

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG SỬ DỤNG CHẤT XÚC TÁC RFCC QUA SỬ DỤNG CỦA NHÀ MÁY LỌC DẦU DUNG QUẤT LÀM PHỤ GIA XI MĂNG

KS. Nguyễn Thị Chăm¹, KS. Nguyễn Mạnh Hà¹, ThS. Tạ Quang Minh²

¹Trung tâm Nghiên cứu Ứng dụng và Dịch vụ Kỹ thuật -

Tổng công ty Dung dịch khoan và Hóa phẩm Dầu khí - CTCP

²Viện Dầu khí Việt Nam

Tóm tắt

Xúc tác đã qua sử dụng của phân xưởng cracking xúc tác tầng sôi là sản phẩm phụ của công nghiệp lọc dầu. Ước tính trung bình mỗi ngày, một lò phản ứng cracking có thể thải ra 5 - 6 tấn xúc tác RFCC. Ở Việt Nam, Nhà máy Lọc dầu Dung Quất thải ra khoảng 20 tấn xúc tác RFCC/ngày. Để tận dụng nguồn xúc tác này, nhóm tác giả đã nghiên cứu khả năng ứng dụng xúc tác RFCC đã qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất làm phụ gia sản xuất xi măng, góp phần nâng cao hiệu quả kinh tế và giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường.

1. Giới thiệu

Trong suốt quá trình vận hành nhà máy lọc dầu, một phần xúc tác có hoạt tính thấp được loại bỏ và thay thế bằng xúc tác mới hoặc tái tạo xúc tác để duy trì hoạt tính. Việc loại bỏ xúc tác được gọi là cân bằng xúc tác. Xúc tác mịn Epcat phát sinh từ quá trình tái sinh xúc tác tại đỉnh của thiết bị tái sinh tại phân xưởng RFC sẽ được thu hồi liên tục thông qua thiết bị lọc bụi tĩnh điện và sau đó sẽ được chứa trong bunke.

Vấn đề tái sử dụng xúc tác RFCC thải để làm vật liệu xây dựng và đường giao thông đã được nghiên cứu từ những năm 90 của thế kỷ trước [8 - 10]. Việc sử dụng các loại phụ gia cho xi măng và bê tông đã được tiêu chuẩn hóa, điển hình là tiêu chuẩn ASTM C618 và ASTM C595. Tiêu chuẩn ASTM C618 quy định chất lượng của tro bay và pozzolan tự nhiên sử dụng trong xi măng và bê tông. Tiêu chuẩn này chia phụ gia thành 3 loại: loại F, loại N và loại C với yêu cầu chất lượng như Bảng 1.

Theo kết quả nghiên cứu về xúc tác RFCC của các nước

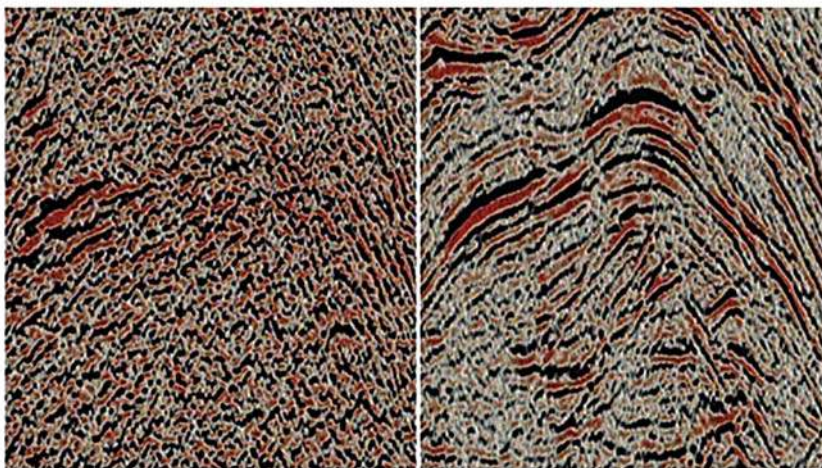
[4, 9, 10, 11] thỏa mãn yêu cầu đối với phụ gia loại N dùng làm phụ gia cho xi măng và bê tông. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng một số phương pháp nghiên cứu chủ yếu là phương pháp thực nghiệm dựa vào các tiêu chuẩn trong và ngoài nước, các phương pháp phi tiêu chuẩn đã được công nhận rộng rãi.

Các tiêu chuẩn được sử dụng để nghiên cứu:

- Phân tích thành phần hóa học theo TCVN 141:1998; ASTM C114:2000;
- Xác định độ mịn của bột xi măng theo TCVN 4030:2001;
- Xác định độ bền của mẫu vữa xi măng theo TCVN 6016:95; ASTM C109:99;
- Xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích theo TCVN 6017:95;
- Xác định độ nở trong autoclave ASTM C151:98a;
- Đánh giá chất lượng phụ gia khoáng theo TCVN 6882:2001; ASTM C618:2000;

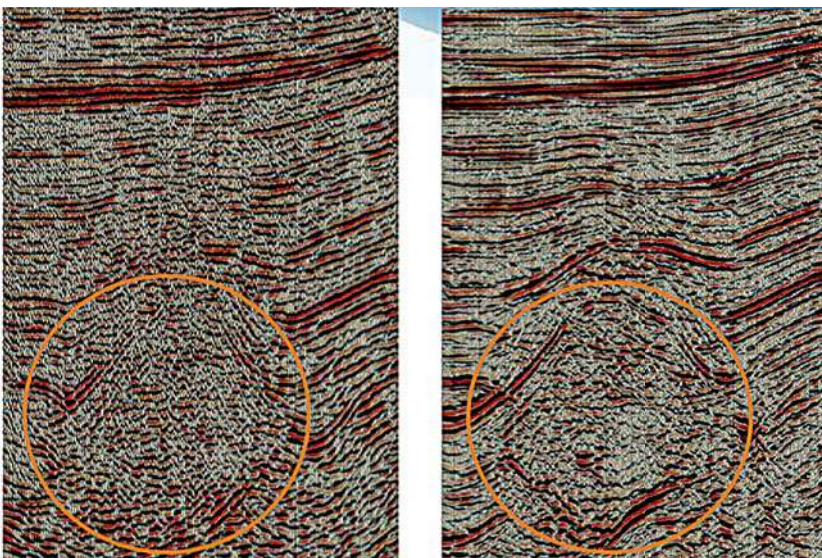
Bảng 1. Các chỉ tiêu chất lượng của tro bay và pozzolan theo tiêu chuẩn ASTM C618

| TT | Chỉ tiêu | Loại N | Loại F | Loại C |
|----|---|---------|---------|---------|
| 1 | Tổng hàm lượng các oxide SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ (%) | Min 70 | Min 70 | Min 50 |
| 2 | Hàm lượng SO ₃ (%) | Max 4 | Max 5 | Max 5 |
| 3 | Độ ẩm (%) | Max 3 | Max 3 | Max 3 |
| 4 | Hàm lượng mất khi nung (%) | Max 10 | Max 6 | Max 6 |
| 5 | Độ mịn trên sàng 45µm (%) | Max 34 | Max 34 | Max 34 |
| 6 | Chỉ số hoạt tính cường độ (%) | | | |
| | - Ở tuổi 7 ngày | Min 75 | Min 75 | Min 75 |
| | - Ở tuổi 28 ngày | Min 75 | Min 75 | Min 75 |
| 7 | Lượng nước yêu cầu (%) | Max 115 | Max 105 | Max 105 |
| 8 | Độ nở autoclave (%) | Max 0,8 | Max 0,8 | Max 0,8 |



