Chương IV

KỸ THUẬT SẢN XUẤT NH_3

§ 1. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ VÀ CÁC LĨNH VỰC ỨNG DỤNG QUAN TRỌNG

1.1. CÁC TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CHÍNH

Nitơ nằm trong nhóm các nguyên tố hoá học đóng vai trò đặc biệt quan trọng trong thiên nhiên và cuộc sống con người.

Tuy nhiên khi tổng hợp các hợp chất hữu cơ trong động, thực vật thì nitơ tham gia không phải ở dạng nguyên tố mà ở dạng hợp chất NH_3.

1.2. CÁC LĨNH VỰC ỨNG DỤNG QUAN TRỌNG

Hợp chất của nitơ dùng rộng rãi để sản xuất thuốc nhuộm, chất dẻo, thuốc chữa bệnh... Ngoài ra hợp chất nitơ còn dùng để sản xuất chất cháy, chất nổ.

Từ NH_3 người ta điều chế axit HNO_3 và phân đạm.

§ 2. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT NH_3

2.1. ĐIỀU CHẾ NITƠ

Nguồn hợp chất nitơ có giá trị công nghiệp ở trong tự nhiên rất ít. Ở Chi lê và Nam Phi tìm thấy các mỏ nitrat natri rất lớn.

2.1.1.Tổng hợp hợp chất nitơ từ nitơ khí quyển

Được tiến hành từ đầu thế kỷ XX bằng ba phương pháp:

2.1.1.1. Phương pháp hồ quang

Ở nhiệt độ cao nitơ kết hợp với oxy không khí theo phản ứng:

$$N_2 + O_2 \Leftrightarrow 2NO - 179{,}2\ kJ \qquad (4.1)$$

Oxyt nitơ oxy hoá đến NO_2. Sau đó NO_2 hấp thụ nước để tạo thành HNO_3.

Phương pháp này ngày nay không dùng vì năng suất NO thấp lại tiêu tốn nhiều điện năng. Tuy nhiên hiện nay một phương pháp tương tự oxy hoá nitơ bằng oxy không khí ở t^0 cao lại xuất hiện dựa trên cơ sở các quá trình plazma.

2.1.1.2. Phương pháp xianamit

Cacbua canxi đã nghiền nhỏ, ở $t^0 \approx 1000^0C$ tác dụng với N_2 theo phương trình:

$$CaC_2 + N_2 \Leftrightarrow CaCN_2 + C + 301,5kJ \qquad (4.2)$$

Phương pháp này ngày nay ít được áp dụng.

2.1.1.3. Phương pháp amoniăc

Phương pháp này ưu việt hơn 2 phương pháp trên về tính kinh tế. Tiêu tốn điện năng cho 01 tấn NH_3 nhỏ hơn so với 2 phương pháp trên.

Quá trình tổng hợp xảy ra:

$$N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3 + Q \qquad (4.3)$$

Như vậy để tổng hợp NH_3 cần phải có nitơ và hyđrô theo tỉ lệ N_2: H_2 = 1:3.

2.1.2. Tổng hợp nitơ trong công nghiệp

Trong sản xuất NH_3, nitơ được điều chế bằng hai phương pháp:

2.1.2.1. Phân chia vật lý không khí thành nitơ và oxy

Trong thành phần không khí chứa (% thể tích): nitơ 77%, oxy 21%, Ar 0,94%.

Ngoài ra trong không khí còn chứa lượng không đáng kể CO_2, H_2, Ne, He, Kr, Xe.

Phân tích không khí thành những chất riêng biệt được tiến hành bằng cách chưng cất không khí lỏng và dựa trên sự khác nhau về nhiệt độ sôi của từng khí riêng biệt. Sự phức tạp của quá trình này là hoá lỏng không khí.

Để hoá lỏng không khí cần phải làm lạnh sâu sắc và nén áp suất cao.

2.1.2.2. Nhận N_2 cùng với H_2

Bằng cách liên kết tất cả oxy không khí ở dạng CO_2, sau đó tách CO_2 ra khỏi hỗn hợp N_2 và H_2.

2.2. ĐIỀU CHẾ HYDRO

Nguồn hydro là khí metan, hơi nước, khí than cốc, nước.

Hydro trong công nghiệp được điều chế bằng một trong những phương pháp sau:

– Chuyển hoá metan của khí tự nhiên hay các đồng đẳng và sau đó chuyển hoá CO.

– Chuyển hoá oxyt cacbon bằng hơi nước khi tiến hành khí hoá nhiên liệu lỏng hay rắn.

– Phân chia khí cốc bằng phương pháp hoá lỏng tất cả các cấu tử của hỗn hợp khí trừ H_2.

– Điện phân nước hay dung dịch muối ăn $NaCl$.

2.2.1. Điều chế H_2 bằng phương pháp chuyển hoá metan

Tác dụng của metan với hơi nước và oxy xảy ra theo những phản ứng chính sau:

$$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2 - 206kJ \quad (4.4)$$

$$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \Leftrightarrow CO + 2H_2 + 35kJ \quad (4.5)$$

Phản ứng giữa các đồng đẳng của metan với các chất oxy hoá cũng xảy ra tương tự.

Sau đó sẽ xảy ra chuyển hoá oxyt cacbon với hơi nước theo phản ứng:

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 + 41kJ \quad (4.6)$$

Quá trình tổng quát chuyển hoá metan với hơi nước xảy ra với sự thu nhiệt:

$$CH_4 + 2H_2O \Leftrightarrow CO_2 + 4H_2 - 165kJ \quad (4.7)$$

Quá trình chuyển hoá metan để nhận CO và H_2 tiến hành ở điều kiện:

+ Áp suất khí quyển hoặc áp suất cao.

+ Có sử dụng chất xúc tác (gọi là chuyển hoá xúc tác) hoặc không dùng chất xúc tác (chuyển hoá ở nhiệt độ cao).

– Để tổng hợp NH_3 yêu cầu của hỗn hợp khí nguyên liệu ($N_2 + H_2$) chứa không quá 0,5% CH_4. Nếu vượt quá tỉ lệ này thì CH_4 dư sẽ gây hại cho quá trình tổng hợp NH_3. Hàm lượng CH_4 còn lại được quyết định bởi nhiệt độ quá trình và phụ thuộc vào tỉ lệ hơi: khí trong nguyên liệu và vào áp suất của quá trình.

– Mặc dù ở nhiệt độ 800–1000^{0}C đã đạt được độ chuyển hoá cân bằng cần thiết của metan nhưng tốc độ quá trình trong khoảng nhiệt độ này nếu không có chất xúc tác vẫn nhỏ.

Có thể dùng các chất xúc tác Ni phủ lên oxyt nhôm hay phủ lên oxyt mangan.

– Mặc dù đây là phản ứng thuận nghịch, có thể tích V tăng, nên khi tăng áp suất thì nồng độ CH_4 sẽ tăng lên trong hỗn hợp khí, nhưng quá trình chuyển hoá vẫn tiến hành thuận lợi khi nâng áp suất vì tốc độ phản ứng sẽ tăng lên. Thường tận

dụng áp suất của khí tự nhiên nhằm tiết kiệm điện năng để nén khí. Mặt khác áp suất tăng sẽ giảm thể tích thiết bị và thể tích đường ống dẫn.

– Quá trình chuyển hoá không xúc tác nhiệt độ cao khí metan được thực hiện theo phản ứng (4.5) khi nhiệt độ $\approx 1250^0$C. Khí nhận được theo phương pháp này có chứa mồ hóng. Mồ hóng có thể rửa sạch bằng nước nóng khi áp suất cao.

2.2.2. Điều chế H_2 bằng phương pháp chuyển hoá cacbon

Khí thu được sau khi chuyển hoá metan chứa 20÷40% oxyt cacbon. Tác dụng giữa CO và hơi nước tiến hành theo phản ứng thuận nghịch, toả nhiệt:

$$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2 + 36{,}6\text{kJ}. \ (500^0\text{C}) \qquad (4.8)$$

Phản ứng chuyển hoá CO không kèm theo sự thay đổi thể tích, nên khi tăng áp suất sẽ tăng tốc độ phản ứng mà không ảnh hưởng đến hiệu suất cân bằng H_2.

+ Tăng hàm lượng hơi nước trong hỗn hợp khí thì quá trình chuyển hoá CO xảy ra hoàn toàn hơn.

+ Khi tăng nhiệt độ sẽ dịch chuyển cân bằng phản ứng về phía trái (không mong muốn). Tuy nhiên ở nhiệt độ thấp phản ứng xảy ra rất chậm ngay cả khi có mặt chất xúc tác.

+ Gần đây để chuyển hoá CO người ta sử dụng chất xúc tác Fe–Cr cho thêm oxyt Al, K, Ca là những chất kích hoạt. Những chất xúc tác này cho phép tiến hành quá trình chuyển hoá với tốc độ đủ lớn ở $t^0 = 450 \div 500^0$C, lượng dư CO trong hỗn hợp khí là 2÷4%. Lượng dư lớn như vậy đòi hỏi quá trình rửa rất phức tạp.

Ngày nay đã tìm ra phương pháp chuyển hoá xúc tác Sn–Cr–Cu (thiếc, crom, đồng) ở nhiệt độ thấp. Chất xúc tác này cho phép tiến hành quá trình ở 200–300^{0}C và lượng dư CO trong khí ra khoảng 0,2÷0,4%. Tuy nhiên chất xúc tác nhiệt độ thấp rất nhạy với hợp chất chứa lưu huỳnh vì vậy đòi hỏi phải làm sạch khí nguyên liệu rất cẩn thận.

+ Đối với quá trình thuận nghịch, toả nhiệt như chuyển hoá CO, nhiệt độ tối ưu hạ xuống theo độ tăng mức chuyển hoá. Nhưng nhiệt độ thực trong vùng xúc tác sẽ tăng lên nếu không dẫn nhiệt ra ngoài. Để tránh điều mâu thuẫn này, có thể tiến hành chuyển hoá 2 bậc trong thiết bị tầng với sự giảm nhiệt độ nhờ hiện tượng bay hơi nước giữa các tầng.

2.2.3. Làm sạch khí

Quá trình xúc tác sản xuất NH_3 đòi hỏi những yêu cầu rất nghiêm ngặt về độ sạch của khí nguyên liệu đi qua lớp xúc tác.

Ví dụ khí tự nhiên không được chứa S quá 2mg/m^3 khi đưa vào quá trình chuyển hoá metan có sử dụng chất xúc tác.

Chất xúc tác trong quá trình tổng hợp NH_3 sẽ giảm hoạt độ xuống khi trong khí nguyên liệu có mặt vết của hợp chất chứa lưu huỳnh và oxy

Có thể dùng những phương pháp sau đây để làm sạch khí khỏi tạp chất:

+ Hấp phụ các tạp chất bằng các chất hấp phụ rắn: phương pháp được dùng khi hàm lượng tạp chất nhỏ.

+ Hấp thụ bằng các chất hấp thụ lỏng. Phương pháp được dùng để làm sạch khỏi CO_2, CO.

+ Ngưng tụ tạp chất bằng cách làm lạnh sâu sắc. Phương pháp này hiện nay được dùng rộng rãi trong công nghiệp sản suất axit HNO_3.Tuy nhiên phương pháp tiêu tốn nhiều năng lượng nên đang bị hạn chế dần.

+ Hydro hoá xúc tác, sau đó tách nước tạo thành . Phương pháp được sử dụng khi hàm lượng CO_2, CO và O_2 trong khí chuyển hoá thấp.

2.2.3.1. Làm sạch khỏi những hợp chất chứa S

Khí tự nhiên thường chứa S dạng sunphua hydro H_2S, sunphua cacbon CS_2, lưu huỳnh – oxyt cacbon COS, etylmerkaptan C_2H_5SH. Các hợp chất này có hàm lượng chung khoảng 5÷30 mg/m^3

Trước khi làm sạch, các hợp chất chứa lưu huỳnh được hydro hoá đến sunphua hydro H_2S trên các chất xúc tác Co–Mo ở t = 350÷450^{0}C. Phương trình phản ứng:

$$CS_2 + 4H_2 \Leftrightarrow 2H_2S + CH_4 \qquad (4.9)$$

$$RSH + H_2 \Leftrightarrow H_2S + RH \qquad (4.10)$$

$$COS + 4H_2 \Leftrightarrow H_2S + CH_4 + H_2O \qquad (4.11)$$

Sunphua hydro tạo thành sẽ hấp phụ bằng các chất hấp phụ rắn hay bằng các chất hấp thụ lỏng.

+ Những chất hấp phụ rắn để hấp phụ H_2S là than hoạt tính, hydroxyt sắt, oxyt kẽm .

+ Những chất hấp thụ lỏng là nước amoniăc, etanolamin, dung dịch acsen–xoda, các dung dịch cacbonat...

+ Trong công nghiệp sản suất axit HNO_3 thường dùng phương pháp làm sạch bằng oxyt kẽm khi t^0 = 350 ÷ 400^{0}C theo phương trình phản ứng:

$$ZnO + H_2S \xrightarrow[500^0]{400^0} ZnS + H_2O \qquad (4.12)$$

Ở t^0 = 400 ÷ 500^{0}C phản ứng này hầu như một chiều.

+ Sau khi làm sạch, thành phần khí ra có hàm lượng H_2S không quá 1mg/m^3.

2.2.3.2. Làm sạch khí chuyển hoá khỏi CO_2

Sau khi chuyển hoá CO trong khí còn chứa độ 17÷ 30% CO_2.

Khí CO_2 có thể làm sạch bằng các chất hấp thụ lỏng: nước, etanolamin, các dung dịch kiềm...

* *Khi áp suất cao* CO_2 hoà tan trong nước tốt hơn các cấu tử khác của khí chuyển hoá. Dựa trên cơ sở này, đưa ra phương pháp rửa nước để làm sạch CO_2 trong các tháp đệm có áp suất $2.10^6 \div 3.10^6$ N/m^2.

Nước chảy ra khỏi tháp sẽ làm quay tuốc bin có cùng van với bơm, bơm đưa nước vào tháp rửa. Như vậy hoàn nguyên được 60% điện năng tiêu tốn để đưa nước vào tháp.

Trong tuốc bin áp suất sẽ hạ xuống bằng áp suất thường, độ hoà tan của khí giảm xuống và khí nhả hấp thụ ra khỏi nước. Trong khí chứa ~80% CO_2, 11% H_2 và còn lại là N_2, H_2 v.v. Khí này có thể tận dụng để sản xuất ure và băng khô.

Nước sau khi làm lạnh trong tháp làm nguội lại quay về tháp tưới.

Nhược điểm chính của phương pháp rửa nước là tiêu tốn nhiều điện năng và tổn thất H_2 lớn. Vì vậy ngày nay trong những sơ đồ hiện đại thường dùng các chất hấp thụ có dung tích hấp thụ và độ chọn lọc lớn hơn nước.

* *Rửa etanolamin* được tiến hành bằng các dung dịch hỗn hợp mono– và dietanolamin: $CH_2CH_2OHNH_2$ và $(CH_2CH_2OH)_2NH$. Quá trình tách CO_2 dựa trên các phản ứng thuận nghịch sau:

$$CO_2 + 2RNH_2 + H_2O \Leftrightarrow (RNH_3)_2CO_3 \quad (4.13)$$

$$CO_2 + (RNH_3)_2CO_3 + H_2O \Leftrightarrow 2RNH_3HCO_3 \quad (4.14)$$

Ở đây, R là nhóm $(OHCH_2CH_2–)$.

Quá trình hấp thụ tiến hành ở 40÷45^{0}C. Các cacbonat và bicacbonat tạo thành sẽ phân huỷ trong thiết bị nhả hấp thụ và tách CO_2 bằng cách đốt nóng đến 120^{0}C.

* *Rửa bằng các dung dịch nóng bão hoà* được tiến hành dưới áp suất $1.10^6 \div 2.10^6$ N/m^2 ở t^0 = 110÷120^{0}C. Thường dùng dung dịch 25% K_2CO_3 được kích hoạt bằng asen (As_2O_3).

Khi hấp thụ CO_2, cacbonat sẽ chuyển thành bicacbonat theo phản ứng:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2KHCO_3 \quad (4.15)$$

Quá trình hoàn nguyên được tiến hành bằng cách hạ áp suất.

* *Một số chất khác* cũng có thể hấp thụ CO_2 như các hợp chất hữu cơ: metanol, propilen cacbonat $C_4H_6O_3$, sunfotan $C_4H_8SO_2$.

2.2.3.3. Làm sạch khí khỏi CO

Trong công nghiệp sản xuất amiăc NH_3, để làm sạch khí khỏi CO có thể tiến hành một trong các phương pháp sau:

– Hấp thụ bằng dung dịch amiăc – đồng.

– Rửa khí bằng nitơ lỏng.

– Hydro hoá xúc tác (khi hàm lượng CO thấp).

* *Rửa bằng dung dịch amiăc – đồng* dựa trên cơ sở: oxyt cacbon được hấp thụ bằng dung dịch để tạo thành hợp chất phức đồng–amoniăc. Khả năng hấp thụ của dung dịch đồng–amiăc trong điều kiện thường không cao. Nhưng khi tăng áp suất, hạ nhiệt độ, khả năng hấp thụ tăng lên. Như vậy điều kiện để làm sạch khí CO là $P = (1\div3).10^7 N/m^2$; $t = 0 \div 25^0C$ (ở nhiệt độ thấp hơn dễ xảy ra hiện tượng kết tinh dung dịch). Thường sử dụng các dung dịch đồng–amiăc của các axit yếu: axetic (axetat); cacbonic (cacbonat) và muravic (formiat).

Hoàn nguyên dung dịch tiến hành ở $77\div79^0C$ và áp suất khí quyển, khi đó CO sẽ nhả hấp thụ. Quá trình nhả sẽ hiệu quả hơn nếu tiến hành trong chân không.

Khi hoàn nguyên dung dịch, sẽ bị tổn thất một phần NH_3. Tổn thất này phải được bù đắp.

Dung dịch đã hoàn nguyên sau khi làm lạnh sẽ quay lại để hấp thụ CO.

Sau khi đã làm lạnh trong khí chỉ còn lại 0,003% CO.

* *Ngưng tụ tạp chất* bằng phương pháp làm lạnh sâu.

Biện pháp ngưng tụ phân đoạn bằng cách làm lạnh sâu được dùng để phân chia khí cốc hoá là một hỗn hợp có thành phần phức tạp.

Ở bảng 6 dẫn ra thành phần tương đối của khí cốc hoá và nhiệt độ sôi của các cấu tử riêng biệt ở áp suất 760 mmHg.

Bảng 6. *Thành phần của khí cốc và nhiệt độ sôi của các cấu tử*

Cấu tử	Hàm lượng %	t_s^0, ^0C	Cấu tử	Hàm lượng %	t_s^0, ^0C
H_2	54–59	–252,6	CO	5–7	–191,5
CH_4	23–28	–161,4	CO_2	1,5÷2,5	–79,9
C_2H_6	2÷3	–88,3			
C_3H_8		–44,5			
C_2H_4		–103,8			
C_3H_6		–47,7			

Từ bảng 6 nhận xét rằng: tất cả các cấu tử của khí cốc (trừ H_2) đều có nhiệt độ sôi cao hơn -200^0C. Vì vậy khi làm lạnh sâu sắc có thể chuyển tất cả (trừ hydro) thành dạng lỏng.

Để tổng hợp NH_3 cần phải có nguyên liệu N_2–H_2 vì thế việc tách N_2 ra khỏi H_2 là không cần. Để tách phân đoạn lỏng người ta thường dừng ở nhiệt độ sôi của N_2 là $-195,7^0$C.

Trong thành phần H_2 nhận được sẽ còn một lượng nào đó CO. Đó là chất độc đối với xúc tác. Vì vậy khi nhận hỗn hợp N_2–H_2 từ khí cốc, thì khí CO còn lại phải được rửa bằng nitơ lỏng, khi đó một phần nitơ sẽ bay hơi và nhờ đó hỗn hợp N_2:H_2 sẽ có tỉ lệ gần với 1:3; thêm một lượng N_2 hỗn hợp sẽ đạt được tỉ lệ $N_2/H_2 = 1/3$ là tỉ lệ cần để tổng hợp NH_3.

Phân chia khí cốc tiến hành ở áp suất $(11\div12).10^5$N/m^2.

Trong công đoạn phân chia, khí cốc được làm sạch sơ bộ khỏi H_2S, CO_2 và hơi nước.

** Phương pháp hydro hoá*

Hydro hoá lượng CO và CO_2 còn lại (dưới 1%) tiến hành theo phản ứng:

$$CO + 3H_2 \Leftrightarrow CH_4 + H_2O \qquad (4.16)$$

$$CO_2 + 4H_2 \Leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \qquad (4.17)$$

Quá trình được tiến hành trong các thiết bị có sử dụng xúc tác niken (phủ lên oxyt nhôm) ở $t^0 = 200\div400^0$C.

§ 3. TỔNG HỢP NH_3

3.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT TỔNG HỢP NH_3

Tổng hợp NH_3 tiến hành không kèm theo sản phẩm phụ theo phản ứng:

$$N_2 + 3H_2 \Leftrightarrow 2NH_3 + Q \qquad (4.18)$$

Giá trị hiệu ứng nhiệt ở 500^0C đối với những áp suất khác nhau đưa ra dưới đây:

Áp suất, N/m^2	1.10^5	1.10^7	3.10^7	6.10^7	1.10^8
Q trên 1 mol NH_3, kJ	50,2	52,0	55,8	61,4	68,8

Phản ứng tổng hợp NH_3 là phản ứng giảm thể tích. Theo Le–Shatelia thì P tăng, cân bằng sẽ sang phải, tốc độ cũng tăng lên nhiều nên lượng Q sẽ toả ra lớn.

Sự phụ thuộc hiệu suất cân bằng của NH_3 vào áp suất và nhiệt độ đối với hỗn hợp N_2–H_2 thành phần tỉ lượng và không chứa tạp chất được đưa ra ở bảng 7.

Bảng 7. *Hàm lượng NH_3 trong hỗn hợp cân bằng*

Nhiệt độ, ^{0}C.	Hàm lượng NH_3 (%) dưới áp suất	
	3.10^7N/m^2	1.10^8N/m^2
200	89,94	98,29
300	70,96	92,55
400	47,00	79,82
500	26,44	57,47
600	13,77	31,43
700	7,28	12,83

Từ bảng nhận thấy, để chuyển cân bằng về phía tạo NH_3 cần phải có áp suất cao và nhiệt độ thấp. Điều này hoàn toàn đúng. Theo Le–Shatelia thì phản ứng toả nhiệt và giảm thể tích nên cân bằng sẽ sang phải khi áp suất tăng và nhiệt độ thấp.

Tuy nhiên, ngay cả ở nhiệt độ cao thì tốc độ phản ứng tổng hợp NH_3 vẫn xảy ra rất chậm nếu không sử dụng chất xúc tác.

Trong điều kiện sản xuất để có được tốc độ mong muốn, quá trình tổng hợp NH_3 tiến hành ở $t^0 \geq 400 \div 500^0$C và có sự tham gia của các xúc tác rắn.

** Các chất xúc tác*

Quá trình tổng hợp NH_3 có thể sử dụng các chất xúc tác *Fe, Pt, Oc, Mg, W, U, Rh* (rodi)...

Trong số này hoạt độ cao nhất là *Fe, Oc, U*. Trong công nghiệp chất xúc tác *Fe* được sử dụng rộng rãi nhất. Nó chứa 3 chất kích hoạt là Al_2O_3, K_2O, CaO. Chất xúc tác này có hoạt độ lớn, bền nhiệt và bền với các tạp chất độc trong hỗn hợp khí N_2–H_2.

H_2S và những hợp chất chứa lưu huỳnh gây ngộ độc không thuận nghịch cho xúc tác sắt. Ví dụ trong xúc tác có 0,1% *S* thì hoạt độ bị giảm xuống 50%, còn để phá huỷ hoàn toàn xúc tác thì chỉ cần $\approx 1\%$ *S*.

Oxy và các hợp chất chứa oxy (H_2O, CO, CO_2) phá huỷ xúc tác rất mạnh nhưng thuận nghịch.

** Động học quá trình*

Tổng hợp NH_3 là quá trình xúc tác dị thể xảy ra theo các giai đoạn:

1– Khuếch tán N_2 và H_2 từ dòng khí đến bề mặt hạt xúc tác và vào trong mao quản của hạt.

2– Hấp phụ hoá học khí lên chất xúc tác.

3– Tác dụng giữa N_2 và H_2 trên bề mặt chất xúc tác. Lúc đó N_2 thu điện tử của xúc tác, còn hydro cho xúc tác điện tử của mình để bù đắp sự tổn thất điện tử của xúc tác. Kết quả là lần lượt tạo thành những hợp chất hoá học bề mặt: imit NH, amit NH_2 và amiăc NH_3.

4– Giải hấp phụ (nhả hấp phụ) NH_3 và khuếch tán vào thể tích pha khí.

Giai đoạn quyết định là hấp phụ hoá học lên chất xúc tác.

Hiệu suất NH_3 phụ thuộc vào nhiều thông số: nhiệt độ, áp suất, thời gian tiếp xúc khí với xúc tác, thành phần hỗn hợp khí, hoạt độ của chất xúc tác, cấu trúc thiết bị.

Phản ứng tổng hợp NH_3 là phản ứng thuận nghịch với:

k_1– hằng số tốc độ tổng hợp NH_3.

k_2– hằng số tốc độ phân huỷ NH_3.

P – áp suất riêng phần.

Hằng số cân bằng

$$K = \frac{k_1}{k_2}$$

Thông thường hoạt độ xúc tác được đặc trưng nhờ hằng số tốc độ k tỉ lệ thuận với k_1.

Hằng số tốc độ k phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: nhiệt độ, hoạt độ xúc tác, kích thước hạt.

Ở áp suất cao, k là hàm số của áp suất chung. Dưới đây đưa ra tỉ số k ở áp suất P trên k^0 ở áp suất khí quyển:

P, N/m^2	1.10^5	1.10^7	2.10^7	3.10^7	4.10^7	5.10^7
k/k_0	1	0,92	0,8	0,75	0,7	0,65

** Thiết bị phản ứng*

Để đạt được năng suất cao và hoạt động lâu bền, các thiết bị tổng hợp NH_3 cần những điều kiện chính là:

1 – Mức độ làm sạch cao hỗn hợp khí vào H_2–N_2 để tẩy sạch các chất độc xúc tác và các tạp chất trơ.

2 – Giữ tỉ lệ $N_2/H_2 \approx 1/3$.

3 – Nhiệt độ tối ưu của quá trình theo chiều dài của vùng xúc tác.

4 – Giảm hàm lượng NH_3 ở cửa vào thiết bị tiếp xúc.

5 – Hoàn thiện cơ cấu của thiết bị tiếp xúc.

3.2. PHƯƠNG PHÁP CÔNG NGHIỆP ĐỂ TỔNG HỢP NH_3

Trong công nghiệp sản xuất NH_3 thường dùng áp suất từ 1.10^7 đến 1.10^8 N/m^2.

Phụ thuộc vào áp suất chia thành các hệ:

+ Áp suất thấp $(1 \div 15).10^6$ N/m^2.

+ Áp suất trung bình $(25 \div 60).10^6$ N/m^2.

+ Áp suất cao $(60 \div 100).10^6$ N/m^2.

3.2.1. Hệ áp suất trung bình

Đây là hệ được áp dụng rộng rãi nhất bởi vì trong những điều kiện này có thể giải quyết thành công các vấn đề tách NH_3 với tốc độ quá trình đủ lớn trong thiết bị tiếp xúc.

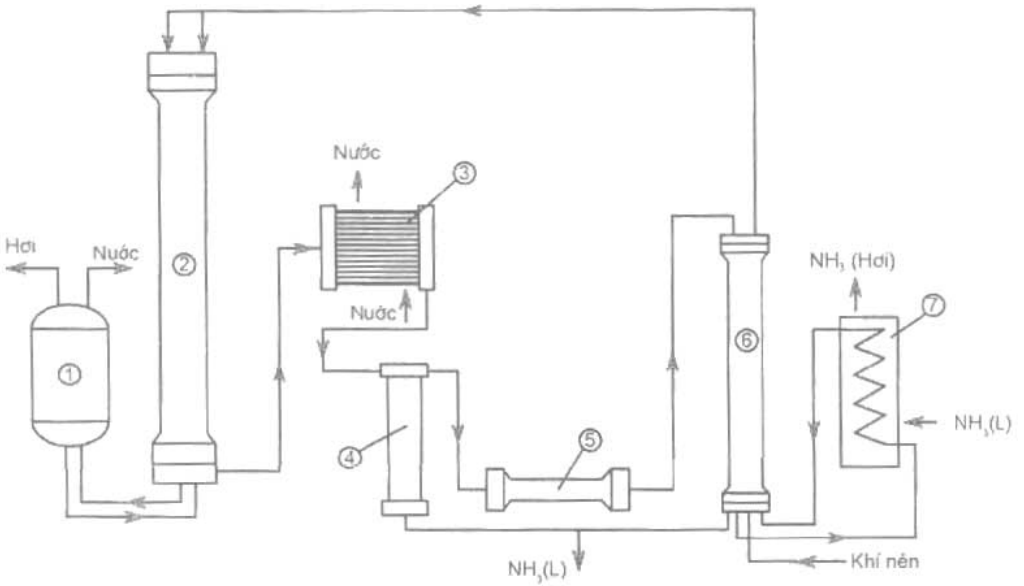
– Hỗn hợp N_2–H_2 khi đi qua lớp xúc tác sẽ không chuyển hoàn toàn thành NH_3. Trong khí ra thiết bị tiếp xúc hàm lượng NH_3 là 14÷20%.

– Hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị tiếp xúc đem làm lạnh. NH_3 ngưng tụ lại và tách khỏi khí, còn hỗn hợp N_2–H_2 chưa phản ứng hết thì nhờ máy nén sẽ hồi lưu lại thiết bị tiếp xúc.

– Hỗn hợp N_2–H_2 mới, tương ứng với lượng NH_3 tạo thành trong thiết bị tiếp xúc được bổ sung vào hỗn hợp hồi lưu.

– Trong chu trình kín, hỗn hợp N_2–H_2 đưa vào phải càng sạch càng tốt. Trên thực tế có hỗn hợp N_2–H_2 tuyệt đối không có tạp chất là điều rất khó.

– Trong sơ đồ kín ngay cả khi hàm lượng tạp chất trơ (CH_4, Ar) là tối thiểu thì dần dần tạp chất cũng tích tụ, điều này làm giảm năng suất tháp tổng hợp. Một phần tạp chất hoà tan trong NH_3 lỏng, ngưng tụ và được dẫn ra khỏi chu trình. Tuy nhiên đưa tạp chất ra với NH_3 sản phẩm không thể triệt tiêu hết lượng tạp chất vào cùng hỗn hợp N_2–H_2 mới, và trong thực tế sản xuất định kỳ phải xả một phần hỗn hợp khí hồi lưu để giảm nồng độ tạp chất trong chu trình.



Hình 53. *Sơ đồ công nghệ tổng hợp NH_3 dưới áp suất trung bình*

1. Nồi hơi; 2. Tháp tổng hợp; 3. Thiết bị trao đổi nhiệt; 4. Thiết bị phân ly; 5. Máy nén tua bin; 6. Tháp ngưng tụ; 7. Thiết bị hóa hơi

Giải thích sơ đồ:

– Hỗn hợp khí N_2–H_2 đã được làm sạch đưa vào phía trên tháp tổng hợp. Tại đây xảy ra sự tạo thành amiăc NH_3.

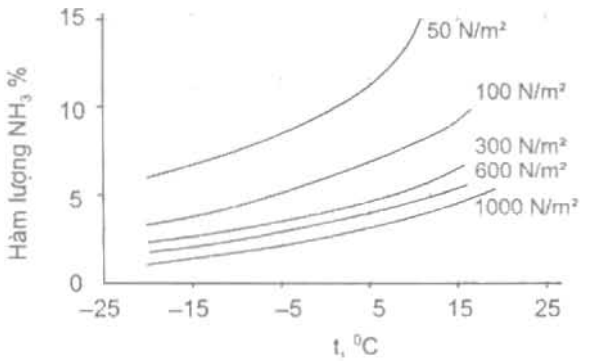
– Hỗn hợp N_2–H_2–NH_3 đi ra khỏi tháp tổng hợp ở 400^0C rồi đi vào thiết bị tận dụng nhiệt, sau đó quay về tháp tổng hợp, tại đó hỗn hợp khí qua thiết bị trao đổi nhiệt trong và được làm lạnh đến $90 \div 100^0$C, sau đó tiếp tục qua thiết bị trao đổi nhiệt (3) và vào thiết bị phân ly (4).

– Trong thiết bị trao đổi nhiệt (3) với áp suất 30.10^6 N/m^2 thì một phần NH_3 ngưng tụ lại. Sau đó khí được máy nén tuốc bin (5) đưa vào tháp ngưng tụ (6) và thiết bị hoá hơi (7) do hiện tượng hoá hơi NH_3 lỏng nên hỗn hợp khí thu được độ lạnh cần thiết để NH_3 tách ra được hoàn toàn hơn.

– Từ tháp ngưng tụ (7) hỗn hợp khí thêm một lần nữa quay về tháp tổng hợp (2).

– Hỗn hợp N_2–H_2 mới được đưa vào phía dưới tháp ngưng tụ (6), ở đó nó được làm sạch bằng cách rửa NH_3 lỏng để tách hơi ẩm, mỡ và CO_2.

– Sự phụ thuộc hàm lượng NH_3 trong hỗn hợp N_2–H_2 hồi lưu vào nhiệt độ và áp suất đưa ra trên hình 54.



Hình 54. *Sự phụ thuộc hàm lượng NH_3 trong hỗn hợp N_2–H_2 trên NH_3 lỏng vào nhiệt độ và áp suất*

Qua hình vẽ nhận xét: Nếu áp suất tăng, nhiệt độ giảm thì lượng NH_3 trong hỗn hợp hồi lưu giảm, tức độ chuyển hoá cân bằng ở tháp tổng hợp (2) tăng.

Hàm lượng NH_3 cũng có thể tính bằng công thức thực nghiệm sau:

$$\lg C' = 4{,}1856 + \frac{5{,}9878}{P} - \frac{1099{,}5}{T} \qquad (4.19)$$

ở đây, C'– hàm lượng NH_3 trong hỗn hợp khí N_2–H_2 tính % thể tích.

3.2.2. Thiết bị – Tháp tổng hợp

Tháp tổng hợp là thiết bị chính và quan trọng nhất trong dây chuyền tổng hợp NH_3.

– Cơ cấu của tháp phải bền vững, tin cậy, an toàn và làm việc lâu dài. Vì vậy thép dùng để chế tạo thiết bị đòi hỏi yêu cầu cao.

