,12
	Mẫu M2	19,89	22,16	25,00	32,39	34,09	32,95
	Mẫu M3	17,61	20,75	23,27	28,93	29,56	29,56

Lượng kiềm càng tăng thì hàm lượng S trong sản phẩm càng giảm, hiệu quả xử lý S của quá trình càng cao. Tuy nhiên, khi kiềm vượt quá 10% khối lượng nguyên liệu thì hàm lượng S giảm không đáng kể. Đặc biệt với mẫu M2, khi lượng tác nhân kiềm sử dụng là 12% thì hỗn hợp phản ứng đặc hơn rõ rệt làm giảm hiệu quả xử lý S, hàm lượng S sau xử lý lại cao hơn trường hợp dùng 10%. Chính vì vậy, lựa chọn lượng tác nhân kiềm là 10% khối lượng so với dầu thải cần xử lý.

3.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ xử lý

Tiến hành một loạt các thí nghiệm ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau. Lượng nguyên liệu: 200 ml, tác nhân kiềm: dd NaOH 20% + metanol, nồng độ tác nhân kiềm: 10% kl so với dầu thải, tốc độ khuấy: 50 vòng/phút, thời gian: 10 phút. Hàm lượng S của dầu thải sau xử lý và hiệu quả xử lý của các thí nghiệm khảo sát được thể hiện ở Bảng 3.5.

Bảng 3.5. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu quả quá trình xử lý S

		Nhiệt độ, °C					
		30	40	50	60	70	80
Hàm lượng S, % kl	Mẫu M1	1,35	1,25	1,07	0,97	0,95	0,93
	Mẫu M2	1,46	1,31	1,18	1,00	0,98	0,98
	Mẫu M3	1,39	1,29	1,14	0,96	0,94	0,95
Hiệu quả xử lý, %	Mẫu M1	12,34	18,83	30,52	37,01	38,31	39,61
	Mẫu M2	17,05	25,57	32,95	43,18	44,32	44,32
	Mẫu M3	12,58	18,87	28,30	39,62	40,88	40,25

Từ các kết quả phân tích thấy rằng nhiệt độ phản ứng thích hợp nhất là ở 60°C.

3.2.3. Ảnh hưởng của thời gian xử lý

Tiến hành các thí nghiệm với các điều kiện thời gian khác nhau, lượng nguyên liệu: 200 ml, tác nhân kiềm: dung dịch NaOH nồng độ 20%+10% metanol, nồng độ tác nhân kiềm: 10% kl dầu thải, nhiệt độ xử lý: 60°C, tốc độ khuấy: 50 vòng/phút. Kết quả được thể hiện trong Bảng 3.6.

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của thời gian xử lý tới hiệu quả quá trình xử lý S

		Thời gian, phút					
		5	10	15	20	25	30
Hàm lượng S, % kl	Mẫu M1	1,35	0,95	0,81	0,67	0,67	0,66
	Mẫu M2	1,47	0,99	0,84	0,75	0,75	0,75
	Mẫu M3	1,42	0,96	0,81	0,74	0,73	0,72
Hiệu quả xử lý, %	Mẫu M1	12,34	38,31	47,40	56,49	56,49	57,14
	Mẫu M2	16,48	43,75	52,27	57,39	57,39	57,39
	Mẫu M3	10,69	39,62	49,06	53,46	54,09	54,72

Như vậy, thời gian tiến hành tối ưu là 20 phút.

3.2.4. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tiến hành các thí nghiệm với điều kiện tốc độ khuấy khác nhau, lượng nguyên liệu: 200 ml, tác nhân kiềm: dd NaOH nồng độ 20%+10% metanol, hàm lượng tác nhân kiềm: 10% kl nguyên liệu, nhiệt độ: 60°C, thời gian: 20 phút. Từ kết quả hàm lượng S trong sản phẩm thu được, tìm được điều kiện tốc độ khuấy cho hiệu quả tốt nhất. Kết quả thu được như Bảng 3.7.