Xử lý truyền thống (a)

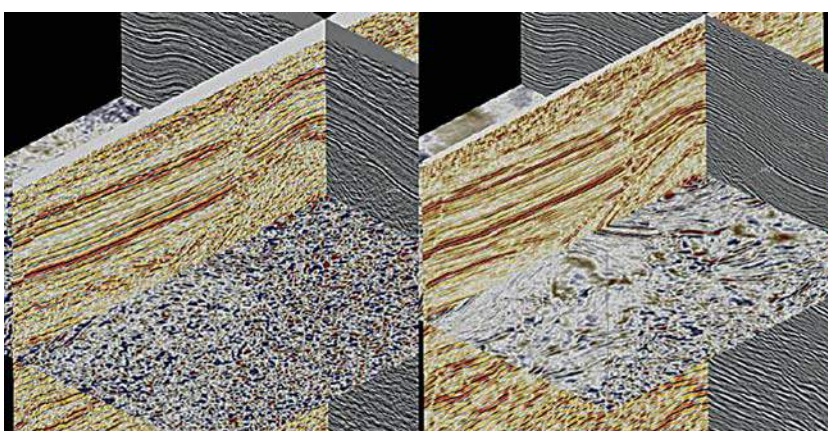
Xử lý tập trung đa điểm (b)



Mặt cắt địa chấn 2D xử lý theo truyền thống (c)

Mặt cắt địa chấn 2D xử lý theo công nghệ mới tập trung đa điểm (d)

Hình 8. So sánh hai mặt cắt cộng xử lý theo truyền thống (a, c) và tập trung đa điểm (b, d) từ số liệu thực địa 2D trên đất liền [7, 8]



Mặt cắt thời gian thu nhận từ phương pháp xử lý truyền thống PSDM (a)

Dịch chuyển thời gian bằng phương pháp tập trung đa điểm (b)

Hình 9. So sánh tài liệu địa chấn dịch chuyển chiều sâu truyền thống PSDM (a) với dịch chuyển tập trung đa điểm (b) cùng ở miền thời gian [7]

đồ thời gian thường là dạng đường cong non-hyperbol (trong phương pháp xử lý truyền thống biểu đồ thời gian là dạng đường cong hyperbol).

Đối với tài liệu địa chấn trên đất liền cần có thông tin địa hình và thực hiện hiệu chỉnh tĩnh, một yếu tố ảnh hưởng mạnh đến quá trình tính toán các thông số để tạo ra hình ảnh cấu trúc trung thực.

3. Ưu điểm của phương pháp xử lý số liệu địa chấn tập trung đa điểm

- Cộng số lượng lớn các mạch địa chấn bao gồm nhiều tập hợp điểm sâu chung CMP, tập hợp điểm nổ chung, tập hợp điểm thu chung và số mạch tăng lên do hiệu ứng thống kê và hiệu quả định hướng của hệ thống làm tăng đáng kể tỷ số tín hiệu trên sóng nhiễu, trong đó có sóng lặp lại.

- Giải quyết được vấn đề khó khăn tín hiệu địa chấn ở vùng địa hình gồ ghề và có mặt phản xạ nghiêng (Hình 8, 9)...

- Giải quyết được vấn đề tốc độ thay đổi.

- Duy trì được góc phương vị.

- Tập trung đa điểm có khả năng nghiên cứu tốt môi trường bất đẳng hướng góc phương vị. Phương pháp này xác định các thuộc tính địa chấn cần thiết như V_{fast} , V_{slow} , $V_{azimuth}$.

- Nhờ khả năng duy trì và tích lũy năng lượng sóng tán xạ nên phương pháp mới cung cấp thông tin để phát hiện nứt nẻ tự nhiên, vi đứt gãy và khoan vùng đới nứt nẻ trong tầng chứa nứt nẻ (Hình 11, 12).

- Xử lý tập trung đa điểm không cần biết trước thông tin để xây dựng mô hình địa chất định sẵn dưới sâu, tránh được xác suất rủi ro.

Ở đâu kết quả xử lý truyền thống thất bại thì ở đấy công nghệ xử lý tập trung đa điểm thành công cho kết

- Đánh giá mức độ nguy hại của các kim loại nặng theo QCVN 07: 2009/BTNMT;
- Xác định hoạt tính phóng xạ tự nhiên theo GOCT 30108-94;
- Xác định khả năng ngăn cản phản ứng kiềm - silica theo ASTM C441:97e1;
- Xác định thành phần hạt bằng tia laser.

2. Phân tích thành phần, tính chất của xúc tác RFCC đã qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất

2.1. Thành phần hóa học

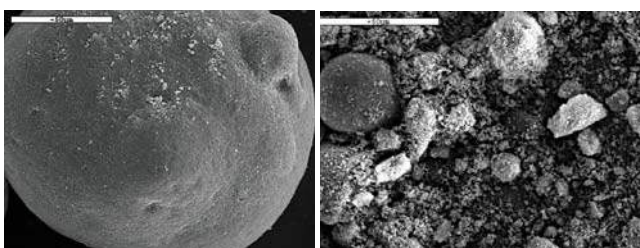
Kết quả phân tích thành phần hóa học (Bảng 2) cho thấy, xúc tác RFCC đã qua sử dụng từ Nhà máy Lọc dầu

