

Định mức phát thải nitơ nhiên liệu là lượng nitơ ở dạng nitơ oxyt tính bằng % nitơ có trong các thành phần của khí là 20 % trong trường hợp A và 10% trong trường hợp B.

Định mức phát thải nitơ nhiệt là lượng nitơ ở dạng nitơ oxyt tính bằng g/GJ khí (hoá chất nhạy cảm) là 9 g/GJ trong trường hợp A và 4,5 g/GJ trường hợp B.

Định mức phát thải bồ hóng là lượng cacbon sinh ra ở dạng bồ hóng tính theo phần trăm cacbon trong các thành phần khí đối là 0,03% trường hợp A và 3% trường hợp B.

Lượng phát thải hydrocacbon được quy đổi thành lượng metan tương đương, 1 kg C tương đương với 16/12 kg  $C_xH_y$ .

Lượng phát thải lưu huỳnh oxyt được quy đổi thành lượng lưu huỳnh tương đương, 1 kg S tương đương với 64/32 kg  $SO_x$ .

**Bảng 3.7. Hàm lượng các thành phần và lượng nhiệt**

Thành phần	Phần trăm thể tích	Trọng lượng phân tử	% trọng lượng	Lượng nhiệt, MJ/m <sup>3</sup>
CO	1	28	1,63	12,0
H <sub>2</sub>	50	2	5,83	12,1
H <sub>2</sub> S	1	34	1,98	23,7
CH <sub>4</sub>	15	16	13,99	37,7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	25	44	64,13	93,9
N <sub>2</sub>	7	28	11,43	0
NH <sub>3</sub>	1	17	0,99	17,1

Lượng phát thải nitơ oxyt được quy đổi thành lượng nitơ tương đương, 1 kg N tương đương với 46/14 kg NO<sub>x</sub>.

Trong bảng 3.7, thành phần khí thải được đưa ra theo phần trăm thể tích. Dựa vào trọng lượng phân tử của các phân tử có thể tính toán lại phần trăm trọng lượng của các thành phần. Tính toán từ phần trăm thể tích sang phần trăm trọng lượng của các thành phần có thể thực hiện theo công thức sau:

$$\frac{\% \text{thể tích} \times \text{trọng lượng phân tử } M}{\sum \% \text{thể tích} \times \text{trọng lượng phân tử } M}$$

Trong 1 giờ 100 kg khí thải được đốt cháy bao gồm:

1,63kg CO + 5,83kg H<sub>2</sub> + 1,98kg H<sub>2</sub>S + 13,99kg CH<sub>4</sub>  
+ 64,13kg C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + 11,43kg N<sub>2</sub> + 0,99kg NH<sub>3</sub>

Tính trọng lượng cacbon trong các thành phần đốt cháy.

$$\text{CO: } \frac{12}{28} \times 1,63 \text{ kg} = 0,69 \text{ kg}$$

$$\text{CH}_4: \frac{12}{16} \times 13,99 \text{ kg} = 10,49 \text{ kg}$$

$$\text{C}_3\text{H}_8: \frac{36}{44} \times 64,13 \text{ kg} = 52,47 \text{ kg}$$

Trọng lượng cacbon trong các thành phần đốt cháy là: 0,69 + 10,49 + 52,47 = 63,65 kg.

Hydrocacbon trong khí cháy có chứa: 10,47 + 52,47 = 62,54 kg cacbon.

Lưu huỳnh trong khí cháy có chứa: (32/34) x 1,98 = 1,86 kg lưu huỳnh.

Hợp chất nitơ trong khí cháy có chứa: (14/17) x 0,99 = 0,82 kg nitơ.

Lượng nhiệt của khí cháy  $35,7 \text{ MJ/m}^3$  là lượng nhiệt trung bình của các thành phần.

Tỷ trọng khí là  $0,77 \text{ kg/m}^3$  và trọng lượng là  $100 \text{ kg}$ . Thường dung tích là  $100/0,77 = 129,9 \text{ m}^3$  và lượng nhiệt khí là  $4,64 \text{ GJ}$ .

### 3.2.3.4. Tính toán phát thải

Phát thải cacbon monoxyt:

$$\frac{\text{Trường hợp A (90\%)}}{0,9 \times 63,7 \times 0,01 \times \frac{28}{12}} + \frac{\text{Trường hợp B (9\%)}}{0,09 \times 63,7 \times 0,20 \times \frac{28}{12}} + \frac{\text{Trường hợp C (1\%)}}{0,01 \times 1,6} = 4,03 \text{ kg}$$

Phát thải hydrocacbon:

$$0,9 \times 63 \times 0,001 \times \frac{16}{12} + 0,09 \times 63 \times 0,02 \times \frac{16}{12} + 0,01 \times 63 \times 1 \times \frac{16}{12} = 1,07 \text{ kg}$$

Phát thải lưu huỳnh oxyt:

$$0,9 \times 1,9 \times 1 \times \frac{64}{32} + 0,09 \times 1,9 \times 1 \times \frac{64}{32} + 0,01 \times 0,8 \times 0 = 3,76 \text{ kg}$$

Phát thải nitơ oxyt:

$$0,9 \times 0,8 \times 0,2 \times \frac{46}{14} + 0,09 \times 0,8 \times 0,1 \times \frac{46}{14} + 0,01 \times 0,8 \times 0 + 0,9 \times 4,64 \times 0,009 \times 0,0045 + 0,01 \times 4,64 \times 0 = 0,54 \text{ kg}$$

Phát thải bồ hóng:

$$0,9 \times 63,7 \times 0,0003 + 0,09 \times 63,7 \times 0,03 + 0,01 \times 63,7 \times 0 = 0,19 \text{ kg.}$$

*Lưu ý:* Khối lượng chất phát thải không liên quan trực tiếp với khối lượng khí cháy. Phần lớn khối lượng chất phát thải ban đầu là từ oxy và nitơ trong khí quyển.