– Hydro và NH_3 trong hỗn hợp khí khi nhiệt độ cao sẽ tác động lên thép làm giảm độ bền của nó. Đặc biệt nguy hiểm là hiện tượng khử cacbon của thép ở nhiệt độ cao do hydro thấm vào thép.

– Để giảm nhiệt độ ở thành lò, hỗn hợp N_2–H_2 lạnh đưa vào tháp tổng hợp được đi qua bề mặt bên trong hình trụ của tháp.

– Thân tháp tổng hợp NH_3 được chế tạo bằng thép crom– vanađi.

– Trên *hình 55* là tháp tổng hợp NH_3 dạng ống dành cho hệ làm việc dưới áp suất trung bình.

– Tháp là hình trụ bằng thép với độ dày thành là 176 ÷ 200 mm và chiều cao 12 ÷ 20 m. Trong các tháp hiện đại, đường kính trong là 1,0 ÷ 2,8m.

Các tháp tổng hợp được phân biệt theo cấu trúc, cơ bản là bằng kích thước của thân tháp và cơ cấu lớp đệm bên trong.

– Trong tháp hình 55 thì hộp xúc tác đặt ở phần trên, còn ở phần dưới đặt thiết bị trao đổi nhiệt. Thân tháp có lớp cách nhiệt, giúp loại trừ khả năng xuất hiện trở lực nhiệt ở trong tường tháp do sự chênh lệch nhiệt độ giữa bề mặt trong và ngoài tháp.

– Chất xúc tác nạp lên lưới ghi lò. Để tăng sự phân bố điều hoà nhiệt độ, người ta để trong lớp xúc tác một ống kép đóng vai trò bộ phận trao đổi nhiệt.

– Hỗn hợp N_2–H_2 vào tháp tổng hợp từ phía trên, xuống phía dưới theo không gian hình nhẫn giữa các tường của thân lò và của hộp xúc tác. Như vậy sẽ ngăn ngừa thân tháp khỏi bị đốt nóng, sau đó hỗn hợp khí N_2–H_2 đi từ dưới lên theo không gian giữa các ống của phần trao đổi nhiệt. Sau đó theo ống trung tâm đi lên phần trên của hộp xúc tác và vào ống kép đặt trong lớp xúc tác. Lúc đầu đi trong ống giữa từ trên xuống dưới, sau đó đi từ dưới lên theo không gian xung quanh giữa ống trong và ống ngoài, tiếp theo đi qua lớp xúc tác từ trên xuống dưới và qua các ống của phần trao đổi nhiệt xuống phía dưới tháp tổng hợp. Chế độ thuỷ động học trong lớp xúc tác gần với đẩy lý tưởng, còn chế độ nhiệt là đẳng nhiệt.

– Để điều chỉnh nhiệt độ trong tháp tổng hợp đã xem xét khả năng nạp hỗn hợp khí N_2–H_2 lạnh từ phía dưới lên theo ống trung tâm vào hộp xúc tác không qua phần trao đổi nhiệt.

– Trong những tháp hiện đại để tận dụng nhiệt phản ứng, phần trao đổi nhiệt bên dưới chia làm hai phần, khí ra từ hộp xúc tác đi qua phía trên của phần trao đổi nhiệt ở 400^{0}C, rồi dẫn ra thiết bị tận dụng nhiệt (ở đây làm lạnh đến 200^{0}C) và lại quay về tháp tổng hợp, đi qua phía dưới phần trao đổi nhiệt rồi ra khỏi tháp với nhiệt độ 90÷100^{0}C.

– Ngày nay dùng các loại tháp tổng hợp có năng suất từ 150 ÷ 1500 T NH_3/ngày, đêm.

Năng suất của tháp tổng hợp NH_3 được tính:

$$G = \frac{V.v.(C_2 - C_1)0,771}{100 + C_1} \qquad (4.20)$$

ở đây:

G – Năng suất của tháp, kg/h;

V – Vận tốc thể tích khí, m^3/s;

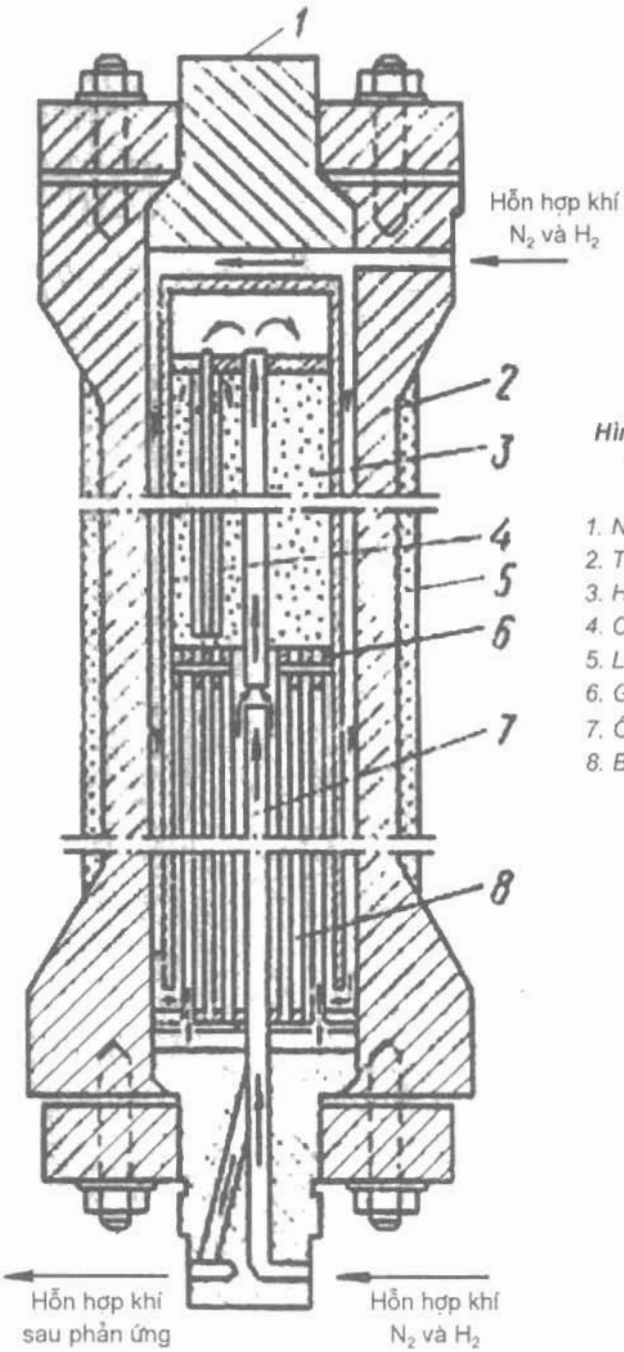
v – Thể tích xúc tác, m^3;

C_1 – Nồng độ NH_3 trong hỗn hợp N_2–H_2 ở cửa vào, %;

C_2 – Nồng độ NH_3 ở cửa ra, %;

0,771 – Tỉ trọng của NH_3, kg/m^3.

– Thời gian làm việc của lớp xúc tác phụ thuộc vào mức độ làm sạch khí, thông thường là gần hai năm.

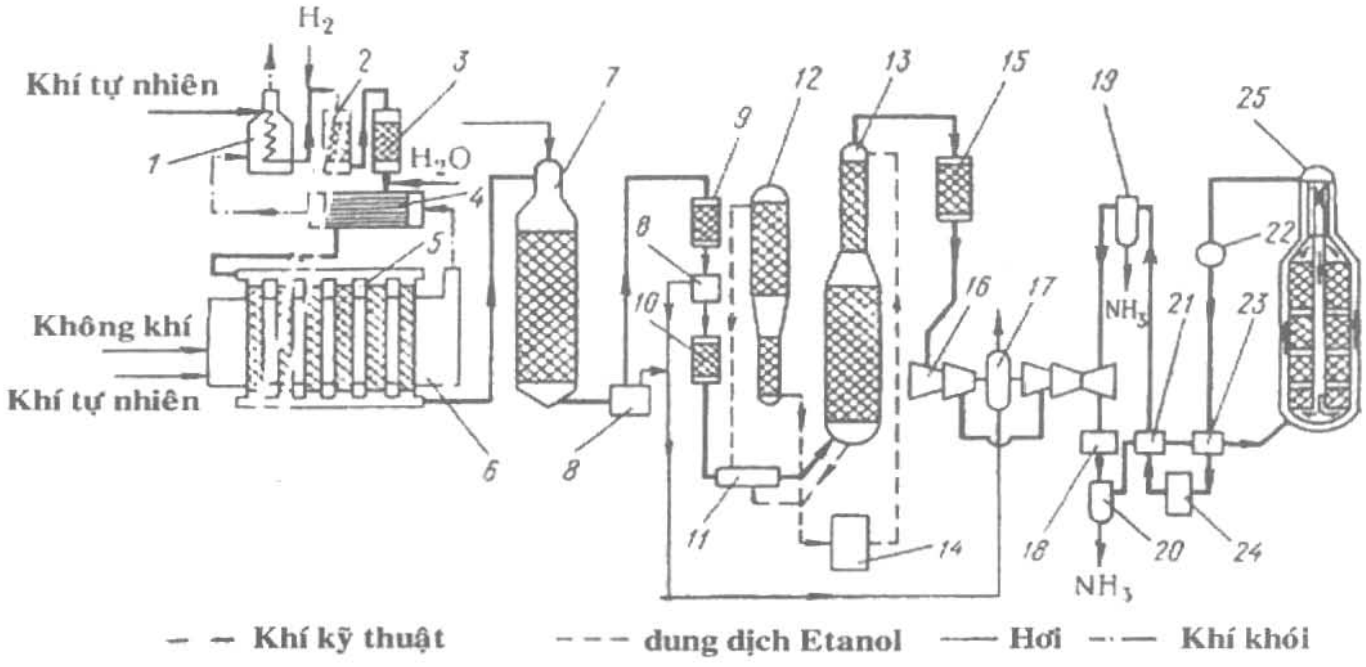


Hình 55. *Tháp tổng hợp NH_3 dưới áp suất trung bình*

1. Nắp đậy;
2. Thân tháp;
3. Hộp xúc tác;
4. Các ống trao đổi nhiệt;
5. Lớp cách nhiệt;
6. Ghi lò;
7. Ống trung tâm;
8. Bộ phận trao đổi nhiệt.

3.2.3. Các sơ đồ hiện đại sản xuất NH_3

Trên hình 56 đưa ra sơ đồ sản xuất hiện đại có công suất 1500 tấn/ngày đêm.



Hình 56. Sơ đồ sản xuất NH3 công suất 1500T/ngày đêm

1. Sấy khí tự nhiên; 2. Thiết bị hydro hóa S; 3. Tháp hấp phụ H_2S; 4. Thiết bị trao đổi nhiệt; 5. Lò ống để chuyển hóa CH_4; 6. Lò đốt; 7. Thiết bị chuyển hóa CH_4; 8. Nồi hơi; 9. Chuyển hóa CO bậc I; 10. Chuyển hóa CO bậc II; 11. Thiết bị trao đổi nhiệt; 12. Tái sinh CO_2; 13. Hấp thụ CO_2; 14. Làm lạnh bằng không khí; 15. Thiết bị chứa mêtan; 16. Máy nén tuabin; 17. Tuabin hơi; 18. Làm lạnh bằng NH_3; 19. Phân ly bậc I; 20. Phân ly bậc II; 21. Trao đổi nhiệt "lạnh"; 22. Nồi hơi; 23. Trao đổi nhiệt "nóng"; 24. Trao đổi nhiệt khí; 25. Tháp tổng hợp

– Khí tự nhiên dưới áp suất 4.10^6 N/m^2 sau khi làm sạch khỏi tạp chất chứa S, được trộn lẫn với hơi theo tỉ lệ 3,7:1. Sau đó sấy nóng trong thiết bị trao đổi nhiệt bằng nhiệt của khí thải rồi đưa vào lò ống và lò đốt. Trong lò đốt (6) khí tự nhiên sẽ cháy.

– Quá trình chuyển hoá metan bằng hơi nước cho đến lúc tạo thành CO tiến hành trên xúc tác Ni ở t = 800 ÷ 850^{0}C (5). Hàm lượng CH_4 trong khí sau chuyển hoá bậc I đạt 9÷10%. Sau đó khí được cấp thêm không khí và đưa vào lò giếng (7), ở đây sẽ xảy ra sự chuyển hoá lượng metan còn lại bằng oxy không khí ở 900 ÷1000^{0}C; tỉ lệ hơi/khí = 0,8/1.

– Từ lò giếng (7) khí được dẫn vào nồi hơi (8) để tận dụng nhiệt. Ở đây sẽ nhận được hơi có các thông số cao (1.10^7 N/m^2 t = 480^0 C). Hơi này đưa đến tuốc bin khí của máy nén li tâm .

– Từ nồi hơi (8) khí đi vào thiết bị chuyển hoá CO hai bậc (9 và 10). Chuyển hoá oxyt cacbon đầu tiên được tiến hành trong thiết bị chuyển hoá bậc I (9) trên chất xúc tác $Fe - Cr$, t^0= 430 ÷ 470^{0}C; sau đó chuyển hoá trong thiết bị bậc II (10) trên chất xúc tác $Sn - Cr - Cu$ (Thiếc – Crôm – Đồng) nhiệt độ thấp t = 200 ÷ 260^{0}C. Giữa bậc I và II có thể đặt nồi hơi tận dụng nhiệt (8). Nhiệt của hỗn hợp khí đi ra từ bậc II chuyển hoá CO được dùng để tái sinh (11) dung dịch monoetanolamin từ thiết bị làm sạch khí khỏi CO_2 (13).

– Khí tiếp tục đi vào (13) để làm sạch khí khỏi CO_2. Ở đây khí được tưới bằng dung dịch mono etanolamin lạnh và t^0 = 30 ÷ 40^{0}C để tiến hành làm sạch khí khỏi CO_2, CO và O_2. Ở cửa ra của thiết bị làm sạch (13), khí chứa các tạp chất CO đến 0,3%; CO_2 30 ÷ 40 mg/m^3. Các khí này được hydro hoá ở nhiệt độ 280÷350^{0}C trong thiết bị (15) có xúc tác Ni.

– Nhiệt độ toả ra do khí làm sạch sau thiết bị (15) được dùng để đun nóng nước nguồn. Sau đó làm lạnh và phân ly nước được tiến hành trong thiết bị làm lạnh bằng không khí (14) và thiết bị tách hơi ẩm .

– Để nén hỗn hợp N_2–H_2 đến 3.10^7 N/m^3 và tuần hoàn khí trong thiết bị tổng hợp người ta dùng máy nén ly tâm (16) với sự truyền động từ tuôcbin hơi (17).

– Hỗn hợp N_2–H_2 mới được trộn lẫn với khí tuần hoàn trước hệ thống ngưng tụ lần II gồm thiết bị làm lạnh bằng NH_3 (18) và thiết bị phân ly (20), đi qua hai thiết bị trao đổi nhiệt (21) và (23) và vào tháp tổng hợp (25).

– Khí đã phản ứng có t^0 =320÷380^{0}C qua thiết bị nồi hơi (22), trao đổi nhiệt nóng (23), qua thiết bị làm lạnh bằng không khí (24), trao đổi nhiệt lạnh (21), thiết bị phân ly NH_3 lỏng (19) và đi vào máy nén. NH_3 lỏng từ thiết bị phân ly (20) được chuyển vào bể chứa NH_3 lỏng.

§ 4. PHƯƠNG HƯỚNG PHÁT TRIỂN CÔNG NGHIỆP NH_3

– Tăng công suất của dây truyền. Công suất liên tục tăng:

- 50 ÷ 60 tấn/ngày 1955
- 100 tấn/ngày 1960
- 1000 tấn/ngày 1970
- 1500 tấn/ngày 1977
- 3000 tấn/ngày hiện nay.

Vấn đề đặt ra là phải chế tạo được những thiết bị có năng suất cao hơn. Trên thực tế người ta đang quan tâm đến lò tầng sôi. Trong lò tầng sôi diện tích bề mặt tiếp xúc giữa chất xúc tác với khí sẽ tăng lên, cải thiện chế độ nhiệt của xúc tác và như vậy sẽ cường hoá quá trình.

– Điện năng tiêu tốn nhiều (1250 kWh/tấn NH_3 trong dây truyền áp suất trung bình) chủ yếu dùng vào việc nén khí. Vì vậy có hướng dùng áp suất thấp, nhưng áp suất thấp thì mức chuyển hoá cân bằng giảm và phải dùng nhiệt độ thấp, mà nhiệt độ thấp thì tốc độ chậm, thậm chí có thể phản ứng không tiến hành được, vì vậy phải tìm chất xúc tác có khả năng làm việc ở nhiệt độ thấp nhưng cho hiệu quả cao và ít bị ngộ độc.

Chương V

KỸ THUẬT SẢN XUẤT AXIT HNO_3

§ 1. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ VÀ CÁC LĨNH VỰC ỨNG DỤNG CHÍNH

1.1. CÁC TÍNH CHẤT HOÁ LÝ CHÍNH

Axit nitric là một trong những axit vô cơ quan trọng nhất.

Axit nitric khan HNO_3 là chất lỏng không màu có tỉ trọng $d = 1,52$ g/cm^3 ở $t = 15^0$C. Bốc khói ngoài không khí.

Axit HNO_3 đóng băng ở $t^0 = -41^0$C và sôi ở $t = 86^0$C. Khi sôi kèm theo hiện tượng phân huỷ từng phần theo phương trình:

$$4HNO_3 \xrightarrow{t^0} 2H_2O + 4NO_2 + O_2 - 259,7 \text{ kJ} \qquad (5.1)$$

Đioxyt nitơ tách ra sẽ hoà tan trong axit, làm axit chuyển màu vàng hay đỏ (phụ thuộc vào lượng NO_2).

HNO_3 có thể trộn lẫn với nước theo bất kỳ tỉ lệ nào.

Khi pha loãng axit HNO_3 bằng nước có hiện tượng toả nhiệt, đó là do tạo thành các hydrat $HNO_3.H_2O$; $HNO_3.2H_2O$.

Khi cô đặc axit HNO_3 loãng thì nồng độ có thể đạt 68,4% HNO_3, tương ứng với điểm đồng sôi có $t_s^0 = 121,9^0$C.

Axit HNO_3 là chất oxy hoá mạnh, các kim loại trừ *Pt, Rh, Ir, Au* còn lại đều tác dụng với axit HNO_3 đặc tạo ra các oxyt tương ứng. Nếu những oxyt này hoà tan trong axit HNO_3 sẽ tạo ra các muối nitrat.

Sắt hoà tan tốt trong axit HNO_3 loãng. Axit HNO_3 đặc tạo ra trên bề mặt của sắt một lớp oxyt mỏng nhưng bền chắc không hoà tan trong axit đặc, lớp này bảo vệ cho kim loại khỏi bị phá huỷ tiếp tục. Khả năng này của sắt bảo vệ nó khỏi bị rỉ.

Axit HNO_3 đặc (đặc biệt nếu thêm 10% H_2SO_4) phải vận chuyển trong những két thép không rỉ.

Nhiều chất hữu cơ (một phần những mô động, thực vật) khi bị HNO_3 tác dụng sẽ bị phá huỷ, một số chất khác khi tiếp xúc với axit rất đậm đặc có thể sẽ bốc cháy.

Trong thực tế thường dùng axit HNO_3 ~ 65% tỉ trọng 1,40 trong phòng thí nghiệm. Còn trong công nghiệp dùng hai loại: loãng 50÷60% HNO_3 và đặc 96÷98% HNO_3.

1.2. NHỮNG LĨNH VỰC ỨNG DỤNG QUAN TRỌNG

Dùng nhiều trong lĩnh vực hóa học và sản xuất phân bón.

§ 2. CƠ SỞ HOÁ LÝ SẢN XUẤT HNO_3

Quá trình điều chế HNO_3 loãng từ NH_3 có các phản ứng sau:

– Oxy hoá NH_3 đến oxyt nitơ:

$$4NH_3 + 5O_2 \Leftrightarrow 4NO + 6H_2O + Q$$

– Oxy hoá NO đến NO_2:

$$2NO + O_2 \Leftrightarrow 2NO_2$$

– Hấp thụ NO_2 bằng nước:

$$3NO_2 + H_2O \Leftrightarrow 2HNO_3 + NO$$

Oxyt nitơ tạo ra theo phản ứng này lại oxy hoá tiếp tục.

2.1. OXY HOÁ TIẾP XÚC NH_3

Đây là quá trình thuận nghịch, toả nhiệt. Phụ thuộc vào tỉ lệ giữa NH_3 và oxy có thể xảy ra những phản ứng sau:

$$4NH_3 + 5O_2 \Leftrightarrow 4NO + 6H_2O + 907,3kJ \quad (5.2)$$

$$4NH_3 + 4O_2 \Leftrightarrow 2N_2O + 6H_2O + 1104,9kJ \quad (5.3)$$

$$4NH_3 + 3O_2 \Leftrightarrow 2N_2 + 6H_2O + 1269,1kJ \quad (5.4)$$

$$4NH_3 + 6NO \Leftrightarrow 5N_2 + 6H_2O + 1810kJ \quad (5.5)$$

Phản ứng (5.2) ÷ (5.5) thực tế coi như một chiều vì vậy hướng của quá trình được xác định bằng tỉ lệ các tốc độ phản ứng.

Khi không có xúc tác, quá trình oxy hoá NH_3 cơ bản xảy ra với sự tạo thành nitơ theo (5.4).

Để sản xuất axit HNO_3 cần phải oxy hoá hoàn toàn hơn theo phản ứng (5.2), vì vậy phải sử dụng chất xúc tác chọn lọc để tăng nhanh quá trình (5.2).

Trong thực tế, phản ứng oxy hoá NH_3 đến tạo thành oxyt nitơ có độ chọn lọc của quá trình đạt 98%.

2.1.1.Nhiệt độ

Quá trình oxy hoá tiến hành ở nhiệt độ cao, tuy nhiên với nhiệt độ quá cao (cao hơn 900^0C) sẽ dẫn đến sự tạo thành nitơ nguyên tố.

2.1.2. Các chất xúc tác

Những chất xúc tác chọn lọc làm tăng nhanh quá trình oxy hoá NH_3 thành oxyt nitơ là *Pt* và hợp kim của nó với các kim loại của nhóm *Pt*; các oxyt sắt, mangan, coban... Trong số đó *Pt* có những đặc tính tốt nhất, vì vậy cho đến nay phần lớn các nhà máy sản xuất HNO_3 từ NH_3 đều dùng xúc tác *Pt*.

Những chất xúc tác không phải *Pt* tuy hoạt tính thấp hơn nhưng lại rẻ hơn được dùng rộng rãi ở giai đoạn thứ hai oxy hoá NH_3. Những xúc tác không *Pt* (ví dụ *Fe–Cr*) được dùng ở dạng viên có kích thước 5×4 mm. Những viên này được nạp vào thiết bị xúc tác thành từng lớp cao 100÷200mm.

Xúc tác *Pt* dùng ở dạng lưới đan bằng những sợi chỉ có đường kính 0,06÷0,09 mm, các lưới xúc tác có 1024 ô trong 1 cm^2.

Dùng loại lưới từ hợp kim *Pt–Pd* (5÷10% *Pd*) thì thời gian làm việc của lưới sẽ kéo dài hơn so với lưới *Pt* nguyên chất.

Hiện nay bắt đầu dùng một hợp kim hoạt tính mạnh hơn chứa *Pt* + 4% *Pd* + 3% *Rh*.

Tốc độ chung của quá trình oxy hoá phụ thuộc vào cấu tạo của thiết bị và chế độ công nghệ, sẽ xác định việc khuếch tán NH_3 từ trung tâm dòng khí đến bề mặt *Pt*, và khi khuấy trộn mạnh sẽ quyết định tác dụng NH_3 với oxy đã hấp thụ trên bề mặt *Pt*.

Cường độ của chất xúc tác được tính theo phương trình:

$$G = \frac{D}{R.T.l} \tag{5.6}$$

Ở đây:

G– Cường độ chất xúc tác, kg.mol/m^2.s.Pa;

D– Hệ số khuếch tán NH_3 trong không khí, m^2/s;

R– Hằng số khí lý tưởng;

T– Nhiệt độ bề mặt chất xúc tác, ^0K;

l – Chiều dài trung bình quãng đường của phân tử trong các mao quản của xúc tác, m.

Các chất xúc tác Pt rất nhạy với chất độc lẫn trong nguyên liệu hỗn hợp (NH_3 và không khí). Đặc biệt độc là photphin PH_3. Chỉ cần hàm lượng 0,00001% PH_3 đã có thể gây độc cho xúc tác Pt.

(PH_3 – hidro photphua hay photphin được điều chế bằng cách đun sôi photpho trắng với kiềm hay cho HCl tác dụng với photphua canxi:

$$Ca_3P_2 + HCl \rightarrow 3CaCl_2 + 2H_3P\uparrow \qquad (5.7)$$

PH_3 là khí không màu, có mùi tỏi, rất độc).

Những hợp chất chứa S gây ngộ độc thuận nghịch cho xúc tác.

Trên bề mặt chất xúc tác không được để rơi rớt những hạt bụi, muối, mỡ bôi trơn của máy nén. Bởi vậy không khí và NH_3 trước khi đưa vào thiết bị tiếp xúc phải làm sạch cẩn thận. Tuy nhiên vẫn có lượng nhỏ tạp chất đi vào thiết bị tiếp xúc, lúc đó hoạt độ chất xúc tác sẽ dần dần giảm xuống.

Để khôi phục lại hoạt tính của chất xúc tác có thể rửa nó bằng dung dịch loãng axit HCl và axit HNO_3.

Trong điều kiện làm việc của quá trình oxy hoá NH_3, chất xúc tác Pt dần dần trở nên tơi. Nó bị mất độ bền vững ban đầu và các hạt nhỏ bị cuốn đi cùng dòng khí.

Trong những thiết bị làm việc dưới áp suất thường và t $\approx$ 800^{0}C, tổn thất xúc tác Pt trên 1 tấn HNO_3 là 0,04÷0,06 g. Khi tăng áp suất và nhiệt độ thì tổn thất chất xúc tác sẽ tăng lên. Ví dụ, trong những thiết bị làm việc dưới áp suất 8.10^5 N/m^2 ở 900^{0}C tổn thất sẽ là 0,3÷0,4 g Pt cho 1 tấn HNO_3.

Lượng Pt bị cuốn đi: một phần sẽ thu hồi lại, tuy nhiên phần lớn là mất đi không hoàn lại. Khi nào lượng tổn thất Pt của các lưới gần 30% thì đem nấu lại.

Lưới Pt–Rh (rodi) làm việc trong các thiết bị áp suất khí quyển có thời hạn sử dụng gần 1,5 năm. Tổn thất đáng kể chất xúc tác Pt đòi hỏi phải tìm và sử dụng những chất xúc tác không Pt và phải tìm những sơ đồ công nghệ mới.

2.1.3. Thời gian

Quá trình oxy hoá NH_3 đến NO trên xúc tác Pt xảy ra với tốc độ lớn. Tuy nhiên, nếu thời gian tiếp xúc tăng lên đáng kể thì năng suất NO sẽ giảm xuống rõ rệt vì những phản ứng phụ có hại (5.5).

Thời gian tối ưu để tiến hành tiếp xúc là 0,0001÷0,0002 giây.

Để đảm bảo hiệu quả tiếp xúc giữa hỗn hợp không khí – NH_3 với bề mặt chất xúc tác trong khoảng thời gian đã xác định, trong thiết bị tiếp xúc đặt nhiều lưới thành một chồng, hỗn hợp khí sẽ lần lượt đi qua tất cả các lưới.

Đối với các thiết bị làm việc dưới áp suất khí quyển, thông thường ghép 3– 4 lưới, khi làm việc dưới áp suất cao thì ghép 15÷20 lưới.

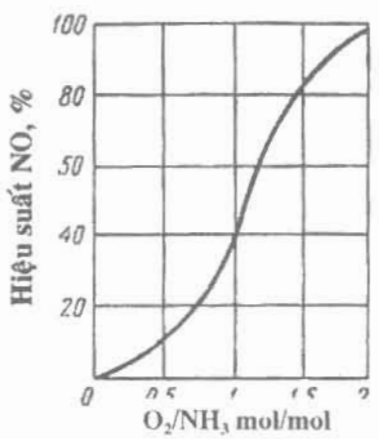
2.1.4. Tỷ lệ O_2:NH_3

Theo phương trình hoá học thì để oxy hoá NH_3 cần có hỗn hợp không khí – amiăc với thành phần 1,25 mol O_2 trên 1 mol NH_3. Để tăng hiệu suất oxyt nitơ và tăng tốc độ phản ứng oxy hoá NH_3, trên thực tế lấy tỉ lệ $O_2/NH_3 = (1,7÷2,0)/1$. Tỷ lệ này tương ứng với nồng độ NH_3 trong hỗn hợp không khí – amiăc là 10÷12%.

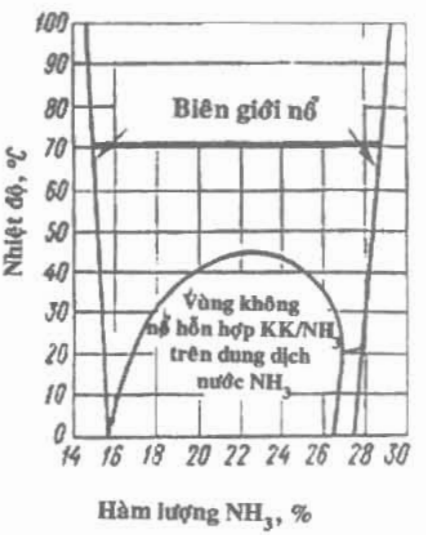
Oxy cần thiết không những để oxy hoá NH_3 mà còn cần để sau đó tiếp tục oxy hoá NO thành NO_2.

Sự phụ thuộc hiệu suất oxyt nitơ vào tỉ lệ nồng độ O_2 và NH_3 trong hỗn hợp đầu không khí – amiăc đưa ra trên *hình 57* khi dùng xúc tác *Pt*, áp suất khí quyển.

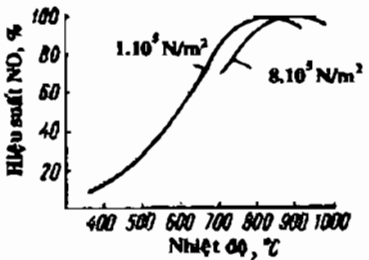
Hỗn hợp NH_3 – không khí tại nồng độ nào đó của NH_3 trong hỗn hợp sẽ trở nên dễ nổ (*hình 58*). Biên giới của vùng nổ trong hỗn hợp không khí – NH_3 sẽ rộng ra nếu tăng nhiệt độ. Vùng nổ sẽ hẹp lại nếu trong hỗn hợp khí có mặt hơi nước. Trong điều kiện sản xuất người ta phải làm việc với hỗn hợp nằm ngoài giới hạn nổ.



Hình 57. *Sự phụ thuộc hiệu suất NO vào tỉ lệ nồng độ oxy và NH_3*



Hình 58. *Biên giới nổ của nồng độ amiăc trong hỗn hợp không khí – amiăc*



Hình 59. *Sự phụ thuộc hiệu suất NO vào nhiệt độ ở áp suất 1.10^5 và 8.10^5 N/m^2.*

Việc nâng nhiệt độ đến một giới hạn nhất định sẽ ảnh hưởng tốt lên quá trình. (*Hình 59*) đã chỉ ra sự phụ thuộc hiệu suất *NO* vào nhiệt độ trên xúc tác *Pt*.

Khi dùng xúc tác *Pt–Rh* trong các thiết bị làm việc dưới áp suất khí quyển, thì nhiệt độ của khí cần phải giữ trong khoảng 700÷800^{0}C; còn nếu áp suất cao thì nhiệt độ là 800÷900^{0}C.

2.2. OXY HOÁ OXYT NITƠ THÀNH ĐYOXYT NITƠ

Đây là giai đoạn thứ hai của quá trình sản xuất axit HNO_3:

$$2NO + O_2 \Leftrightarrow 2NO_2 + 112{,}3kJ \qquad (5.8)$$

Dưới 150^{0}C phản ứng này xảy ra hoàn toàn về phía thu NO_2.

Ở nhiệt độ cao hơn, cân bằng sẽ chuyển về phía trái và khi $t^0 > 800^0$C phản ứng oxy hoá *NO* thành NO_2 thực tế không xảy ra.

Phản ứng oxy hoá *NO* thành NO_2 xảy ra với sự giảm thể tích và toả một lượng nhiệt đáng kể. Do đó giảm nhiệt độ và tăng áp suất sẽ ảnh hưởng có lợi lên hiệu suất cân bằng của đyoxyt nitơ.

Đối với đa số các phản ứng, tăng nhiệt độ sẽ tăng tốc độ phản ứng, nhưng đối với phản ứng oxy hoá *NO* thành NO_2 thì không tuân theo định luật chung này, tốc độ phản ứng sẽ giảm xuống khi tăng nhiệt độ. Để giải thích hiện tượng này có nhiều giả thiết. Một trong số này là: oxy hoá *NO* thành NO_2 được tiến hành qua sự tạo thành sản phẩm trung gian– dimera oxyt nitơ:

$$2NO \Leftrightarrow (NO)_2 + Q \qquad (5.9a)$$

$$O_2 + (NO)_2 \Leftrightarrow 2NO_2 + Q \qquad (5.9b)$$

Sự tạo thành dimera oxyt nitơ là quá trình thuận nghịch, toả nhiệt. Do đó tăng nhiệt độ làm cho cân bằng của phản ứng này chuyển về phía trái. Lúc đó hằng số cân bằng giảm xuống và nồng độ cân bằng của dimera trong hỗn hợp khí sẽ hạ xuống.

Tốc độ của giai đoạn oxy hoá tiếp tục dimera thành dioxyt:

$$\frac{dG_{NO_2}}{d\tau} = k_1 . C_{(NO)_2} . C_{O_2} \qquad (5.10)$$

sẽ phụ thuộc vào nồng độ của dimera $C_{(NO)_2}$. Như vậy, giảm tốc độ oxy hoá oxyt nitơ thành dioxyt có thể giải thích rằng do tăng nhiệt độ thì làm giảm rõ rệt nồng độ của dimera.

Trong các thiết bị làm việc của áp suất thường oxy hoá độ 92% oxyt nitơ. phần NO còn lại (cùng với một phần NO_2) được hấp thụ bằng kiềm, bởi vì để oxy hoá phần còn lại này cần có nhiều thời gian và thể tích của thiết bị phải lớn.

Đioxyt nitơ có thể kết hợp với sự tạo thành dimera theo phương trình:

$$2NO_2 \Leftrightarrow N_2O_4 + 57\text{kJ} \qquad (5.11)$$

Tốc độ phản ứng này rất lớn và tỉ lệ NO_2/N_2O_4 trên thực tế được xác định bằng điều kiện cân bằng. Ở 0^0C mức độ kết hợp cân bằng NO_2 đạt 71%.