Bảng 2. Thành phần hóa học của RFCC đã qua sử dụng (% khối lượng), theo tiêu chuẩn TCVN 141:1998

| TT | Chỉ tiêu phân tích | Kết quả | |
|----|---|---------|---------|
| | | M1 | M2 |
| 1 | Mất khi nung | 4,62 | 3,31 |
| 2 | SiO ₂ | 33,6 | 44,22 |
| 3 | Fe ₂ O ₃ | 0,68 | 0,715 |
| 4 | Al ₂ O ₃ | 42,6 | 44,06 |
| 5 | CaO | 0,14 | 0,134 |
| 6 | MgO | 0,14 | 0,038 |
| 7 | Na ₂ O | 0,16 | 0,256 |
| 8 | K ₂ O | 0,01 | < 0,001 |
| 9 | SO ₃ | 0,05 | < 0,01 |
| 10 | Tổng hàm lượng các oxide SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ | 77,56 | 88,435 |

Bảng 3. Chỉ tiêu chất lượng của xúc tác RFCC qua sử dụng từ Nhà máy Lọc Dầu Dung Quất.

| TT | Chỉ tiêu xác định | Mẫu 1 | Mẫu 2 |
|----|---|--------|--------|
| 1 | Chỉ số kiềm | 0,0036 | 0,0019 |
| 2 | Tỷ lệ CaO + MgO (% khối lượng) | 0,28 | 0,172 |
| 3 | Chỉ số hoạt tính, M _a = Al ₂ O ₃ /SiO ₂ | 1,27 | 1,07 |



Hình 1. Hạt xúc tác RFCC đã qua sử dụng trước và sau khi nghiền

Bảng 4. Phân tích thành phần bề mặt chất xúc tác RFCC qua sử dụng bằng SEM và EDS (% khối lượng)

| Mẫu xúc tác | Thành phần (%) | | | | | | | | |
|-------------|----------------|-------|-------|-----------------|------|------|------|------|------|
| | Mg | Al | Si | K | Fe | Ti | S | V | Ni |
| M1 | 0,73 | 21,95 | 24,73 | Không phát hiện | 1,16 | 0,63 | 0,20 | 0,47 | 0,42 |
| M2 | 1,01 | 17,25 | 23,12 | Không phát hiện | 2,17 | 0,56 | 4,32 | 0,48 | 0,70 |

Dung Quất chủ yếu chứa SiO₂, Al₂O₃ và Fe₂O₃ (chiếm trên 77% tổng khối lượng), đạt yêu cầu về chất lượng theo tiêu chuẩn ASTM C618.

2.2. Chỉ tiêu chất lượng của xúc tác

Vật liệu có tổng hàm lượng (CaO + MgO) <10% khối lượng được gọi là vật liệu acid hoặc siêu acid. Xúc tác RFCC đã qua sử dụng tại các nhà máy lọc dầu chủ yếu thuộc loại acid. Theo kết quả phân tích hóa học, các hệ số chất lượng của xúc tác RFCC đã qua sử dụng từ Nhà máy Lọc dầu Dung Quất được xác định trong Bảng 3.

Hai mẫu xúc tác RFCC đã qua sử dụng M1 và M2 đều có tổng hàm lượng (CaO + MgO) ≤ 0,28% khối lượng, do đó đều thuộc loại vật liệu acid hoặc siêu acid.

2.3. Phân tích phân tử - SEM ± EDS

Hình 1 là ảnh kính hiển vi điện tử quét của hạt xúc tác RFCC đã qua sử dụng. Sau khi nghiền, các hạt xúc tác bị vỡ vụn. Do vậy, tổng diện tích bề mặt của các hạt xúc tác tăng lên rất nhiều. Kết quả phân tích phân tử với SEM ± EDS được biểu thị ở Bảng 4.

Các nguyên tố chính được tìm thấy là Si, Al. Phần còn lại là Mg, K, Fe, Ti, S, V và Ni. Trong đó, Ni, V, Fe và S trong xúc tác RFCC đã qua sử dụng có thể có nguồn gốc từ dầu thô.

2.4. Sự phân bố kích thước hạt của xúc tác

Hình 2 thể hiện kết quả phân tích kích thước hạt xúc tác RFCC đã qua sử dụng bằng phương pháp Particle Size Analyzer.

Kết quả phân tích thành phần hạt tự nhiên của xúc tác RFCC cho thấy: không có cỡ hạt ≤ 0,452mm; cỡ hạt từ ≤ 40,24mm chiếm ≈ 10%; cỡ hạt ≤ 52,10mm chiếm ≈ 25%; cỡ hạt ≤ 69,98mm chiếm ≈ 50%; cỡ hạt ≤ 92,08mm chiếm ≈ 75%; cỡ hạt ≤ 118,70mm chiếm ≈ 90%; còn lại là cỡ hạt > 118,70mm. Sự phân bố cỡ hạt xúc tác RFCC (Hình 2) cho thấy, các hạt có kích thước từ 45 - 90mm chiếm hàm lượng chủ yếu.

2.5. Thành phần khoáng của xúc tác

Nhóm tác giả xác định thành phần khoáng bằng phân tích nhiễu xạ Ronghen mẫu RFCC đã qua sử dụng. Thí nghiệm được thực hiện trên máy Ronghen của Viện

Vật liệu Xây dựng (IBM. D8. ADV). Biểu đồ phân tích được trình bày ở Hình 3.

Bảng 5 là thành phần khoáng của RFCC đã qua sử dụng.

Phân tích phổ huỳnh quang tia X (X-ray), Hình 3, cho thấy RFCC đã qua sử dụng chủ yếu là các peak đặc trưng cho khoáng SiO₂ và Al₂O₃ chiếm từ 95 - 97%.

2.6. Đánh giá tác động của xúc tác RFCC đã qua sử dụng đến sức khỏe con người và môi trường

2.6.1. Thành phần kim loại nặng

Theo kết quả phân tích (Bảng 7), các nguyên tố kim loại nặng có trong xúc tác RFCC có nồng độ thấp (ngoại trừ V có nồng độ cao hơn quy định tiêu chuẩn trong QCVN 07:2009/BTNMT). Tuy nhiên, nhưng kết quả trong Bảng 7 đánh giá cho 100% chất xúc tác RFCC, khi sử dụng 15% làm phụ gia cho xi măng thì nồng độ của V sẽ là:

$$\frac{15 \times 650}{100} = 97,5(ppm)$$

Như vậy, thành phần các nguyên tố kim loại nặng có trong RFCC qua sử dụng làm phụ gia cho xi măng hoàn toàn phù hợp các quy định trong quy chuẩn QCVN07: 2009/BTNMT.