### **3.2.4. Hệ thống làm lạnh nước**

#### **3.2.4.1. Mô tả quá trình**

Các nhà máy lọc dầu thường sử dụng một lượng lớn nước làm lạnh. Để có thể sử dụng lại lượng nước này phải hạ nhiệt độ của nó, ví dụ như trong tháp làm lạnh, ở đó xảy ra quá trình bốc hơi nước ảnh hưởng tới sự toả nhiệt vào không khí và nhiệt của quá trình bốc hơi.

#### **3.2.4.2. Sự phát thải**

Sự ô nhiễm nguồn nước xảy ra khi thải nước có chứa các chất hoá học trong hệ thống làm lạnh nước. Nếu hệ thống làm lạnh sử dụng tháp làm lạnh thì có thể có một số hydrocacbon thoát ra từ quá trình vào hơi nước trong hệ thống làm lạnh và phát thải vào khí quyển.

### **3.2.5. Quá trình tách dầu – nước**

#### **3.2.5.1. Mô tả quá trình**

Hydrocacbon từ các nhà máy lọc dầu đi vào thiết bị tách dầu – nước bằng hệ thống ống dẫn kín, từ nhà máy đến thiết bị tách dầu có sự rò rỉ trên đường ống và có sự lọt không khí từ bên ngoài vào đường dẫn. Nước sử dụng cho việc làm sạch các bể chứa cũng được đưa tới thiết bị tách dầu – nước. Dầu tách ra (gọi là dầu thô) được tái sử dụng trong quá trình hoặc được dùng làm nhiên liệu.

#### **3.2.5.2. Sự phát thải**

Sự phát thải dầu vào nước xảy ra do dầu vẫn còn ở trong nước sau khi đi qua thiết bị tách dầu. Sự phát thải vào khí quyển xảy ra do hydrocacbon bốc hơi từ bề mặt dầu – nước.

### 3.2.5.3. Định mức phát thải

Hàm lượng dầu trong nước sau khi hỗn hợp dầu – nước đi qua thiết bị tách vào khoảng 10 đến 40 ppm (tùy thuộc vào loại thiết bị tách).

Sự phát thải từ bề mặt dầu – nước vào khí quyển được tính theo biểu thức sau:

$$E = 10^{-4} \rho \cdot V (5,74 \cdot T_0 - 5,15 T_{\text{atm}} + 38,6 \cdot T_{\text{sep}} + 33,6)$$

trong đó:  $\rho$  – tỷ trọng của hydrocarbon phát thải (đối với nhà máy lọc dầu thường  $\rho = 660 \text{ kg/m}^3$ );

$V$ - tổng lượng dầu đi vào thiết bị tách,  $\text{m}^3/\text{h}$ ;

$T_0$ - nhiệt độ môi trường  $^{\circ}\text{C}$ ;

$T_{\text{atm}}$ - nhiệt độ bằng 10% nhiệt độ sôi tại thời điểm chưng cất dầu trong khí quyển ( $^{\circ}\text{C}$ ), được xem như là nhiệt độ sôi; thường bằng  $150^{\circ}\text{C}$  trong nhà máy lọc dầu;

$T_{\text{sep}}$  - nhiệt độ nước đi vào thiết bị tách.

Nếu váng dầu nổi trên mặt nước thì sự phát thải chỉ bằng khoảng 15% tổng lượng được tính theo công thức trên.

## 3.3. PHÁT THẢI TỪ CÁC NHÀ MÁY LỌC DẦU

Mục đích của lọc dầu thô là tách từ dầu thô các phân tử hydrocarbon có ích để chuyển hoá thành sản phẩm hoá dầu và các chất dẫn xuất bằng các quá trình khác nhau như:

- Chưng cất.
- Khử lưu huỳnh.
- Tổng hợp cao phân tử.
- Nhiệt hoá, xúc tác hay tách hydro từ cao phân tử.

- Phản ứng đồng phân hoá.
- Cải thiện xăng xe.
- Và các phản ứng khác như phản ứng ankyt, phản ứng trùng hợp, ...

Những quá trình này được thực hiện ngoài việc nhằm nâng cao chất lượng sản phẩm còn có mục đích đáp ứng được yêu cầu của môi trường (giảm hàm lượng lưu huỳnh và hàm lượng paladi trong xăng dầu...). Khi yêu cầu về sản phẩm hoặc chất dẫn xuất thay đổi (những sản phẩm có đầu tư lớn), cần có thêm một vài quá trình, điều đó có nghĩa là sẽ tiêu thụ nhiều năng lượng hơn. Vì lý do này mà thiết bị lọc có thể được phân loại thành từng nhóm theo năng lượng tiêu thụ trên mỗi tấn sản phẩm dầu thô được xử lý.

Có thể phân thành các loại sau:

- Lọc hydro thông qua hệ thống chưng cất và các hệ thống xử lý với lượng tiêu thụ khí đốt từ 2 đến 4% dầu thô được xử lý.
- Lọc hỗn hợp hay lọc chuyển hoá trung gian một phần từ hệ thống chưng cất và xử lý. Mức tiêu thụ khí đốt với một lượng lớn từ 4 đến 6% lượng dầu thô được xử lý.
- Lọc tổ hợp là quá trình làm tăng sự chuyển hoá dầu cũng như sản xuất các sản phẩm đặc biệt. Mức tiêu thụ khí đốt có thể tăng đến 10% dầu thô được xử lý.