Đioxyt nitơ tác dụng với oxyt nitơ tạo thành oxyt plutor theo phản ứng:

$$NO + NO_2 \Leftrightarrow N_2O_3 + 40{,}2\text{kJ} \qquad (5.12)$$

Phản ứng này cũng như phản ứng trên, cân bằng được thiết lập nhanh chóng. Trong điều kiện thực tế, trong hỗn hợp nitroz hàm lượng N_2O_3 không đáng kể.

Do kết quả của phản ứng oxy hoá và kết hợp các oxyt sẽ tạo thành hỗn hợp nitroz, trong đó ngoài N_2 và O_2 còn chứa NO_2, N_2O_4, N_2O_3, NO, N_2O và H_2O.

Tỉ lệ nồng độ của các oxyt nitơ thay đổi rất lớn phụ thuộc vào điều kiện. Tuy nhiên trong quá trình hấp thụ bằng nước ở áp suất thường thì cấu tử chính là NO_2.

2.3. HẤP THỤ DIOXYT NITƠ BẰNG NƯỚC

Đây là giai đoạn cuối cùng trong dây chuyền sản xuất axit HNO_3. Dioxyt nitơ và đimer của nó tác dụng với nước theo phương trình sau:

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 + 116{,}0\text{kJ} \qquad (5.13)$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 + 59{,}0\text{kJ} \qquad (5.14)$$

Axit nitơ không bền vững và phân rã theo phương trình:

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O - 75{,}8\text{kJ} \qquad (5.15)$$

Vậy phương trình tổng quát hấp thụ dioxyt nitơ là:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO + 136\text{kJ}. \qquad (5.16)$$

Trioxyt nitơ có tác dụng với nước tạo ra axit HNO_2, sau đó axit này sẽ phân rã theo phản ứng (5.15).

Các oxit NO và N_2O thực tế không tan trong nước.

Hấp thụ NO_2 bằng nước là quá trình hấp thụ hoá học, chuyển khối trong hệ khí lỏng.

Phụ thuộc vào điều kiện phản ứng có thể xác định tốc độ chung của quá trình.

Sự khuếch tán thường giới hạn giai đoạn cuối quá trình hấp thụ, khi nồng độ của NO_2 trong pha khí nhỏ.

Giảm nhiệt độ và tăng áp suất có ảnh hưởng dương lên quá trình hấp thụ dioxyt nitơ bằng nước.

Khi chế biến khí nitroz trong hệ thống làm việc dưới áp suất thường, hỗn hợp không khí – amiăc (10÷12% NH_3), nhiệt độ gần 800^{0}C chỉ nhận được axit loãng chứa 47÷50% HNO_3.

Nếu hạ nhiệt độ xuống thấp hơn có thể chuyển cân bằng về phía tạo ra axit HNO_3 đậm đặc hơn, tuy nhiên điều đó chỉ cho kết quả không đáng kể vì tốc độ phản ứng tác dụng giữa NO_2 và nước bị giảm xuống.

Tăng áp suất đến 10^6 N/m^2 cho phép nhận được axit HNO_3 60÷62%.

§ 3. SẢN XUẤT AXIT NITRIC LOÃNG

Để sản xuất axit nitric loãng từ NH_3 người ta ứng dụng những sơ đồ sau:

– Làm việc dưới áp suất thường.

– Làm việc dưới áp suất cao.

– Tổ hợp trong đó giai đoạn oxy hoá NH_3 thành NO tiến hành dưới áp suất 3.10^5÷4.10^5 N/m^2, còn oxy hoá NO thành NO_2 và hấp thụ NO_2 bằng nước tiến hành dưới áp suất cao 8.10^5÷12.10^5.

3.1. SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT HNO_3 DƯỚI ÁP SUẤT THƯỜNG

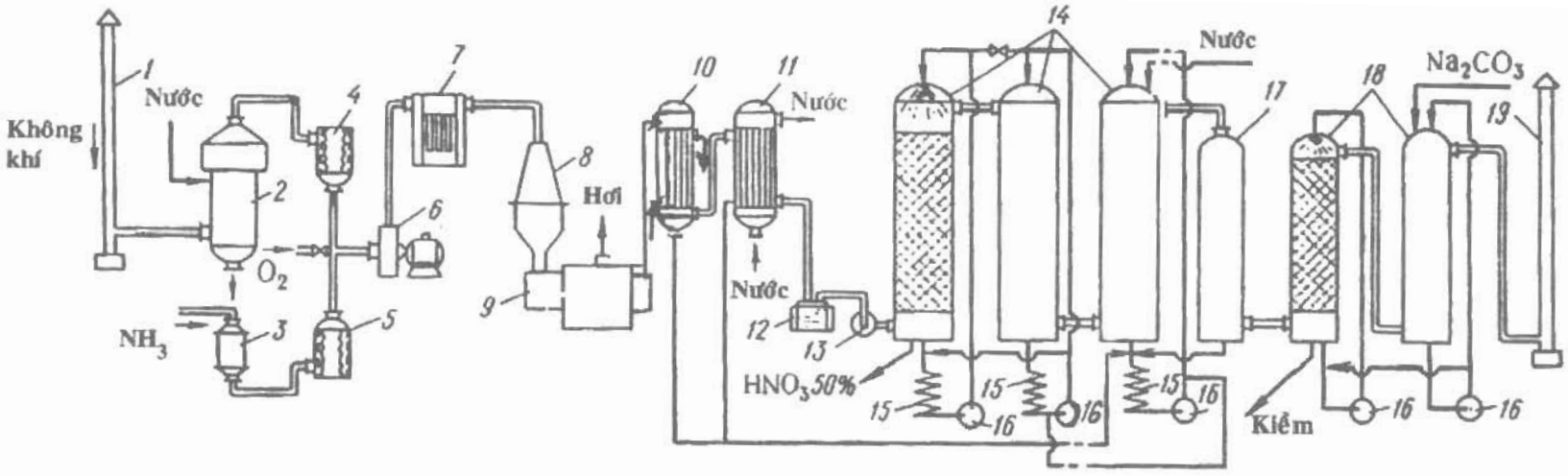
Sơ đồ thiết bị sản xuất HNO_3 loãng dưới áp suất thường đưa ra đưa ra trên *hình 60* (Trang sau).

Giải thích sơ đồ:

– Không khí vào trong thiết bị qua ống khói (1) đặt ngoài địa phận nhà máy. Để làm sạch khí khỏi tạp chất cơ học và hoá học người ta đặt thiết bị rửa kiểu lưới (2) và lọc caton (4).

– NH_3 được làm sạch khỏi tạp chất cơ học và mỡ trong thiết bị lọc sợi (3) và lọc cacton (5).

– Nạp không khí, NH_3 và oxy bổ sung bằng quạt hút (6) với tính toán sao cho hỗn hợp khí chứa 10÷12% NH_3.



Hình 60. *Sơ đồ công nghệ sản xuất axit HNO_3 dưới áp suất thường*

1. *Ống khói hút không khí;*
2. *Thiết bị rửa không khí*
3. *Lọc*
4–5. *Lọc xốp*
6. *Quạt hút KK – NH_3*
7. *Lọc ống xốp*
8. *Thiết bị tiếp xúc*
9. *Nồi hơi tận dụng nhiệt*
10–11. *Thiết bị trao đổi nhiệt*
12. *Van thủy lực*
13. *Thổi khí*
14. *Tháp đệm hấp thụ*
15. *Làm lạnh axit*
16. *Bơm*
17. *Tháp oxy hóa*
18. *Tháp đệm để hấp thụ kiềm*
19. *Ống khói xả*

– Sau đó hỗn hợp khí đi qua lọc xốp (7). Trong thiết bị này hỗn hợp khí được làm sạch bằng cách lọc qua những ống làm bằng gốm xốp, sau đó đi vào thiết bị tiếp xúc (8) (ở giữa đặt các tấm lưới platin – rodi).

– Mức oxy hoá NH_3 đến oxyt nitơ đạt khoảng 97– 98%. Nhiệt độ khí nitroz ở cửa ra thiết bị tiếp xúc (8) đạt 800^0C. Trong nồi tận dụng nhiệt (9) nhiệt độ của khí còn 250^0C. Sau đó khí được làm lạnh bằng nước trong thiết bị trao đổi nhiệt (10), (11) đến 30^0C. Khi đó sẽ xảy ra ngưng tụ một phần hơi nước và oxy hoá oxyt nitơ.

– Mức độ oxy hoá trong thiết bị trao đổi nhiệt (10) là không đáng kể, vì vậy ở đó chỉ thu được axit chứa độ 3% HNO_3. Trong thiết bị trao đổi nhiệt (11) thu được axit 25% HNO_3.

– Qua van thuỷ lực (12), nhờ thiết bị thổi khí (13) nitroz sẽ đi vào tháp hấp thụ (14), các tháp hấp thụ được nạp đầy lớp đệm chịu axit. Phía dưới tháp được trang bị các bộ phận làm lạnh (15) để làm lạnh axit chảy ra và trang bị bơm (16) để hồi lưu axit. Số lượng tháp hấp thụ thường từ 6 – 8.

– Nước để hấp thụ NO_2 được đưa vào tháp hấp thụ cuối cùng, ngược đường đi của khí. Axit tạo thành lần lượt đi qua ngược chiều dòng khí qua tất cả các tháp và ra khỏi hệ thống ở tháp hấp thụ đầu tiên. Sản phẩm HNO_3 50%.

– Trong các tháp hấp thụ sẽ hấp thụ khoảng 92% các oxyt nitơ đưa vào.

– Sau tháp hấp thụ axit bố trí tháp oxy hoá (17) để oxy hoá NO thành NO_2. Sau đó khí nitroz vào tháp hấp thụ được tưới bằng dung dịch xoda (18).

– Trong các tháp hấp thụ kiềm (18) hấp thụ đồng thời đioxyt nitơ và hỗn hợp $NO_2 + NO \rightarrow N_2O_3$. Khi đó loại trừ việc tách NO vào pha khí vì có thể xảy ra phản ứng hấp thụ kiềm:

$$NO + NO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + CO_2$$

$$2NO_2 + Na_2CO_3 \rightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$$

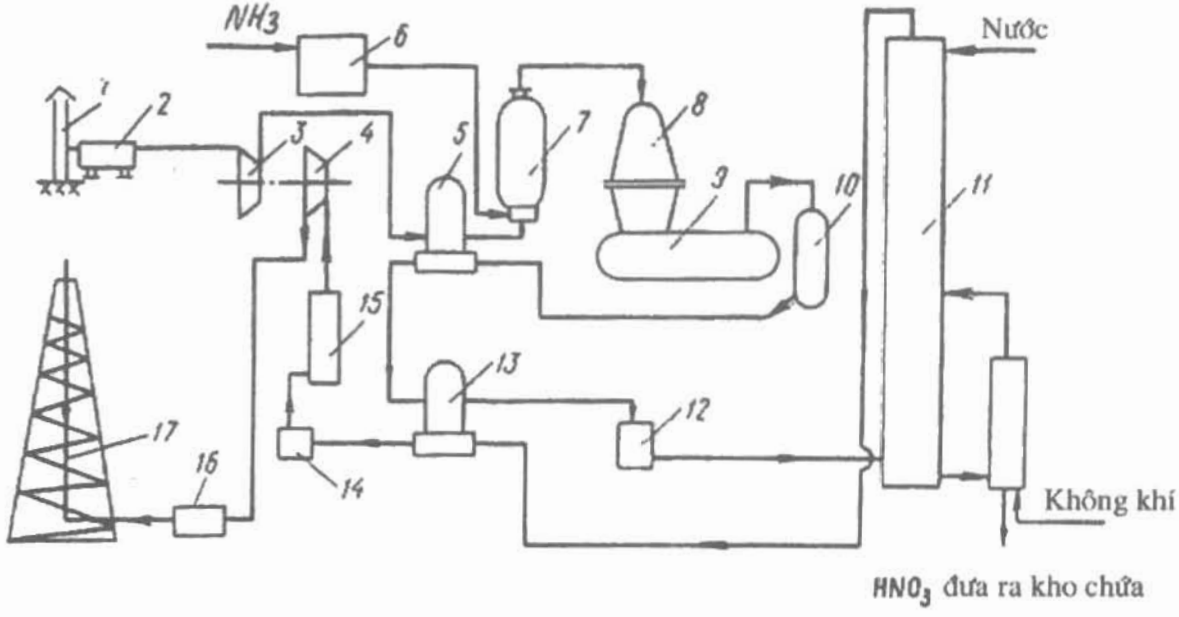
– Các dung dịch nitrat, nitrua được đưa ra ngoài ngay từ tháp hấp thụ kiềm (18) đầu tiên để tiếp tục chế biến.

– Trong một số nhà máy không dùng dung dịch xoda để tưới mà dùng sữa vôi, lúc đó sẽ nhận được nitrat và nitrua canxi.

– Tất cả các tháp đệm đều làm việc theo chế độ khuấy trộn dọc pha khí và pha lỏng. Vì vậy đối với loại tháp này có thể áp dụng mô hình đẩy lý tưởng.

3.2. SƠ ĐỒ SẢN XUẤT AXIT NITRIC DƯỚI ÁP SUẤT CAO ($7,4.10^5$ N/M^2)

Sơ đồ áp suất cao ($7,4.10^5$ N/m^2) được đưa ra trên *hình 61*



Hình 61. *Sơ đồ công nghệ sản xuất axit* HNO_3 *dưới áp suất cao*

1. *Ống khói hút*
2. *Thiết bị làm sạch khí*
3. *Máy nén*
4. *Tuabin khí*
5. *Sấy không khí*
6. *Thiết bị chuẩn bị* NH_3
7. *Thiết bị trộn và lọc*
8. *Thiết bị tiếp xúc*
9. *Nồi hơi*
10. *Thiết bị oxy hóa và lọc*
11. *THáp hấp thụ*
12. *Làm lạnh ngưng tụ*
13. *Sấy nóng khí đuôi*
14. *Buồng đốt*
15. *Thiết bị làm sạch xúc tác*
16. *Thiết bị nồi hơi*
17. *Ống khói xả*

Giải thích sơ đồ:

– Không khí qua ống khói hút (1) vào thiết bị làm sạch (2) vào máy nén (3) được truyền động bởi tuốc bin khí (4).

– Máy nén (3) nén khí đến P = $7,4.10^5$ N/m^2, sấy nóng khí đến 135^{0}C, sau đó đưa vào thiết bị sấy nóng không khí (5), tại đây t^0 được nâng lên 250^{0}C nhờ nhiệt của khí nitroz từ thiết bị oxy hoá.

– Trong thiết bị trộn lẫn (7) không khí được trộn với NH_3. NH_3 đi từ thiết bị (6), đây là tổ hợp chuẩn bị NH_3 gồm thiết bị hoá hơi, lọc và đốt nóng.

– Từ thiết bị trộn lẫn (7) hỗn hợp NH_3 – không khí vào thiết bị tiếp xúc (8). Nhiệt độ trong thiết bị này là 890÷900^{0}C và NH_3 oxy hoá trên các lưới xúc tác *Pt*. Khí nitroz chứa 9,0÷9,6% NO đưa vào nồi tận dụng nhiệt (9).

– Sau đó khí này đi vào thiết bị oxy hoá (10). Phần trên của thiết bị này đặt bộ phận lọc để lọc *Pt* (bông thuỷ tinh). Sau đó khí nitroz đi qua một loạt thiết bị tận dụng nhiệt để làm lạnh.

– Khí nitroz từ (10) vào (5) để sấy nóng không khí, tại đây nó được làm lạnh đến 210÷230^{0}C; tiếp theo khí nitroz đi vào thiết bị đốt nóng (13), ở đây nitroz cho nhiệt để lạnh đến 150÷160^{0}C.

– Tiếp theo khí nitroz đi qua thiết bị làm lạnh ngưng tụ (12) và có t^0 = 40÷50^{0}C.

– Khí nitroz đã làm lạnh đưa vào phần dưới của thấp hấp thụ (11). Tháp có đường kính 2 m, chiều cao 46 m và có 49 đĩa. Trên các đĩa đặt những vòng xoắn bên trong là nước hồi lưu để dẫn nhiệt ra.

– Ở đĩa trên nước ngưng đã làm lạnh chảy xuống gặp khí nitroz, hấp thụ các oxyt nitơ tạo thành axit nitric.

– Axit HNO_3 nhận được sẽ tự chảy vào tháp thổi, ở đó không khí nóng sẽ thổi các oxyt nitơ hoà tan lẫn trên đĩa thứ sáu của tháp hấp thụ.

– Khí đuôi (thải) ra khỏi tháp hấp thụ, đi qua thiết bị đốt nóng khí (13) rồi vào thiết bị làm sạch xúc tác (15).

– Hàm lượng các oxyt nitơ trong khí ra ở tháp hấp thụ là 0,05÷0,1% thể tích.

– Các khí đuôi có t^0 = 110÷120^{0}C vào buồng đốt (14), tại đó chúng được đốt nóng đến 380÷480^{0}C bằng cách trộn lẫn với khí lò nóng (khí lò nhận được khi đốt cháy khí tự nhiên và không khí).

– Hỗn hợp khí tiếp tục được đưa vào thiết bị làm sạch (15). Trong thiết bị làm sạch có hai lớp xúc tác, tiến hành đốt cháy khí có chứa hydro và khử oxyt nitơ đến nitơ nguyên tố. Nhiệt độ của khí ở cửa ra thiết bị (15) đạt 700÷710^{0}C.

– Khí đã làm sạch đi qua lọc để lọc lại những xúc tác vụn rồi vào tuốc bin (4), tại đó áp suất hạ xuống còn $1,07.10^5$ N/m^2, biến nhiệt lượng thành cơ năng truyền cho van tuốc bin, làm quay roto của máy nén khí.

– Khí thải tiếp tục vào nồi hơi tận dụng nhiệt (16) rồi vào ống khói xả (17).

* Những ưu việt của sơ đồ áp suất cao so với sơ đồ áp suất thấp là:

Hấp thụ oxyt nitơ thành axit nitric được 98÷99%. Nồng độ của axit nhận được là 60÷62%. Không cần sử dụng tháp hấp thụ kiềm.

Thể tích của các tháp hấp thụ 10 lần nhỏ hơn tháp đệm trong hệ làm việc ở áp suất thường.

Giảm chi phí xây dựng và thiết bị, giảm tiêu tốn thép đặc biệt để chế tạo thiết bị. Giảm nhân công.

Tuy nhiên phương án áp suất cao lại tăng sự mất mát chất xúc tác, tăng tiêu tốn năng lượng để nén áp suất. Những lý do này hạn chế tính ứng dụng của phương pháp.

Gần đây đưa ra những phương án được sử dụng khá rộng, trong đó oxy hoá tiếp xúc NH_3 tiến hành ở áp suất thấp hơn (đến 4.10^5 N/m^2) so với oxy hoá oxyt nitơ (đến 12.10^5 N/m^2).

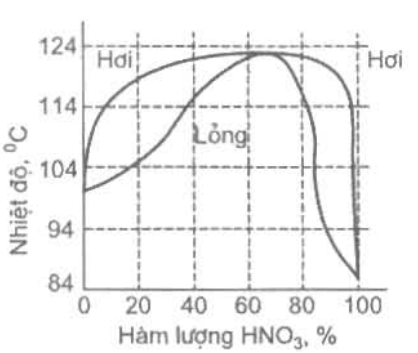
Những sơ đồ hiện đại được đặc trưng công suất lớn $(380÷400).10^3$ tấn/năm và khả năng sử dụng hoàn toàn hơn năng lượng của khí thải.

§ 4. SẢN XUẤT AXIT NITRIC ĐẶC

Có thể nhận được axit nitric đặc 96% bằng hai cách: cô đặc axit loãng và tổng hợp trực tiếp.

4.1. CÔ ĐẶC AXIT NITRIC

Giản đồ sôi của dung dịch axit nitric – nước ở áp suất khí quyển được đưa ra ở *hình 62*.



Hình 62. *Giản đồ sôi của dung dịch nước – axit nitric ở áp suất khí quyển*

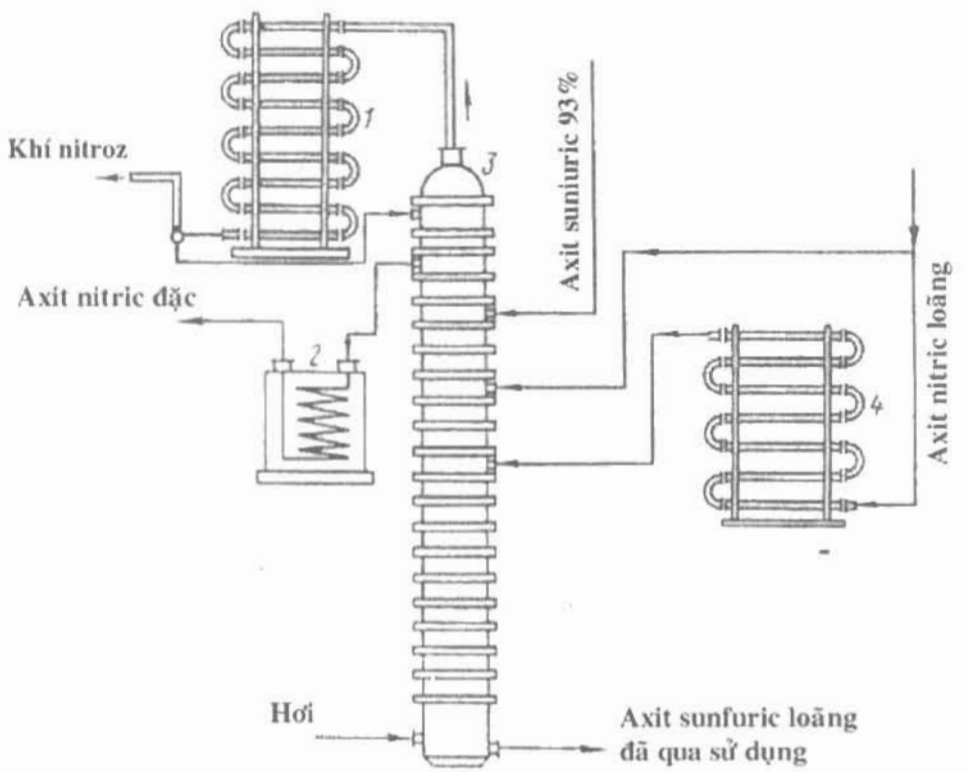
Từ giản đồ sôi (*hình 62*) ta thấy t^0 sôi tối đa $121,9^0$ đạt được khi hàm lượng của HNO_3 là 68,4%. Tại điểm này, thành phần của hơi giống như thành phần của chất lỏng.

Để thu được axit HNO_3 đặc hơn (trên 68% HNO_3) phải cô đặc axit loãng khi có mặt axit sunfuric đặc. Axit H_2SO_4 đặc đóng vai trò hút nước.

Axit H_2SO_4 đặc liên kết với nước chứa trong axit HNO_3, tạo thành các axit sunfuric – hydrat sôi ở nhiệt độ cao hơn axit HNO_3 100%. Vì vậy khi đun nóng hỗn hợp này có thể chọn những điều kiện mà trong hơi hầu như không chứa axit nitric.

Chưng cất axit nitric loãng với axit H_2SO_4 đặc (92÷94% H_2SO_4) được tiến hành trong những tháp đĩa có đệm hay trong những tháp đệm vòng. Vật liệu để chế tạo tháp là gang chịu axit (ferosilic) chứa 14÷18% silic, nó bền khi nâng cao nhiệt độ theo tỉ lệ axit H_2SO_4 và HNO_3.

– Trên *hình 63* đưa ra sơ đồ nguyên tắc thiết bị cô đặc axit nitric loãng.



Hình 63. *Sơ đồ nguyên tắc cô đặc axit* HNO_3 *loãng*
1. Thiết bị ngưng; 2. Thiết bị trao đổi nhiệt;
3. Tháp cô đặc; 4. Thiết bị hòa hơi axit loãng.

** Giải thích sơ đồ:*

– Axit sunfuric đi vào một trong những đĩa phía trên của tháp. Axit nitric 50% vào tháp ở phía dưới cách vài đĩa. Một phần khác của axit HNO_3 loãng vào tháp qua thiết bị hoá hơi.

– Đốt nóng hỗn hợp được tiến hành bằng hơi quá nhiệt (180÷200°C). Hơi quá nhiệt được đưa vào tháp ở phía dưới.

– Hơi axit HNO_3 chứa một lượng hơi nước không đáng kể và các oxit nitơ được tạo thành khi phân huỷ axit nitric sẽ đi ra khỏi tháp và đi vào thiết bị ngưng tụ, ở đó axit HNO_3 ngưng lại, còn khí nitroz (gồm các oxyt nitơ) tiếp tục đi vào thiết bị hút chân không.

– Một phần các oxyt nitơ sẽ hoà tan trong axit nitric, vì vậy từ thiết bị ngưng axit sẽ đi vào những đĩa trên cùng của tháp, ở đó tiến hành thổi khí rồi đưa vào thiết bị làm lạnh (2) và thu được sản phẩm axit HNO_3 đặc.

– Axit sunfuric loãng (70%) chảy ra từ phần dưới của tháp và đi vào thiết bị cô bay hơi. Tiêu tốn axit H_2SO_4 là 3÷4 tấn/1 tấn HNO_3.

– Axit H_2SO_4 đã sử dụng muốn hồi lưu lại quá trình phải cô đặc thành Kuporos. Điều đó đòi hỏi tiêu tốn năng lượng lớn, tổn thất một lượng H_2SO_4 nào đó không thu hồi được và thiết bị bị ăn mòn rất nhiều. Do đó ngày nay chú trọng phương pháp tổng hợp trực tiếp axit nitric đặc.

4.2. TỔNG HỢP TRỰC TIẾP AXIT NITRIC ĐẶC

Tiến hành theo phản ứng:

$$2N_2O_{4(L)} + 2H_2O_{(L)} + O_{2(K)} \Leftrightarrow 4HNO_{3(L)} + 59{,}5kJ \qquad (5.17)$$

Quá trình tiến hành trong thiết bị cao áp ở 75°C và áp suất 5.10^6 N/m^2. Để chuyển cân bằng về phía tạo thành axit HNO_3 và để tăng tốc độ phản ứng, hỗn hợp vào thiết bị cao áp phải có đủ dioxyt nitơ lỏng (tetra oxyt).

Thông thường lượng dioxyt nitơ cao hơn tỉ lệ lý thuyết là 25%. Lượng dioxyt nitơ dư không phản ứng hết sẽ tách khỏi axit 98– 99% và hồi lưu lại quá trình sản xuất. (Lấy dư N_2O_4 chứ không lấy dư O_2 và H_2O để tránh thêm nước dư vào sản phẩm. Ở đây cần sản phẩm là HNO_3 đặc).

Vấn đề phức tạp trong quá trình điều chế axit nitric đặc bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp là phải điều chế dioxyt nitơ lỏng. Có thể dùng các phương pháp sau:

+ Đioxyt nitơ được điều chế từ khí nitroz bằng cách ngưng tụ khí làm lạnh dưới áp suất cao, hoặc dùng phương pháp hấp thụ bằng axit HNO_3 ở nhiệt độ thấp và sau đó tách dioxyt từ axit, rồi làm lạnh để chuyển thành trạng thái lỏng.

+ Điều chế dioxyt nitơ lỏng bằng phương pháp ngưng tụ trực tiếp cần phải có khí nitroz trong đó NO phải oxy hoá hoàn toàn thành NO_2 và phải có hàm lượng ban đầu của các oxyt nitơ cao. Trong điều kiện nhà máy khí được làm lạnh cao hơn -8^0C để tránh hiện tượng vỡ thiết bị do các tinh thể N_2O_4 kết tinh.

+ Phương pháp thứ hai để tách NO_2 từ khí nitroz và nhận nó ở dạng lỏng dựa vào độ hoà tan tốt NO_2 trong axit đặc (97÷98% HNO_3).

$$nNO_2 + HNO_3 \rightarrow \underbrace{HNO_3.nNO_2}_{Nitrooleum}$$

trong khi đó:

$$NO + 2HNO_3 \Leftrightarrow 3NO_2 + H_2O$$

Khi hàm lượng trong khí nitroz là 10÷11% oxyt nitơ thì bằng phương pháp hấp thụ axit HNO_3 98% có thể thu được dung dịch chứa đến 30% NO_2. Đun nóng dung dịch đến 80^0C có thể tách NO_2 trong trạng thái khí, sau đó ngưng tụ lại bằng cách làm lạnh.

Trong điều kiện thực tế, quá trình ngưng tụ tiến hành trong hai thiết bị làm lạnh đặt nối tiếp: làm lạnh trong hơi nước và làm lạnh trong dung dịch muối [$Ca(NO_3)_2 + H_2O$] đến -8^0C. Cần thiết làm lạnh đến -8^0C là vì trong dioxyt nitơ có lượng tạp chất nhỏ của các khí trơ.

Sản xuất axit HNO_3 đặc bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp (phương pháp nitrooleum) gồm những giai đoạn chính sau:

Nhận khí nitroz bằng phương pháp oxy hoá tiếp xúc NH_3.

Tách nước dư khỏi khí nitroz.

Oxy hoá NO thành NO_2 trong khí nitroz.

Oxy hoá nốt lượng dư NO bằng axit HNO_3 đặc.

Làm lạnh khí nitroz và axit HNO_3 đặc đến nhiệt độ khoảng -10^0C.

Hấp thụ dioxyt nitơ bằng axit HNO_3 đặc để nhận nitrooleum.

Nhả hấp thụ dioxyt nitơ từ nitrooleum bằng cách đun nóng.

Ngưng tụ dioxyt nitơ bằng cách làm lạnh. (Nhận dioxyt lỏng N_2O_4).

Chế biến dioxyt nitơ lỏng với nước và oxy trong thiết bị cao áp có $P = 5.10^6$ N/m^2 và $t^0 = 75^0$C.

10.Tách dioxyt nitơ dư bằng cách đốt nóng. Quá trình này gọi là sự tẩy trắng axit HNO_3 đặc sản phẩm.

§ 5. HƯỚNG PHÁT TRIỂN CÔNG NGHIỆP AXIT NITRIC

1. Thiết bị có công suất cao hơn.

Năm 1970 có 1000 tấn NH_3/ngày đêm.

Năm 1977 có 1500 tấn NH_3/ngày đêm.

Đến nay có ~ 4000 tấn NH_3/ngày đêm.

2. Điện năng tiêu phí nhiều 1250 kWh/T (áp suất trung bình) dùng chủ yếu nén khí.

Hướng dùng P thấp nhưng P thấp thì nhiệt độ thấp và hiệu suất chuyển hoá thấp dẫn đến tốc độ quá trình chậm. Muốn khắc phục phải dùng xúc tác. Cần xúc tác rẻ, không bị nhiễm độc và cho hiệu suất quá trình tăng.

Chương VI

KỸ THUẬT SẢN XUẤT MUỐI KHOÁNG VÀ PHÂN HOÁ HỌC

§1. GIỚI THIỆU CHUNG

Hiện nay có hàng trăm loại muối vô cơ được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực nông nghiệp, công nghiệp và tiêu dùng. Số lượng các muối này không ngừng phát triển và quy mô sản xuất cũng ngày càng lớn. Đặc biệt có một số loại muối khoáng và phân bón vô cơ được sản xuất với quy mô hàng triệu hoặc hàng chục triệu tấn trong một năm.

Những loại muối được dùng nhiều là các hợp chất của natri, photpho, kali, nitơ, nhôm, sắt, đồng, lưu huỳnh, clo, phlo, crom, bari ...

Các muối vô cơ được phân loại:

– Theo xuất xứ:

+ Tự nhiên; + Tổng hợp.

– Theo thành phần:

+ Muối natri; + Muối photpho; + Muối kali; + Muối nitơ ...

– Theo phương pháp sản xuất.

– Theo nguyên tắc sử dụng.

Nguồn tiêu thụ chính các muối vô cơ là nông nghiệp. Các loại phân bón vô cơ và thuốc trừ sâu được sản xuất với quy mô lớn.

Trong công nghiệp muối vô cơ được sử dụng rất đa dạng và một số được dùng với lượng rất lớn. Công nghiệp hoá học vừa là nơi sản xuất vừa là thị trường lớn tiêu thụ các loại muối vô cơ, đặc biệt là muối natri.

Ví dụ, muối ăn *NaCl* tiêu thụ với lượng lớn vì dùng làm nguyên liệu chính để sản xuất clo, xoda, axit clohydric, xút ...

Sunfat natri được dùng làm nguyên liệu sản xuất sunfid natri và thuỷ tinh.

Sunfid natri, các muối của lưu huỳnh (tiosunfat, sunfid, hyposunphit natri), các florua natri, bicromat natri và kali, photphat natri... và các muối sắt, nhôm, bari được dùng để sản xuất thuốc nhuộm, tác nhân hoá học, chất xúc tác, tơ nhân tạo, chất dẻo, cao su, thuốc tẩy ...

Trong luyện kim, muối vô cơ được dùng để làm giàu quặng, làm tác nhân của các quá trình thuỷ luyện, hoả luyện, điện phân, để gia công bề mặt kim loại, hàn kim loại và hợp kim.

Trong công nghiệp thuỷ tinh sunfat natri được dùng làm tác nhân chính trong phối liệu nấu thuỷ tinh, ngoài ra các muối và oxyt bo, chì, kẽm, bari khi có mặt trong thành phần thuỷ tinh sẽ cho thuỷ tinh những tính chất đặc biệt.

Các muối vô cơ còn là nguyên liệu chính trong công nghiệp gốm sứ, vật liệu chịu lửa, công nghiệp dệt tơ, len, dạ, công nghiệp mỏ, công nghiệp gỗ – giấy.

§2. CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT MUỐI VÔ CƠ

Sản xuất muối vô cơ gồm có hai quá trình chính: khai thác muối mỏ và điều chế muối vô cơ từ nguyên liệu khoáng tự nhiên hoặc từ các nguồn nguyên liệu khác.

2.1. KHAI THÁC VÀ CHẾ BIẾN MUỐI THIÊN NHIÊN HOÀ TAN (CÔNG NGHIỆP HALOGIEN)

Khai thác và chế biến muối hoà tan trong tự nhiên là tổ hợp của các quá trình hoà tách, hoá hơi, kết tinh và làm mất nước (làm khan). Bằng những phương pháp này có thể tách một hệ muối thành những muối riêng biệt.

Muối hoà tan tự nhiên thường gặp ở dạng: muối vỉa hoặc nước muối tự nhiên ở hồ, biển và các nguồn nước ngầm.

Các vỉa muối hay nước hồ mặn có thành phần: clorua natri, sunfat natri, clorua và sunfat kali, magiê, canxi, các muối brom, bo và cacbonat (xoda tự nhiên).