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy tới hiệu quả xử lý S

		Tốc độ khuấy, vòng/phút					
		100	120	140	160	180	200
Hàm lượng S, % kl	Mẫu M1	1,25	0,83	0,69	0,58	0,58	0,57
	Mẫu M2	1,33	0,89	0,76	0,61	0,61	0,58
	Mẫu M3	1,24	0,81	0,75	0,59	0,59	0,59
Hiệu quả xử lý, %	Mẫu M1	18,83	46,10	55,19	62,34	62,34	62,99
	Mẫu M2	24,43	49,43	56,82	65,34	65,34	67,05
	Mẫu M3	22,01	49,06	52,83	62,89	62,89	62,89

Tốc độ khuấy càng lớn thì hiệu quả xử lý càng cao, tuy nhiên đến khi đạt tốc độ khuấy 160 vòng/phút thì hiệu quả xử lý tăng không đáng kể khi tăng tốc độ khuấy. Từ

đó, lựa chọn tốc độ khuấy 160 vòng/phút cho quá trình xử lý lưu huỳnh.

3.3. Các chỉ tiêu hóa, lý của các mẫu dầu sau xử lý rửa kiềm

Bảng 3.8. Tính chất hóa lý của các mẫu dầu nhờn thải đã xử lý lưu huỳnh

TT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả		
			M1	M2	M3
1	Màu dầu	-	đen	8,0	đen
2	Tỉ trọng	-	0,890	0,910	0,915
3	Độ nhớt 40°C	cSt	104	130	214
4	Độ nhớt 100°C	cSt	11,98	14,89	19,41
5	Điểm chớp cháy	°C	185	188	183
6	Chỉ số axit TAN	mg KOH/g	0,40	0,45	0,32
7	Điểm đông đặc	°C	- 5	- 5	- 5
8	Hàm lượng nước	% kl	0,70	0,85	0,70
9	Cặn cacbon	% kl	1,20	1,70	2,00
10	Tạp chất cơ học	% kl	0,30	0,31	0,30
11	Hàm lượng S	% kl	0,55	0,58	0,56

Các mẫu dầu nhờn thải sau khi xử lý S có hàm lượng S thấp, đồng thời hàm lượng cặn C, tạp chất cơ học đều giảm, dầu nhờn thải sau khi xử lý có thể dùng làm nguyên liệu cho quá trình cracking xúc tác.

4. KẾT LUẬN

Sau một thời gian nghiên cứu phương pháp rửa kiềm cho hiệu quả xử lý lưu huỳnh tới trên 60%, chúng tôi thu được các kết quả với các thông số công nghệ như sau:

- Tác nhân kiềm: dung dịch NaOH 20% + 10% khối lượng methanol;
- Hàm lượng kiềm: 10% kl dầu nhờn thải;
- Nhiệt độ phản ứng tốt nhất: 60°C;
- Thời gian phản ứng: 20 phút;
- Tốc độ khuấy: 160 vòng/phút.

Dầu nhờn thải sau xử lý có hàm lượng lưu huỳnh thấp (0,5 - 0,6% khối lượng), có thể dùng làm nguyên liệu cho các quá trình chế biến tiếp theo.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Đinh Thị Ngọc (2006), *Hóa học dầu mỏ và khí*, NXB. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [2]. TS. Phan Tử Bằng (2002), *Giáo trình hóa học dầu mỏ và khí tự nhiên*, NXB. GTVT.
- [3]. Lê Văn Hiếu (2006), *Công nghệ chế biến dầu mỏ*, NXB. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [4]. GS. TSKH. Nguyễn Hữu Phú (2005), *Cracking xúc tác*, NXB. Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội.
- [5]. <http://www.astm.org/>.

Ngày nhận bài: 10/5/2022
Ngày chấp nhận đăng: 15/6/2022
Người phản biện: TS. Vũ Minh Trọng