### **3.3.1. Lọc hydro**

#### **3.3.1.1. Mô tả quá trình**

Lọc hydro bao gồm các thiết bị sau:

- Thiết bị chưng cất không khí đối với dầu thô;
- Lò reforming xúc tác;

- Thiết bị khử hoặc xử lý lưu huỳnh;
- Thiết bị thu hồi hydro sunfua và lưu huỳnh;
- Thiết bị tách trư và xử lý.

#### a) Chung cất dầu thô

Dầu thô là sản phẩm tự nhiên có các thành phần khác nhau phụ thuộc vào nguồn gốc của nó. Bao gồm hydrocacbon bão hoà mạch thẳng hoặc mạch nhánh (dầu hoả), hydrocacbon mạch vòng bão hoà (naphten) và hydrocacbon thơm. Hydrocacbon không bão hoà hầu như không có trong dầu thô. Lượng lưu huỳnh và nitơ khác nhau có trong các hợp chất khác nhau.

Dầu thô được tách bằng chưng cất thành các phân tử có độ dài phân tử khác nhau. Để làm giảm sự bốc hơi người ta tách ra các chất sau:

- Sản phẩm khí như metan, etan (lọc khí);
- LPG (khí dầu hoá lỏng):  $C_3$  và  $C_4$ ;
- Xăng (mạch thẳng);
- Dầu mỏ (sản xuất dầu cho động cơ sau quá trình xử lý lại và nguyên liệu cho chế biến các sản phẩm hóa học);
- Dầu lửa;
- Dầu gazoin và dầu diezen;
- Dầu đốt.

#### b) Xúc tác reforming

Đây là quá trình chuyển hoá những phân tử dầu mỏ có nguồn gốc từ chưng cất thô. Mục đích của quá trình này là làm tăng chỉ số octan (cải thiện chất thêm vào nhằm làm giảm tiếng ồn của động cơ) cho các thành phần dầu mỏ và sản xuất các sản phẩm hydrocacbon

thơm. Các thành phần nhẹ hơn như propan, butan, hydro cũng được tách ra. Hydro được sử dụng để khử lưu huỳnh của các sản phẩm dầu thô khác. Quá trình reforming được thực hiện ở nhiệt độ cao (xấp xỉ  $500^{\circ}\text{C}$ ) và áp suất cao  $1000 \div 5000 \text{ kPa}$  ( $10 \div 50 \text{ bar}$ ) và có mặt chất xúc tác platin. Hợp chất lưu huỳnh phải được thu hồi để ngăn cản "tác dụng phụ" của chất xúc tác. Quá trình phản ứng có thể xảy ra như sau:

- Đồng phân hoá như: chuyển hoá  $n$  - heptan thành 2, 2 - dimetyl pentan.

- Tạo vòng như: chuyển hoá  $n$  - heptan thành vòng metyl hexan và hydro.

- Khử hydro như: chuyển hoá metyl xyclo hexan thành toluen và hydro.

- Bẻ gãy và hydro hóa như: chuyển hoá  $n$  - heptan thành propan và butan.

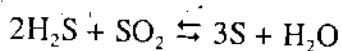
Các sản phẩm từ quá trình reforming được tách ra bằng quá trình ngưng tụ. Các thành phần không mong muốn trong quá trình lọc được thu hồi hoặc chuyển hóa thành những chất có thể chấp nhận được. Hầu hết các chất không mong muốn là các hợp chất của lưu huỳnh và một số phần tử gây mùi khó chịu. Sự có mặt của lưu huỳnh trong quá trình đốt tạo ra  $\text{SO}_2$ . Các thành phần trong quá trình khử được xử lý bằng cách được đưa qua chất xúc tác (thường là hợp chất coban/molypden) với sự có mặt của hydro ở nhiệt độ  $300 \div 450^{\circ}\text{C}$  và áp suất 70 bar. Lưu huỳnh được chuyển hoá thành hydrosunfit và sau đó được thu hồi bằng quá trình khử lưu huỳnh. Quá trình khử lưu huỳnh cho sản phẩm thu hồi là mercaptan.

### c) Nhà máy thu hồi $\text{H}_2\text{S}$

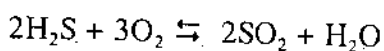
Hydro sunfua được thu hồi từ hỗn hợp hydrocacbon bằng cách tẩy rửa các thành phần khí với dung dịch rượu amin hay những hợp



chất ankan khác. Hydrosulfua đã hấp thụ được thu hồi từ dung dịch kiềm bằng cột chưng cất.  $H_2S$  được chuyển hoá thành lưu huỳnh tự do thông qua phản ứng với  $SO_2$ ,  $SO_2$  thu được bằng cách oxy hoá từng phần  $H_2S$ . Quá trình xảy ra theo phản ứng sau:



Lưu huỳnh xuất hiện trong phản ứng cân bằng này với  $1/3 H_2S$  được oxy hoá hoàn toàn thành  $SO_2$  theo phản ứng Claus sau:



Phản ứng tiếp tục xảy ra với chất xúc tác  $Al_2O_3$  và nhiệt độ xấp xỉ  $250^\circ C$ . Lượng  $H_2S$  được chuyển hoá thành lưu huỳnh phụ thuộc vào số thiết bị phản ứng. Khi kết nối hai lò phản ứng thì hiệu suất chuyển hóa đạt 92 đến 95%  $H_2S$ , trong trường hợp ba lò phản ứng thì hiệu suất chuyển hóa là 92 đến 97%.