Những phương pháp chính để khai thác mỏ muối rắn là đào và hoà tách dưới đất.

+ Đào muối theo phương pháp lộ thiên hay ngầm phụ thuộc vào độ sâu của vỉa. Các muối đá, sunfat natri, các muối tự nhiên của kali và magiê (xinvinhit, karnalit)... được khai thác bằng phương pháp này.

+ Hoà tách dưới đất là khai thác muối (chủ yếu là muối ăn) dưới dạng nước muối. Phương pháp này thuận tiện khi muối ăn được sử dụng dưới dạng nước muối (dung dịch) ví dụ như nguyên liệu sản xuất xoda, điện phân sản xuất xút – clo.

Quá trình hoà tách dưới đất tiến hành như sau: rửa vỉa quặng bằng cách bơm nước qua lỗ khoan. Nước muối tự nhiên sẽ được tạo ra do sự hoà tan các vỉa quặng

bằng nước bơm. Khai thác nước muối bằng cách dùng những bơm hút sâu hoặc bơm nén khí mạnh. Dung dịch muối ăn tự nhiên được dùng làm nguyên liệu cho các nhà máy xoda và clo, hoặc được làm đậm đặc hơn bằng muối mỏ trong các thiết bị bão hoà. Đôi khi nước muối tự nhiên đem cô bay hơi để nhận muối ăn.

Các quá trình sản xuất muối khoáng (vô cơ) rất khác nhau. Tuy nhiên sơ đồ công nghiệp để sản xuất đa số các muối được thâu tóm trong quá trình chuẩn chung cho công nghiệp muối.

2.2. QUÁ TRÌNH CHUẨN CHO CÔNG NGHIỆP MUỐI

Gồm các bước:

- Nghiền các vật liệu rắn
- Làm giàu nguyên liệu
- Sấy
- Nung
- Thiêu kết
- Hoà tách
- Lắng
- Lọc
- Cô hoá hơi
- Làm lạnh dung dịch
- Kết tinh

Ngoài ra còn có thể dùng quá trình hấp thụ và nhả hấp thụ trong công nghệ muối.

Phần lớn các quá trình dựa trên cơ sở các phương pháp vật lý, đặc biệt ở các công đoạn chuẩn bị nguyên liệu và giai đoạn cuối cùng tạo sản phẩm.

Các muối khoáng thường được tạo thành do phản ứng hoá học của các quá trình nung, thiêu kết, hoà tách, hấp thụ. Sự hoà tách các nguyên liệu tự nhiên thường xảy ra đồng thời với phản ứng phân huỷ trao đổi. Khi nung sẽ xảy ra các phản ứng oxy hoá. Các quá trình hấp thụ hoá học xảy ra cùng phản ứng trung hoà.

Phần lớn các quá trình sản xuất muối xảy ra trong vùng khuếch tán và được biểu diễn bằng phương trình chuyển khối.

$$U = k.F.\Delta C.$$

Để tăng tốc độ quá trình có thể dùng các biện pháp tăng động lực ΔC và phát triển bề mặt tiếp xúc pha F.

Đối với công nghệ muối thì các quá trình thường xảy ra trong hệ lỏng– rắn (L– R). Để tăng bề mặt tiếp xúc pha trong hệ L– R có thể dùng phương pháp khuấy cơ học hay sục khí những hạt rắn nghiền mịn trong pha lỏng. Ngoài ra khi khuấy trộn còn cường hoá tốc độ do sự đảo trộn hệ rất mạnh và thay thế khuếch tán phân tử bằng sự dịch chuyển đối lưu các phân tử.

Để tăng động lực quá trình người ta thường dùng các biện pháp tăng nồng độ đầu của các tác nhân rắn, lỏng, khí.

Tăng hệ số k có thể dùng biện pháp khuấy trộn hoặc tăng nhiệt độ. Đặc biệt khi tăng nhiệt độ đôi khi làm tăng vọt hệ số khuếch tán và bề mặt tiếp xúc giữa các tác nhân do sự chuyển pha của tác nhân (ví dụ quá trình nấu chảy nguyên liệu rắn).

Trong công nghệ muối đặc biệt không sử dụng các quá trình xúc tác. Trong khi đó trong kỹ thuật sản xuất axit sunfuric, nitric thì chất xúc tác là phương tiện chính để tăng tốc độ quá trình và tiến hành các công đoạn chính.

Nguyên liệu để sản xuất muối khoáng và phân bón vô cơ là các khoáng tự nhiên, là bán thành phẩm của công nghiệp hoá học và có thể là chất thải công nghiệp.

Chế biến các quặng photphát, barit tự nhiên, các loại borat, cromit, nefelin, các muối kali, magiê, natri có thể sản xuất được các phân bón vô cơ như apatit, kali, bo và các loại sunfit natri, bicromat Na, K,...

Khi chế biến các khoáng tự nhiên, ngoài các phương pháp vật lý như hoà tách, cô đặc, kết tinh người ta còn dùng phương pháp phân huỷ trao đổi và oxy hoá– khử.

Một trong những phương pháp phá quặng (tức chuyển các cấu tử có ích thành dạng dễ hoà tan hay dễ phản ứng) là tiến hành phân huỷ quặng bằng axit hay kiềm hoặc thiêu kết chúng với axit hay kiềm. Quá trình phân chia sản phẩm tiến hành dựa vào sự khác nhau về độ hoà tan hay độ bay hơi của các cấu tử.

Ví dụ khi chế biến photphát tự nhiên bằng các loại axit, người ta đã chuyển photphát không tan thành dạng tan được trong nước.

Trong kỹ thuật sản xuất muối, oxy khí quyển là nguồn nguyên liệu vô tận để tiến hành nung oxy hoá và là nguồn nitơ để sản xuất phân bón nitơ. Khi sản xuất muối bằng phương pháp tổng hợp thì nguyên liệu đầu có thể dùng bán thành phẩm của công nghiệp hoá học hoặc dùng chất thải của các sản xuất khác.

Quá trình tổng hợp muối có thể dùng phản ứng trung hoà. Phân nitơ có thể sản xuất từ kiềm và axit bằng phương pháp này. Ngoài ra một lượng lớn các muối vô cơ được sản xuất là sản phẩm phụ của các quá trình công nghệ khác. Ví dụ khi sản xuất nhôm từ nefelin thu được sản phẩm phụ là K_2CO_3 và xoda Na_2CO_3. Nitrat canxi được dùng như một loại phân bón được nhận từ khí thải nitroz trong quá trình sản xuất axit sunfuric và nitric.

2.3. PHÂN LOẠI CÁC PHÂN BÓN VÔ CƠ

Phân vô cơ là những muối khoáng có chứa các nguyên tố cần thiết tạo nguồn dinh dưỡng cho cây trồng và bồi bổ cho đất trồng trọt để thu được mùa màng có năng suất cao.

Trong thành phần của thực vật có gần 60 nguyên tố hoá học. Để tạo ra những tế bào thực vật, sự lớn lên và phát triển của cây trồng, đòi hỏi phải có cacbon, oxy và hydro. Những nguyên tố này tạo thành phần cơ bản của khối thực vật. Sau đó là các nguyên tố nitơ, photpho, kali, magie, lưu huỳnh, canxi và sắt.

Không khí và đất trồng là nguồn cung cấp các chất cần cho cây trồng. Từ không khí cây trồng lọc lấy phần lớn cacbon dưới dạng đioxyt cacbon bằng cách quang hợp. Thực vật hấp thụ nước và các chất khoáng từ đất. Một phần nhỏ đioxyt cacbon cây có thể lấy từ đất qua hệ thống rễ.

Trong số các chất khoáng, đặc biệt quan trọng đối với cây là nitơ, photpho và kali. Những chất này tăng cường khả năng trao đổi trong các tế bào thực vật, sự phát triển của cây và đặc biệt đối với quả. Chúng tăng hàm lượng cấu tử quý (tinh bột trong khoai tây, đường trong củ cải đường, protit trong hạt), tăng độ chịu giá rét, chịu khô hạn của cây cũng như tăng sức đề kháng chống sâu bệnh.

Khi mùa màng quay vòng, tăng vụ nhiều thì đất dần dần bị bạc màu, bị giảm rõ rệt những chất khoáng cần cho cây, mà trước tiên là giảm lượng các hợp chất chứa nitơ, photpho, kali hoà tan trong nước và trong axit thổ nhưỡng.

Sự bạc màu của đất trồng làm cho mùa màng kém năng suất. Vì vậy bón phân hoá học là cách bổ sung chất màu trong đất và công nghiệp hoá học có nhiệm vụ cung cấp hàng chục triệu tấn phân bón hoá học phục vụ nông nghiệp.

Có nhiều cách phân loại phân hoá học:

2.3.1. Theo ý nghĩa nông hoá

Phân bón vô cơ được chia thành trực tiếp và gián tiếp.

– Trực tiếp là phân bón có chứa cấu tử dinh dưỡng ở dạng trực tiếp làm mạnh lên cho cây.

– Gián tiếp là phân bón dùng để huy động những chất dinh dưỡng đã có sẵn trong đất trồng trọt, để kích thích những tính chất lý học, hoá học và sinh học của đất.

Ví dụ như bón vôi bột hay đolomit thì giảm độ chua (axit) của đất.

– Các phân bón trực tiếp lại chia thành nhóm nguyên tố dinh dưỡng như:

+ Phân lân chứa P.
+ Phân kali.
+ Phân đạm chứa N_2.
+ Phân magiê.

2.3.2. Phân loại theo số lượng

Theo số lượng của cấu tử dinh dưỡng chính mà phân bón hoá học được chia thành phân đơn hay phân phức hợp.

– Phân đơn chứa một nguyên tố.

– Phân phức chứa 2 hay 3 và nhiều nguyên tố.

2.3.3. Nhóm đặc biệt

Là phân hoá học vi lượng. Nhóm này chứa các nguyên tố Bo, Mangan, kẽm, đồng cần cho cây trồng với lượng rất nhỏ nhằm mục đích kích thích sự phát triển. Những loại phân bón này dùng cho đất với lượng nhỏ hơn 1 kg/1 ha.

2.3.4. Phân loại theo phương pháp sản xuất

– Phân hỗn hợp là phân hoá học có chứa vài nguyên tố dinh dưỡng và được sản xuất bằng cách trộn lẫn cơ học những loại phân hoá học khác nhau.

– Phân phức cũng chứa vài nguyên tố dinh dưỡng nhưng được nhận trên cơ sở phản ứng hoá học.

2.3.5. Theo mức độ hoà tan

Theo mức độ hoà tan các phân hoá học được chia thành:

– Hoà tan trong nước là tất cả các phân nitơ, kali. Những phân hoá học này dễ được cây trồng hấp thụ nhưng cũng nhanh chóng bị nước mưa rửa khỏi đất trồng.

– Những phân hoá học tan trong axit thổ nhưỡng phần lớn chứa photphát. Chúng chuyển rất chậm thành dạng hoà tan nhưng cũng được giữ lại trong đất trồng lâu hơn.

2.3.6. Theo tác dụng sinh học

Phụ thuộc vào tác dụng sinh học lên đất trồng mà phân hoá học được chia thành:

– Axit.

– Kiềm.

– Trung tính. Loại trung tính không làm thay đổi độ pH của đất trồng.

2.3.7. Theo hình dáng bên ngoài

Được chia thành:

– Dạng bột.

– Dạng hạt. Dạng hạt ít bị hút ẩm, không bị vón vào khi bảo quản, không bị bay theo gió khi bón xuống đất, khi gặp nước mưa thì hạt giữ trong đất lâu hơn. Ngoài ra có thể dùng máy bón phân và máy gieo hạt để bón phân hạt.

§3. CÁC LOẠI PHÂN PHOTPHO (PHÂN LÂN)

Các loại phân photpho do có sự khác nhau về thành phần nên độ hoà tan trong các dung dịch thổ nhưỡng cũng khác nhau và vì vậy cây trồng cũng hấp thụ chúng ở những mức khác nhau.

Theo độ hoà tan phân photpho chia thành:

– Hoà tan trong nước được cây trồng hấp thụ.

– Các muối photphát không tan.

Loại tan trong nước gồm có supephotphát đơn và kép.

Loại tan trong axit thổ nhưỡng có phân lân nung chảy.

Loại không tan trong nước chứa những muối photpho khó hấp thụ, loại này chỉ hoà tan trong các axit vô cơ rất mạnh. Ví dụ như bột photphorit, apatit, bột xương.

3.1. NGUYÊN LIỆU

Nguyên liệu để sản xuất photpho nguyên tố, phân photpho và những hợp chất khác của photpho là các photphát tự nhiên: apatit, photphorit. Trong những quặng này photpho tồn tại dưới dạng không tan, chủ yếu là dạng floapatit $Ca_5F(PO_4)_3$ hoặc là hydroxylapatit $Ca_5OH(PO_4)_3$.

3.1.1. Apatit

Apatit tạo thành những mỏ lớn. Mỏ lớn nhất thế giới ở Liên xô cũ tại bán đảo Kolski.Tại đây apatit nằm lẫn với quặng nefelin $(Na,K)_2O.Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ và với những khoáng khác. Quặng apatit–nefelin được tách bằng phương pháp tuyển nổi thành tinh quặng apatit chứa 39÷41% P_2O_5 và phân đoạn nefelin có chứa đến 30% Al_2O_3 được dùng làm nguyên liệu sản xuất nhôm. Ở Việt Nam, quặng Apatít Lào Cai có công thức $Ca_5F(PO_4)_3$ và được chia thành 4 loại:

Loại 1 có hàm lượng P_2O_5 = 37%

Loại 2 có hàm lượng P_2O_5 = 28 – 30%

Loại 3 có hàm lượng P_2O_5 = 15 – 18%

Loại 4 có hàm lượng P_2O_5 = 7 – 10%

3.1.2. Photphorit

Photphorit là khoáng trầm tích có chứa photpho ở dạng floapatit và các tạp chất khác. Hàm lượng P_2O_5 trong photphorit đã làm giàu, dao động trong khoảng 20÷30%.

Hiện nay mỏ photphorit lớn nhất thế giới nằm ở Karatau tại Kazaxtan.

Một phần nguyên liệu photphát được dùng làm phân bón trực tiếp sau khi nghiền mịn và được gọi là bột photphorit.

Để nhận được phân photpho dễ hấp thụ dùng cho bất kỳ loại đất trồng nào đòi hỏi phải chuyển các muối không tan của photphát tự nhiên thành dạng dễ tan trong nước hay thành các muối dễ hấp thụ. Đây là nhiệm vụ chính của kỹ thuật sản xuất phân photpho.

Độ hoà tan của muối photpho tăng lên theo độ tăng của axit.

– Muối $Ca_3(PO_4)_2$ tan trong axit vô cơ.

– $CaHPO_4$ tan trong axit thổ nhưỡng.

– $Ca(H_2PO_4)_2$ tan trong nước.

Vì vậy khi sản xuất phân photpho cố gắng nhận được photpho dưới dạng monocanxiphotphat $Ca(H_2PO_4)_2$.

Để chuyển các muối tự nhiên không tan thành dạng tan được có thể dùng các biện pháp:

– Phân huỷ bằng axit hoặc kiềm.

– Nung chảy.

Ngoài yêu cầu kỹ thuật nhận được các muối tan còn cố gắng sản xuất những muối có nồng độ P_2O_5 cao hơn.

3.2. SẢN XUẤT SUPEPHOTPHÁT (LÂN ĐƠN)

3.2.1. Lý thuyết chung

Trong công nghiệp sản xuất ra phân lân đơn và kép.

* Supe photphát đơn là loại phân khoáng phổ biến nhất, được sản xuất ra với số lượng lớn nhất. Đó là bột (hay hạt) màu xám, thành phần cơ bản là chứa monophotphat canxi $Ca(H_2PO_4)_2$ và sunfat canxi $CaSO_4.0,5H_2O$.

Trong thành phần của supephotphat có chứa các tạp chất: photphat sắt, nhôm, oxyt nhôm và axit photphoric.

* Bản chất của kỹ thuật sản xuất supephotphat là phân huỷ các quặng photphat tự nhiên bằng axit sunfuric.

Quá trình sản xuất supephotphat là quá trình dị thể, nhiều pha, xảy ra trong vùng khuếch tán.

Phản ứng giữa quặng floapatit với axit sunfuric chia ra 2 giai đoạn chính.

Giai đoạn 1:

Khuếch tán axit sunfuric tới các hạt apatit. Quá trình này kèm theo phản ứng hoá học nhanh trên bề mặt các hạt. Nó bắt đầu khi trộn lẫn axit với quặng và kết thúc khi tiêu tốn hết axit và kết tinh sunfat canxi:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + 2,5H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 5(CaSO_4.0,5H_2O) + 3H_3PO_4 + HF + Q \qquad (6.1)$$

Phản ứng này tiến hành trong vòng 20÷40 phút. Giai đoạn này xảy ra do sự kết tinh rất nhanh của sunfat canxi ít tan và sự kết tinh lại hydrat thành anhydrit theo phương trình:

$$2CaSO_4.0,5H_2O \rightarrow 2CaSO_4 + H_2O$$

Giai đoạn 2:

Khuếch tán axit photphoric tạo thành ở phản ứng (6.1) vào trong các mao quản của những hạt apatit không phân huỷ, phản ứng như sau:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + HF + Q \qquad (6.2)$$

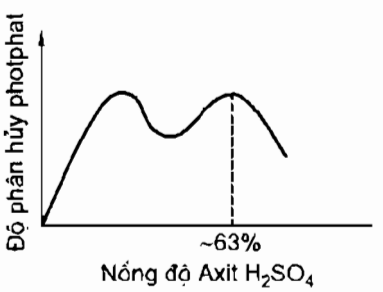
Monocanxiphotphat đầu tiên tạo thành trong dung dịch, khi bão hoà thì bắt đầu kết tinh.

Giai đoạn này là quá trình ủ supephotphat, có nghĩa là sự tạo thành và kết tinh monocanxiphotphat xảy ra rất chậm chạp và kết thúc ở kho chứa sau khi ủ supephotphat trong vòng 6÷25 ngày.

Vận tốc rất nhỏ của quá trình này được giải thích bằng sự khuếch tán chậm chạp axit photphoric qua lớp màng monocanxiphotphat tạo thành, bao phủ quanh hạt apatit và bằng sự kết tinh vô cùng chậm chạp pha rắn mới $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$.

Chế độ tối ưu trong buồng phản ứng được xác định không những bằng động học phản ứng sự khuếch tán axit mà còn bằng cấu tạo của tinh thể sunfat canxi được tạo thành. Cấu tạo này ảnh hưởng lên vận tốc tổng của quá trình và chất lượng của supephotphat. Muốn tăng nhanh quá trình khuếch tán ở phản ứng (6.1), (6.2) có thể tăng nồng độ đầu của axit sunfuric đến tối ưu và tăng khuấy trộn.

Sự phụ thuộc mức độ phân huỷ nguyên liệu photphat vào nồng độ đầu của axit sunfuric sau một khoảng thời gian xác định được đưa ra trên *hình 64*.



Hình 64. *Sự phụ thuộc của mức độ phân huỷ photphat vào nồng độ của axit H_2SO_4 đầu*

Trên hình vẽ ta thấy có hai đỉnh cực đại. Khi tăng nồng độ axit sunfuric trong vùng dung dịch loãng và giảm nồng độ axit trong dung dịch đậm đặc thì hoạt độ của axit tăng và tương ứng là tăng độ phân huỷ photphat.

Tuy nhiên, cùng với sự tăng hoạt độ của axit sẽ tăng cả mức độ bão hoà sunfat Ca và do đó sẽ xảy ra hiện tượng kết tinh nhanh tạo ra lớp vỏ mịn $CaSO_4.0,5H_2O$ trên bề mặt hạt apatit và nó cản trở sự khuếch tán axit H_3PO_4 từ ngoài vào trong các mao quản.

Do hậu quả của những hiện tượng này trong một vùng xác định của nồng độ axit sunfuric, vận tốc và độ phân huỷ photphat sẽ chậm lại tương ứng với điểm min trên đồ thị.

Vị trí và đại lượng của các điểm cực trị trên đồ thị phụ thuộc vào dạng nguyên liệu, tỉ lệ lỏng/rắn trong bùn nhão, nhiệt độ, thời gian lưu của bùn trong thiết bị ...

Trong thực tế thường dùng nồng độ axit tương ứng với điểm cực đại thứ hai trên đồ thị. Vùng nồng độ axit sunfuric tối ưu hay được dùng trong công nghiệp nằm trong khoảng 62÷69%. Nếu dùng phương án sản xuất liên tục thì nồng độ đầu của axit sunfuric là 68÷69,5%. Với nồng độ axit như vậy nhiệt độ trong buồng phản ứng đạt 110÷115^{0}C. Sự tăng nhiệt độ là do phản ứng (6.1), (6.2) toả nhiệt. Có tất cả những điều kiện này thì trên bề mặt các hạt photphat sẽ tạo ra một lớp sunfat canxi tơi, xốp và sự khuếch tán axit photphoric vào trong các mao quản sẽ tiến hành với tốc độ đủ lớn.

Quá trình chậm chạp nhất là quá trình ủ. Muốn tăng nhanh tốc độ quá trình này có thể dùng biện pháp làm lạnh khối supephotphat và làm bay hơi nước từ khối này, nhờ đó sẽ tăng mức độ kết tinh monocanxiphotphat và tăng tốc độ phản ứng (6.2) do tăng nồng độ H_3PO_4 trong dung dịch. Để đạt được mục đích trên có thể dùng biện pháp phun và đảo trộn supephotphat.

Hàm lượng P_2O_5 trong supephotphat sản phẩm độ hai lần thấp hơn trong nguyên liệu đầu và bằng 19÷20% khi chế biến apatit, bằng 14% P_2O_5 nếu chế biến photphorit.

Sản phẩm supephotphat có chứa một lượng axit photphoric tự do. Axit này sẽ làm tăng khả năng hút ẩm của supephotphat. Để trung hoà axit tự do có thể dùng biện pháp trộn supephotphat với các chất phụ gia rắn trung tính hoặc đem amôn hoá tức là chế biến với hơi NH_3. Các biện pháp này làm cho tính chất vật lý của supephotphat tốt hơn: giảm độ ẩm, độ hút ẩm, độ kết tinh và khi amôn hoá thì đưa thêm một nguyên tố dinh dưỡng cho cây trồng, đó là nitơ.

3.2.2. Phương pháp sản xuất

Hiện nay có 3 phương pháp sản xuất:

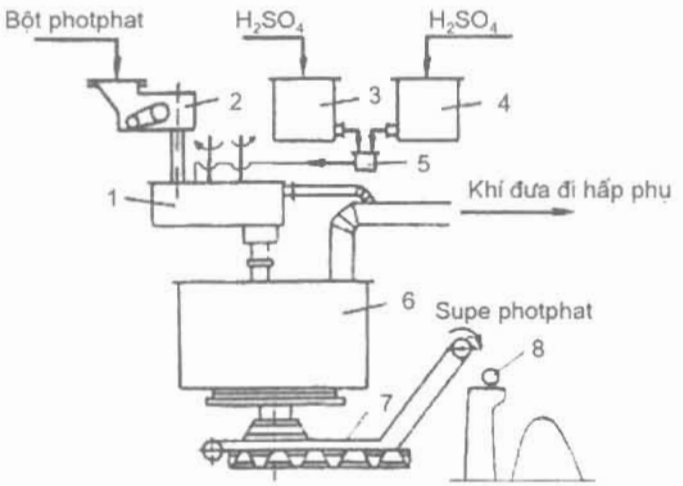
– Gián đoạn.

– Liên tục.

– Bán liên tục.

Trong một số cơ sở sản xuất vẫn còn dùng những buồng supephotphat hoạt động gián đoạn. Chúng có rất nhiều nhược điểm như: năng suất thấp, không kinh tế, sản phẩm có thành phần không ổn định, tạo khí thải độc và bụi trong xưởng sản xuất...

Ngày nay chủ yếu là thiết kế nhà máy theo phương pháp liên tục. Sơ đồ dây chuyền sản xuất đưa ra trên *hình 65*.



Hình 65. *Sơ đồ sản xuất supephotphat theo phương pháp liên tục.*

1. Thùng trộn lẫn
2. Thùng cân quặng
3. Thùng nước
4. Thùng axit
5. Thùng đo liều lượng axit
6. Buồng hoá thành
7. Băng tải
8. Thiết bị phun (rắc) sản phẩm ra kho.

Giải thích sơ đồ:

Tinh quặng apatit đã nghiền (hay bột photphoric) nhờ có băng tải và băng nâng được đưa từ kho vào thùng cân liều lượng tự động (2). Sau khi cân xong tinh quặng được đưa vào thùng trộn lẫn (1) hoạt động liên tục.

Axit sunfuric 75% liên tục được pha loãng bằng nước trong thùng đo liều lượng axit (5) đến nồng độ 68% H_2SO_4, sau đó axit được đưa vào thùng trộn lẫn (1). Trong thùng trộn lẫn có các cánh khuấy cơ học để trộn lẫn axit với tinh quặng photphat.

Trong thùng trộn lẫn tạo ra một lớp bùn nhão. Bùn nhão được đưa vào buồng hoá thành hoạt động liên tục. Tại đây quá trình tạo thành supephotphat được thực hiện (kết tinh và đóng rắn bùn nhão của giai đoạn làm chín khối supephotphát).

Từ buồng hoá thành, supephotphat tạo thành được chảy xuống băng tải và đưa sang kho ủ. Tại đây nhờ máy phun (8) mà supephotphat được phân bố đều. Để tăng tốc độ quá trình ủ, người ta dùng các gàu ngoạm để đảo trộn supephotphat trong kho.

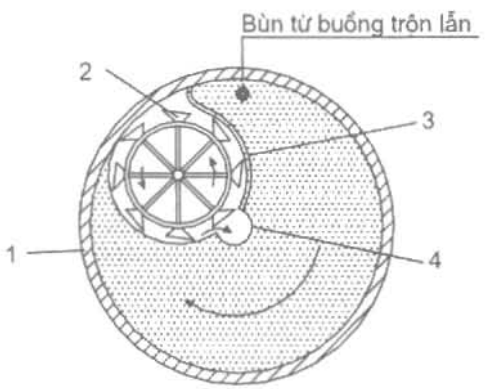
Để cải thiện tính chất vật lý của supephotphat có thể dùng các thiết bị tạo hạt kiểu trống quay để tạo hạt. Trong thiết bị tạo hạt, bột supephotphat được làm ẩm bằng nước (nước đưa vào bên trong trống quay bằng vòi phun) và được nén thành các hạt có kích thước khác nhau, sau đó sấy khô, phân chia theo cỡ hạt và đóng bao.

Khi phân huỷ quặng photphat bằng axit sunfuric sẽ giải phóng khí HF. Khí HF sẽ tác dụng với oxyt silic SiO_2 có chứa trong photphát và tạo ra khí tetraflorua silic SiF_4 và axit hexaflorsilisic H_2SiF_6. Khí HF có lẫn H_2SiF_6 đưa qua cửa phía trên nắp buồng hoá thành, qua ống hút để vào thiết bị hấp thụ và được dùng để sản xuất florosilicat natri Na_2SiF_6.

3.2.3. Thiết bị

* Thiết bị chính trong dây chuyền sản xuất supephotphat là buồng hoá thành. Bùn nhão được đưa từ thùng trộn lẫn (1) qua cửa phía trên nắp buồng. Để nguồn cung cấp bùn nhão được liên tục người ta dùng guồng trộn xoắn ốc và những thùng trộn có cơ cấu khuấy cơ học. Phụ thuộc vào dung tích buồng hoá thành mà đặt 1 hay 2 thùng trộn lẫn.

Dạng phổ biến nhất của buồng hoá thành hoạt động liên tục là thùng quay hình trụ có đường kính d = 7 m; cao h = 2,5 m và năng suất 30÷50 T/h. Sơ đồ nguyên tắc đưa ra trên *hình 66*.



Hình 66. *Sơ đồ buồng hoá thành supephotphat hoạt động liên tục.*
1. Thân trụ quay; 2. Dao gạt; 3. Tấm chắn;
4. Ống trung tâm bất động để lấy sản phẩm ra.

Giải thích:

Buồng hoá thành là hình trụ đứng bằng bêtông cốt sắt có vỏ thép và bên trong có lớp lót là gạch chịu axit. Khối trụ với đáy sắt – bêtông quay chậm trên đế có trục quay quanh một ống gang bất động. Ống gang này xuyên qua mặt bích ở đáy buồng và dùng để đưa supephotphat ra ngoài.

Nắp sắt bêtông của buồng được gắn cố định trên đế. Trên nắp gắn một vách ngăn thẳng đứng để phân chia vùng nạp nguyên liệu và vùng lấy sản phẩm ra.

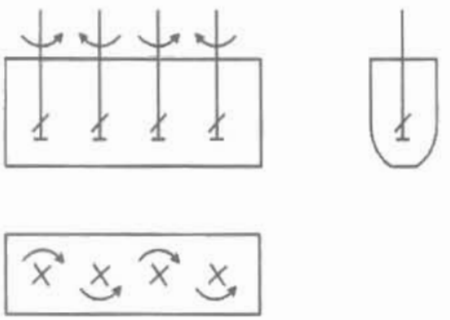
Bùn nhão từ thùng trộn được đưa vào liên tục qua cửa phía trên nắp buồng.

Ở vùng tháo sản phẩm, trên tấm chắn có hệ thống dao gạt quay ngược chiều với chiều quay của buồng. Buồng quay với tốc độ một vòng hết 2÷2,5h. Trong thời gian này xảy ra sự kết tinh và chín tới khối supephotphát. Khối supe được các dao gạt vào ống trung tâm, qua băng tải, đến máy phun rồi vào kho ủ.

* Thiết bị quan trọng của dây chuyền là thùng trộn lẫn. Thùng này có hai chức năng:

– Khuấy trộn.

– Vận chuyển.



Hình 67. Sơ đồ nguyên tắc thùng trộn lẫn

Thùng trộn có hệ thống cánh khuấy cơ học. Các cánh khuấy quay ngược chiều nhau. Số lượng cánh khuấy phụ thuộc vào năng suất thiết bị.

Nhược điểm của supephotphat đơn là hàm lượng của nguyên tố dinh dưỡng không lớn lắm (dưới 25% P_2O_5 đối với nguyên liệu apatit, dưới 15% P_2O_5 đối với nguyên liệu photphorit).

Muốn điều chế được phân photpho có hàm lượng P_2O_5 cao hơn (lân kép) thì phải phân huỷ khoáng bằng axit photphoric.

3.3. SẢN XUẤT AXIT PHOTPHORIC VÀ SUPEPHOTPHAT KÉP

3.3.1. Sản xuất axit photphoric

Axit photphoric là bán thành phẩm trong công nghệ sản xuất supephotphat kép, các loại phân photpho phức tạp và các hợp chất khác của photpho. Axit photphoric được điều chế theo hai phương pháp:

– Nhiệt phân.

– Chiết H_3PO_4 từ các photphat tự nhiên nhờ các axit khác nhau.

Phương pháp chính để điều chế axit photphoric là chiết bằng axit sunfuric.

Đầu tiên tinh quặng photphat tự nhiên đem nghiền nhỏ, sau đó đem chế biến với lượng dư axit sunfuric để nhận được axit photphoric và pha rắn là sunfat canxi có chứa photphat chưa phân huỷ.

Khi trộn lẫn axit sunfuric với photphat sẽ nhận được bùn nhão có tỉ lệ L: R = (2,5:1) ÷ (3,5:1). Muốn có tỉ lệ này thì axit sunfuric phải pha loãng bằng dung dịch có một phần axit photphoric sản phẩm trộn với nước rửa khi rửa photphat canxi lúc đầu. Như vậy quá trình chiết được tiến hành bằng hỗn hợp axit photphoric và sunfuric và biểu diễn bằng phương trình sau:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 5H_2SO_4 + nH_3PO_4 + mH_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow (n+3)H_3PO_4 + 5CaSO_4.mH_2O + HF \qquad (6.3)$$

Dung dịch axit photphoric thu được sau khi tách sunfat canxi bằng phương pháp lọc thường bị bẩn vì các tạp chất: oxyt silic, các sunfat, photphat sắt, nhôm...

Điều kiện tối ưu của quá trình chiết được quyết định bởi những mục đích:

+ Axit sản phẩm có nồng độ cao.

+ Tinh thể sunfat canxi có kích thước lớn và dễ lọc để tăng nhanh quá trình chiết.

Vận tốc hoà tan photphat được giới hạn bằng tốc độ khuếch tán các ion H^+ đến bề mặt hạt photphat, hoặc bằng tốc độ khuếch tán các ion canxi Ca^{2+} từ lớp biên đến bên trong thể tích dung dịch.

Khi nồng độ axit cao thì độ nhớt lớn, như vậy sẽ làm giảm tốc độ khuếch tán và giảm tốc độ hoà tan. Có thể nhận được những hạt tinh thể sunfat canxi có kích thước lớn trong điều kiện nhiệt độ 70÷80^{0}C và nồng độ axit sunfuric không cao quá.

Để có axit photphoric sản phẩm nồng độ đậm đặc và để tăng nhanh tốc độ quá trình, người ta thường dùng axit sunfuric 75% và ở giai đoạn đầu quá trình chiết thì nâng nhiệt độ cao hơn.

Tốc độ của quá trình chiết cũng tăng lên khi có khuấy trộn mãnh liệt. Quá trình tiến hành liên tục trong hệ thống thiết bị phản ứng kèm theo bộ phận khuấy trộn – đó là các thùng chiết dạng bậc và nối với nhau bằng các ống dẫn.

Tinh thể sunfat canxi được liên tục tách ra bằng thiết bị lọc chân không dạng trống làm việc theo nguyên lý liên tục. Sau đó cặn được rửa bằng nước hồi lưu và bằng nước.

Sunfat canxi có chứa một lượng canxi và có thể dùng làm phân hoá học bón gián tiếp để cải tạo thành phần đất trồng hoặc dùng trong các mục đích xay dựng.

Axit photphoric điều chế bằng phương pháp chiết có hàm lượng $H_3PO_4 < 36\%$. Để sản xuất supephotphat kép và các loại phân khác người ta cần axit photphoric có

nồng độ cao hơn (50 ÷80% H_3PO_4). Quá trình làm đậm đặc axit phức tạp vì sự ăn mòn thiết bị của axit rất mạnh, mặt khác các photphat canxi và tạp chất sẽ kết tủa trên bề mặt sấy. Vì vậy thường làm đậm đặc axit photphoric trong những thiết bị cô đặc dạng trống có lớp lót. Trong những thiết bị này quá trình sấy nóng được tiến hành bằng cách cho axit photphoric tiếp xúc trực tiếp với khí lò (tương tự như cô đặc axit sunfuric).