2.6.2. Hoạt tính phóng xạ

Để đánh giá mức độ phóng xạ của các loại vật liệu đến sức khỏe con người, theo ΓOCT 30108-94, hoạt tính phóng xạ được tính theo công thức:

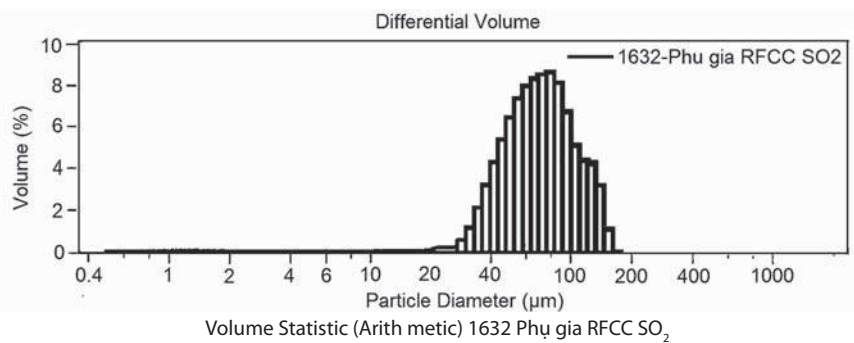
$$A_{\text{đ\phi\phi}} = A_{\text{Ra}} + 1,31A_{\text{Th}} + 0,085A_{\text{k}}$$

Trong đó:

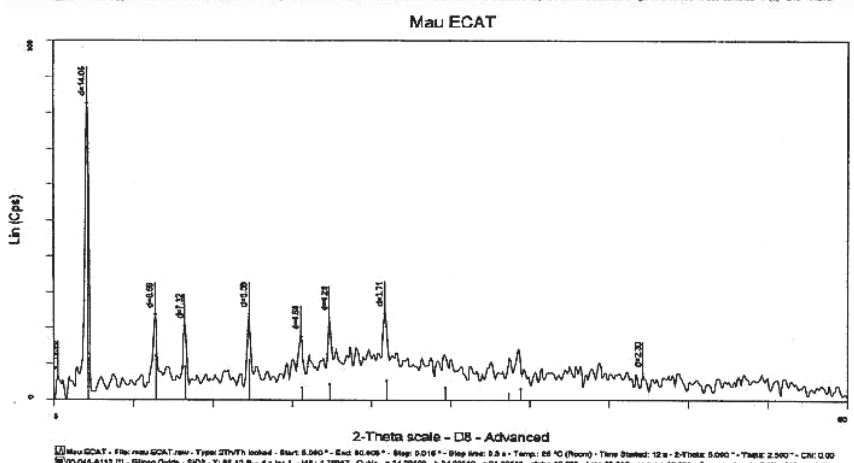
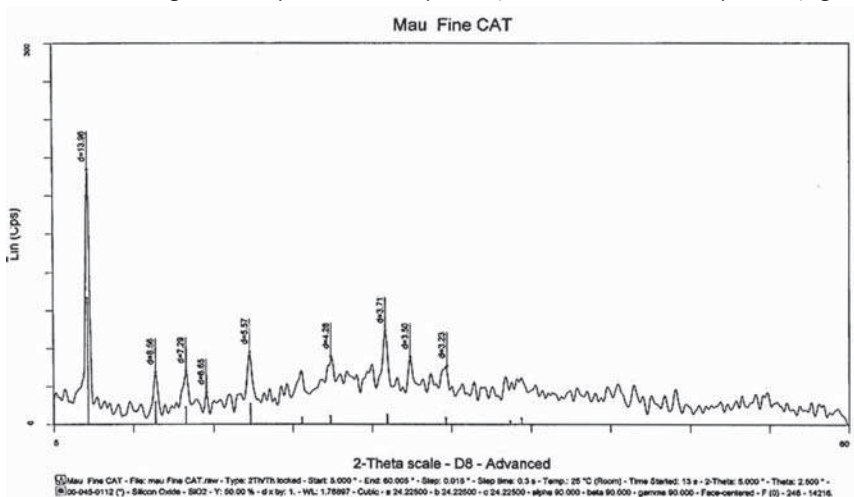
A_{đ\phi\phi}: Hoạt tính phóng xạ trong vật liệu (Bq/kg);

A_{Ra}, A_{Th}, A_k: Hoạt độ phóng xạ của mẫu (Bq/kg);

Hoạt độ phóng xạ của RFCC đã qua sử dụng và tro bay được đo bằng quang phổ kế gamma. Kết quả phân tích hoạt độ phóng xạ radium, thorium, kali của các mẫu được trình bày trong Bảng 8.



Hình 2. Đường biểu diễn phân bố thành phần hạt của xúc tác RFCC đã qua sử dụng



Hình 3. Nhiễu xạ tia X xúc tác RFCC đã qua sử dụng
Bảng 5. Thành phần khoáng vật của mẫu RFCC qua sử dụng

| TT | Ký hiệu mẫu | Thành phần khoáng vật | Hàm lượng (%) |
|----|---------------|---|---------------|
| 1 | M1 (Ecate) | SiO ₂ + Al ₂ O ₃ | 95 - 97 |
| 2 | M2 (Finecate) | SiO ₂ + Al ₂ O ₃ | 95 - 97 |

Các kết quả tính toán hoạt tính phóng xạ của các mẫu theo phương pháp đánh giá của tiêu chuẩn ΓOCT 30108-94 cho thấy, hoạt tính phóng xạ của RFCC đã qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất (A_{đ\phi\phi} = 331,3) thấp hơn mức tiêu chuẩn quy định. RFCC này được phân vào nhóm vật liệu loại I - có thể sử dụng cho tất cả các ngành vật liệu xây dựng nói chung, cho sản xuất xi măng và bê tông nói riêng.

3. Kết quả nghiên cứu

3.1. Đánh giá tính chất của xúc tác RFCC đã qua sử dụng theo TCVN 6882:2001 và ASTM C618

- Trộn lẫn 2 mẫu xúc tác RFCC (M1 và M2) được

nghiên đến độ mịn, còn lại < 10% trên sàng kích thước lỗ 0,09mm (8mm). Kết quả đánh giá chất lượng phụ gia RFCC thể hiện trong Bảng 9 và 10.