Phản ứng nghịch tạo ra những hạn chế, hydro sulfua và  $SO_2$  được tạo ra bởi phản ứng giữa hơi nước và lưu huỳnh.  $H_2S$  được hình thành ở bước cuối cùng của quá trình đốt và chuyển hóa thành  $SO_2$  sau đó dẫn vào ống khói.

Để thực hiện quá trình lọc cần có những điều kiện hỗ trợ như tạo ra hơi nước trong ống dẫn, bình xử lý, thiết bị phun nhiên liệu, chưng cất hơi nước trong các quá trình, cung cấp nước lạnh, hệ thống khí đốt trung tâm, hệ thống nitơ, hệ thống nén không khí, hệ thống làm mềm nước...

### 3.3.1.2. Sự phát thải

Phát thải từ các nhà máy lọc dầu có thể được phân loại thành phát thải của nhiên liệu và phát thải trong quá trình xử lý. Khí đốt trong các quá trình xử lý được đốt cháy và khí thải được thải ra qua

ống khói vào khí quyển. Trong lò đốt và nồi hơi cả khí và dầu đều được đốt cháy dẫn đến phát thải  $\text{NO}_x$  và  $\text{SO}_2$ .

Quá trình phát thải đặc trưng xảy ra do tích trữ, xử lý và rò rỉ. Khí phát thải có chứa các thành phần khác nhau của hydrocacbon, hydro sunfua và mercaptan.

### 3.3.1.3. Hệ số phát thải

Phát thải hydrocacbon từ quá trình lọc dầu có thể được chỉ ra như sau (lượng vật liệu đưa vào quá trình tính theo ppm):

Từ quá trình tàng trữ trong thùng chứa	60 ÷ 300
Từ thiết bị xử lý	15 ÷ 125
Từ các quá trình đốt khí thải	1 ÷ 100
Từ nhà máy lọc nước thải	5 ÷ 100
Từ quá trình xử lý	75 ÷ 135

Tổng lượng phát thải vào khí quyển ước tính là 400 ppm.

**Bảng 3.8. Hệ số phát thải khi đốt khí và dầu trong nhà máy lọc hydro (kg/tấn)**

	Dầu nặng	Khí trong nhà máy lọc
$\text{NO}_x$ (ở dạng $\text{NO}_2$ )	5 ÷ 10	3 ÷ 7
CO	0,2 ÷ 0,4	0,1 ÷ 0,2
Chất rắn	2 ÷ 4	1 ÷ 2
Hợp chất hydrocacbon	0,2 ÷ 0,4	0,1 ÷ 0,2
$\text{SO}_2$	Phụ thuộc vào lượng S trong khí đốt	

Nhìn chung, sự phát thải từ quá trình đốt nói trên có thể áp dụng với các nhà máy lọc dầu. Một phần phát thải này xảy ra trong một số quá trình sẽ được mô tả riêng.

### Các phát thải đặc trưng trong nhà máy lọc hydroskimming

Chỉ các nhà máy thu hồi lưu huỳnh có các phát thải đặc trưng này và nó phụ thuộc vào lượng  $H_2S$  được chuyển hoá thành lưu huỳnh ở dạng lỏng. Lượng phát thải sinh ra thải vào khí quyển là 60 đến 200 kg  $SO_2$ /tấn lưu huỳnh thành phẩm. Cũng có sự phát thải vào dòng nước bắt nguồn từ các quá trình lọc, kể cả quá trình tích trữ và xử lý.

Phụ thuộc vào quy mô lọc nước thải cũng như hoạt động của khu vực nhận nước mà phát thải có thể chứa một số các thành phần.

**Bảng 3.9. Các định mức phát thải từ nhà máy lọc hydroskimming  
phát thải vào nước (giltấn dầu được xử lý)**

Clorua	40 ÷ 1000 phụ thuộc vào loại dầu thô và lượng nước
Hydro sunfua	0,1 ÷ 20
Hợp chất nitơ	0,5 ÷ 50
Phenol	0,1 ÷ 1
Dầu	5 ÷ 30

## **3.3.2. Quá trình lọc phức hợp hoặc chuyển hoá trung gian**

### **3.3.2.1. Mô tả quá trình**

Quá trình lọc phức hợp hoặc chuyển hóa trung gian đòi hỏi hệ thống thiết bị như lọc hydrosikimming, nhưng còn có thêm hệ thống thiết bị cho quá trình chuyển hóa dầu đốt như:

- Hệ thống thiết bị chưng cất chân không.

- Hệ thống thiết bị chuyển hoá dầu đốt, ví dụ: làm giảm độ nhớt, cracking nhiệt, cracking xúc tác,....

#### **a) Chưng cất chân không**

Chất cặn còn lại sau khi chưng cất có nhiệt độ xấp xỉ 380°C, gọi là chưng cất sơ cấp và được chưng cất lại trong hệ thống thiết bị khác ở nhiệt độ 360 đến 420°C; áp suất thấp hoặc dưới 53 mbar bằng máy phun hơi nước hay bơm chân không.

Những phân tử dầu mỡ nặng dùng bôi trơn và cung cấp cho hệ thống thiết bị cracking xúc tác chứa sản phẩm chưng cất. Phần cặn chưng cất chân không có thể là nhựa đường chất lượng tốt.

#### **b) Làm giảm độ nhớt**

Phần cặn còn lại từ quá trình chưng cất khí quyển hay chưng cất chân không được cracking nhiệt mềm ở nhiệt độ và áp suất cao (400 ÷ 550°C và 17 bar) để làm giảm độ nhớt.