– Phương pháp nhiệt điện để điều chế axit photphoric dựa trên cơ sở khử photpho từ photphat canxi ở nhiệt độ cao (1400÷1600^{0}C) trong lò điện. Hơi photpho đi ra khỏi lò, oxy hoá (cháy) để tạo thành pentaoxyt photpho, oxyt này sau khi hydrat hoá sẽ tạo thành axit photphoric (còn gọi là axit photphoric nhiệt kim).

– Những ưu điểm cơ bản của phương pháp nhiệt điện so với phương pháp chiết là:

+ Phương pháp nhiệt điện thu được axit photphoric sản phẩm có nồng độ bất kỳ (cho đến 100% H_3PO_4) và có độ sạch cao.

+ Nguyên liệu dùng cho hương pháp nhiệt điện đa dạng hơn (dùng bất kỳ photphat nào). Có thể dùng những photphat nghèo mà không cần làm giàu.

– Nhược điểm chính của phương pháp nhiệt điện là tiêu tốn nhiều điện năng.

3.3.2. Sản xuất supephotphat kép

Supephotphat kép có thể được điều chế bằng cách phân huỷ các photphat tự nhiên bằng axit photphoric 70÷80%. Phương trình phản ứng như sau:

$$Ca_5F(PO_4)_3 + 7H_3PO_4 + 5H_2O \rightarrow 5[Ca(H_2PO_4)_2].H_2O + HF + Q \qquad (6.4)$$

Supephotphat kép khác với đơn là nó được tạo thành chủ yếu từ monocanxiphotphat và là phân hoá học có nồng độ cao, chứa đến 40÷50% P_2O_5 có nghĩa là giàu hơn lân đơn từ 2÷3 lần. Mặt khác lân kép không chứa $CaSO_4$ như lân đơn.

Thiết bị dùng sản xuất lân kép cũng tương tự như để sản xuất phân đơn. Trong một số sơ đồ sản xuất supephotphat kép, quá trình đóng rắn bùn nhão được thực hiện trên băng tải chuyển sản phẩm vào kho chứa. Phương pháp sản xuất này gọi là phương pháp không dùng buồng. Theo đó, bùn nhão được đưa trực tiếp từ thùng trộn vào thiết bị tạo hạt và buồng sấy. Sản phẩm hạt thì không qua giai đoạn ủ.

Như vậy, khi phân huỷ các photphat tự nhiên bằng axit sunfuric thu được phân đơn. Nếu phân huỷ photphat bằng axit nitric thì thu được phân chiết có chứa canxi, nitơ, photpho. Những phần này có thể chế biến thành phân hoá học đậm đặc và phân phức, nếu thêm muối kali thì thu được phân kép chứa 3 cấu tử gọi là nitrofot (N_2, P, K).

§4. CÁC LOẠI PHÂN NITƠ (ĐẠM)

Phần lớn các phân nitơ được điều chế bằng phương pháp tổng hợp: trung hoà các axit bằng kiềm.

Nguyên liệu đầu để sản xuất phân nitơ là các axit nitric, sunfuric, dioxytcacbon, NH_3 lỏng hay khí, hydroxytcanxi ...

Nitơ có mặt trong thành phần phân hoá học dưới các dạng khác nhau: NH_4^+, amid NH_2, NO_3^-. Phân có thể chứa cả nitơ dạng nitrat và nitơ dạng amôn.

Tất cả các phân nitơ đều hoà tan trong nước và dễ dàng được cây trồng hấp thụ nhưng nó cũng dễ thấm sâu vào lòng đất khi tưới.

Thông dụng nhất là đạm nitrat amôn.

4.1. SẢN XUẤT NITRAT AMÔN

4.1.1. Lý thuyết chung

Đạm nitrat amôn chứa 35% nitơ ở dạng amiăc và dạng nitrat, do đó được dùng rộng rãi với lượng lớn cho bất cứ loại đất trồng nào và bất cứ loại cây trồng nào.

Tuy nhiên về tính chất vật lý loại phân này có những nhược điểm làm hạn chế việc sử dụng rộng rãi. Đó là:

+ Tinh thể nitrat amôn dễ bị chảy ở ngoài không khí. Chúng dính bết với nhau thành một khối do khả năng hút ẩm lớn.

+ Nitrat amôn có độ hoà tan trong nước cao, hệ số nhiệt độ hoà tan cao.

+ Trong thời gian bảo quản tại kho nếu có sự thay đổi nhiệt độ thì đạm nitrat amôn có thể chuyển từ dạng tinh thể này sang dạng tinh thể khác tức là có hiện tượng kết tinh lại và dính bết vào nhau.

+ Để giảm sự kết dính có thể dùng bột nghiền ít hút ẩm làm chất phụ gia và rắc vào các hạt nitrat amôn. Các bột đó là: vôi, bột photphorit, bột xương, thạch cao, cao lanh. Cũng có thể tạo hạt đạm nitrat amôn trộn lẫn với các nitrat canxi và magiê hoặc photphat canxi.

+ Hiện nayđạm nitrat amôn được sản xuất ở dạng hạt.

Tuy nhiên tính chất dễ cháy và dễ nổ của nitrat amôn làm cho quá trình sản xuất và sử dụng thêm phức tạp.

Nitrat amôn thường được sản xuất ở các nhà máy sản xuất NH_3 và HNO_3.

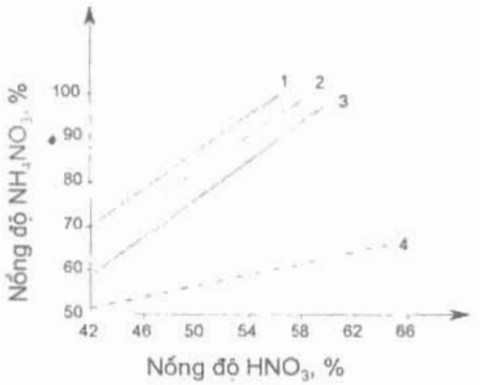
Quá trình sản xuất bắt đầu từ công đoạn trung hoà axit nitric loãng bằng hơi NH_3. Sau đó cô dung dịch nhận được và đem tạo hạt nitrat amôn.

Công đoạn trung hoà dựa trên phản ứng:

$$NH_3 + HNO_3 \Leftrightarrow NH_4NO_3 + 148{,}6\ kJ \qquad (6.5)$$

Đây là quá trình hấp thụ hoá học, trong đó hấp thụ khí bằng chất lỏng kèm theo phản ứng hoá học nhanh. Quá trình hấp thụ xảy ra trong vùng khuếch tán và

toả nhiệt mạnh. Nhiệt của phản ứng trung hoà được dùng để hoá hơi nước từ dung dịch nitrat amôn.

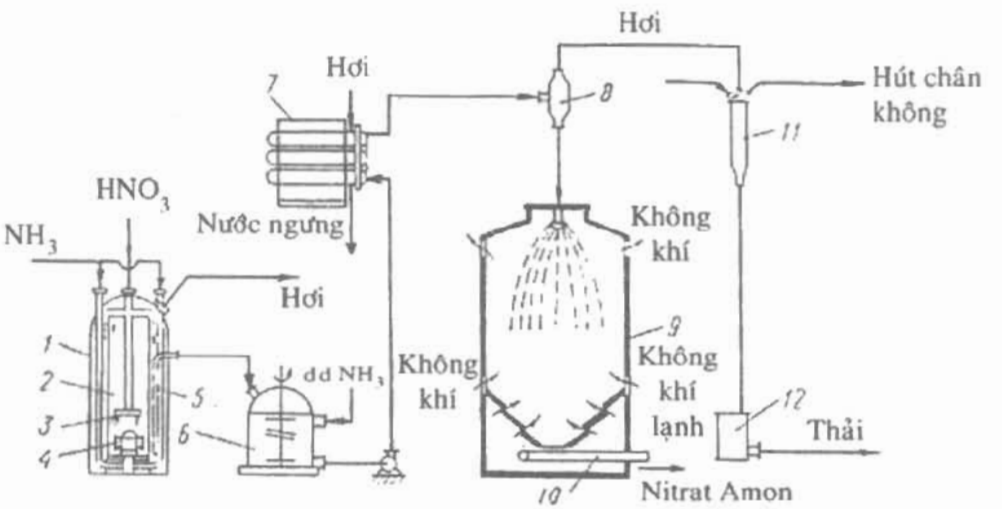


Hình 68. *Sự phụ thuộc nồng độ dung dịch nitrat amôn vào nồng độ HNO_3 ở các nhiệt độ khác nhau*
1) 70°C; 2) 50°C; 3) 20°C;
4) Không sử dụng nhiệt của phản ứng.

Trên hình vẽ thấy rằng nếu sử dụng axit nồng độ cao và sấy nóng các tác nhân ban đầu có thể nhận trực tiếp nitrat amôn (nồng độ cao hơn 95–96% NH_4NO_3) mà không cần áp dụng giai đoạn cô bay hơi.

4.1.2. Sơ đồ tận dụng nhiệt của phản ứng trung hoà

Hiện nay ứng dụng rộng rãi sơ đồ trong đó dùng nhiệt của phản ứng trung hoà để cô đặc từng phần dung dịch *(hình 69)*.



Hình 69. *Sơ đồ sản xuất nitratamon có sử dụng cô bay hơi*

1. *Thân thiết bị trung hòa*
2. *Bình trụ bên trong*
3. *Bộ phận phân bố axit HNO_3*
4. *Bộ phận phân bố NH_3*
5. *Van thủy lực*
6. *Thiết bị trung hòa tuần hoàn*
7. *Thiết bị cô bay hơi bậc 2*
8. *Thiết bị phân ly*
9. *Tháp tạo hạt*
10. *Băng tải*
11. *Áp kế*
12. *Thùng chứa*

Lượng nước cơ bản được cô hóa hơi ở trong thiết bị trung hoà. Thiết bị này là một bình hình trụ làm bằng thép không rỉ, bên trong có chứa một bình hình trụ khác. Người ta liên tục đưa amiăc hơi và axit nitric vào bình bằng hệ thống vòi phun. Chuyển động của các tác nhân trong thiết bị trung hoà thực hiện theo nguyên tắc đẩy lý tưởng.

Không gian bên trong hình trụ là phần trung hoà của thiết bị, còn không gian hình nhẫn giữa bình ngoài và bình trong là phần cô bay hơi. Việc dẫn nhiệt ra ngoài vùng phản ứng được thực hiện qua thành bình bên trong. Dung dịch nitrat amôn tạo thành sẽ rót qua bờ phía trên hình trụ để vào phần cô bay hơi, tại đấy nước bay hơi nhờ nhiệt của phản ứng truyền qua. Việc dẫn nhiệt từ vùng trung hoà cần thiết không những để làm bay hơi nước mà còn tránh hiện tượng đốt nóng quá làm phân huỷ axit nitric và nitrat amôn.

Hơi ra khỏi thiết bị trung hoà được dùng như tác nhân sấy nóng. Dung dịch nitrat amôn (60 – 80% NH_4NO_3 phụ thuộc vào nồng độ axit nitric) qua van thuỷ lực sẽ đi vào bể có cánh khuấy – đó là thiết bị trung hoà hoàn toàn (*Hình 69*). Sau đó sẽ vào hệ thống các thiết bị bay hơi chân không. Tại thiết bị trung hoà hoàn toàn dung dịch axit nhẹ sẽ được trung hoà tiếp bằng amiăc cho đến hết axit; cũng tại thiết bị này thường thêm những chất phụ gia để làm giảm sự dính bết của phân bón.

Quá trình bay hơi được tiến hành 2 hay 3 bậc và sử dụng nhiệt của tác nhân sấy nóng ra khỏi thiết bị trung hoà, của hơi lần hai trong thiết bị bay hơi và hơi bão hoà. Trong hệ thống bay hơi, nồng độ của dung dịch được nâng đến 98–99% NH_4NO_3, dung dịch nóng lỏng nitrat amôn nhận được tiếp tục đưa vào hệ thống phân ly và sau đó vào tháp tạo hạt.

Quá trình tạo hạt tiến hành bằng cách phun dịch nóng lỏng vào tháp bêtông–cốt sắt có độ cao 30–35 m. Phun tiến hành bằng cách nạp dịch nóng lỏng vào phễu quay có nhiều lỗ hoặc nạp vào đĩa quay nghiêng. Những giọt dịch nóng lỏng rơi xuống gặp dòng không khí lạnh sẽ đông lại thành các hạt (không khí được quạt hút thổi vào ngược chiều dòng dịch nóng lỏng). Sau đó các hạt phân bón sẽ đưa vào băng tải chuyển vào thiết bị sấy và đóng gói.

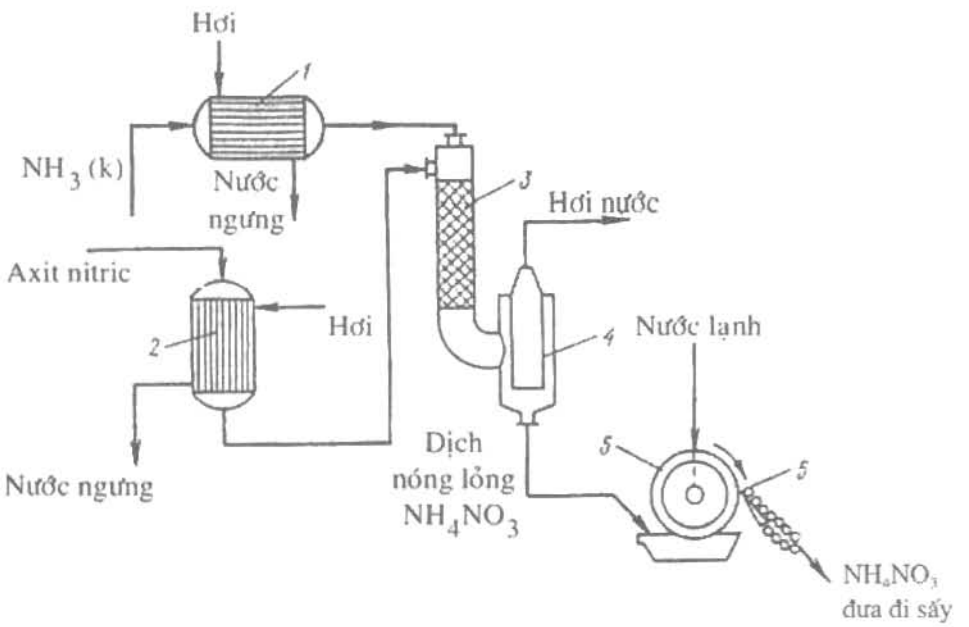
4.1.3. Sơ đồ không cô bay hơi

Trong một số nhà máy, nitrat amôn được sản xuất ở dạng thể tinh thể – vảy. Muốn vậy quá trình kết tinh dịch nóng lỏng tiến hành trên bề mặt trống quay có làm lạnh từ bên trong trống *(hình 70)*.

Phương pháp 1 giai đoạn không bay hơi để điều chế nitrat amôn dựa trên cơ sở sự tác dụng nhanh giữa các tác nhân amiăc và axit nitric 60% đã được sấy nóng sơ bộ trong các thiết bị trao đổi nhiệt. Phản ứng được tiến hành trong lò phản ứng dưới áp suất 4 atm. Nhũ tương hơi – lỏng khi ra khỏi thiết bị phản ứng

sẽ được phân tách trong thiết bị phân ly, sau đó dịch nóng lỏng 97–98% NH_4NO_3 được đưa đi tạo hạt.

Sơ đồ đơn giản của phương pháp này đưa ra trên *hình 70*.



Hình 70. *Sơ đồ điều chế nitrat amôn bằng phương pháp không cô bay hơi*

1. Sấy nóng amiăc
2. Sấy nóng axit nitric
3. Thiết bị phản ứng
4. Thiết bị phân ly
5. Thiết bị kết tinh hình trống
6. Dao cắt.

Để tính chất vật lý của nitrat amôn tốt hơn thường sản xuất phân hỗn hợp và phức hợp bằng cách trộn lẫn nitrat amôn với vôi, sunfat amôn sẽ nhận được đạm amôn – vôi, sunfat, nitrat amôn...

Nitrofos có thể điều chế bằng cách nấu chảy NH_4NO_3 với muối photpho và kali. Trên cơ sở nitrat amôn có thể sản xuất ra phân đạm dạng lỏng bằng cách hoà tan nó vào amiăc hay nước amiăc.

4.2. SẢN XUẤT KARBAMIT (PHÂN URÊ) $CO(NH_2)_2$

4.2.1. Lý thuyết chung

Phân urê là loại phân chứa nitơ có giá trị nhất, hàm lượng N_2 đến 46%. Urê có thể sử dụng như chất thêm N_2 vào thức ăn nuôi gia súc.

Urê được sử dụng rộng rãi không những trong nông nghiệp mà cả trong công nghiệp. Từ urê có thể điều chế ra nhựa karbamit để sản xuất những chất dẻo có

giá trị (chất dẻo chứa amin), keo dán tổng hợp, thuốc thấm ướt vải. Urê còn được dùng để sản xuất sợi tổng hợp...

Urê được tổng hợp từ amiăc và đioxyt cacbon. Dây chuyền công nghệ gồm các giai đoạn: tác dụng hoá học NH_3 và CO_2 (tổng hợp), chưng cất sản phẩm tổng hợp và chế biến dung dịch urê thu được sau chưng cất.

Quá trình tổng hợp xảy ra qua hai giai đoạn.

Giai đoạn 1 xảy ra sự tạo thành karbamat amôn:

$$2NH_3 + CO_2 \Leftrightarrow NH_2COONH_4 + 159{,}1 \text{ kJ} \qquad (6.6)$$

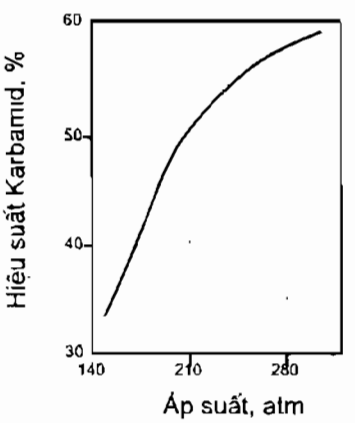
Giai đoạn 2 xảy ra sự giải hydrat karbamat để tạo thành karbamit trong pha lỏng (dịch nóng lỏng):

$$NH_2COONH_4 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O - 285 \text{ kJ} \qquad (6.7)$$

Tóm lại, quá trình điều chế urê là quá trình dị thể trong hệ K–L xảy ra trong vùng động học và tốc độ của nó được giới hạn bởi giai đoạn chậm nhất là giải hydrat karbamat amôn trong dịch nóng lỏng.

Cân bằng và tốc độ của quá trình tổng hợp karbamit chịu ảnh hưởng của áp suất, nhiệt độ và thành phần hệ.

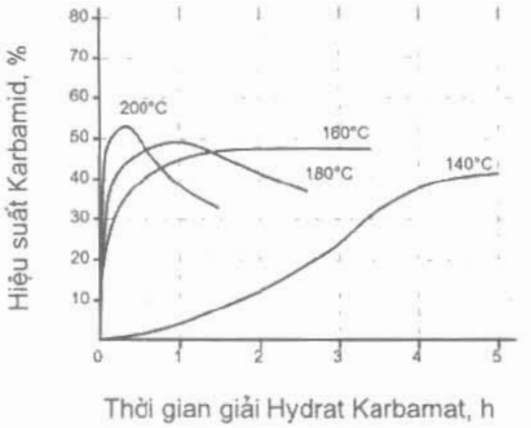
Vì karbamat amôn có áp suất hơi lớn và quá trình tổng hợp xảy ra với sự giảm thể tích khí nên hiệu suất cân bằng của karamit sẽ tăng cùng với sự tăng áp suất *(hình 71)*.



Hình 71. *Sự phụ thuộc hiệu suất Urê vào áp suất*

Tốc độ quá trình và hiệu suất thực tế của karbamit cũng tăng rõ rệt khi tăng áp suất do tăng động lực quá trình, có nghĩa là tăng nồng độ các tác nhân khí.

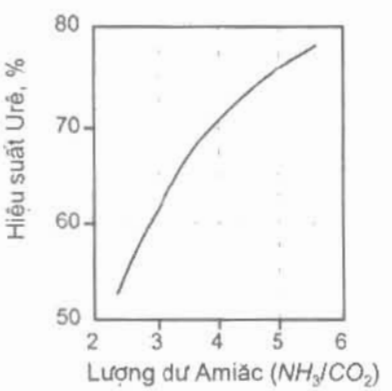
Tốc độ quá trình nói chung và tốc độ giai đoạn (2) tăng rõ rệt với sự tăng nhiệt độ, do đó sẽ tăng hiệu suất thực tế karbamit *(hình 72)*.



Hình 72. *Sự phụ thuộc hiệu suất karbamit vào nhiệt độ và thời gian lưu khối phản ứng trong thiết bị*

– Từ hình 72 thấy rõ rằng ở $t^0 > 180^0C$ đường cong hiệu suất sẽ có điểm cực đại. Khi tăng thời gian lưu của khối phản ứng trong vùng đốt nóng thì hiệu suất karbamit giảm xuống do tăng phản ứng phụ.

Hiệu suất sản phẩm cũng có thể tăng nếu tăng lượng dư amiăc trong hỗn hợp nguyên liệu theo tương quan với tỷ lượng. *(hình 73).*



Hình 73. *Sự phụ thuộc hiệu suất cân bằng vào lượng dư amiăc.*

Lượng dư amiăc sẽ cản trở việc tạo ra những sản phẩm phụ của quá trình thuỷ phân karbamat và dịch cân bằng phản ứng (6.7) về phía tạo rakarbamit, bởi lượng dư này sẽ liên kết với nước vừa giải phóng khỏi karbamat amôn. Ngoài ra lượng dư amiăc trong hỗn hợp phản ứng sẽ làm giảm sự ăn mòn thiết bị.

4.2.2. Sơ đồ công nghệ

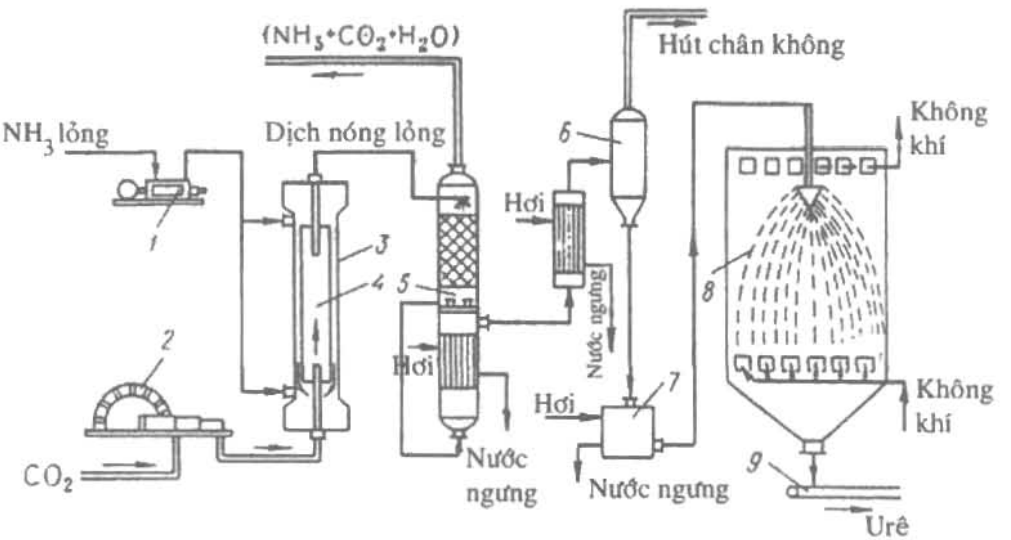
Trong công nghiệp, tổng hợp karbamit được tiến hành ở áp suất 18.10^6 – 2.10^7 N/m^2, nhiệt độ 180–200^0C và không dùng chất xúc tác. Việc nâng nhiệt độ cao hơn bị hạn chế do sự ăn mòn thiết bị.

Nguyên liệu sản xuất urê là khí sản phẩm của công nghệ sản xuất amiăc chứa đến 90% CO_2 và amiăc lỏng lấy dư 100–125% so với tỷ lệ tỷ lượng.

Trong những điều kiện như vậy hiệu suất urê (theo CO_2) đạt 60–70% và khi giải hydrat karbamat sẽ nhận được dịch nóng lỏng chứa gần 35% karbamit.

Hiệu quả kinh tế của quá trình sản xuất và giá thành karbamit phụ thuộc vào việc sử dụng những tác nhân không quay vòng – đó là amiăc và dioxyt cacbon.

Sơ đồ đơn giản công nghệ sản xuất urê bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp đưa ra trên *hình 74*.



Hình 74. *Sơ đồ sản xuất urê*
1. Bơm; 2. Máy nén; 3. Tháp tổng hợp; 4. Buồng phản ứng bên trong; 5. Cột chưng cất; 6. Thiết bị bay hơi; 7. Hộp thu dịch nóng lỏng; 8. Tháp tạo hạt; 9. Băng tải chuyền.

Giải thích:

Quá trình tổng hợp tiến hành trong tháp chế tạo bằng thép hợp kim; bên trong tháp có một ống trụ để bảo vệ thân tháp chịu áp suất cao khỏi môi trường phản ứng ăn mòn.

Amiăc lỏng nhờ có bơm được đưa vào khoảng không gian giữa thân tháp và ống trụ, nó sẽ rửa thành tháp và bảo vệ thành tháp khỏi tác dụng của môi trường ăn mòn. Tại đó amiăc lỏng tác dụng với dioxyt cacbon đi từ dưới lên vào không gian bên trong ống trụ.

Tháp làm việc theo chế độ đẩy lý tưởng. Dịch lỏng urê được giải phóng ra từ phần trên của tháp và chuyển vào tháp chưng cất. Trong tháp tiến hành chưng cất amiăc khỏi dung dịch urê và chưng tách cả những muối cacbon – amôn khác nữa. Dung dịch urê đem cô bay hơi trong thiết bị hoá hơi và kết tinh hay tạo hạt urê trong tháp tạo hạt.

Khí chưng đem đi tái sinh. Các sơ đồ sản xuất urê thường khác nhau do dùng những phương pháp khác nhau để phân chia và tái sinh lại các khí này: sử dụng chúng để sản xuất đạm nitrat amôn; phân chia bằng cách hấp thụ chọn lọc CO_2 và NH_3 bằng những chất hấp thụ khác nhau và hồi lưu cả 2 chất này về quá trình đầu; bằng cách hấp thụ NH_3 và CO_2 bằng mỡ khoáng (vô cơ) với sự tạo thành huyền phù karbamat amôn trong mỡ, sau đó huyền phù quay về tháp tổng hợp, hồi lưu NH_3 và CO_2 dưới dạng dung dịch nước các muối amôn.

§5. XÔ ĐA

Các muối kiềm chứa natri trong công nghiệp được gọi là sản phẩm xođa. Chúng được sản xuất và tiêu thụ với lượng lớn. Các sản phẩm xođa là những chất: cacbonat natri Na_2CO_3, bicacbonat natri $NaHCO_3$ (xođa thực phẩm), xođa tinh thể $Na_2CO_3.10H_2O$, xođa nặng $Na_2CO_3.H_2O$, xút ăn da $NaOH$. Trong số này Na_2CO_3 được sản xuất với quy mô lớn và là một trong những sản phẩm hoá học quan trọng nhất được dùng làm nguyên liệu cho nhiều nền công nghệ khác.

Cacbonat natri là bột tinh thể màu trắng, tỷ trọng d = 2,53g/cm^3, nhiệt độ nóng chảy 853^{0}C.

Dung dịch nước của xođa có phản ứng kiềm mạnh do kết quả thuỷ phân Na_2CO_3.

Xođa Na_2CO_3 được dùng nhiều trong công nghiệp các chất vô cơ để điều chế các sản phẩm xođa khác, dùng trong luyện kim để nhận các muối, trong công nghiệp thuỷ tinh, để làm sạch các sản phẩm dầu mỏ, trong công nghiệp xenlulo giấy, sơn màu, dệt, da...

Xođa Na_2CO_3 là muối có tính chất kiềm. Công nghệ sản xuất xôđa là kiểu mẫu của kỹ thuật sản xuất muối dựa trên cơ sở những quá trình hấp thụ hoá học trong hệ lỏng – khí.

5.1. SẢN XUẤT XOĐA BẰNG PHƯƠNG PHÁP AMIĂC

Trong công nghiệp đây là phương pháp sản xuất chính.

5.1.1. Nguyên liệu

Để sản xuất xođa người ta dùng đá vôi hoặc đá phấn, muối ăn ở dạng dung dịch đặc và amiăc.

Trong từng giai đoạn của quá trình sản xuất xođa xảy ra những phản ứng khác nhau. Phản ứng tổng quát:

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (6.8)$$

Phản ứng (6.8) có nhiều giai đoạn xảy ra liên tiếp nhau khi bão hoà dung dịch $NaCl$ bằng amiăc (amôn hoá), bằng đioxyt cacbon (cacbon hoá). Có thể biểu diễn đơn giản các quá trình này như sau:

– Phản ứng monocacbon hoá:

$$2NH_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow (NH_4)_2CO_3 \quad (6.9)$$

– Phản ứng bicacbon hoá:

$$(NH_4)_2CO_3 + CO_2 + H_2O \Leftrightarrow 2NH_4HCO_3 \quad (6.10)$$

– Phản ứng phân huỷ trao đổi:

$$NH_4HCO_3 + NaCl \Leftrightarrow NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl \quad (6.11)$$

Quá trình amôn hoá nước muối là cần thiết để sau đó đưa dioxyt cacbon vào dung dịch muối bởi bình thường thì CO_2 sẽ không hoà tan trong dung dịch $NaCl$. Sự hấp thụ CO_2 bằng nước muối đã amôn hoá xảy ra do kết quả tác dụng giữa CO_2 với amiăc đã hoà tan (hấp thụ hoá học).

Phản ứng (6.11) là chính của quá trình xoda – amiăc và hiệu suất sản phẩm bicacbonat natri được xác định bằng các điều kiện cân bằng của phản ứng này.

Bicacbonat natri ít tan hơn sẽ tạo thành kết tủa. Lọc kết tủa và đem nung. Khi nung sẽ tạo ra sản phẩm cuối cùng là xoda và đioxyt cacbon dùng để cacbon hoá.

$$2NaHCO_3 \Leftrightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \quad (6.12)$$

Như vậy CO_2 đã dùng được đem tái sinh. Lượng CO_2 tổn thất sẽ được bù đắp bằng CO_2 sinh ra khi nung đá vôi:

$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2 - 177{,}9\ kJ \quad (6.13)$$

Vôi tạo thành khi nung đá vôi đem đi sản xuất sữa vôi:

$$CaO + H_2O \Leftrightarrow Ca(OH)_2 \quad (6.14)$$

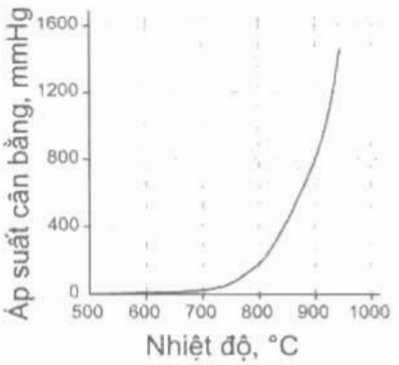
Sữa vôi cần để tái sinh lại amiăc từ nước cái (nước lọc) thu được sau khi tách bicacbonat. Quá trình tái sinh được tiến hành bằng cách chưng cất nước lọc lẫn với sữa vôi:

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \Leftrightarrow CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O \quad (6.15)$$

NH_3 tái sinh lại đem amôn hoá dung dịch muối, còn dung dịch clorua canxi là thải của quá trình sản xuất xoda. Nhìn chung có thể hình dung quá trình sản xuất xoda như sau:

Phản ứng phân hủy đá vôi (6.13) là phản ứng thuận nghịch và thu nhiệt. Nhiệt năng cần cho quá trình được cấp bằng cách đốt than, than này đưa vào lò cùng với đá vôi.

Yếu tố chính quyết định cân bằng và tốc độ phân hủy là: nhiệt độ, áp suất cân bằng đioxyt cacbon (áp suất phân hủy $CaCO_3$) đạt tới 10^5 N/m^2 ở 989^{0}C sẽ quyết định hằng số cân bằng của quá trình *(hình 75)*.



Hình 75. Sự phụ thuộc áp suất cân bằng CO_2 vào nhiệt độ khi phân ly cacbonat canxi

Muốn tăng nhanh quá trình phân hủy có thể dùng cách tăng nhiệt độ, giảm kích thước các cục đá vôi và nhiên liệu đến kích thước tối ưu để tăng bề mặt tiếp xúc các pha (khí– rắn).

Nghiền quá nhỏ đá vôi và than sẽ tăng trở lực của liệu lò và tăng khả năng cháy các hòn vật liệu.

Khi tăng nhiệt độ cao hơn 1200^0C sẽ tạo ra các silicat dễ nóng chảy và các ferit canxi, lúc đó sẽ xảy ra sự dính bết các hòn liệu thành những mảng lớn và phá vỡ chế độ làm việc bình thường của lò.

Đá vôi được nung trong những lò tràn, đứng, có thổi không khí vào, nhiệt độ trong vùng nung là 1100 – 1200^0C, kích thước đá vôi trong khoảng 40 – 120 mm và than là 40 – 80 mm. Hàm lượng CO_2 trong khí lò không cao quá 40% CO_2 bởi vì đioxyt cacbon nguyên chất được tách ra từ phản ứng phân ly vôi sẽ pha loãng bằng khí và bay ra khi đốt than.

Lượng chung CO_2 nhận được trong lò cùng với vôi lớn hơn lượng cần thiết lý thuyết để tái sinh amiăc và để bổ sung lượng tổn thất CO_2. Do đó một phần khí lò được dùng vào những mục đích khác hoặc xả vào không khí.

Sữa vôi được nhận bằng cách tôi vôi bằng nước và bằng dung dịch hồi lưu trong những thiết bị trống quay. Sữa vôi thu được phải làm sạch khỏi những cục to và những tạp chất khác trong thiết bị dạng trống đục lỗ, làm sạch khỏi những hạt nhỏ hơn trong những thiết bị phân loại hoặc những xiclon thuỷ lực. Hàm lượng $Ca(OH)_2$ ở dạng nhũ tương là 270 – 308 g/l phụ thuộc vào chất lượng vôi và chế độ tôi.

5.1.2. Cơ sở hoá lý của quá trình cacbon hoá dung dịch amiăc – muối

Công đoạn chính của quá trình sản xuất xoda là cacbon hoá dung dịch đã amôn hoá.

Sự tạo thành bicacbonat natri khi cacbon hoá được tiến hành do kết quả của các quá trình hoá học phức tạp.

Khi cacbon hoá dung dịch đã amôn hoá sơ bộ thì xảy ra những phản ứng ion giữa các chất hoà tan. Chúng nằm trong cân bằng động học với những phần tử không phân ly của pha rắn kết tủa ($NaHCO_3$) và với khí.