Kết quả đánh giá tính chất của xúc tác RFCC qua sử dụng cho thấy:

Bảng 6. Tính chất xúc tác RFCC qua sử dụng sau khi nghiên

| TT | Tên chỉ tiêu | Đơn vị | Kết quả | Phương pháp thử |
|----|--|--------------------|---------|-----------------|
| 1 | Khối lượng riêng | kg/m ³ | 0,88 | TCVN 4030-85 |
| 2 | Tỷ diện | cm ² /g | 2980 | TCVN 4030-85 |
| 3 | Hàm lượng hạt còn lại trên sàng kích thước lỗ 0,09mm | % | 6,5 | TCVN 4030-85 |
| 4 | Độ mịn trên sàng 45µm | % | 28 | ASTM C117:95 |
| 5 | Hệ số nghiền | % | 2,8 | TCVN 7024 |

Bảng 7. Thành phần các nguyên tố kim loại nặng theo QCVN 07:2009/BTNMT

| Thành phần | Đơn vị | Loại mẫu | | Mức quy định QCVN 07:2009/BTNMT |
|------------|--------|------------------------|-----------------|---------------------------------|
| | | Xúc tác RFCC Dung Quất | Tro bay Phả Lại | |
| Pb | ppm | 52 | 18 | ≤ 300 |
| Cd | ppm | < 1 | < 0,1 | ≤ 10 |
| Hg | ppm | < 1 | 1,5 | ≤ 4 |
| As | ppm | 1,1 | 10 | ≤ 40 |
| Cr | ppm | 63 | 5,9 | ≤ 100 |
| Sb | ppm | 40 | 13 | ≤ 20 |
| Ni | ppm | 930 | 7,8 | 1.400 |
| V | ppm | 650 | 400 | 500 |
| Co | ppm | 40 | 2 | 1.600 |

- Với chỉ số hoạt tính cường độ cao có thể khẳng định RFCC đã qua sử dụng có hoạt tính thủy lực lớn. Điều này được chứng minh bằng thời gian đông kết của vữa vôi rất ngắn, do SiO₂ và Al₂O₃ trong RFCC qua sử dụng phản ứng với Ca(OH)₂ (là sản phẩm thủy hóa của xi măng Portland) tạo thành sản phẩm calcium hydro silicate có tính chất kết dính.

- RFCC đã qua sử dụng có cấu trúc xốp. Do vậy, xi măng dùng RFCC đã qua sử dụng phải tăng hàm lượng nước nhào trộn để đạt được độ dẻo theo yêu cầu.

3.2. Tính chất và đặc trưng của xi măng sử dụng trong nghiên cứu

Nguyên liệu sử dụng cho nghiên cứu là xi măng OPC.

Bảng 8. Hoạt độ phóng xạ và tốc độ xả khí Radon của xúc tác RFCC đã qua sử dụng tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất theo T/OCT 30108-94

| Loại mẫu | Hoạt độ phóng xạ (Bq/kg) | | | A _{3ppm} (Bq/kg) | Quy định mức độ phóng xạ của vật liệu trong các lĩnh vực sử dụng (A _{3ppm} Bq/kg) |
|---|--------------------------|--------|--------|---------------------------|--|
| | K-40 | Ra-226 | Th-232 | | |
| Xúc tác RFCC đã qua sử dụng tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất | 1040,0 | 96,2 | 112,0 | 331,3 | < 370: Vật liệu loại I: Được sử dụng cho tất cả các ngành vật liệu xây dựng |

Bảng 9. Các chỉ tiêu chất lượng của phụ gia RFCC đã qua sử dụng theo TCVN 6882:2001

| TT | Chỉ tiêu | Đơn vị | Kết quả | TCVN 6882:2001 | |
|----|--|------------|---------|----------------|---------|
| | | | | PGHT | PG đầy |
| 1 | Chỉ số hoạt tính cường độ sau 28 ngày so với mẫu đối chứng | % | 103 | Min 75 | - |
| 2 | Thời gian kết thúc đông kết của vữa vôi - phụ gia | Giờ - phút | 6 - 30 | Max 96 giờ | - |
| 3 | Độ bền nước của vữa vôi - phụ gia | - | Đạt | Đạt | - |
| 4 | Hàm lượng kiềm có hại sau 28 ngày | % | 0,02 | Max 1,5 | Max 1,5 |

Bảng 10. Các chỉ tiêu chất lượng của phụ gia RFCC qua sử dụng theo ASTM C618

| TT | Chỉ tiêu | RFCC | ASTM C618 | | | |
|----|------------------------------------|------------------|-----------|---------|---------|--------|
| | | | Loại N | Loại F | Loại C | |
| 1 | Chỉ số hoạt tính cường độ (%) | - Ở tuổi 7 ngày | 101 | Min 75 | Min 75 | Min 75 |
| | | - Ở tuổi 28 ngày | 108 | Min 75 | Min 75 | Min 75 |
| 2 | Lượng nước yêu cầu (%) | 109 | Max 115 | Max 105 | Max 105 | |
| 3 | Độ nở autoclave (%) | 0,04 | Max 0,8 | Max 0,8 | Max 0,8 | |
| 4 | Độ mịn, còn lại trên sàng 45µm (%) | 28 | 34 | | | |

Xi măng OPC được chế tạo bằng cách nghiền clinker xi măng Portland Nghi Sơn với 4% thạch cao. Tính chất hóa, lý của xi măng được thể hiện trong Bảng 11.

3.3. Ảnh hưởng của xúc tác RFCC đã qua sử dụng đến tính chất của xi măng

Đánh giá ảnh hưởng của RFCC qua sử dụng tới các tính chất của xi măng bằng cách thay thế 0%, 5%, 10% và 15% (theo trọng lượng) RFCC qua sử dụng được nghiền đến độ mịn còn lại 28% trên sàng 45mm cho xi măng với tỷ lệ cấp phối thể hiện trong Bảng 12.

3.3.1. Ảnh hưởng của RFCC đã qua sử dụng đến các tính chất cơ lý của xi măng

Kết quả xác định tính chất cơ lý của xi măng pha RFCC đã qua sử dụng (Bảng 13) cho thấy:

- Nước tiêu chuẩn của mẫu xi măng tăng khi tăng khối lượng xúc tác RFCC đã qua sử dụng. Điều này được giải thích do cấu trúc có nhiều lỗ xốp, các hạt RFCC hút

Bảng 11. Tính chất cơ lý của xi măng theo TCVN 4030:2001; TCVN 6016:95, TCVN 6017:95

| TT | Chỉ tiêu | Kết quả |
|----|--|---------|
| 1 | Cường độ nén (MPa) | |
| | Ở tuổi 3 ngày | 30,4 |
| | Ở tuổi 28 ngày | 51,8 |
| 2 | Độ mịn theo phương pháp Blaine (cm ² /g) | 3.350 |
| 3 | Thời gian đông kết (phút) | |
| | Bắt đầu | 110 |
| | Kết thúc | 175 |
| 4 | Độ ổn định thể tích theo phương pháp Lechaterlier (mm) | 0,0 |

Bảng 12. Tỷ lệ cấp phối mẫu

| TT | Ký hiệu mẫu | Xi măng OPC (%) | Phụ gia RFCC (%) |
|----|-------------|-----------------|------------------|
| 1 | M0 | 100 | 0 |
| 2 | M1 | 95 | 5 |
| 3 | M2 | 90 | 10 |
| 4 | M3 | 85 | 15 |