#### **c) Cracking nhiệt**

Bằng phương pháp cracking nhiệt, những phân tử dầu nặng và những phân tử mạch dài hơn sẽ bị bẻ gãy thành những phân tử nhỏ hơn. Số octan của phân tử hydrocacbon này không cao (xấp xỉ 70), có chứa nhiều hợp chất không bão hoà do vậy không bền. Phụ thuộc vào

nhiệt độ cracking, có thể sinh ra khá nhiều muội than; do vậy cần định kỳ làm sạch thiết bị phản ứng.

#### d) Cracking xúc tác

Chất lỏng từ chưng cất chân không được xử lý trong hệ thống thiết bị cracking xúc tác. Sản phẩm thu được là các hydrocarbon có nhiệt độ sôi trong khoảng 350 đến 650°C.

Giữa cracking xúc tác và cracking nhiệt có sự khác nhau chủ yếu là trong cracking xúc tác các xúc tác dị thể được tiến hành bằng các ion cacbon và không phải bằng các chất ban đầu như trong trường hợp cracking nhiệt. Do đó tốc độ phân ly của cracking xúc tác có hệ số từ 1.000 đến 10.000 cao hơn hệ số của cracking nhiệt. Cracking xúc tác xảy ra ở nhiệt độ xấp xỉ 500°C, áp suất từ 1 đến 2 bar và thời gian tiếp xúc từ 1 đến 2 giây.

Chất xúc tác sau khi tiếp xúc với dầu trong lò phản ứng được tách bỏ hydrocarbon lại được tái sử dụng. Trong quá trình làm tăng chất lượng của thành phần xăng động cơ, một phần xấp xỉ 30% C<sub>2</sub> ÷ C<sub>4</sub> được hình thành từ hydrocarbon bão hoà và không bão hoà.

Bảng 3.10. Kết quả của quá trình cracking nhiệt và cracking xúc tác

Sản phẩm	Cracking nhiệt (550°C)	Cracking xúc tác (450°)
Khí cracking	18,5%	31,2%
Xăng	48,1%	49,9%
Octan	70	91,5
Dầu nặng	33,4%	11,2%
Than		7,7%

Lượng sản phẩm thu được phụ thuộc vào điều kiện cracking, loại thiết bị cung cấp và lượng sử dụng chất xúc tác (nếu có).

### 3.3.2.2. Phát thải

Phát thải ở thiết bị lọc phức hợp hoặc chuyển hóa trung gian là kết quả của quá trình cháy. Định mức phát thải trong trường hợp này tương tự như định mức phát thải lọc hydroskimming. Chỉ trong thiết bị cracking xúc tác, phát thải từ quá trình xử lý than mới xuất hiện như là kết quả của quá trình than cháy liên tục. Hơn nữa do  $H_2SO_3$  hình thành trong quá trình chuyển hoá vì vậy các thiết bị lọc lưu huỳnh phải đảm nhận.

### 3.3.2.3. Hệ số phát thải

Bảng 3.11. Hệ số phát thải bổ sung đối với quá trình cracking xúc tác (kg/tấn vật liệu được cung cấp)

Hạt vật chất	50 ÷ 100
$NO_x$ thể hiện như $NO_2$	10 ÷ 50
CO	200 ÷ 500
$SO_2$	Phụ thuộc vào lượng S được cung cấp

### 3.3.3. Lọc tổ hợp

#### 3.3.1.1. Mô tả quá trình

Ngoài các thiết bị cần thiết mà các nhà máy lọc phức hợp cần có, còn có thêm các thiết bị để làm tăng các quá trình chuyển hoá và tách hợp chất thành những phân tử nhỏ hơn như:

- Thiết bị làm tăng chuyển hoá: làm mềm dẻo than, làm lỏng than, làm chậm.

- Thiết bị cho sản phẩm đặc biệt như chất bôi trơn, bitum, nhựa đường.

- Thiết bị cho sản phẩm dung môi và những phần tử đặc biệt.

Gần đây sự phát triển trong lĩnh vực cracking nhiệt là quá trình xử lý than hoạt tính. Quá trình này thực hiện trong ba bình, mỗi bình có lớp than hoá lỏng, lò phản ứng, thiết bị đun sôi và máy khí hoá. Đầu vào của quá trình này là sản phẩm nặng còn lại sau quá trình chưng cất chân không (phần còn lại ít) được bơm vào thiết bị phản ứng để cracking ở nhiệt độ  $500 \div 550^{\circ}\text{C}$ . Sản phẩm khí được làm sạch và làm lạnh nhanh trong thiết bị lọc.

Các phần tử này được đun sôi ở nhiệt độ lớn hơn nhiệt độ ngưng tụ ( $510 \div 530^{\circ}\text{C}$ ) và được đưa trở lại lò phản ứng. Sản phẩm trong quá trình cracking được lắng xuống lớp than lỏng.