Trạng thái ban đầu và cuối cùng của quá trình chính xảy ra khi cacbon hoá kết tủa bicacbonat natri được biểu diễn bằng phản ứng:

$$NaCl + NH_4HCO_3 \Leftrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl \qquad (6.16)$$

Trong thực tế tiến hành quá trình cacbon hoá, việc lựa chọn điều kiện tối ưu để đạt được hiệu suất $NaHCO_3$ cao nhất, với lượng tiêu tốn nhỏ nhất các tác nhân $NaCl$ và NH_4HCO_3 là rất quan trọng.

Trong các nhà máy sản xuất xođa người ta đem cacbon hoá những dung dịch không bão hoà $NaCl$ và những dung dịch đã cacbon hoá chứa dưới 270 g$NaCl$/l và gần 90 gNH_3/l (hàm lượng chung amiăc). Vì vậy hiệu suất thực tế $NaHCO_3$ (theo $NaCl$) thường đạt 65 – 75% phụ thuộc vào nhiệt độ, hàm lượng $NaCl$ trong nước muối, mức độ bão hoà dung dịch bằng amiăc và CO_2 cùng những yếu tố khác.

Muốn tăng mức độ chuyển hóa $NaCl$ có thể tăng hàm lượng $NaCl$ và NH_3 trong dung dịch nước muối đã amôn hoá, tăng nồng độ CO_2 trong khí vào để cacbon hoá, giảm nhiệt độ ở cuối quá trình cacbon hoá...

Chế độ nhiệt trong tháp cacbon hoá có ý nghĩa đặc biệt quan trọng.

Ở phần giữa của tháp, tại đó tạo thành các tinh thể $NaHCO_3$ thì không cần làm lạnh bởi vì tăng nhiệt độ đến 40 – 50^{0}C (do phản ứng toả nhiệt) sẽ tạo điều kiện nhận được những tinh thể lớn, dễ lọc.

Ở phần dưới của tháp, tại đó xảy ra giai đoạn cuối cùng của quá trình kết tinh thì cần phải hạ nhiệt để giảm độ hoà tan $NaHCO_3$ và để tăng hiệu suất $NaHCO_3$ do tạo ra kết tủa bổ sung khi làm lạnh.

Sơ đồ sản xuất xođa ở dạng đơn giản được trình bày trên *hình 76*.

Giải thích: Sản xuất xođa bắt đầu từ việc khai thác và làm lạnh dung dịch muối ăn (không đưa ra trên sơ đồ).

Nước muối được nhận bằng phương pháp hoà tách dưới các vỉa muối, hoặc là nước muối tự nhiên được bão hoà thêm muối tinh thể cho đến nồng độ 305 – 310 g/l. Trước khi đem dùng để sản xuất xođa, nước muối phải làm sạch khỏi các muối canxi và magiê; bởi vì nếu không làm sạch thì khi amôn hoá và cacbon hoá các muối này sẽ tạo thành kết tủa làm hư thiết bị và phá vỡ chế độ làm việc bình thường của quá trình.

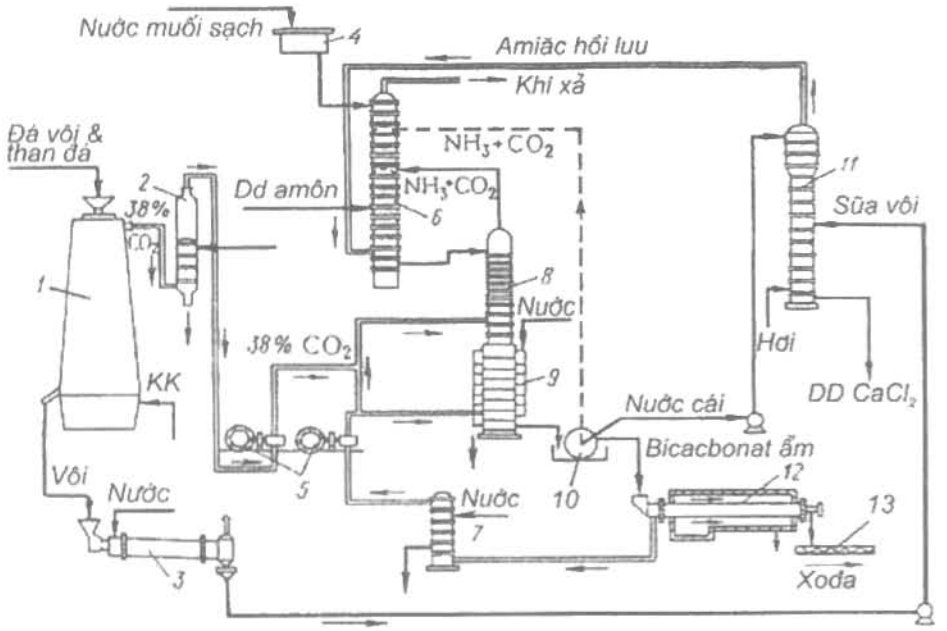
Để làm sạch khỏi các kation Ca^{2+} và Mg^{2+} có thể kết tủa tạp chất bằng những tác nhân kết tủa được tính liều lượng rất nghiêm ngặt. Những tác nhân đó là: huyền phù xođa trong nước muối sạch và sữa vôi (phương pháp xođa – vôi). Kết tủa tạp chất theo phương trình phản ứng:

$$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \Leftrightarrow Ca^{2+} + Mg(OH)_2\downarrow$$

$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 \Leftrightarrow 2Na^+ + CaCO_3\downarrow$$

Các kết tủa hydroxyt magiê và cacbonat canxi được tách trong các thiết bị để lắng. Nước muối trong và sạch được đưa vào tháp (4) đặt ở tầng trên trong phân xưởng nhiều tầng sẽ tự chảy vào các tháp hấp thụ (6) có vỏ bọc, tại đó xảy ra sự bão hoà nước muối bằng amiăc và bằng dioxyt cacbon tới mức độ nào đó.

Muốn thế người ta sử dụng amiăc tái sinh từ các thùng chưng cất (11) cũng như các khí thải của các thiết bị khác nhau trong xưởng (các tháp hấp thụ, cacbon hoá, lọc (8)) có chứa những phần amiăc và dioxyt cacbon còn lại.



Hình 76. *Sơ đồ sản xuất xoda theo phương pháp amiăc*

1. Lò đứng nung vôi;
2–7. Thiết bị rửa khí lò;
3. Thiết bị tôi vôi;
4. Thùng đựng nước muối sạch;
5. Máy nén;
6. Tháp hấp thụ;
8. Tháp cacbon hoá;
9. Phần làm lạnh phía dưới tháp;
10. Lọc chân không dạng trống;
11. Tháp chưng cất;
12. Lò nung bicacbonat natri;
13. Băng tải.

Quá trình hấp thụ được tiến hành nối tiếp nhau trong một vài tháp hấp thụ. Sau mỗi lần hấp thụ nhiệt phản ứng được dẫn ra bằng cách làm lạnh dung dịch nhờ hệ thống tưới lạnh (không đưa ra trên sơ đồ). Để bù vào sự tổn thất amiăc người ta dẫn nước amiăc vào các tháp hấp thụ (khoảng 2,5 kg NH_3 trên 1 tấn xoda nung).

Từ công đoạn hấp thụ, nước muối đã amôn hoá được đưa vào công đoạn cacbon hoá (8) và phân bố vào các tháp cacbon hoá. Các tháp này là những tháp có mũ gió: ở phần dưới của tháp có đặt hệ thống làm lạnh (9), trong đó có nước lạnh chảy tuần hoàn. Ở phần dưới và phần giữa của tháp (9) người ta dùng máy nén (5) để đưa dioxyt cacbon đậm đặc từ lò nung $CaCO_3$ và khí lò loãng từ các lò vôi vào.

Huyền phù bicacbonat từ tháp sẽ tự chảy vào công đoạn lọc. Trên những thiết bị lọc chân không dạng trống quay (10) người ta tách bicacbonat ẩm ra khỏi nước cái (nước lọc). Sau đó bicacbonat ẩm cho vào băng tải và đưa đến lò nung (12).

Lò nung (12) là lò trống quay được khí lò đốt nóng bên ngoài. Khí này thu được nhờ đốt các nhiên liệu rắn hoặc lỏng. Khí lò đi theo dòng thuận với bicacbonat nung trong không gian giữa lớp vỏ chịu nhiệt và tường lò phía trong.

Nhiệt độ bên trong lò 140 – 170^{0}C. Bicacbonat ẩm đưa vào phần nuôi (nạp) của lò, còn cacbonat sản phẩm được chuyển ra ngoài từ cửa ra của lò nhờ guồng xoắn và băng tải chuyển đến nơi đóng gói.

Khí lò nung có chứa hơi nước và gần 90% CO_2 trong khí khô được tách ra từ phần nạp của lò và sau khi làm lạnh, rửa bằng nước trong các thiết bị rửa (7) người ta dùng máy nén đưa vào quá trình cacbon hoá (9) và (8).

Nước lọc từ thiết bị lọc (10) đưa ra phân xưởng tái sinh amiăc (11). Phân xưởng này gồm các thiết bị trao đổi nhiệt. Tại các thiết bị này, nước được đốt nóng nhờ nhiệt của khí thoát ra từ thiết bị chưng cất phân huỷ amiăc NH_4Cl.

Dùng nước lọc trộn lẫn với sữa vôi tưới cho thùng chưng cất (11), sữa vôi được nhận bằng cách tôi vôi trong thùng tôi (3). Phần dưới của tháp chưng sử dụng hơi nước làm chất mang nhiệt.

Từ cửa ra ở phần dưới của thiết bị chưng cất dung dịch clorua canxi được dẫn vào các bể chứa bùn đặt ở phía ngoài nhà máy. Cứ 1T xoda thì thải ra đến 9m^3 dung dịch $CaCl_2$.

Khí chưng có chứa amiăc được làm lạnh trong một dãy thiết bị trao đổi nhiệt (không chỉ ra trên sơ đồ) và đưa vào tháp hấp thụ (6).

Vôi để điều chế sữa vôi và khí chứa 35 – 40% CO_2 được điều chế trong lò nung vôi (1). Khí lò được làm sạch khỏi bụi, làm lạnh trong tháp rửa (2) và nhờ máy nén (5) đưa vào quá trình cacbon hoá.

Phần lớn các quá trình trong sản xuất xoda dựa trên sự trao đổi chất và trao đổi nhiệt bằng cách trực tiếp tác dụng giữa chất lỏng và khí. Vì vậy các thiết bị chính trong nhà máy thường cùng một dạng và là những tháp có vỏ bọc gang và những đoạn tôn. Tôn được làm đáy và nắp trên của tháp, chúng có những cơ chế phun hay phân bố khí. Những tấm tôn ở giữa có những đĩa gắn các mũ.

Các tháp hấp thụ, thiết bị trao đổi nhiệt, tháp rửa thường có các đĩa mũ để tăng bề mặt trao đổi chất và trao đổi nhiệt.

Các thiết bị trong đó huyền phù đối lưu và tách kết tủa là những tháp cacbon hoá. Thiết bị chưng cất có các đĩa 1 mũ.

Trong các tháp nhiều tầng của công nghệ sản xuất xoda, mỗi tầng đều làm việc theo nguyên tắc trộn lẫn hoàn toàn. Tuy nhiên do số lượng của các tầng lớn

nên chế độ chung trong tháp gần với đẩy lý tưởng và khi tính toán các thiết bị này người ta áp dụng những định luật đặc trưng cho đẩy lý tưởng.

Các hệ số tiêu tốn tính cho 1T xoda sản phẩm là (95% Na_2CO_3):

– Nước muối sạch (310 g/l $NaCl$), m^3	5,0
– Nước amiăc (2,5% NH_3), kg	10,0
– Đá vôi (100% $CaCO_3$), kg	1100
– Hơi để sản xuất	$5.24.10^6$
– Điện năng, kWh	40
– Than cốc (*), kg	90
– Majut (*), khí tự nhiên (*), kg	120
– Nước, m^3	75

(*) nhiên liệu được tính với khả năng cấp nhiệt là $29,3.10^3$ kJ/kg.

5.2. PHƯƠNG HƯỚNG CHÍNH HOÀN THIỆN SẢN XUẤT XÔĐA

Tăng năng suất thiết bị, nâng cao hiệu suất sử dụng nguyên liệu, giảm các hệ số tiêu tốn và tăng cường sử dụng phế thải của nền sản xuất khác.

Nhược điểm chính của phương pháp amiăc sản xuất xoda làm cản trở sự phát triển, đó là tạo ra một lượng quá lớn nước thải – dung dịch clorua canxi làm ô nhiễm môi trường xung quanh.

Con đường hiện thực để sử dụng những thải này là sản xuất clorua canxi từ nước thải và sản xuất phân nitơ (NH_4Cl) từ nước lọc. Nhưng những phương pháp này chỉ tận dụng không quá 15% lượng thải chung các clorua. Do đó hiện nay thế giới vẫn đang tìm kiếm những phương pháp mới sản xuất xoda để ít ô nhiễm hơn và tăng hiệu quả kinh tế hơn.

Chương VII

SẢN XUẤT ĐIỆN HOÁ

§1. CÁC QUÁ TRÌNH ĐIỆN HOÁ

Điện hoá là quá trình sản xuất trong đó các phản ứng hoá học xảy ra dưới tác dụng của dòng điện không đổi (một chiều).

Trong công nghiệp áp dụng rộng rãi phương pháp điện phân dung dịch nước và dịch nóng lỏng.

Phương pháp điện hoá so với phương pháp hoá học có nhiều ưu điểm sau: quá trình công nghệ đơn giản, nguyên liệu và năng lượng được sử dụng hoàn toàn hơn, đồng thời có thể nhận được nhiều sản phẩm quý có độ sạch cao mà khi sản xuất bằng phương pháp hoá học không thể nhận được.

Do những ưu điểm trên cho nên quá trình điện hoá được ứng dụng để sản xuất những sản phẩm quan trọng như: clo, xút, hydro, oxy, các chất oxy hoá vô cơ (pemanganat, pesulfat, oxy già...), được dùng để điều chế và làm sạch các kim loại (nhôm, magiê, thiếc, natri, đồng...), dùng để mạ bảo vệ hoặc mạ trang trí các kim loại.

Nhược điểm của phương pháp sản xuất điện hoá là tiêu tốn nhiều năng lượng, trong giá thành sản phẩm thì tiêu tốn điện chiếm một phần đáng kể. Hiện nay vấn đề sử dụng hợp lý năng lượng điện trong sản xuất điện hoá chiếm vị trí hàng đầu. Định mức sử dụng năng lượng điện khi điện phân là hiệu suất theo dòng và hệ số sử dụng năng lượng.

1.1. HIỆU SUẤT THEO DÒNG η

Là tỷ số lượng chất G_{TT} nhận được thực tế khi điện phân do kết quả tiêu tốn một lượng điện nhất định trên lượng chất G_{lt} đáng lẽ nhận được tương ứng với định luật Faradày. Hiệu suất theo dòng thường được biểu diễn thành %:

$$\eta = \frac{G_{TT}}{G_{lt}}.100\% \qquad (7.1)$$

Lượng lý thuyết của chất G_{lt} (kg) được tính theo công thức:

$$G_{lt} = I.\tau.E/1000 \quad (7.2)$$

ở đây:

I– cường độ dòng điện;

τ– thời gian điện phân, h;

E– Đương lượng điện hoá – lượng chất tách ra trên điện cực khi cho 1 A.h đi qua (đối với Cl_2 1,323; $NaOH$ 1,492; H_2 0,0376).

* Ví dụ: Tính hiệu suất theo dòng nếu trong vòng 24 h trong bể điện phân dung dịch muối ăn có dòng 15500 A có thể nhận được 4200 lít kiềm chứa 125 g/l $NaOH$.

Giải:

Theo công thức tính lượng sản phẩm lý thuyết:

$$G_{lt} = \frac{I.\tau.E}{1000}$$

$$G_{lt} = \frac{15500.24.1,492}{1000}$$

Lượng xút thực tế:

$$G_{tT} = \frac{125.4200}{1000} = 525kg$$

Như vậy, hiệu suất theo dòng:

$$\eta = \frac{G_{tt}}{G_{lt}}.100 = \frac{525}{555}.100 = 94,6\%$$

Trong công nghiệp điện phân hiệu suất theo dòng luôn luôn nhỏ hơn 100% bởi có hiện tượng các phản ứng hoá học và các phản ứng phụ. Muốn hiệu suất theo dòng tăng lên thì phải nghiên cứu để làm giảm các phản ứng phụ đi.

1.2. HỆ SỐ SỬ DỤNG NĂNG LƯỢNG μ

Là tỷ số giữa lượng điện lý thuyết cần thiết W_{lt} để nhận được một đơn vị sản phẩm trên lượng điện tiêu tốn thực tế W_{tt}. Biểu diễn %:

$$\mu = \frac{W_{lt}}{W_{tt}}.100\% \quad (7.3)$$

Lượng điện lý thuyết kW.h trên một đơn vị sản phẩm thu được được xác định theo phương trình:

$$W_{lt} = v_{lt}.I.\tau/G_{lt} \quad (7.4)$$

v_{lt} – hiệu thế phân huỷ lý thuyết, V.

Tiêu tốn năng lượng thực tế phụ thuộc vào hiệu điện thế cần cho bể điện phân v_{tt},

$$W_{tt} = \frac{V_{tt}.I.\tau}{G_{tt}} \tag{7.5}$$

Như vậy đặt phương trình (7.4) và (7.5) vào (7.3) ta thu được:

$$\mu = \frac{v_{lt}}{v_{tt}}.\eta\% \tag{7.6}$$

Từ (7.6) thấy rằng hệ số sử dụng năng lượng điện càng lớn thì hiệu suất theo dòng càng cao và hiệu điện thế trong bể điện phân càng thấp.

Trên lý thuyết, điện phân cần bắt đầu khi nào điện thế vào bể lớn hơn điện thế lý thuyết dù là một đại lượng vô cùng nhỏ. Điện thế lý thuyết bằng hiệu số đại số thế cân bằng của anot $\varphi_{a_{cb}}$ và kalot $\varphi_{k_{cb}}$ phản ứng trong điều kiện đó, có nghĩa là:

$$V_{lt} = \varphi_{a_{cb}} - \varphi_{k_{cb}} \tag{7.7}$$

Các thế điện cực cân bằng được tính theo phương trình Nernst:

$$\varphi = \varphi^0 \pm \frac{RT}{z.F} \ln C \tag{7.8}$$

ở đây:

φ^0– thế điện cực chuẩn, V;

R – Hằng số khí lý tưởng, J/g.mol.độ;

T – Nhiệt độ, K;

z – số điện tích của ion;

F – số Farađây, 96500 Culon/đlg;

C – nồng độ, đlg/l.

Trong thực tế người ta đặt vào bể điện phân điện thế v_{tt} là sự hợp thành của điện thế lý thuyết v_{lt} với các điện thế tiêu tốn để thắng sự phân cực nồng độ φ_{nd} quá thế anot φ_a và quá thế catôt φ_k cũng như để vượt qua các trở lực của dịch điện ly, các điện cực, các chỗ tiếp xúc và tấm chắn (nếu có) $\sum IR$:

$$v_{tt} = (\varphi_{cb} - \varphi_{kp}) + \varphi_{KOH} + (\varphi_a - \varphi_K) + \sum IR \tag{7.9}$$

ở đây, R – điện trở, ôm.

Phương trình (7.9) gọi là cân bằng điện thế. Trong thực tế điện thế sử dụng lớn hơn nhiều điện thế lý thuyết.

Dưới đây dẫn ra cân bằng điện thế ở bể có katot sắt và anot grafit điện phân dung dịch clorua natri:

Thế anot φ_{ap}, V	1,320
Thế katot φ_{kp}, V	0,820
Quá thế tách clo φ_a, V	0,192
Quá thế tách hydro φ_K, V	0,210
Tổn thất $\sum IR$, V	1,051

Khi hiệu suất theo dòng bằng 96%, hệ số sử dụng năng lượng bằng:

$$\mu = \frac{1,320 + 0,820}{3,593} 96 = 57,2\%$$

Khi điện phân dịch nóng lỏng thì hệ số sử dụng năng lượng còn thấp hơn nữa. Ví dụ như điều chế Al từ Al_2O_3 hoà tan trong kriolit (Na_3AlF_6) thì điện thế trong bể là v_u = 4,4 V, trong lúc đó điện thế phân huỷ v_T = 1,1 V. Hiệu suất theo dòng là 85%, hệ số sử dụng năng lượng sẽ bằng μ = (1,1/4,4)85 = 20,3%. Trong trường hợp này tổn thất năng lượng là do điện trở lớn của dịch điện phân, của thanh dẫn, của các chỗ tiếp xúc...

§2. ĐIỆN PHÂN CÁC DUNG DỊCH MUỐI ĂN SẢN XUẤT CLO VÀ XÚT

Điện phân các dung dịch có thể tiến hành không kèm theo tách kim loại, hoặc có tách kim loại trên catot. Trong các quá trình điện hoá dung dịch muối không tách kim loại thì phổ biến nhất là dung dịch clorua natri.

2.1. GIỚI THIỆU SẢN PHẨM VÀ ỨNG DỤNG CỦA CHÚNG

Khi điện phân dung dịch clorua natri sẽ thu được clo, hydro và xút $NaOH$

2.1.1. Clo

Ở điều kiện áp suất bình thường và nhiệt độ bình thường Clo là khí màu vàng – xanh với mùi rất hắc. Trong điều kiện bình thường tỷ trọng clo là 3,21 kg/m^3. Ở áp suất khí quyển nhiệt độ sôi của clo là –33,6^{0}C và nhiệt độ đông lạnh là –102^{0}C. Clo hoà tan trong nước, trong các dung môi hữu cơ và tính hoạt động hoá học cao.

Clo được dùng trong công nghiệp hóa học để sản xuất các dẫn xuất hữu cơ chứa clo dùng cho việc điều chế chất dẻo, cao su tổng hợp, sợi hoá học, các chất hoà tan... Ngày nay, 60% sản lượng clo thế giới được dùng để sản xuất những chất

tổng hợp hữu cơ. Ngoài ra clo còn được dùng để sản xuất axit clohydric, clorat... Một lượng clo đáng kể được dùng trong luyện kim để phân hủy các quặng đa kim loại bằng phương pháp clo hoá, dùng trong công nghiệp chế biến dầu hoả, trong y học và vệ sinh để tẩy sạch nước dùng...

2.1.2. Xút ăn da

Là tinh thể đục, tan tốt trong nước, ở áp suất khí quyển nhiệt độ nóng chảy là 328^{0}C. Trong công nghiệp sản xuất *NaOH* rắn và các dung dịch của nó.

Xút ăn da được dùng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghiệp: xenlulo – giấy, sợi hoá học, chế biến dầu mỏ, tổng hợp hữu cơ, nấu xà phòng...

2.1.3. Hydro

Là khí, ở áp suất khí quyển có nhiệt độ sôi là –252,8^{0}C. Hydro dùng để tổng hợp các sản phẩm hữu cơ và vô cơ quan trọng như: amiăc, metanol, các rượu khác nhau, để làm sạch các sản phẩm dầu hoả...

2.2. NGUYÊN LIỆU

Nguyên liệu để sản xuất clo và kiềm là dung dịch muối ăn được nhận bằng cách hoà tan muối rắn hoặc dùng nước muối tự nhiên.

Dung dịch muối ăn dù được điều chế bằng phương pháp nào cũng đều chứa tạp chất muối canxi và magiê khó hoà tan và chúng sẽ phá vỡ chế độ làm việc của bể điện phân.

Quá trình làm sạch nước muối dùng dung dịch xođa và sữa vôi. (Đã đưa ra ở phần sản xuất xôđa).

Sau khi đã làm sạch hoá học dùng phương pháp lắng và lọc để làm sạch khỏi các tạp chất cơ học.

Điện phân dung dịch muối ăn được tiến hành trong các bể với catốt rắn làm bằng sắt (thép) có màng chắn và trong các bể katot lỏng thuỷ ngân.

Các bể điện phân công nghiệp cần phải có năng suất cao, cơ cấu đơn giản, làm việc an toàn và bền vững.

2.3. ĐIỆN PHÂN DUNG DỊCH CLORUA NATRI TRONG BỂ CATOT THÉP VÀ ANOT GRAPHIT

2.3.1. Lý thuyết

Phương pháp này cho phép nhận được kiềm, clo và hydro trong cùng một thiết bị.

Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch clorua natri thì có thể xảy ra hiện tượng:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2 \qquad (7.10)$$

$$2OH^- - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O \qquad (7.11)$$

hoặc: $H_2O - 2e \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$

Bình thường thế điện cực phóng điện ion OH^- là +0,41 V, còn thế điện cực phóng điện các ion clo là +1,36 V. Trong dung dịch clorua natri bão hoà và trung tính, nồng độ các ion hydroxin là gần 1.10^7 đlg/l. Ở 25^0C thế cân bằng phóng điện các ion hydroxyl là:

$$\varphi_{a_{cb}} = \varphi^0 - \frac{RT}{z.F}\ln C = 0,41 - \frac{0,082.298.2,3}{1.96000}\lg 10^{-7} = 0,82V$$

Thế cân bằng phóng điện của các ion clo khi nồng độ $NaCl$ trong dung dịch là 4,6 đlg/l bằng:

$$\varphi_{a_{cb}} = \varphi^0 - \frac{RT}{z.F}\ln C = 1,36 - \frac{0,082.298.2,3}{1.96000}\lg 4,6 = 1,32V$$

Như vậy, trên anot loại thường đầu tiên sẽ phải tách ra oxy vì quá thế nhỏ. Tuy nhiên trên các anot grafit, quá thế của oxy lớn hơn rất nhiều quá thế của clo cho nên sẽ xảy ra hiện tượng phóng điện các ion Cl^- với sự tách clo khí theo phản ứng (1). Sự tách clo sẽ dễ dàng hơn khi tăng nồng độ $NaCl$ trong dung dịch do kết quả của sự giảm thế cân bằng. Đó là một trong những nguyên nhân khi điện phân phải sử dụng những dung dịch clorua natri đậm đặc chứa 310 – 315g/l.

Trên catot trong dung dịch kiềm xảy ra hiện tượng theo phương trình:

$$H_2O + e = H + OH^- \qquad (7.12)$$

Nguyên tử hydro sau khi tái hợp sẽ tách ra ở dạng hydro phân tử:

$$2H \rightarrow H_2 \qquad (7.13)$$

Trong dung dịch muối, các ion Na^+ không có khả năng phóng điện do điện thế phóng điện của chúng cao hơn so với của H^+. Vì vậy các ion OH^- sẽ tác dụng với Na^+ thành $NaOH$. Quá trình phân huỷ $NaCl$ có thể biểu diễn bằng các phản ứng sau:

$$2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$$
$$2H_2O + 2e = 2H + 2OH^-$$
$$2H \rightarrow H_2$$
$$\overline{2H_2O + 2Cl^- \rightarrow Cl_2 + H_2 + OH^-}$$

hoặc là:

$$2H_2O + 2NaCl \xrightarrow{\text{điện phân}} Cl_2 + H_2 + 2NaOH$$

Như vậy trên anot sẽ tạo ra clo, còn trên katot là hydro và xút $NaOH$. Trong quá trình điện phân ngoài những phản ứng chính đã nêu ra còn có thể xảy ra những phản ứng phụ mà một trong số đó là phản ứng (2). Ngoài ra, clo tạo thành trên anot sẽ hoà tan từng phần trong dung dịch điện ly và thuỷ phân theo phản ứng:

$$Cl_2 + H_2O \Leftrightarrow HOCl + HCl \qquad (7.14)$$

Trong trường hợp khuếch tán kiềm (các ion OH^-) đến anot hoặc có sự trộn lẫn các sản phẩm catot và anot thì các axit HCl và $HOCl$ sẽ trung hoà bằng kiềm để tạo ra hypoclorua và clorua natri:

$$HOCl + NaOH = NaOCl + H_2O \qquad (7.15)$$

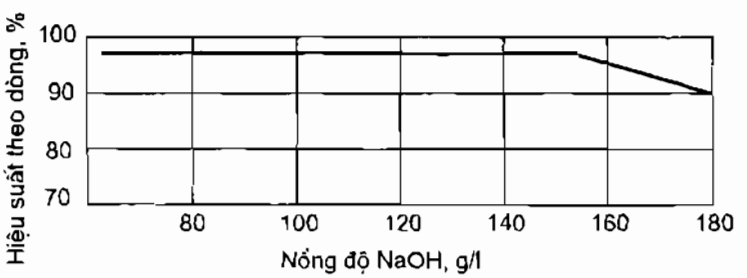
$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O \qquad (7.16)$$

Các ion ClO^- trên anot dễ dàng oxy hoá thành ClO_3^-. Như vậy, do các phản ứng phụ, khi điện phân sẽ tạo ra hypoclorua, clorua và clorat natri. Điều này dẫn đến sự làm giảm hiệu suất theo dòng và hệ số sử dụng năng lượng. Trong môi trường kiềm việc tách oxy trên anot càng dễ dàng hơn, như vậy càng làm giảm các thông số điện phân.

Để hạn chế các phản ứng phụ cần phải thiết lập những điều kiện cản trở sự trộn lẫn các sản phẩm catot và anot. Có thể dùng cách phân chia các không gian anot và katot bằng màng ngăn và lọc dịch điện ly qua màng ngăn theo hướng ngược chiều với chuyển động của các ion OH^- đến anot. Những màng ngăn như vậy được gọi là màng lọc và làm bằng amian.

Tăng nhiệt độ quá trình điện phân và nồng độ $NaCl$ trong dịch điện ly sẽ làm giảm độ hoà tan của clo, giảm nồng độ $NaOH$ trong dịch katot và giảm sác suất xảy ra các quá trình phụ.

Ảnh hưởng của nồng độ kiềm trong dịch katot lên hiệu suất theo dòng đưa ra trên *hình 77*. Từ hình vẽ ta thấy rằng tăng nồng độ $NaOH$ trên 155 g/l sẽ kèm theo sự giảm rõ rệt hiệu suất theo dòng.



Hình 77. *Sự phụ thuộc hiệu suất theo dòng vào nồng độ kiềm trong dịch catot.*

Tăng nhiệt độ điện phân sẽ tăng không những hiệu suất theo dòng mà còn tăng cả độ dẫn điện của dịch điện ly và dẫn đến sự giảm thế hiệu trong bể. Như vậy tăng nhiệt độ sẽ làm giảm tiêu tốn năng lượng điện vì vậy quá trình điện phân dung dịch clorua natri thường tiến hành ở 70 – 80^{0}C.

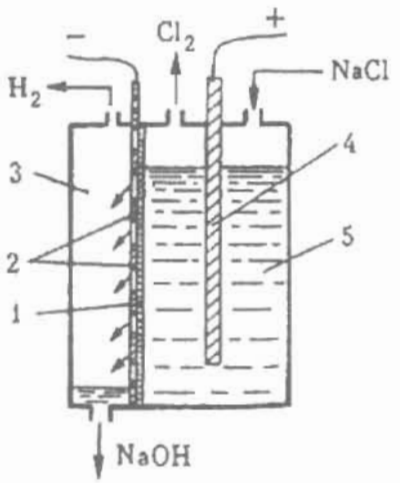
2.3.2. Bể điện phân công nghiệp

Trong công nghiệp sử dụng rất rộng rãi bể điện phân có màng lọc. Sơ đồ nguyên tắc những bể như vậy đưa ra trên *hình 78*.

Bể có katot bị khoan lỗ và làm bằng thép, anot grafit. Người ta đính chặt màng lọc bằng amian vào catot. Dung dịch clorua natri đưa vào không gian anot, được lọc qua màng ngăn đi vào catot. Vận tốc lọc dịch điện ly được đặc trưng bằng độ chảy của màng ngăn v (cm^3/h) và phụ thuộc vào diện tích mặt cắt của màng ngăn F (cm^2), vào áp suất thuỷ lực của cột dịch điện ly h (cm. cột nước), vào độ dày của màng ngăn b (cm) và vào độ nhớt của dịch điện ly μ (cPz):

$$v = (F.h/b.\ \mu)k \qquad (7.17)$$

ở đây k là hệ số chảy qua có tính đến độ xốp của màng ngăn.



Hình 78. *Sơ đồ bể với màng lọc*
1. Màng ngăn; 2. Katot bằng thép; 3. Không gian katot;
4. Anot; 5. Không gian anot

Khi cho dòng điện một chiều đi qua, trên anot tạo ra clo, trên catot tạo ra hydro và kiềm. Kiềm này đi qua các lỗ của catot, chảy vào không gian katot và đi ra ngoài.

Trong bể không xảy ra sự phân huỷ hoàn toàn muối ăn và thiết lập được nồng độ cố định của kiềm và của muối ăn không phân ly hết. Dung dịch điện ly ra khỏi bể chứa 110 – 120 g/l *NaOH* và 180 –170 g/l *NaCl*.

Những bể điện phân công nghiệp có yêu cầu năng suất cao. Dùng katot với bề mặt lớn cho phép thiết lập những bể điện phân gọn với tải trọng đến 50.000A. Màng ngăn trong trường hợp này tự hút hay là "kết tủa" trên bề mặt catot từ huyền phù của sợi amian trong các dung dịch muối – kiềm nhờ có chân không.

* Bể điện phân với màng ngăn kết tủa. Bể này tạo ra từ 3 phần chính: đáy bê tông, catot thép và nắp bê tông.

Đáy có dạng thùng (máng) vuông góc trong đó có rót chì những đầu mối của anot grafit và lõi đồng dùng để dẫn dòng điện. Anot là những tấm grafit. Gần đây bắt đầu sử dụng những anot có hiệu quả hơn đó là oxyt ruteni phủ lên titan. Catot là khung thép, bên trong có một dãy những buồng phẳng từ lưới thép. Sự phân bố những buồng này và bề rông của chúng sao cho khi đặt catot lên trên đáy bể thì các buồng phải nằm chính xác giữa các anot.

Trên nắp bể điện phân có những cửa để nạp dung dịch muối vào và dẫn clo ra.

Bể điện phân có lớp cách nhiệt làm giảm tổn thất năng lượng do sự trao đổi nhiệt với môi trường xung quanh.

Bể điện phân với màng kết tủa làm việc ở 94 – 97°C. Tải trọng của bể 10.000A, hiệu thế là 3,75V, hiệu suất theo dòng là 96%, hệ số sử dụng năng lượng đến 60%.

2.4. ĐIỆN PHÂN CÁC DUNG DỊCH CLORUA NATRI TRONG NHỮNG BỂ CATOT THUỶ NGÂN VÀ ANOT GRAFIT

Sử dụng loại bể này cho phép nhận sản phẩm đậm đặc hơn so với bể màng ngăn.