Bảng 13. Tính chất của xi măng trộn RFCC qua sử dụng theo TCVN 6016:95 và TCVN 6017:95

| TT | Ký hiệu mẫu | Nước tiêu chuẩn (%) | Thời gian đông kết | | Độ ổn định thể tích (mm) | Cường độ nén (MPa) | |
|----|-------------|---------------------|--------------------|-----------------|--------------------------|--------------------|-----------|
| | | | Bắt đầu (phút) | Kết thúc (phút) | | 3 ngày | 28 ngày |
| 1 | M0 | 28 | 110 | 175 | 0 | 30,4 | 51,8 |
| 2 | M1 | 31 | 85 | 133 | 0 | 32,8 | 53,0 |
| 3 | M2 | 33 | 80 | 125 | 0 | 32,9 | 59,2 |
| 4 | M3 | 34,5 | 75 | 115 | 0 | 29,6 | 63,6 |
| 5 | TCVN 6260 | | ≥ 45 | ≤ 420 | ≤ 10 | ≥ 14 - 22 | ≥ 30 - 50 |

nước nhiều. Do vậy, cần tăng lượng nước khi dùng xi măng có RFCC đã qua sử dụng để đạt độ dẻo tương đương so với mẫu đối chứng;

- Thời gian đông kết giảm khi tăng hàm lượng RFCC đã qua sử dụng trong xi măng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, RFCC đã qua sử dụng có hoạt tính pozzolanic mạnh, hấp thụ nước lớn làm tăng tốc độ hydrate hóa của xi măng ở giai đoạn đầu đông rắn và không có hiện tượng tách nước;

- Các mẫu xi măng trộn xúc tác RFCC đã qua sử dụng theo các tỷ lệ từ 5, 10, 15% khối lượng đều đạt tiêu chuẩn TCVN 6260:2009 - xi măng Portland hỗn hợp.

Kết quả về thời gian đông kết và cường độ nén được biểu thị trên Hình 4 và 5.

Hình 5 cho thấy mẫu xi măng sử dụng tới 15% khối lượng RFCC đã qua sử dụng có cường độ nén 3 ngày xấp xỉ so với mẫu đối chứng, tuy nhiên cường độ nén ở tuổi 28 ngày lớn hơn mẫu đối chứng. Cường độ nén 28 ngày của các mẫu xi măng sử dụng RFCC đã qua sử dụng đều cao hơn mẫu đối chứng và tăng khi tăng khối lượng xúc tác RFCC đã qua sử dụng trong xi măng.

3.3.2. Ảnh hưởng của RFCC đã qua sử dụng đến phản ứng kiềm - silica

Sự thay đổi chiều dài thanh vữa được tính theo công thức sau:

$$R_e = \frac{(E_r - E_i)}{E_r} \times 100$$

Trong đó:

R_e: Độ nở của thanh vữa (%);

E_i: Chiều dài ở thời điểm ban đầu của thanh mẫu;

E_r: Chênh lệch chiều dài của thanh mẫu vữa ở thời gian kiểm tra;

Xi măng sử dụng là xi măng có độ kiềm cao, quy về Na₂O đạt từ 0,95 - 1,05% (nhóm tác giả lấy lượng kiềm quy về Na₂O của xi măng là 1%).

Kết quả xác định độ nở kiềm - silica của xi măng hỗn hợp thể hiện trong Bảng 14.

Hình 6 thể hiện mối quan hệ giữa tỷ lệ khối lượng phụ gia thay thế xi măng với độ nở kiềm. Kết quả thí nghiệm cho thấy độ nở kiềm - silica của thanh vữa giảm dần khi tăng tỷ lệ pha phụ gia RFCC qua sử dụng thay thế xi măng do:

- Phụ gia RFCC thay thế một phần xi măng, vì vậy giảm được kiềm phản ứng có trong xi măng;

- Silica vô định hình trong RFCC qua sử dụng kết hợp nhanh với oxide kiềm trong hệ thống lỗ rỗng, mao quản, do đó oxide kiềm trong vữa không đủ nhiều để tạo phản ứng nở kiềm silica.

3.3.3. Ảnh hưởng của xúc tác RFCC qua sử dụng đến độ nở của thanh vữa xi măng trong môi trường nước

Độ nở thanh vữa trong môi trường nước dùng để đánh giá tính ổn định của xi măng với phụ gia và thạch cao. Kết quả xác định độ nở của vữa xi măng sử dụng RFCC qua sử dụng theo tiêu chuẩn (Bảng 15).

Kết quả trên cho thấy độ nở của thanh vữa ở tuổi 14 ngày tăng khi tăng khối lượng RFCC qua sử dụng trong xi măng. Nguyên nhân của sự tăng độ nở là do trong thành phần xúc tác RFCC đã qua sử dụng có lượng Al_2O_3 và SiO_2 cao, phản ứng với thạch cao và sản phẩm thủy hóa của xi măng (là calcium hydroxide) tạo thành khoáng có thể tích gấp 2,6 lần so với thể tích ban đầu.

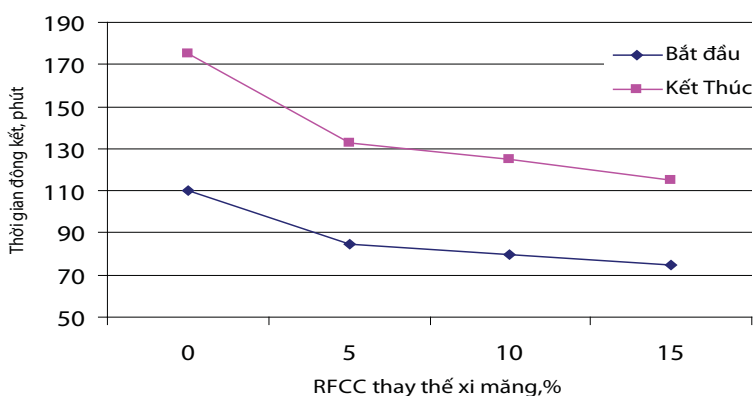
3.4. Chỉ tiêu chất lượng của xi măng được thay thế RFCC đã qua sử dụng của Nhà máy lọc dầu Dung Quất (Bảng 16)

3.5. Quy trình và chi phí sản xuất

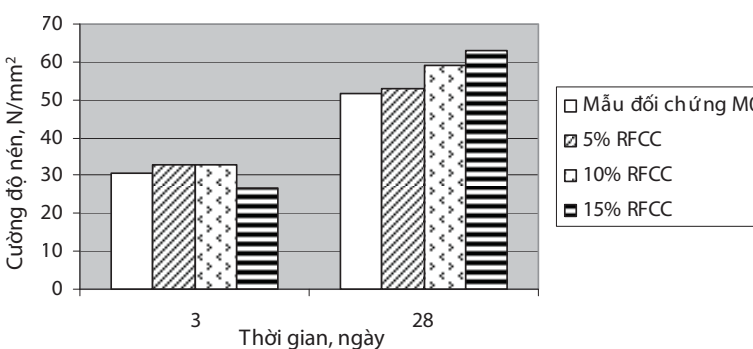
Khi thay thế 15% xúc tác RFCC đã qua sử dụng để sản xuất xi măng (giá của xúc tác = 0 đồng), chi phí sản xuất 1 tấn xi măng sẽ giảm khoảng 13,47%.