Nhiệt độ yêu cầu đạt được bằng cách đốt nóng một phần than để than trong lò được cung cấp một cách liên tục vào lò phản ứng. Than từ các lò khác được trực tiếp đưa vào máy khí hoá. Ở đó than sinh ra trong lò đốt không đốt cháy hoàn toàn cùng với hơi nước và không khí ở nhiệt độ  $900^{\circ}\text{C}$ . Bằng cách này 85 đến 97% sản phẩm than có thể được khí hoá để trộn với các sản phẩm chính như  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  và  $\text{CO}$ . Sau đó người ta cho hỗn hợp khí nóng quay trở lại lò đốt, vì vậy nhiệt trong lò đốt được cân bằng. Hỗn hợp khí trong lò đốt được làm giảm nhiệt xuống đến nhiệt độ xấp xỉ  $600^{\circ}\text{C}$ . Các phần tử than mịn ra khỏi lò đốt được thu hồi bằng thiết bị xyclon. Với quá trình xử lý than hoạt tính, khoảng 99,5% phần còn lại của sản phẩm dầu nặng trong thiết bị chưng cất chân không được chuyển hoá thành khí và các phần tử dầu nhẹ hơn. Khoảng 5% than có chứa lượng lưu huỳnh thấp và các sản phẩm còn lại được tập trung trong thiết bị xyclon.

### a) Sản xuất dầu nhớt

Các thành phần của dầu nhớt được sản xuất từ các thiết bị chưng cất chân không cao bằng cách tách các phân tử theo giới hạn sôi. Các phân tử cơ bản trong dầu nhớt có được sau khi chiết và lọc các phân tử đã được tách. Sản phẩm cuối cùng là các loại dầu nhớt khác nhau được tạo ra bằng cách pha trộn các phân tử này.

### b) Sản xuất nhựa đường

Phần còn lại sau khi chưng cất dầu thô bằng chân không có thể dùng cho các công trình giao thông. Vì mục đích này, các sản phẩm còn lại được đun nóng trong chân không để thu hồi tất cả các thành phần bay hơi. Một số thành phần còn lại vẫn tiếp tục được đưa ra để chiết cùng với propan.

Để tách các phân tử khác nhau bằng chiết propan, các sản phẩm còn lại phải được đun nóng đến  $90^{\circ}\text{C}$  và áp suất 40 bar (gần với nhiệt độ tới hạn). Propan hoà tan các phân tử nhẹ và tách dung dịch này. Phần còn lại được đun sôi trong chân không và được bơm vào thiết bị tách, sau đó không khí được đi qua nhiệt độ cao (xấp xỉ  $200^{\circ}\text{C}$ ). Khi đó quá trình khử hydro được thực hiện trong nước và tạo thành chất đốt thơm. Nước được chưng cất và nhiệt độ lên tới xấp xỉ  $275^{\circ}\text{C}$ . Khí thoát ra được đốt bằng lò đốt theo cách thông thường.

#### 3.3.3.2. Sự phát thải

Một phần phát thải từ quá trình tiêu thụ nhiên liệu, đôi khi cũng có những phát thải đặc biệt xảy ra do quá trình tự nhiên. Trong quá trình xử lý chất thải ở các nhà máy lọc dầu tổ hợp, nước thải từ các nhà máy lọc dầu có thể chứa một lượng lớn các thành phần khác nhau. Phạm vi nhiễm bẩn lớn sẽ phụ thuộc vào cách thực hiện quá trình xử



lý, phạm vi lọc dầu cũng như đặc tính của nước thải trong vùng tiếp nhận nguồn nước thải.

### 3.3.3.3. Hệ số phát thải

**Bảng 3.12. Hệ số phát thải bổ sung đối với nước của nhà máy lọc dầu tổ hợp sau khi lọc nước (g/tấn dầu xử lý)**

Hydrosunfua	0,1 ÷ 20
Hợp chất nitơ được thể hiện như N	5 ÷ 200
Phenol	0,5 ÷ 20
Dầu	5 ÷ 100

### 3.3.3.4. Nhận xét chung

Phân loại các nhà máy lọc dầu thành nhà máy chuyển hoá hydrokimming và nhà máy lọc phức hợp.

Các quá trình được đề cập trong phần này đi kèm theo là các quá trình khử lưu huỳnh, tách và tàng trữ...

Các quá trình này thường được bố trí liên hoàn để năng lượng tiêu thụ và diện tích sản xuất ở mức thấp nhất.

## 3.4. SẢN XUẤT VẬT LIỆU VÔ CƠ

### 3.4.1. Nhà máy sản xuất than cốc

#### 3.4.1.1. Mô tả quá trình

Than đá được nghiền, trộn và được chung cất phân hủy bằng cách nấu chảy hỗn hợp từ 10 đến 12 giờ phụ thuộc vào chất lượng than đá. Sau đó được xử lý ở nhiệt độ 1100 đến 1500°C trong điều kiện không có không khí (O<sub>2</sub>) để phá vỡ phần than rắn còn lại và thu

hôi chất bay hơi. Ở nhiệt độ  $100^{\circ}\text{C}$  độ ẩm được bốc lên ở dạng hơi nước. Từ nhiệt độ xấp xỉ  $250^{\circ}\text{C}$  trở lên, ban đầu thoát ra  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$  và  $\text{CO}$ , sau đó hydrocacbon bão hoà và quá bão hoà được giải phóng. Sự phân ly bằng nhiệt của than đá hoàn toàn ở nhiệt độ  $600^{\circ}\text{C}$ . Để than đá có thể chuyển hóa hoàn toàn thành than cốc thì nhiệt độ phải tiếp tục tăng lên đến  $1000 \div 1400^{\circ}\text{C}$  để giải phóng những thành phần bay hơi còn lại. Hydrocacbon giải phóng ra được chuyển hoá một phần thành hydrocacbon thấp hơn. Quá trình được thực hiện trong một loạt các lò luyện than. Mỗi lò than có 3 đến 5 ống phụ thuộc vào kích thước của lò. Để ngăn chặn khí và bụi thải vào không khí, khi đổ than vào lò người ta phải trực tiếp hút khí vào hệ thống khí. Sau khi đổ than đá vào lò, các ống được bịt kín và được cung cấp nhiệt bằng cách đốt cháy khí trong lò. Khi quá trình nung nóng hoàn thành than được đưa ra khỏi lò bằng máy đẩy và được dập tắt lửa bằng nước. Sau khi dập tắt lửa than được sàng để thu hồi các phần tử nhỏ hơn dùng làm than cám.