2.4.1. Lý thuyết

Khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch $NaCl$ thì trên anot grafit xảy sự phóng điện các ion Cl^- và sau đó sẽ thoát ra khí clo $2Cl^- - 2e \rightarrow Cl_2$. Trên catot thuỷ ngân sẽ tách hydro với quá thế lớn.

Nếu trên catot sắt, điện thế tách hydro từ dung dịch trung tính là 0,415V thì trên catot thuỷ ngân là 1,7 ÷ 1,85V. Natri trên thuỷ ngân cũng tách ra với hiệu ứng khử cực lớn và tạo thành hỗn hống natri $NaHg_n$ hoà tan trong lượng dư thuỷ ngân.

Như vậy thế phóng điện natri trên catot thuỷ ngân thấp hơn thế cân bằng tức là bằng 1,2V còn thế cân bằng là 2,71V. Như vậy trên catot thuỷ ngân sẽ xảy ra các quá trình sau: $Na^+ + e \rightarrow Na$; $Na + nHg = NaHg_n$, còn hydro trên thực tế hầu như không tách ra.

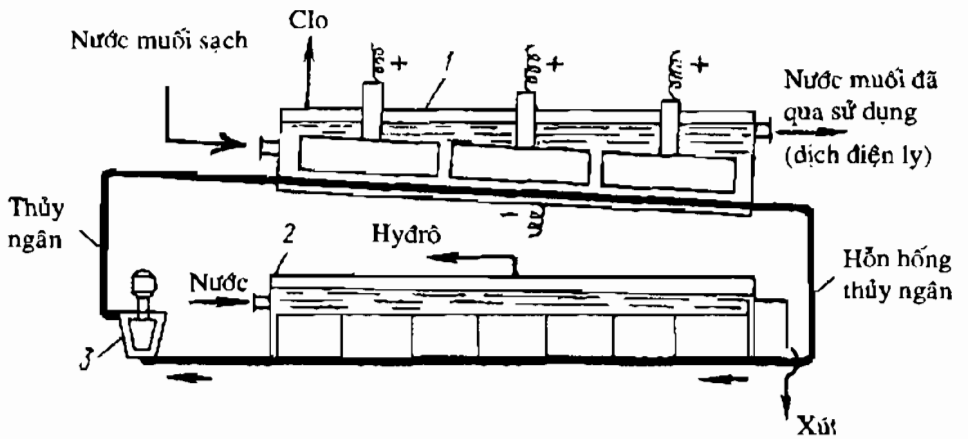
Hỗn hống natri bị phân huỷ bởi nước trong thiết bị đặc biệt theo phương trình phản ứng:

$$NaHg_n + H_2O = NaOH + \frac{1}{2}H_2 + nHg$$

Điện phân trong bể với catot thuỷ ngân được tiến hành ở điện thế trung bình là 4,3 – 4,4V.

2.4.2. Sơ đồ nguyên tắc bể điện phân với catot thuỷ ngân

Sơ đồ được đưa ra trên *hình 79*.



Hình 79. *Sơ đồ bể với catot thuỷ ngân*
1. Bể điện phân; 2. Thiết bị phân huỷ; 3. Bơm.

Bể điện phân với catot thuỷ ngân gồm có 2 phần: bể điện phân và thùng phân huỷ. Bể điện phân và thùng phân huỷ có thể chế tạo riêng biệt và nối với nhau bằng những ống hoặc có thể cùng đặt chung trong một vỏ bọc.

Bể điện phân là một thùng dài có tiết diện vuông góc, phía trên có nắp đậy và anot được gắn đặt trên nắp này (annot grafit), trên đáy thùng nghiêng nhẹ đặt thanh katot và theo thanh này là một lớp thuỷ ngân mỏng chuyển động liên tục. Như vậy đáy bể điện phân là catot.

Bể điện phân được nuôi bằng dung dịch clorua natri đậm đặc (310 – 315 g/l), trong quá trình điện phân dung dịch này sẽ bị nghèo đi đến nồng độ 260 – 270 g/l thì được lấy ra khỏi bể. Sau đó nó được khử clo và trong khi thổi không khí nén, dung dịch sẽ được bão hoà bằng muối, làm sạch khỏi tạp chất và hồi lưu lại quá trình điện phân.

Clo tạo thành ra khỏi bể điện phân bằng cửa ở nắp. Khi thuỷ ngân chuyển dông theo đáy bể điện phân, trong quá trình điện phân sẽ tạo ra hỗn hống natri, hỗn hống này sẽ hoà tan trong thuỷ ngân và dẫn từ bể điện phân vào thùng phân huỷ.

Thùng phân huỷ có thể có cấu tạo khác nhau – dạng nằm ngang hoặc thẳng đứng.

Thùng phân huỷ nằm ngang là máng hình chữ nhật được đóng bằng nắp. Đưa nước vào thùng và lấy sản phẩm kiềm và hydro ra ở phía ngược lại. Đáy thùng phân huỷ có độ nghiêng không lớn lắm, nhờ đó thuỷ ngân chuyển động theo đáy thùng ra khỏi thùng phân huỷ và nhờ những thiết bị nâng khác nhau để đưa trở lại bể điện phân.

Bể điện phân với catot thuỷ ngân chiếm nhiều diện tích, do katot đặt nằm ngang. Cũng có những bể có catot đĩa hõn hống nằm thẳng đứng, song loại bể này tuy gọn hơn nhưng cơ cấu và vận hành phức tạp.

2.5. SO SÁNH HAI BỂ ĐIỆN PHÂN

Bảng 8. *Các thông số làm việc của các bể điện phân*

Thông số	*Bể điện phân*			
	Màng ngăn kết tủa		*Catot thuỷ ngân*	
	ВГК–25	ВГК–50	Р–101	Р–300
Tải trọng, A	25 000	50 000	150 000	300 000
Điện thế, V	3,45	3,7	4,6	4,7
Hiệu suất theo dòng, %	96	96	95	95
Tiêu tốn năng lượng cho 1T Cl_2, kW.h	2720	2920	–	–
Sản xuất clo, T/ngày đêm	0,765	1,53	4,5	9,04

Từ bảng này nhận xét rằng: do điện thế bể catot thuỷ ngân cao hơn nên tiêu tốn năng lượng lớn hơn so với bể màng ngăn. Ngoài ra thao tác bể katot thuỷ ngân phức tạp hơn, vốn đầu tư thiết bị lớn hơn, điều kiện làm việc nặng nề hơn so với bể màng ngăn.

Khả năng nhận được kiềm đậm đặc và không chứa muối ăn là ưu việt của bể điện phân thuỷ ngân. Từ đó kết luận rằng, nếu cần kiềm sạch (để làm nguyên liệu sản xuất sợi visco) thì cần phải sản xuất trong bể điện phân catot thuỷ ngân. Do nhu cầu kiềm sạch ngày càng tăng nên phương pháp điện phân katot thuỷ ngân hiện nay cũng đang được sử dụng rộng rãi.

Trong xưởng điện phân các bể được cấp dòng một chiều và mắc nối tiếp nhau thành từng dãy. Số bể trong từng dãy phụ thuộc vào điện thế. Trong dãy 60 – 70 bể thì điện thế nguồn là 240 – 280V.

Dung dịch kiềm nhận được sau khi điện phân được làm đậm đặc trong những thiết bi cô đặc.

Dung dịch kiềm sản phẩm của bể điện phân màng ngăn chứa 130 – 140 g/l *NaOH* và 180 – 170 g/l *NaCl*. Độ hoà tan muối ăn sẽ giảm đi nếu nồng độ *NaOH* trong dung dịch tăng lên. Như vậy trong kiềm chứa 50% (769 g/l) *NaOH*, ở 20°C thì độ hoà tan *NaCl* là 13,9 g/l. Khi cô dung dịch kiềm điện phân bể màng ngăn thì cùng với sự đậm đặc dung dịch sẽ xảy ra hiện tượng kết tinh clorua natri, muối này sau đó hồi lưu lại quá trình điện phân. Thực tế sau khi cô đặc và nấu chảy người ta nhận được kiềm chứa 92 – 94% *NaOH*, 2 – 3% *NaCl*. Hydro không cần chế biến sơ bộ được chuyển tới nơi tiêu thụ hoặc xả vào khí quyển.

Clo bão hoà hơi nước. Sấy clo tiến hành theo hai bậc. Đầu tiên người ta làm lạnh đến 20 – 30^{0}C trong các thiết bị làm lạnh để ngưng tụ hơi ẩm, sau đó đưa vào các tháp đệm được tưới bằng dầu kuporos.

Clo khô được dẫn theo các đường ống thép (clo khô không phá huỷ kim loại) và nhờ quạt hút hoặc máy nén đưa tới nơi tiêu thụ. Trong nhiều nhà máy tiến hành hoá lỏng clo. Clo được hoá lỏng bằng 3 phương pháp:

1. Ở áp suất $10.10^5 – 12.10^5$ N/m^2 và nhiệt độ phòng;

2. Áp suất khí quyển và nhiệt độ gần –50^{0}C;

3. Áp suất $3.10^5 – 6.10^5$ N/m^2 và nhiệt đô –5 ÷ –25^{0}C.

Clo lỏng được rót vào những bình thép, thùng hoặc xitec có dung tích đến 50 tấn rồi chuyển tới nơi tiêu thụ.

§3. ĐIỆN PHÂN DỊCH NÓNG LỎNG SẢN XUẤT NHÔM

Khi điện phân các dung dịch muối có thể nhận được những chất có điện thế tách ra trên catot rắn dương điện hơn điện thế tách hydro. Trên thực tế một số kim loại âm điện hơn như liti, canxi, natri, magiê, nhôm không thể tách ra từ dung dịch muối trên catot rắn và trong công nghiệp chúng được điều chế bằng phương pháp điện phân các dịch nóng lỏng. Điện phân các dịch điện ly nóng lỏng tuân theo những quy luật chung điện hoá như các dung dịch muối. Tuy nhiên có một vài nét riêng biệt.

Điện phân dịch nóng lỏng được tiến hành ở nhiệt độ cao do sự toả nhiệt khi cho dòng điện một chiều đi qua dịch điện ly. Như vậy năng lượng của dòng điện được dùng để phân huỷ chất, nấu chảy dịch điện ly và điều hoà những tổn thất nhiệt.

Cận dưới của nhiệt độ điện phân được giới hạn bởi sự đông cứng của dịch điện ly hay kim loại. Để quá trình điện phân xảy ra ở nhiệt độ tương đối thấp, trong thành phần dịch điện ly thường dùng những hỗn hợp phức có khả năng tạo thành những otecti dễ nóng chảy. Thực tế điện phân thường có nhiệt độ trong khoảng giới hạn từ 310^{0}C đến 1400^{0}C.

3.1. GIỚI THIỆU SẢN PHẨM VÀ ỨNG DỤNG

Nhôm là kim loại nhẹ, ở 20^{0}C có tỷ trọng 2,7 g/cm^3, t^0_{cn} = 659^{0}C, $t^0_s \approx$ 2500^{0}C.

Nhôm có độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao. Trong môi trường oxy hoá và trong không khí trên bề mặt nhôm tạo ra màng oxyt giúp cho nhôm khỏi bị rỉ.

Al bền với axit nitric và axit hữu cơ. Khi nấu chảy *Al* với các kim loại khác sẽ tăng độ bền cơ học, tăng chất lượng đúc. Phổ biến nhất là hợp kim của nhôm với đồng, mangan, magiê gọi là đura; hợp kim nhôm với silic gọi là silumin.

Tổ hợp giữa tính nhẹ với độ bền, độ dẫn điện và dẫn nhiệt cao nên nhôm và các hợp kim của nó là những vật liệu quan trọng dùng trong công nghiệp chế tạo máy bay, trong công nghiệp giao thông, trong điện tử... Trong công nghiệp hoá học nhôm được dùng để chế tạo đường ống, bể chứa, thiết bị.

3.2. NGUYÊN LIỆU

Nguyên liệu để sản xuất nhôm là oxyt nhôm (Al_2O_3). Oxyt nhôm được nhận từ các khoáng khác nhau: bocxit, nefelin, alunit... Nguyên liệu chính là bocxit có chứa $Al(OH)_3$ hoặc $AlOOH$ cùng với các tạp chất oxyt sắt, oxyt silic...

Nguyên liệu để sản xuất oxyt nhôm đòi hỏi phải có độ sạch cao bởi vì các tạp chất có thể phá huỷ quá trình điện phân.

Sản xuất oxyt nhôm phức tạp. Trong đó gồm các chuyển hoá hoá học kèm theo các quá trình lý học: nghiền mịn nguyên liệu, đun nóng và làm lạnh, để lắng kết tủa, lọc và... Nói tóm lại bản chất của quá trình sản xuất nhôm là tách hydroxyt nhôm khỏi các khoáng khác.

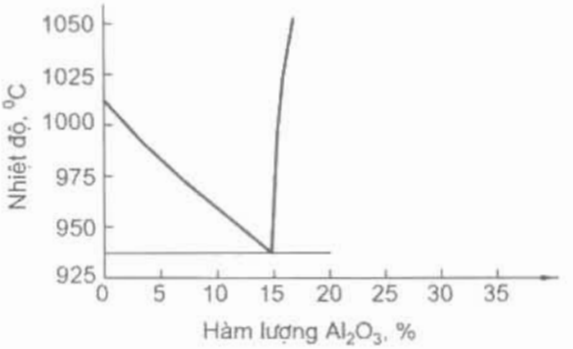
Hydroxyt nhôm khi tác dụng với xođa (nung) hay với $NaOH$ (hoà tách) thì sẽ chuyển thành aluminat natri $NaAlO_2$. $NaAlO_2$ hoà tan trong nước và sẽ tách được các oxyt sắt không hoà tan trong điều kiện này. Nhưng oxyt silic SiO_2 cùng hoà tan phần nào ở dạng Na_2SiO_2. Có thể kết tủa nó từ dung dịch theo dạng $CaO.Al_2O_3.2SiO_2$ hay là $Na_2O.Al_2O_3.2SiO_2$ rồi lọc bỏ.

Từ dung dịch sạch aluminat người ta dùng nhiều cách khác nhau, ví dụ như tiến hành cacbon hoá–sủi bọt dioxyt cacbon qua dung dịch aluminat, khi đó CO_2 sẽ liên kết với ion Na^+ ở dạng xođa. Hydroxyt nhôm sau khi tách khỏi dung dịch đem nung, nhận được sản phẩm chứa đến 99% Al_2O_3. Năng suất oxyt nhôm thành sản phẩm không quá 60%.

3.3. SẢN XUẤT NHÔM

Sản xuất nhôm được tiến hành từ oxyt nhôm hoà tan trong kriolit Na_3AlF_6. Kriolit thuận tiện bởi vì nó hoà tan đủ tốt Al_2O_3, không chứa những ion dương điện hơn nhôm, dẫn điện tốt, đồng thời tăng sự toả nhiệt cần thiết để nấu chảy dịch điện ly, tạo thành với oxyt nhôm hợp kim có nhiệt độ nóng chảy thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của oxyt nhôm nguyên chất (2052^{0}C).

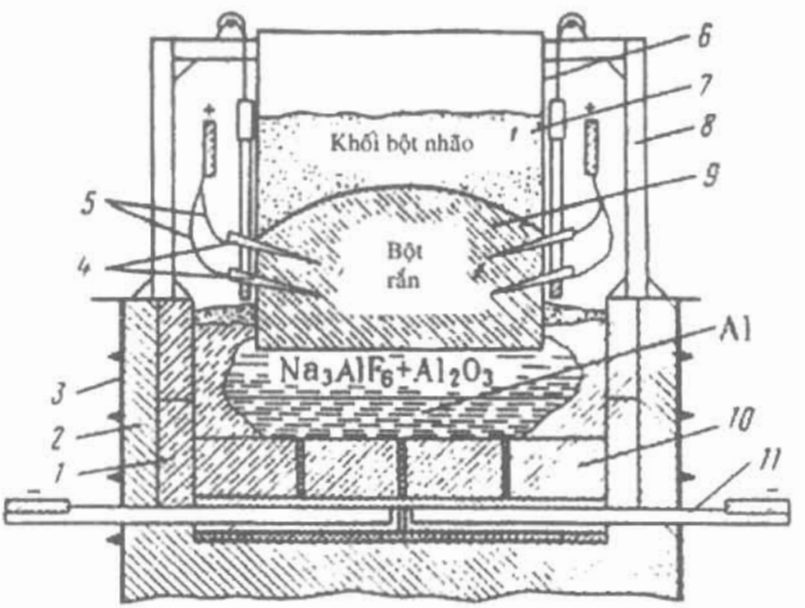
Trên thực tế điện phân tiến hành trong dịch điện ly có chứa 10% Al_2O_3 ở nhiệt độ 950 – 1000^{0}C. Quá trình điện phân tiến hành với sự tách nhôm lỏng trên catot và cháy anot grafit do oxy hoá tách ra trên đó.



Hình 80. *Giản đồ trạng thái hệ Al_2O_3 – Na_3AlF_6*

Khi nhiệt độ điện phân 1000^{0}C tỷ trọng của nhôm 2,35 g/cm^3 còn tỷ trọng của kriolit có chứa 10% Al_2O_3 là 2,03 g/cm^3. Như vậy nhôm nặng hơn sẽ tập trung xuống phía dưới đáy thùng và sẽ lấy ra định kỳ. Do anot bị ăn mòn và phá huỷ trong quá trình điện phân nên để cho bể có thể làm việc liên tục thì phải có cơ cấu đặc biệt của anot.

Bể điện phân với anot tự cháy có thể làm việc liên tục không cần thay anot. Sơ đồ của bể này đưa ra trên *hình 81*.



Hình 81. *Sơ đồ bể điện phân với anot tự cháy*

1. Tấm lát bằng chì
2. Gạch chịu lửa
3. Vỏ lò
4. Chân cắm bằng thép
5. Dây dẫn điện
6. Thùng nhôm
7. Anot
8. Khung đỡ
9. Khối bột anot
10. Bệ bằng cacbon
11. Thanh dẫn catot.

Vỏ của thành bể được bọc bằng gạch chịu lửa và những tấm than graphít. Đáy bể là catot. Phía trên bể có treo khung anot tự cháy, được chế tạo từ thùng nhôm có chứa hỗn hợp anot (hỗn hợp antraxit, cốc, nhựa than đá và khối thiêu). Phần trên của anot, khối vật chất ở trạng thái dẻo, phần dưới ở trạng thái rắn do tác dụng nhiệt độ cao.

Khi anot bị cháy, khung anot bằng nhôm sẽ được hạ xuống, khối bột nhão trong đó sẽ được nung và chuyển thành khối điện cực than. Thùng nhôm sẽ vơi dần và định kỳ sẽ nạp thêm khối bột anot.

Dòng điện đi vào anot được dẫn nhờ những thanh dẫn điện qua những phích cắm dẫn điện đóng sâu vào giữa khối bột anot.

Khi anot cháy thì khối bột bị rơi xuống phía dưới và bột nhão phía trên sẽ tự đẩy xuống. Như vậy anot tự cháy làm việc liên tục. Quá trình điện phân tiến hành khi điện thế 4,2 – 4,5V, tải trọng 80 000 – 150 000A, hiệu suất theo dòng 88 – 90%. Tiêu tốn năng lượng là 16 100 – 16 200 kW.h/1 tấn *Al*. Nhôm nhận được bằng cách điện phân oxyt nhôm có chứa tạp chất cơ bản là sắt và silic. Muốn có *Al* sạch thì phải đem làm sạch nó.

3.4. PHƯƠNG HƯỚNG PHÁT TRIỂN CÔNG NGHIỆP SẢN XUẤT NHÔM

3.4.1. Thế giới

Công nghệ sản xuất nhôm bằng bất kỳ phương pháp nào cũng tiêu tốn nhiều điện năng. Phụ thuộc vào vị trí đặt lò nhôm mà năng lượng điện chiếm khoảng 20 – 40% giá thành sản xuất. Tiêu chuẩn tiêu hao năng lượng phổ biến khoảng 14,5 – 15,5 kWh/kg. Các lò hiện đại có mức tiêu thụ điện năng khoảng 12,8 kWh/kg. Dòng điện để thực hiện điện phân đối với các công nghệ cũ là 100.000 – 200.000 A. Các lò hiện nay làm việc với cường độ dòng điện khoảng 350.000 A. Các lò thử nghiệm làm việc với dòng điện khoảng 500.000 A.

Do tiêu tốn nhiều năng lượng nên các lò luyện nhôm có xu hướng đặt tại các khu vực mà nguồn cung cấp điện dồi dào với giá điện rẻ như: Nam Phi, Oxtralia, Trung Quốc, Trung đông, Nga, Quêbec ở Canada, đảo miền nam New Zealand.

Năm 2004 Trung Quốc là nhà sản xuất nhôm lớn nhất thế giới.

Theo dự báo, năng lực sản xuất nhôm của các nước thuộc Hội đồng hợp tác Vùng Vịnh (GCC) có thể vượt 3,75 triệu tấn/năm vào năm 2010. Công ty Dubai Aluminum (Dubal) là công ty điện phân lớn nhất trong Vùng đang trong giai đoạn đưa sản lượng lên 1,5 triệu tấn/năm vào năm 2011 (năm 2008 công suất 920.000 tấn/năm); Còn công ty Alba sẽ tăng công suất lên 1,3 triệu tấn/năm (năm 1971 công ty này mới đạt sản lượng 120.000 tấn/năm, hiện nay 782.000 tấn/năm).

Giá nhôm trong các năm 2005-2007 tăng lên gấp 03 lần và dự báo sẽ tiếp tục tăng trong thời gian dài vì có sự thông báo đóng cửa tạm thời hoặc đóng cửa vĩnh

viễn các nhà máy điện phân nhôm ở châu Âu và châu Mỹ, các khu vực bị ảnh hưởng rất lớn do chi phí gia tăng.

3.4.2. Việt Nam

Việt Nam được đánh giá là một quốc gia có nhiều quặng bôxit. Trữ lượng quặng bôxit của ta được xác định tới 8 tỷ tấn, tập trung chủ yếu ở phía Nam, khu vực Tây Nguyên, tại địa phận các tỉnh Lâm Đồng, Đắc Nông, Gia lai; Trong đó phần trữ lượng bôxit đã được thăm dò chủ yếu ở Đắc Nông (gồm 7 mỏ) với tổng trữ lượng khoảng 2,7 tỷ tấn; Vùng Bảo Lộc, Di Linh (Lâm Đồng) có 2 mỏ trữ lượng trên 700 triệu tấn và vùng Kongplong – Kanac (Gia Lai) có 2 mỏ trữ lượng 370 triệu tấn. Dự kiến từ nay đến 2010, Việt Nam sẽ tập trung đầu tư khai thác quặng bôxit ở một số khu vực mỏ trọng điểm như Lâm Đồng, Đắc Nông; tuyển và chế biến sản phẩm alumin để xuất khẩu. Sau 2010, khi hạ tầng khu vực mỏ bôxit đã phát triển và có nguồn điện dồi dào hơn, giá điện ưu đãi sẽ nghiên cứu khả năng khai thác bôxit, tăng cường chế biến alumin theo chiều sâu để đầu tư nhà máy sản xuất nhôm đáp ứng nhu cầu trong nước.

§4. SẢN XUẤT AXIT CLOHYDRIC

4.1. TÍNH CHẤT HOÁ LÝ VÀ ỨNG DỤNG

4.1.1. Tính chất

Axit clohydric là dung dịch clorua hydro trong nước. Clorua hydro là khí không màu có $t^0_{cn} = -114{,}2^0$C và $t^0_s = -85^0$C.

Clorua hydro hoà tan rất tốt trong nước và độ hoà tan của nó phụ thuộc rất mạnh vào nhiệt độ.

Khi áp suất khí 760 mm.*Hg* 1lít nước ở 0^0C hoà tan 525,2 lit *HCl*; ở 18^0C hoà tan 451,2 lit *HCl*.

Ở 760 mm*Hg* clorua hydro tạo thành với nước một hỗn hợp đồng sôi (đẳng phí) có chứa 20,24% *HCl* và sôi ở 110^0C.

4.1.2. Ứng dụng

Clorua hydro được dùng với số lượng lớn để hydro clohoá các hợp chất hữu cơ.

Axit clohydric được dùng để sản xuất các muối vô cơ của kẽm, bari... trong luyện kim màu, dùng để sản xuất clopren $CH_2CClCHCH_2$, vinylclorua CH_2CHCl, để sản xuất thuốc nhuộm màu anilin, để thuỷ phân hồ tinh bột (điều chế rượu)...

4.2. PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT

Theo tiêu chuẩn quốc gia thì sản xuất ra những axit clohydric có nồng độ không dưới 27,5 và 31% HCl.

Sản xuất axit clohydric được tiến hành theo hai giai đoạn: điều chế clorua hydro và hấp thụ clorua hydro bằng nước. Các phương pháp khác nhau để sản xuất axit clohydric là do dùng những phương pháp khác nhau để nhận clorua hydro.

4.2.1.Phương pháp sunfat sản xuất clorua hydro

Đây là một trong những phương pháp lâu đời trong công nghiệp. Nó dựa trên sự tác dụng của clorua natri với dầu kuporoc theo phản ứng:

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl - 68,25kJ \qquad (7.18)$$

Phản ứng được tiến hành ở 500 – 550^{0}C trong các lò ống, lúc đó sẽ nhận được sunfat natri rắn và khí có chứa 30 – 40% HCl. Ngày nay phương pháp này hầu như không được sử dụng.

4.2.2.Tổng hợp clorua hydro

Tổng hợp clorua hydro được tiến hành từ clo và hydro nhận được khi điện phân muối ăn. Hydro sẽ cháy trong clo và toả nhiệt:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl + 184,2kJ\ (44,1\ kcal) \qquad (7.19)$$

Hằng số vận tốc k của phản ứng này tăng lên với sự tăng nhiệt độ theo phương trình Arrenius. Hằng số cân bằng phản ứng tạo thành clorua hydro:

$$K_{cb} = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2}.P_{Cl_2}} \qquad (7.20)$$

hoặc là:

$$K_{cb} = \frac{4x_{cb}^2}{\left(1-x_{cb}\right)^2} \qquad (7.21)$$

ở đây P – áp suất riêng phần của các cấu tử.

Ảnh hưởng của nhiệt độ được biểu diễn bằng phương trình:

$$\lg K_P = \frac{9586}{T} - 0,44\lg T + 2,16 \qquad (7.22)$$

Từ phương trình (7.21), (7.22) xác định được sự phụ thuộc x_P vào nhiệt độ.

t^0C	17	727	1727	2227
x_P	$2,51.10^{-17}$	$1,34.10^{-5}$	$0,41.10^{-2}$	$1,30.10^{-2}$

Qua bảng thấy rõ sự phân rã *HCl* thành nguyên tố càng rõ rệt ở nhiệt độ lớn hơn 1500^0C. Trên thực tế tiến hành đốt cháy an toàn và không nổ hydro trong clo ở 2300 – 2400^0C. Trong hỗn hợp phản ứng có 5 – 10% lượng dư hydro cho phép sử dụng clo hoàn toàn hơn.

Tác dụng clo với hydro được tiến hành trong các thiết bị làm việc theo chế độ gần với đẩy lý tưởng. Khí ra khỏi thiết bị chứa 80 – 90% *HCl* cho phép sản xuất được axit có nồng độ trên 31%.

4.2.3. Hấp thụ clorua hydro bằng nước

Hấp thụ clorua hydro bằng nước sẽ kèm theo sự tạo thành các hydrat và toả nhiệt. Nếu không dẫn nhiệt ra thì không thể nhận được axit có nồng độ đậm đặc hơn hỗn hợp đồng sôi. Để nhận được axit có nồng độ đặc hơn thì phải dùng những biện pháp để dẫn nhiệt ra ngoài môi trường xung quanh một cách mạnh mẽ, như vậy đòi hỏi phải có thiết bị phức tạp.

Trên thế giới đã đề xuất phương pháp hấp thụ clorua hydro bằng nước mà không cần dẫn nhiệt ra ngoài tức là tiến hành trong điều kiện đoạn nhiệt. Tuy nhiên nhiệt hấp thụ được điều hoà bởi tổn thất nhiệt do nước hoá hơi mãnh liệt.

Quá trình hồi lưu liên tục được thực hiện trong tháp hấp thụ sẽ nhận được axit 27,5% trong 4 đĩa, axit 31% trong 5 đĩa. Trong công nghiệp phổ biến hơn cả là những tháp đệm hấp thụ được chế tạo từ những vật liệu không bị axit clohydric phá huỷ như: gốm, thạch anh, chất dẻo.

Chương VIII

KỸ THUẬT SẢN XUẤT SILICAT

§ 1. GIỚI THIỆU CHUNG

Công nghệ silicat sản xuất những vật liệu và sản phẩm có tính chất kinh tế rất giá trị. Tính chất của phần lớn silicat được đặc trưng bởi cấu tạo đặc biệt các phân tử của chúng, cơ bản là của nhóm SiO_4^{4-}. Cấu tạo này đặc trưng cho độ bền vững cao giữa các mối liên kết giữa Si^{4+} và O^{2-}, do đó phần lớn các silicat có độ cứng cao và khó nóng chảy.

Những tính chất chung cho các silicat là độ bền hoá học, độ chịu lửa cao và tương đối rẻ tiền.

Ngày nay công nghệ silicat sản xuất nhiều vật liệu và sản phẩm không chứa oxyt silic và hợp chất của nó, ví dụ như điều chế các oxyt chịu lửa và những mặt hàng đặc biệt từ chúng – hợp kim bột chịu nhiệt, manhezi(MgO), manhezi–crom, grafit, các chất kết dính không khí (vôi, thạch cao). Sản xuất những vật liệu này được liệt vào công nghệ silicat do sự giống nhau của các phương pháp sản xuất.

Sản phẩm của công nghệ silicat có ý nghĩa to lớn trong nền kinh tế quốc dân. Công nghiệp silicat được phân chia thành những lĩnh vực riêng biệt như: sản xuất gốm và vật liệu chịu lửa; chất kết dính; thuỷ tinh và xitan.

1.1. ĐỒ GỐM

Đồ gốm là những mặt hàng sản xuất từ đất sét có độ ẩm khác nhau, được tạo hình hay đóng khuôn sau đó sấy và nung. Phụ thuộc vào lĩnh vực sử dụng chia vật liệu gốm thành những nhóm chính:

1.1.1. Gốm xây dựng

Là những sản phẩm dùng để xây dựng nhà, xưởng. Trong nhóm này có gạch xây dựng, gạch tảng (khối), ngói lợp, ống tiêu nước, những đồ gốm khác.

1.1.2. Vật liệu lát

Là những vật liệu dùng phía trong ngôi nhà hoặc là phần tường – gạch lát, tấm lát, bếp điện.

1.1.3. Vật liệu chịu lửa

Là những sản phẩm giữ được tính chất cơ học ở nhiệt độ cao (trên 1000^{0}C) và dùng để xây dựng các lò công nghiệp, các thiết bị phải làm việc trong điều kiện đốt nóng cao.

1.1.4. Gốm mịn

Là nhóm những sản phẩm sứ và gốm tráng men dùng trong đời sống (bát ăn, bể rửa mặt, bể tắm...), trong kỹ thuật điện (sứ cách điện), trong kỹ thuật và thí nghiệm (dụng cụ hoá học, các thiết bị...).

1.1.5. Gốm đặc biệt

Là những sản phẩm có những tính chất đặc biệt dùng trong công nghiệp radio và hàng không...

Trong sản xuất gốm người ta phân biệt gốm thô là những vật liệu xây dựng, vật liệu chịu lửa được sản xuất từ những khối hạt gốm thô, những mảnh sành xốp có cấu tạo không đồng nhất và gốm mịn là những sản phẩm có độ xốp nhỏ, cấu tạo đồng nhất như sứ, tráng men, gốm đặc biệt.

Nguyên liệu để sản xuất gốm là:

+ Vật liệu có tính dẻo – đất sét.

+ Chất phụ gia không dẻo: các oxyt silic (thạch anh, cát), samot nghiền và...

+ Chất phụ gia tăng khả năng xuất hiện pha lỏng: fenspat $[(K,Na)_2O.Al_2O_3.6SiO_2]$, cacbonat ($CaCO_3$, $MgCO_3$)...

1.2. CHẤT KẾT DÍNH (CKD)

Chất kết dính là những vật liệu dạng bột, khi trộn lẫn với nước thì tạo thành khối dẻo tiên cho việc tạo hình, sau đó đóng rắn theo thời gian và trở nên bền, rắn như đá.

Theo tính chất, chất kết dính được chia thành 3 nhóm:

– Chất kết dính không khí: có khả năng đóng rắn và giữ độ bền chỉ trong không khí; Những chất kết dính không khí là vôi, thạch cao và manhezi. Các chất này dùng để tạo ra các vữa xây dựng (vôi), các cấu kiện xây dựng và kiến trúc (thạch cao và manhezi).

– Chất kết dính thuỷ lực: có khả năng đóng rắn và giữ độ bền cả ở trong nước; Các chất kết dính thuỷ lực có nhiều giá trị hơn so với chất kết dính không khí và được dùng để sản xuất bê tông và bê tông cốt sắt, để chế tạo các cấu kiên bề mặt và ngầm của các công trình thuỷ lợi. Đó là vôi thuỷ, xi măng La Mã, xi măng Pooclang, xi măng với những phụ gia khác nhau.

– Chất kết dính bền axit: sau khi đóng rắn bền với tác dụng của các axit vô cơ.

Nguyên liệu để sản xuất chất kết dính là các khoáng tự nhiên và một số phế liệu công nghiệp.

Nguyên liệu tự nhiên thường được dùng là thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$, thạch cao anhydrit $CaSO_4$, đá vôi, đá phấn, đolomit), đất sét (đất sét, cát thạch anh, quặng boxit).

Các bã thải công nghiệp được tận dụng để sản xuất chất kết dính là xỉ luyện kim, bùn nefelin, bùn thải công nghệ sản xuất kiềm và các bùn khác có chứa $CaCO_3$.

1.3. THUỶ TINH

Thuỷ tinh là vật liệu trung tính nhận được khi làm quá lạnh dịch nóng lỏng các oxyt không kim loại và các hợp chất không chứa oxy.

Thuỷ tinh có những đặc tính quang học rất giá trị: độ trong vắt, tính đồng nhất các thông số quang học của những tảng lớn, sự không thay đổi các thông số quang học theo thời gian và khả năng thay đổi thành phần hoá học để tạo sản phẩm với những tính chất quang học định trước.

Tính chất chung của thuỷ tinh là độ bền hoá học cao trước tác dụng của các axit, dung dịch muối, độ cứng cao.

Nhược điểm của thuỷ tinh là độ đòn cao, dễ vỡ, độ dẫn nhiệt thấp dẫn đến độ bền nhiệt kém.