4. Kết luận và kiến nghị

Từ kết quả nghiên cứu, đánh giá đặc tính kỹ thuật và ảnh hưởng của xúc tác RFCC đã



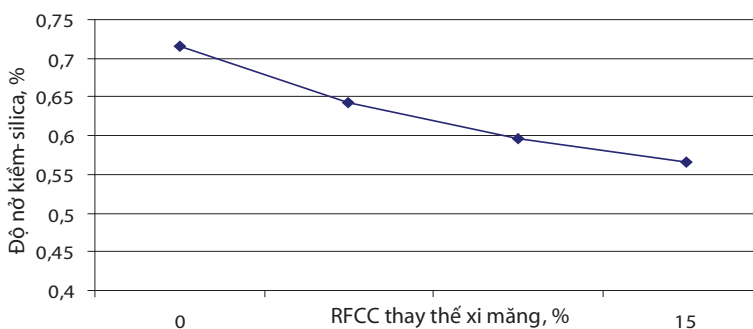
Hình 4. Thời gian đông kết của xi măng



Hình 5. Ảnh hưởng của phụ gia RFCC đã qua sử dụng đến cường độ nén sau 3 và 28 ngày

Bảng 14. Độ nở kiềm - silica của các mẫu vữa xi măng theo tiêu chuẩn ASTM C441:97e1

| TT | Ký hiệu mẫu | Tỷ lệ RFCC (%) | Độ nở ở tuổi 28 ngày (%) |
|----|-------------|----------------|--------------------------|
| 1 | M0 | 0 | 0,715 |
| 2 | M1 | 5 | 0,642 |
| 3 | M2 | 10 | 0,596 |
| 4 | M3 | 15 | 0,565 |



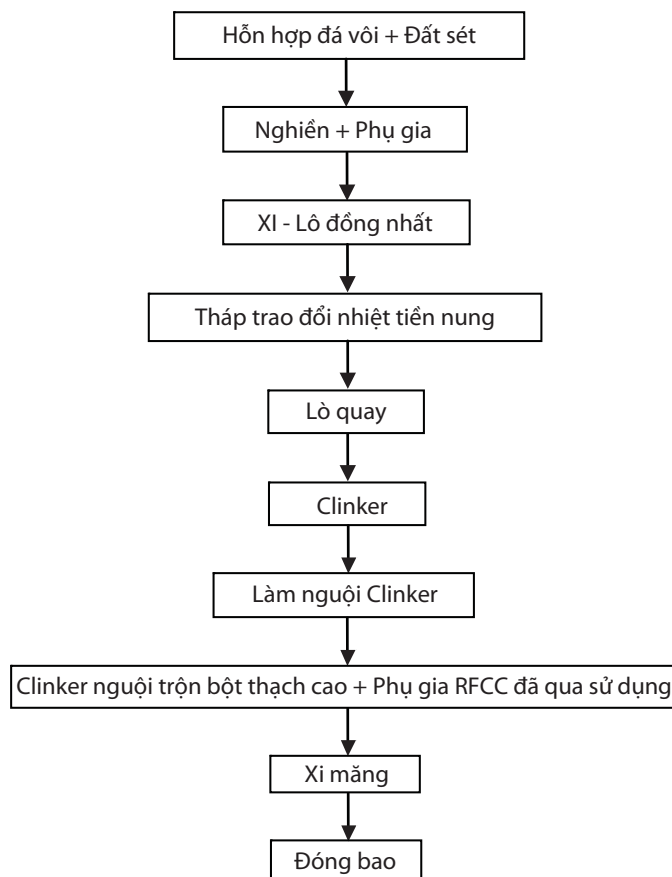
Hình 6. Ảnh hưởng của RFCC qua sử dụng tới độ nở kiềm - silica

Bảng 15. Độ nở của thanh vữa ở tuổi 14 ngày theo tiêu chuẩn ASTM C151:95a

| TT | Ký hiệu mẫu | Tỷ lệ thay thế (%) | Độ nở ở tuổi 14 ngày (%) | TCVN 7711 |
|----|-------------|--------------------|--------------------------|-----------|
| 1 | M0 | 0 | 0,002 | Max 0,02 |
| 2 | M1 | 5 | 0,003 | |
| 3 | M2 | 10 | 0,005 | |
| 4 | M3 | 15 | 0,008 | |

Bảng 16. Chất lượng của xi măng được thay thế từ 15% xúc tác RFCC đã qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất

| TT | Chỉ tiêu | Xi măng thay thế 5 - 15% RFCC | TCVN 6260:2009 |
|----|---|-------------------------------|----------------|
| 1 | Cường độ nén (MPa) | | |
| | 3 ngày ± 45 phút | Min 32,9 | Min 14 - 22 |
| | 28 ngày ± 8 giờ | Min 63,0 | Min 30 - 50 |
| 2 | Thời gian đông kết (phút) | | |
| | Bắt đầu | Min 85 | Min 45 |
| | Kết thúc | Max 133 | Max 420 |
| 3 | Độ mịn, xác định theo: | | |
| | Phần còn lại trên sàng kích thước lỗ 0,09mm (%) | Max 6,5 | Max 10 |
| | Bề mặt riêng, xác định theo phương pháp Blaine (cm ² /g) | Min 3.350 | Min 2.800 |
| 4 | Độ ổn định thể tích, xác định theo phương pháp Le Chatelier (mm) | Max 0 | Max 10 |
| 5 | Độ nở autoclave (%) | Max 0,008 | Max 0,8 |



Hình 7. Quy trình công nghệ sản xuất xi măng PBC thêm phụ gia RFCC đã qua sử dụng

qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất đến các tính chất xi măng, nhóm tác giả kết luận:

- Xúc tác RFCC đã qua sử dụng là phụ gia khoáng chất lượng tốt cho sản xuất xi măng, các chỉ tiêu kỹ thuật

của phụ gia RFCC đáp ứng tiêu chuẩn TCVN 6882:2001 “Phụ gia khoáng cho xi măng” và ASTM C618-99 “Yêu cầu kỹ thuật của tro bay và pozzolan nung hoặc tự nhiên dùng làm phụ gia khoáng cho bê tông”;

- Hàm lượng kim loại nặng của các mẫu xúc tác RFCC đã qua sử dụng ở nồng độ thấp và đáp ứng được quy định tiêu chuẩn QCVN 07: 2009/BTNMT, được coi là chất thải không nguy hại, có thể được phân loại như chất thải công nghiệp nói chung;

- Hoạt tính phóng xạ của mẫu RFCC đã qua sử dụng thấp hơn mức quy định cho phép trong tiêu chuẩn ΓOCT 30108-94, không ảnh hưởng tới sức khỏe con người và môi trường sinh thái;

- Để sử dụng RFCC làm phụ gia cho xi măng cần nghiền chung hoặc nghiền riêng với clinker xi măng Portland;

- Tỷ lệ xúc tác RFCC (đã qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất) tối đa để sản xuất xi măng Portland hỗn hợp (trên cơ sở clinker xi măng Portland của Công ty Xi măng Nghi Sơn) là 15% trên tổng khối lượng. Mẫu xi măng thu được có cường độ cao hơn và thời gian đông kết ngắn hơn so với mẫu xi măng Portland được quy định trong TCVN 6260:1997;

- Chi phí sản xuất 1 tấn xi măng sẽ giảm 13,47% khi thay thế 15% bằng xúc tác RFCC đã qua sử dụng.

Hiện tại, Nhà máy Lọc dầu Dung Quất thải ra khoảng 20 tấn xúc tác RFCC/ngày, tương đương 6.600 tấn/năm. Con số này sẽ tăng lên trên 10.000 tấn/năm khi Nhà máy Lọc dầu Nghi Sơn đi vào hoạt động. Từ kết quả

nghiên cứu, nhóm tác giả kiến nghị Tập đoàn Dầu khí Việt Nam phối hợp với Bộ Xây dựng chính thức đưa chương trình dùng xúc tác RFCC đã qua sử dụng của các nhà máy lọc dầu làm phụ gia khoáng cho sản xuất xi măng.

Tài liệu tham khảo

1. Nguyễn Thị Châm. *Nghiên cứu khả năng ứng dụng xúc tác RFCC qua sử dụng của Nhà máy Lọc dầu Dung Quất làm phụ gia cho xi măng nhằm giảm thiểu thải đổ ra môi trường và mang lại hiệu quả kinh tế*. Báo cáo kết quả nghiên cứu Đề tài cấp Bộ Công Thương, 5/2013.

2. F.M.Lea. *The chemistry of cement and concrete, 3rd edition*. Chemical Publishing Company, US, 1971.

3. K.Wesche. *Fly ash in concrete, properties and performance*. RILEM Report 7 Technical Committee 67-FAB, UK, 1991: p. 24 - 41.

4. S.K.Antiohos, E.Chouliara and S.Tsimas. *Re - use of spent catalyst from oil - cracking refineries as supplementary cementing material*. China Particuology. 2006; 4(2): p. 73 - 76.

5. J.Payá, J.Monzó, M.V.Borrachero. *Physical, chemical and mechanical properties of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R) blended cements*. Cement and Concrete Research. 2001; 31(1): p. 57 - 61.

6. E.Furimsky. *Review of spent refinery catalysts: environment, safety and utilization*. Catalytic Today 1996; 30: p. 223 - 286.

7. D.S.Lane, H.C.Ozyldirim. *Evaluation of the effect*

Bảng 17. Chi phí sản xuất 1 tấn xi măng thay thế 15% clinker bằng RFCC đã qua sử dụng

| TT | Yếu tố chi phí chính Xi măng PCB40 | Đơn vị | Số lượng | Đơn giá | Thành tiền (đồng) |
|-----------|---------------------------------------|--------|----------|---------|----------------------|
| 1 | Clinker | tấn | 0,64 | 686.420 | 439.308,80 |
| 2 | Thạch cao | tấn | 0,03 | 772.990 | 23.189,70 |
| 3 | Phụ gia | tấn | 0,18 | 78.000 | 14.040,00 |
| 4 | RFCC | tấn | 0,15 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | Phụ gia công nghệ | g | 350 | 49,75 | 17.412,50 |
| 6 | Vỏ bao | cái | 20,02 | 5.710 | 114.314,20 |
| 7 | Xăng | lít | 0,02 | 18.975 | 379,50 |
| 8 | Dầu DO | lít | 0,04 | 18.540 | 741,60 |
| 9 | Mỡ máy | kg | 0,003 | 87.994 | 263,98 |
| 10 | Dầu bôi trơn | kg | 0,02 | 66.993 | 1.339,86 |
| 11 | Bi đạn + tấm lót | kg | 0,22 | 31.568 | 6.944,96 |
| 12 | Điện | kWh | 39 | 1.118 | 43.602,00 |
| Tổng cộng | | | | | 661.535,60 |

of Porland cement alkali content, fly ash, ground slag and silica fume on alkali - silica reactivity. Cement, Concrete and Aggregates. 1999; 21(2): p. 126 - 140.

8. W.C.Hsu. *Utilization of the ceramic products made from wastes*. Ceramics. 1996; 15(1): p. 20 - 35.

9. J.Lin, J.Tarn, D.Yu, L.Hsiao. *Utilization of ROC spent catalyst on asphalt concrete*. Proceeding of the International Conference on Industrial Waste Minimization, National Central University Press. 1995: p. 667 - 674.

10. Nan Su, Zong-Huei Chen, Hung-Yuan Fang. *Reuse of spent catalyst as fine aggregate in cement mortar*. Cement and Concrete Composites. 2001; 23(1): p. 111 - 118.

Study on the possibility of using spent RFCC catalysts from Dung Quat Refinery as an admixture for cement

Nguyen Thi Cham¹, Nguyen Manh Ha¹, Ta Quang Minh²

¹DMC - Research, Development and Technical Service Centre

²Vietnam Petroleum Institute

Summary

Spent catalysts discharged from fluidised catalytic cracking unit are waste materials of the oil refining industry. It is estimated that, on average, each cracking reactor can discharge from 5 - 6 tons of RFCC catalyst per day. In Vietnam, the amount of spent RFCC catalysts which are discharged by the Dung Quat Oil Refinery is about 20 tons per day. To prevent serious environmental risks from this huge amount of waste, the authors have studied the possibility of re-using the spent RFCC catalysts from Dung Quat Refinery as an admixture for cement.