#### **3.4.1.2. Sự phát thải**

Sự phát thải của các nhà máy khác nhau có sự khác nhau rất lớn.

Bốc dỡ than đá, trộn các loại than đá có chất lượng khác nhau, nghiền hỗn hợp và vận chuyển bằng các thiết bị vận chuyển sinh ra ít bụi. Khi than đá được đưa vào lò, khí trong lò thoát ra cùng với các sản phẩm bay hơi phát ra, các phần tử bụi được kéo theo cùng với dòng khí này và thoát ra qua các ống thông hơi.

Trong quá trình nung nóng, phát thải sinh ra là do rò rỉ từ các cửa lò. Khi than được đẩy ra khỏi lò để đưa lên xe, sinh ra dòng không khí nóng có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ khí quyển bên ngoài

rất nhiều. Điều này dẫn đến gió phía trên mạnh kéo theo các thành phần bụi và khí. Khi than được đập tắt thì hỗn hợp không khí mang theo các phần tử than. Các công đoạn xử lý khác cũng phát sinh ra một lượng lớn bụi.

Các giá trị khác nhau trong tài liệu này được đưa ra đối với phát thải trong lò than. Sự phát thải này, một phần phụ thuộc vào các trang bị hạn chế phát thải, cũng như phụ thuộc vào loại và độ ẩm của than đá, cách sản xuất than, cấu trúc lò và điều kiện không khí môi trường.

### 3.4.1.3. Hệ số phát thải

Bảng 3.13. Thành phần của khí lò luyện than

CO <sub>2</sub>	2% thể tích
CO	6,2% thể tích
H <sub>2</sub>	59% thể tích
CH <sub>4</sub>	26% thể tích
Nhựa đường từ than	75 g/m <sup>3</sup> (16,7% thể tích)
Naphtalen	2 g/m <sup>3</sup>
Benzen	25 g/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> S	7 g/m <sup>3</sup>
NH <sub>3</sub>	7 g/m <sup>3</sup>
Phenol	0,6 g/m <sup>3</sup>
Hợp chất lưu huỳnh hữu cơ	0,1 g/m <sup>3</sup>

Quá trình đốt cháy khí lò luyện than bằng nhiệt của buồng than dẫn đến phát thải NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, CO và C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> cũng như khí lò than thải vào khí quyển.

**Bảng 3.14. Hệ số phát thải đối với sản xuất than cốc**  
(kg/tấn than)

Bụi (từ than đá và than)	1
Khí lò than	0,5
SO <sub>2</sub>	0,5
NO <sub>2</sub>	0,5
CO	1
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	0,3
Muội than	0,1
Flo (như HF)	1 g/tấn

**Bảng 3.15. Hệ số phát thải vào khí quyển và vào nước trong xử lý khí lò than cốc**

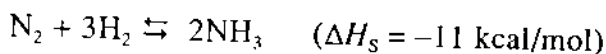
Phát thải vào khí quyển	
SO <sub>2</sub>	2 - 5
H <sub>2</sub> S	2 - 5
NO <sub>2</sub>	0,02 - 0,05
CO	0,3 - 1
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (phát thải cháy)	0,1 - 0,5
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> (hydrocarbon thơm)	0,1 - 0,5
Phát thải vào nước	
NH <sub>3</sub> (NH <sub>4</sub> nếu có)	5 - 10
H <sub>2</sub> S	3 - 10
Cl <sup>-</sup>	5 - 10
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,2 - 0,6
Phenol	0,8 - 1,5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5 - 1,5
CN <sup>-</sup>	0,5 - 1
COD	5 - 15
Nhựa đường từ than	0,1 - 0,3

Hệ số phát thải chỉ áp dụng khi khí cháv không được làm sạch và máy lọc hơi đốt ẩm được sử dụng.

### 3.4.2. Nhà máy sản xuất amoniac

#### 3.4.2.1. Mô tả quá trình

Amoniác ( $\text{NH}_3$ ) được sản xuất bằng phản ứng xúc tác giữa  $\text{N}_2$  và  $\text{H}_2$ :



Phản ứng này được thực hiện ở nhiệt độ thấp hơn  $200^\circ\text{C}$  và áp suất cao khoảng 1000 bar, nhưng trong thực tế ở nhiệt độ xấp xỉ  $500^\circ\text{C}$  và áp suất từ 150 đến 300 bar đã có thể đạt được tốc độ chuyển hóa thích hợp.

Các bước chính trong sản xuất amoniác là:

- Điều chế khí tổng hợp theo tỷ lệ:  $\text{N}_2 / \text{H}_2 = 1/3$ .

Khí hydro nguyên liệu sử dụng là khí tự nhiên đã được khử lưu huỳnh cho hỗn hợp với hơi nước và xúc tác để được CO,  $\text{CO}_2$  và  $\text{H}_2$ . Sau đó  $\text{CO}_2$  được loại ra khỏi hỗn hợp bằng dung dịch monoetanolamin. Các chất CO và  $\text{CO}_2$  là những xúc tác để tạo thành  $\text{CH}_4$  cho đến mức độ nhất định thì khí hydro giải phóng hoàn toàn khỏi CO,  $\text{CO}_2$  và  $\text{O}_2$ .

- Sản xuất amoniác bằng xúc tác: Hợp chất sắt được dùng làm xúc tác với lượng nhỏ  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , CaO và MgO xem như là tác nhân kích thích.

- Bảo quản sản phẩm: Amoniác là chất lỏng đặc biệt phải bảo quản trong môi trường có nhiệt độ  $-33^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2.2. Hệ số phát thải

Bảng 3.16. Hệ số phát thải trong sản xuất  $NH_3$  (kg/tấn  $NH_3$ )

Phát thải vào không khí	
$NO_x$	0,4 ÷ 7,5
$NH_3$	0,1 ÷ 1,5
CO	0,1 ÷ 1,0
$H_2$	0,5 ÷ 11
Phát thải vào nước	
$NH_3$	0,25 ÷ 1,5
Monoetylamin hoặc các dung dịch bazơ khác	0,03 ÷ 0,3

### 3.4.3. Nhà máy sản xuất axit sunfuric

#### 3.4.3.1. Mô tả quá trình

Axit sunfuric được sản xuất như sau: Trước hết người ta sản xuất  $SO_2$  từ quặng pyrit ( $FeS_2$ ) hoặc những quặng chứa lưu huỳnh khác. Tuy nhiên,  $SO_2$  thường được sản xuất bằng cách đốt cháy lưu huỳnh ở dạng lỏng. Sản phẩm của quá trình này được sử dụng trực tiếp cho quá trình chuyển hóa từ  $SO_2$  thành  $SO_3$ .

Phản ứng chuyển hóa  $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$  là phản ứng thuận nghịch, khi nhiệt độ tăng thì phản ứng xảy ra theo chiều nghịch. Vanadi pentoxit được sử dụng làm chất xúc tác. Phản ứng được kiểm soát bằng cách kiểm soát nhiệt độ theo từng bước.

Cuối cùng người ta cho  $\text{SO}_3$  sinh ra chuyển qua tháp hấp thụ, tại đó  $\text{SO}_3$  được hấp thụ với nước và tạo thành  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98%.

### 3.4.3.3. Sự phát thải

Dầu lửa hay khí tự nhiên được sử dụng làm nhiên liệu đốt để phát động phản ứng cho tới nhiệt độ đủ cao để đốt cháy hơi lưu huỳnh (xấp xỉ  $450^\circ\text{C}$ ). Phát thải vào khí quyển chủ yếu là  $\text{SO}_2$  và  $\text{SO}_3$  không hấp thụ cũng như các giọt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dưới dạng sương mù.

Phát thải vào nước gồm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  và  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### 3.4.3.3. Hệ số phát thải

Bảng 3.17. Hệ số phát thải trong sản xuất axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
(kg/tấn  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100%)

Phát thải vào khí quyển	
$\text{SO}_2$	$1,5^{(1)} \div 11^{(2)}$
$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4^{(3)}$	$0,2 \div 0,5$
Phát thải vào nước	
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (hoặc $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	$0,05 \div 0,3$

Ghi chú: <sup>1)</sup> Hiệu suất chuyển hoá có thể đạt đến 99,5% tại các nhà máy sản xuất  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mới áp dụng hệ thống hấp thụ kép. Phát thải  $\text{SO}_2$  trong trường hợp này có thể là 3,5 kg  $\text{SO}_2$ /tấn  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%.

<sup>2)</sup> Hiệu suất chuyển hoá có thể đạt đến 98% tại các nhà máy sản xuất  $\text{H}_2\text{SO}_4$  cũ áp dụng hệ thống hấp thụ đơn. Phát thải  $\text{SO}_2$  trong trường hợp này có thể đến 13 kg  $\text{SO}_2$  / tấn  $\text{H}_2\text{SO}_4$  100%.

<sup>3)</sup> Thực tế rất khó phân tích  $\text{SO}_3$  bằng cách tách từ  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , chỉ có một giá trị được đưa ra đối với phát thải hai chất này.

### 3.4.4. Nhà máy sản xuất axit HCl

#### 3.4.4.1. Mô tả quá trình

HCl tinh khiết được sản xuất bằng cách đốt cháy clo trong hydro, sau đó cho HCl hấp thụ trong nước thu được dung dịch axit clohydric, nồng độ thay đổi từ 30 đến 38%.

Trong nhiều trường hợp HCl được hình thành như bán sản phẩm của quá trình clo hoá các chất hữu cơ như benzen, toluen và vinyl clorua. Bằng cách hấp thụ HCl trong nước thu được axit HCl kém tinh khiết hơn so với dung dịch axit HCl sinh ra từ phản ứng tổng hợp các nguyên tố  $H_2$  và  $Cl_2$ . Trong quá trình sản xuất HCl từ hydro và  $Cl_2$ , phát thải chủ yếu là khí  $Cl_2$ , khí HCl và axit HCl.

#### 3.4.4.2. Hệ số phát thải

Bảng 3.18. Hệ số phát thải trong sản xuất axit HCl từ  $H_2$  và  $Cl_2$  (kg/tấn HCl 33%)

Phát thải vào khí quyển	
HCl	0,1 ÷ 0,3
$H_2$	1 ÷ 3,5
$Cl_2$	0 ÷ 0,02
Phát thải vào nước	
HCl (hầu hết HCl có thể trung hoà bằng NaOH)	0,05 ÷ 0,1

#### 3.4.4.3. Nguồn số liệu

Định mức phát thải này dựa trên ước lượng từ một vài nhà máy sản xuất axit HCl.