Thuỷ tinh được phân loại theo công dụng và theo thành phần hoá học. Ví dụ như thuỷ tinh tấm làm cửa sổ, thuỷ tinh trắng để sản xuất pha lê, thủy tinh bền hoá, thủy tinh quang học...

Nguyên liệu để sản xuất thuỷ tinh cần phải chứa các oxyt axit, kiềm thổ và những oxyt khác tạo ra khối thuỷ tinh với những tính chất đã định trước.

Những nguyên liệu này có thể là cát thạch anh, axit boric, borăc, xoda, sunfat natri, cacbonat kali K_2CO_3, đá vôi, phấn, manhezi, barit $BaSO_4$, viterit $BaCO_3$, cao lanh $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$, Pb_3O_4, PbO, nefelin $[(Na, K)_2O.Al_2O_3. 2SiO_2]$, fenspat (aluminosilicat natri, kali, canxi)...

Trong những năm gần đây khoa học và công nghiệp silicat đã và đang nghiên cứu tạo ra những vật liệu mới đáp ứng yêu cầu của kỹ thuật điện tử, hàng không, bán dẫn, nguyên tử, tên lửa.

Những vật liệu này phải có độ bền cơ học cao, chịu lửa đặc biệt cao, bền hoá và bền nhiệt đồng thời có những tính chất thuộc về kỹ thuật điện tử, radio...

Đối với kỹ thuật hoá học những vật liệu có độ bền hoá cao, bền lửa là rất có giá trị và được sử dụng rộng rãi. Đó là gốm thạch anh và xitall. Gốm thạch anh được sản xuất từ cát thạch anh đem nấu chảy, rót, nung. Để nhận được vật liệu cách nhiệt (gốm bọt thạch anh) khi nấu chảy phải cho thêm chất tạo bọt.

Gốm thạch anh có độ bền nhiệt và bền hoá cao, hệ số dãn nở nhiệt nhỏ, có các thông số vật lý tốt và độ dẫn nhiệt kém. Do đó được sử dụng rộng rãi trong các lĩnh vực hoá học, kỹ thuật điện và trong kỹ thuật tên lửa.

1.4. XITALL (THỦY TINH KẾT TINH)

Xitall là vật liệu từ thuỷ tinh kết tinh đồng đều, chiếm vị trí trung gian giữa thuỷ tinh và gốm.

Xitall bền hơn thuỷ tinh, cứng hơn thép cacbon, có độ bền hoá, bền nhiệt cao, có tính chất điện môi tốt, hệ số dãn nở nhỏ.

Khi điều chế xitall, trong khối thuỷ tinh tạo thành những mầm kết tinh từ đó các tinh thể phát triển lớn lên, các tinh thể này của pha chính quyết định tính chất của vật liệu.

Thay đổi thành phần thuỷ tinh ban đầu có thể nhận được các xitall với những tính chất định trước.

§ 2. KỸ THUẬT SẢN XUẤT CHẤT KẾT DÍNH (CKD)

2.1. GIỚI THIỆU CHUNG

2.1.1. Định nghĩa

Là những chất bột mịn khi trộn lẫn với nước thì thành khối dẻo, sau một thời gian sẽ rắn lại và có khả năng liên kết với các chất khác.

2.1.2. Phân loại

– CKD không khí.

– CKD chịu nước.

– CKD đặc biệt.

2.1.3. Đặc tính và thành phần CKD

2.1.3.1. Đặc tính

Chịu nén theo cường độ chịu nén (KG/cm^2). Qua cường độ chịu nén có thể xác định chất lượng CKD và chuyển thành thông số kỹ thuật được kí hiệu là P. Ngoài ra còn có kí hiệu là "MAC" hay "TEM".

Ví dụ: Ximăng P.500 là cường độ chịu nén của ximăng đạt 500 KG/cm^2.

Ngày nay, xi măng Việt Nam được sử dụng ký hiệu PC30, PCB40 theo tiêu chuẩn Việt Nam.

2.1.3.2. Thành phần

**Thành phần hoá học* gồm có CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

– CaO là oxyt chủ yếu để kết hợp với các oxyt khác tạo khoáng. Ví dụ:

$3CaO + SiO_2 \rightarrow 3CaO.SiO_2$ viết tắt là C_3S

CaO không được tồn tại dưới trạng thái tự do mà phải ở dạng khoáng vì nếu có nhiều CaO tự do sẽ gây sự biến dạng các công trình do hiện tượng thay đổi thể tích.

– SiO_2 cũng là thành phần quan trọng để tạo khoáng cùng với các oxyt khác. Khoáng có SiO_2 có tính kết dính và chịu nước.

– Al_2O_3 kết hợp với CaO tạo ra khoáng có tính chất đóng rắn nhanh. Khi đóng rắn thì có cường độ cao.

– Fe_2O_3 chủ yếu để giảm thấp nhiệt độ nung và tạo ra pha lỏng để CaO và SiO_2 kết hợp với nhau dễ dàng. Xi măng có nhiều Fe_2O_3 đóng rắn chậm nhưng bền vững trong môi trường sunfat.

Trong kỹ thuật người ta xác định tỷ lệ các oxyt với nhau và gọi là modun:

– Hệ số thuỷ lực m:

$$m = \frac{\%CaO}{\%\left(SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3\right)} \tag{8.1}$$

Nếu $m < 1,7$ là CKD không khí.

$m > 1,7$ là vôi thuỷ.

$m = 1,9 \div 2,4$ là ximăng P.

– Hệ số silic n:

$$n = \frac{\%SiO_2}{\%\left(Al_2O_3 + Fe_2O_3\right)} \tag{8.2}$$

$n = 1,7 \div 3,5$ là xi măng P.

– Hệ số alumin p:

$$p = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3} \tag{8.3}$$

$p = 1 \div 2,5$ là xi măng P.

Hệ số bão hoà KH là tỉ số lượng CaO còn lại sau khi đã tác dụng bão hoà với các oxyt khác ($2CaO.SiO_2$; $3CaO.Al_2O_3$ và $CaSO_4$) trên lượng oxyt canxi lý thuyết cần thiết để tác dụng bão hoà hoàn toàn với oxyt silic (dạng $3CaO.SiO_2$).

$$KH = \frac{\left(CaO\ chung - CaO\ tự\ do\right) - \left(1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3 + 0,7SO_3\right)}{2,8\left(SiO_2\ chung - SiO_2\ tự\ do\right)} \tag{8.4}$$

Đối với xi măng P thì $KH = 0.8 \div 0.95$.

Còn nếu $KH = 1$ thì có CKD lý tưởng.

Giải thích:

Muốn có xi măng chất lượng tốt thì các oxyt trong clinker phải tác dụng với nhau để tạo khoáng chủ yếu $3CaO.SiO_2$; $2CaO.SiO_2$; $3CaO.Al_2O_3$; $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$.

Thực tế trong quá trình nung thì các oxyt Al_2O_3, Fe_2O_3 và SO_3 hoàn toàn kết hợp với CaO đến bão hoà, chỉ có SiO_2 là không kết hợp với CaO đến mức bão hoà.

Các hệ số trong biểu thức là tỷ lệ của các oxyt kết hợp với nhau để tạo thành các hợp chất cần thiết, tính toán theo lượng phân tử:

$$\frac{3CaO}{SiO_2} = 2,8;\ \frac{3CaO}{Al_2O_3} = 1,65;\ \frac{CaO}{Fe_2O_3} = 0,35;\ \frac{CaO}{SO_3} = 0,70$$

Khi tính toán hỗn hợp phối liệu khó tính chính xác vì trong clinke xi măng có chứa CaO tự do. Vì vậy khi tính toán phối liệu có thể dùng công thức rút gọn:

$$KH = \frac{CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3)}{2,8SiO_2} \qquad (8.5)$$

* *Thành phần khoáng* chủ yếu là alit, belit và chất độn.

– Alit $3CaO.SiO_2$ viết tắt là C_3S. Là khoáng chủ yếu tạo ra CKD, cường độ của xi măng và tính chịu nước.

– Belit $2CaO.SiO_2$ viết tắt là C_2S. Cũng là khoáng chủ yếu tạo ra CKD và cường độ, tính chịu nước nhưng mức độ kém hơn khoáng C_3S.

– Aluminat canxi: C_3A– tạo ra cường độ của CKD. C_4A– tạo ra tính chịu nước của CKD.

$$Al_2O_3 + 3CaO \rightarrow C_3A$$

$$Al_2O_3 + 5CaO \rightarrow C_5A$$

– Xelit. Tạo ra tính chịu nước của CKD.

$$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 = C_4AF$$

2.2. CHẤT KẾT DÍNH KHÔNG KHÍ

Bao gồm vôi, thạch cao, manezi.

2.2.1. Thạch cao

Chia 2 loại chủ yếu:

– Thạch cao nung ở t^0 thấp (còn gọi là thạch cao xây dựng). Công thức $CaSO_4.0,5H_2O$. Có khả năng đóng rắn nhanh.

– Thạch cao nung ở t^0 cao (còn gọi là anhydric). Công thức $CaSO_4$. Khả năng đóng rắn chậm.

2.2.2. Vôi

Đá vôi sau khi nung cho vôi sống, vôi sống tác dụng với nước thành vôi tôi.

Đá vôi để làm nguyên liệu thường lẫn tạp chất đất sét. Nếu hàm lượng đất sét > 8% thì sau khi nung sẽ được vôi thuỷ.

Phân loại vôi:

– Vôi béo: ít tạp chất, dễ tôi.

– Vôi gầy: nhiều tạp chất, khó tôi.

2.2.2.1. Nguyên liệu

Đá vôi chia 3 loại:

Loại I chứa > 95% $CaCO_3$; 2,5% $MgCO_3$; < 2% đất sét.

Loại II chứa > 82% $CaCO_3$; 10% $MgCO_3$; < 8% đất sét.

Loại III chứa > 50% $CaCO_3$; 40% $MgCO_3$; < 8% đất sét.

Miền Bắc nước ta hầu hết là loại I và II.

2.2.2.2. Phản ứng hoá học của quá trình nung

$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2 - Q$$

Đây là phản ứng thu nhiệt và thuận nghịch. Các điều kiện tiến hành:

- $t^0 > 600^0$C đá vôi bắt đầu phân huỷ. Nhiệt độ tăng thì sự phân huỷ tăng.
- $t^0 > 900^0$C quá trình phân huỷ xảy ra mãnh liệt.

Thực tế nung ở $t^0 = 900–1100^0$C. Nguồn cung cấp nhiệt lấy từ ngoài vào (than).

– Nếu $t^0 > 1200^0$C thì các tạp chất trong đất sét sẽ tác dụng với CaO và tạo ra vôi có tính chất của vôi thuỷ. Loại vôi này khó tôi, hoạt tính giảm.

– Áp suất: Để bảo đảm cho phản ứng xảy ra hoàn toàn thì phải tách CO_2. Muốn vậy phải có chế độ thông gió tốt trong lò nung để CO_2 thoát ra ngoài.

– Kích thước nguyên liệu từ 60 – 150 mm. Quan trọng nhất là các hòn liệu phải có kích thước đồng đều. Kích thước của nhiên liệu có thể 40 – 60 mm.

2.2.2.3. Sự tạo khoáng khi nung vôi

Khi nung vôi sẽ tạo CaO, còn đất sét sẽ cho SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 và như vậy sẽ tuỳ ở mức độ mà tạo ra các khoáng:

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$$
$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CA$$
$$3CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_3A$$
$$CaO + Fe_2O_3 \rightarrow CF$$

$$4CaO + Al_2O_3 + Fe_2O_3 \rightarrow C_4AF$$

Vì không tạo ra khoáng C_3S nên chất lượng kết dính của vôi kém hơn nhiều so với xi măng.

2.2.2.4. Thiết bị nung

– Lò đầy: thiết bị thủ công. Làm việc gián đoạn từng mẻ 12 – 20 ngày. Thời gian nung là 5 ÷ 9 ngày. Nhiên liệu là than và củi. Sản phẩm chất lượng kém, lao động nặng nhọc.

– Lò đứng: làm việc liên tục, bán liên tục. Năng suất cao hơn lò đầy và được ứng dụng phổ biến.

– Lò vòng: ít dùng.

– Lò quay: đường kính 1 – 2 m; dài 5 – 6 m; làm việc liên tục. Nhiên liệu khí hay lỏng. Loại này ít phổ biến vì không phù hợp với điều kiện Việt Nam.

2.2.2.5. Quá trình tôi vôi và đóng rắn vôi

**Tôi vôi:*

$$CaO + H_2O \Leftrightarrow Ca(OH)_2 + Q$$

Đây là phản ứng toả nhiệt và thuận nghịch.

– Tăng t^0 thì quá trình sẽ bị chậm lại vì màng keo $Ca(OH)_2$ tạo thành sẽ ít tan trong nước khi t^0 cao, màng keo ngăn cản nước xâm nhập vào bên trong phần CaO còn lại. Do đó cần hạ nhiệt độ khi tôi vôi.

– Khi tôi có khuấy trộn mạnh để phá màng keo và tăng bề mặt tiếp xúc pha L– R.

– Chất lượng vôi tốt (giàu CaO) thì vận tốc nhanh, giảm thời gian, chất lượng vôi tôi mịn.

– Kích thước hạt: vôi hạt lớn tôi khó và lâu, hạt bé dễ tôi nhưng lại ảnh hưởng đến quá trình nung. Thường có kích thước 50 – 60 mm.

Vôi để lâu trong không khí khó tôi vì bị CO_2 và H_2O của không khí tác dụng tạo màng $CaCO_3$ và $Ca(OH)_2$ ngăn trở sự xâm nhập của nước vào vôi khi tôi.

**Đóng rắn vôi:*

– Vôi mất nước lý học và $Ca(OH)_2$ dần dần kết tinh tách ra từ dung dịch bão hoà.

– $Ca(OH)_2$ tác dụng với CO_2 của không khí tạo thành $CaCO_3$:

$$Ca(OH)_2 + CO_{2(KK)} \Leftrightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Muốn tăng nhanh quá trình đóng rắn thì phải tăng sự tiếp xúc của $Ca(OH)_2$ với CO_2 không khí. Muốn vậy phải tạo nhiều kẽ hở trong $Ca(OH)_2$ để tăng bề mặt tiếp xúc pha. Trên thực tế thường trộn cát đen hoặc cát vàng. Khi vôi trộn cát sẽ tạo

ra nhiều kẽ hở, tạo điều kiện để vôi tiếp xúc với CO_2 không khí, nhờ vậy vôi sẽ đóng rắn nhanh. Nhờ có cát thì nước cũng dễ thoát đi. Nhưng nhiều cát quá vôi sẽ không đóng rắn tốt.

Tỷ lệ đóng rắn tốt nhất là vôi/cát = 1/3. Ngoài ra thêm cát sẽ tránh hiện tượng nứt vỡ sản phẩm vì khi vôi đóng rắn sẽ có hiện tượng co thể tích.

2.3. CHẤT KẾT DÍNH CHỊU NƯỚC

2.3.1. Giới thiệu chung

Được chia ba loại:

* *Vôi thuỷ:* là vôi có thành phần đất sét hơn 8%. Vôi thuỷ có $n = 1,7 \div 1,9$.

Vôi thuỷ đóng rắn nhanh và có "MAC" từ $6 \div 25$.

Thành phần vôi thuỷ gồm: CaO; $2CaO.SiO_2$; $2CaO.Fe_2O_3$; MgO và SiO_2.

Vôi thuỷ dùng để xây dựng các móng nhà, công trình thuỷ lợi nhỏ, bê tông cường độ thấp và chịu nước.

* *Xi măng La Mã:* $2CaO.SiO_2$ (C_2S); $CaO.Al_2O_3$ (CA); $2CaO.Fe_2O_3$ (C_2F); MgO. Xi măng La Mã không tôi được nên phải đem nghiền mới sử dụng. Xi măng La Mã đóng rắn rất nhanh và có cường độ khá cao: 25; 50 và 100 kg/cm^2.

Xi măng La Mã dùng để xây dựng những công trình trên cạn và dưới nước, sản xuất bê tông cường độ thấp.

Việc sản xuất vôi thuỷ và xi măng La Mã hiện nay không phổ biến rộng vì hiệu quả kinh tế kém.

2.3.2. Xi măng Poocläng (ximăng P)

Xi măng P là chất kết dính chịu nước được sản xuất từ hai nguyên liệu chủ yếu là đá vôi và đất sét, nung đến nhiệt độ 1.450^{0}C và sau đó làm lạnh rồi nghiền mịn.

* Quá trình sản xuất xi măng P chia làm 3 giai đoạn chủ yếu:

– Giai đoạn I: Chuẩn bị nguyên liệu và hỗn hợp phối liệu.

– Giai đoạn II: Nung phối liệu tạo clinker.

– Giai đoạn III: Cho thêm phụ gia và nghiền mịn để tạo thành xi măng P.

* Tuỳ thuộc vào giai đoạn I mà chia thành 2 phương pháp sản xuất: ướt và khô.

– Phương pháp ướt: Nguyên liệu được trộn đều, nghiền chung với nước rồi đưa vào lò ở dạng lỏng. Phương pháp này cho xi măng có chất lượng cao nhưng thiết bị cồng kềnh và tiêu tốn nhiều năng lượng.

– Phương pháp khô: Nguyên liệu trộn không đều nên chất lượng giảm song thiết bị đơn giản, đầu tư thấp, ít tốn điện năng.

* *Nguyên lý sản xuất ximăng P:*

Dưới tác dụng của nhiệt độ cao các oxyt trong nguyên liệu sẽ phân huỷ và tác dụng với nhau để tạo ra những khoáng silicat tồn tại ở dạng lỏng khi t^0 =

1450^{0}C. Sau khi làm lạnh, các khoáng sẽ tạo ra những hạt rắn gọi là klinker. Đem nghiền klinker với những phụ gia khác sẽ thành xi măng P.

2.3.3. Nguyên liệu sản xuất xi măng P

2.3.3.1. Đá vôi

Chủ yếu cung cấp CaO. Có thể dùng nhiều loại như đá vôi, đá phấn, đá cẩm thạch, đá hoa cương. Nói chung đá nào nung vôi được thì có thể dùng để sản xuất xi măng được.

2.3.3.2. Đất sét

Trong đất sét có chứa những khoáng chính như:

Caolinit $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$

Bentonit $Al_2O_3.SiO_2.5H_2O$

và một vài khoáng khác cung cấp: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

Nếu như Fe_2O_3 trong đất sét có hàm lượng nhỏ thì phải đưa thêm quặng sắt vào.

2.3.3.3. Phụ gia

Tuỳ thuộc vào yêu cầu chất lượng sản phẩm mà đưa vào nhiều hay ít, trước hoặc sau khi nung. Có 4 loại phụ gia thường gặp:

– *Phụ gia khoáng hoá*: tăng cường quá trình tạo các khoáng cần thiết trong quá trình nung klinker. Vai trò gần giống với các chất xúc tác trong phản ứng hoá học nhưng khác là sau khi nung chúng sẽ ở lại luôn trong sản phẩm.

– *Phụ gia điều chỉnh*: có tác dụng điều chỉnh thời gian đóng rắn của xi măng.

Nếu không có phụ gia điều chỉnh thì xi măng đóng rắn rất nhanh, không đảm bảo thời gian thi công. Vì vậy thực chất phụ gia điều chỉnh để làm chậm quá trình đóng rắn.

Thường dùng thạch cao $CaSO_4.2H_2O$ và một số muối khác $NaCl$, $MgCl_2$.

– *Phụ gia thuỷ*: Tăng cường tính chịu nước của xi măng. Thường dùng SiO_2 hoạt tính, xỉ lò cao hoạt hoá.

– *Phụ gia đầy*: là chất độn, mục đích hạ giá thành sản phẩm. Thường dùng gạch, ngói vỡ đem nghiền nhỏ. Lượng phụ gia cho vào nghiền chung với klinker, lượng dùng phụ thuộc vào cường độ xi măng thấp hay cao.

2.3.4. Quá trình hoá lý khi nung klinker

2.3.4.1. Trong lò quay

Chia làm 6 vùng (zôn):

– Vùng sấy: $t^0 > 100^0$C. Quá trình mất nước lý học.

– Vùng đốt: $t^0 \approx 500^0$C. Đất sét mất nước hoá học nên mất tính dẻo, các tạp chất hữu cơ trong đất sét cháy hoàn toàn. Nguyên liệu tơi ra thành bột.

Hai vùng này chiếm 50 – 60% chiều dài lò.

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \rightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O$$

– Vùng phân huỷ: $t^0 = 900 - 1000^0C$. Đá vôi phân huỷ tạo CaO. Bắt đầu phản ứng $CaO + SiO_2$ để tạo ra C_2S pha rắn.

$$Al_2O_3.2SiO_2 \rightarrow Al_2O_3 + 2\,SiO_2$$

$$CaCO_3 \xrightarrow{900^0C} CaO + CO_2$$

– Vùng toả nhiệt: $t^0 = 1000 \div 1300^0C$. Các phản ứng phân huỷ xảy ra mãnh liệt tạo ra các khoáng ở pha rắn:

1000^0C:

$$CaO + Al_2O_3 \rightarrow CA$$

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S$$

$1200 - 1300^0C$:

$$5CaO + 3Al_2O_3 \rightarrow C_5A_3 \rightarrow C_3A$$

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow C_2S \text{ (kết thúc)}$$

$$3CaO + Fe_2O_3 \rightarrow C_3F$$

$$C_3F + CaO + Al_2O_3 \rightarrow C_4AF$$

Hai vùng này chiếm 35% chiều dài lò.

– Vùng kết khối: $t^0 = 1300 - 1450^0C$.

Tất cả các pha rắn chuyển thành lỏng, trong đó xảy ra phản ứng $C_2S + CaO \rightarrow C_3S$ là khoáng chủ yếu của xi măng nhưng chỉ tạo ra trong pha lỏng. Vì vậy quá trình phải nung ở nhiệt độ > 1350^0C.

Tại nhiệt độ 1450^0C sự tạo thành C_3S xảy ra mãnh liệt.

Quá trình nung kết thúc và chiếm 10 – 15% chiều dài lò .

– Vùng làm nguội: $t^0 = 1000 - 800^0C$. Không xảy ra quá trình hoá lý. Đơn giản là quá trình làm nguội để clinker ra khỏi lò có nhiệt độ giảm xuống nhiệt độ bình thường.

Vùng này chiếm 10% chiều dài lò.

2.3.4.2. Trong lò đứng

Chia làm 3 vùng.

– Vùng sấy: $t^0 = 100 - 800^0C$.

Xảy ra quá trình mất nước lý học ở $100 - 200^0C$.

$t = 400 \div 500^0C$ mất nước hoá học.

$t = 500 \div 800^0$C đất sét mất tính dẻo.

– Vùng nung: $t = 900 \div 1450^0$C.

Ở $t = 1000^0$C tạo ra khoáng CA, C_2S (chủ yếu là CA, còn C_2S mới bắt đầu).

$t = 1200^0$C tạo C_2S mãnh liệt và tạo ra các khoáng C_3S, CF, C_4AF là chủ yếu. Ngoài ra còn C_5A; C_5A_3.

$t = 1350 \div 1450^0$C tạo pha lỏng và C_3S xuất hiện.

– Vùng làm nguội: $t = 1450 - 200^0$C.

Chủ yếu là quá trình giảm nhiệt độ ngay trong lò đứng vượt qua $t = 675^0$C là nhiệt độ tại đó $\beta C_2S \rightarrow \gamma C_2S$. Mà γC_2S không có tính kết dính và người ta cố gắng hạn chế sự có mặt của nó. Nếu thành phần clinker chứa nhiều γC_2S thì chất lượng xi măng giảm xuống.

Vì vậy khi làm lạnh qua 675^0C phải hạ nhiệt độ nhanh để bảo đảm chất lượng xi măng.

Một trong những nguyên nhân làm chất lượng xi măng lò đứng kém xi măng lò quay là vì công đoạn này (làm lạnh trong lò).

2.3.5. Quá trình gia công clinker thành xi măng

Clinker ra khỏi lò nung có $t = 100 - 200^0$C. Phải gia công tiếp: ủ, nghiền, đóng bao.

2.3.5.1. Ủ clinker

Clinker ra khỏi lò được đưa vào kho ủ. Ủ nhằm mục đích làm nguội clinker và CaO tự do có thời gian hút hơi nước của không khí để hydrat hoá tạo thành $Ca(OH)_2$ làm dãn nở thể tích, gây nứt nẻ khối clinker giúp cho quá trình nghiền được thuận lợi.

Thời gian ủ thường 10 – 15 ngày.

2.3.5.2. Nghiền mịn

Trong khi nghiền cho thêm các phụ gia. Đây là khâu quan trọng. Độ mịn càng cao thì cường độ xi măng càng lớn.

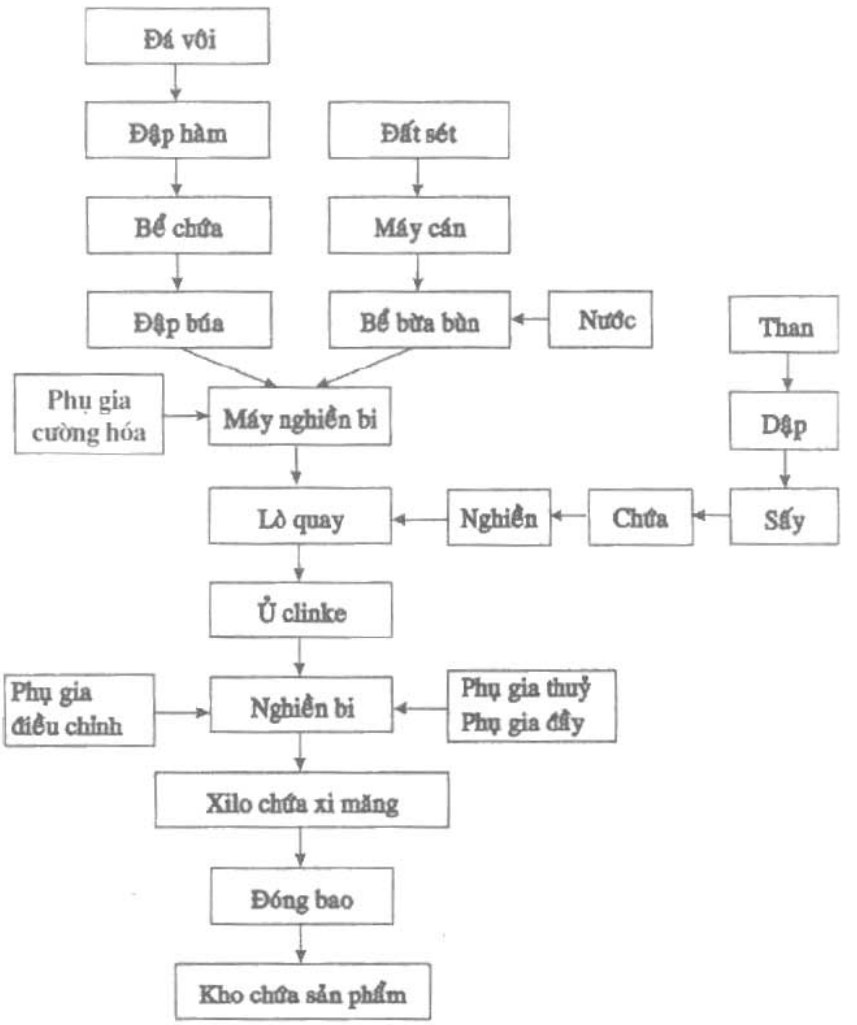
Xi măng P có MAC 400 thì sau khi nghiền dùng sàng loại (4900 lỗ/cm^2) sàng sẽ còn lại 8 – 10% trên sàng.

Xi măng đã nghiền được chứa vào xilô 1000 – 10.000 tấn để đóng bao. Thời gian đóng bao càng ngắn càng tốt vì sẽ tránh cho xi măng khỏi bị hút ẩm.

2.3.6. Các sơ đồ nguyên tắc sản xuất xi măng P

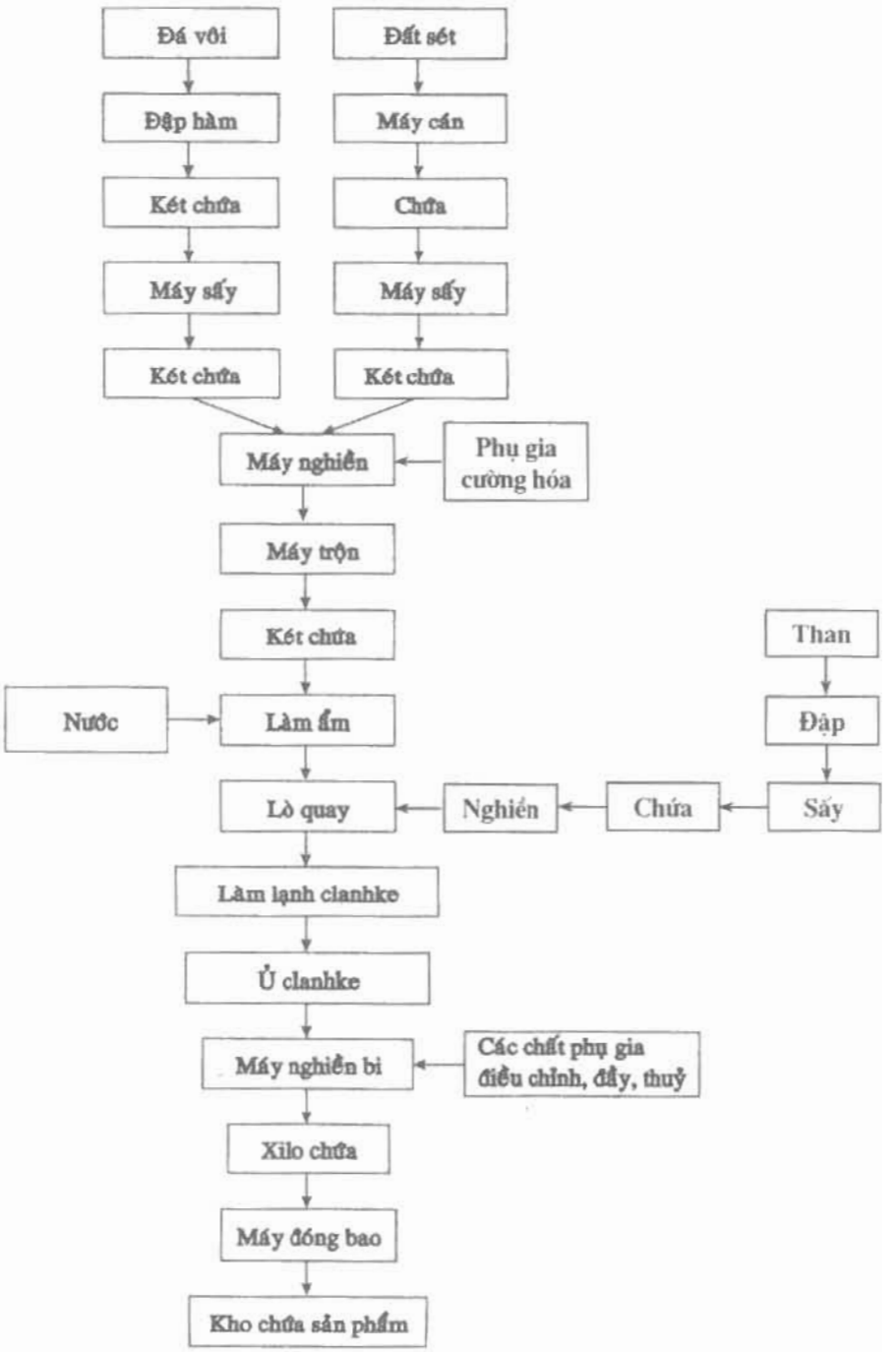
Tuỳ thuộc vào điều kiện sản xuất, nguyên liệu, nhiên liệu, thiết bị và một số yếu tố khác để chọn phương pháp sản xuất ướt hoặc khô, lò quay hay lò đứng.

2.3.6.1. Sơ đồ sản xuất xi măng theo phương pháp ướt lò quay (hình 82)



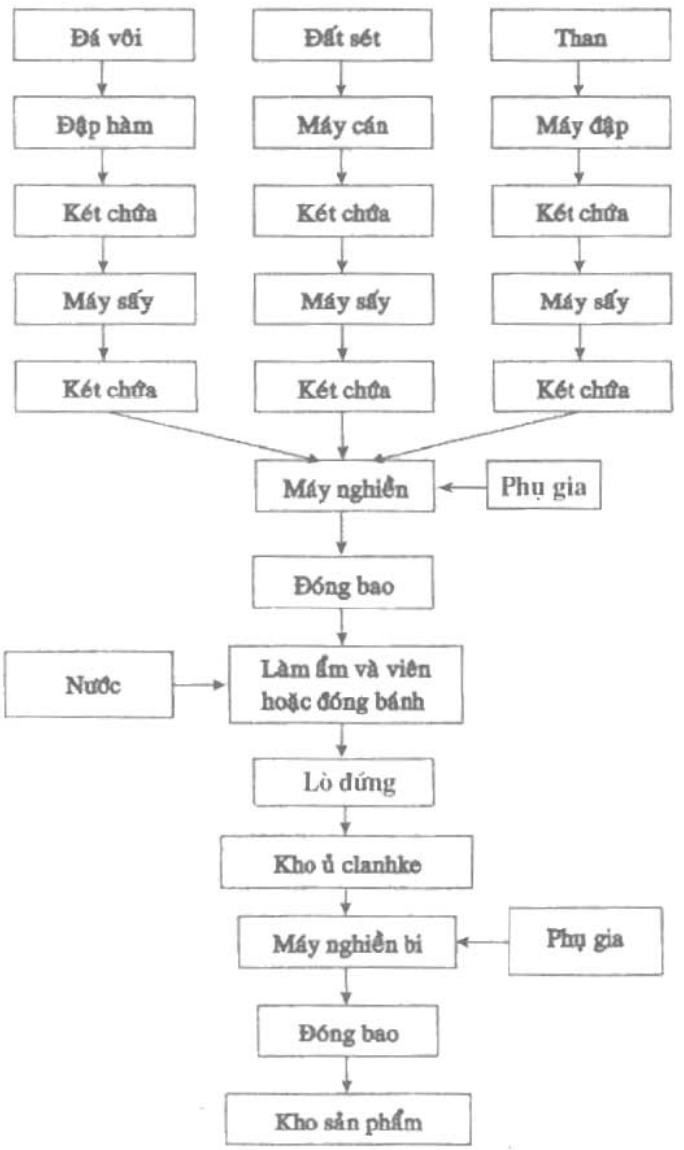
Hình 82.

2.3.6.2. Phương pháp khô lò quay sản xuất xi măng P (Hình 83)



Hình 83.

2.3.6.3. Sản xuất xi măng P theo phương pháp khô lò đứng (hình 84)



Hình 84.

2.3.6.4. So sánh 3 sơ đồ

– Phương pháp ướt lò quay tiêu tốn năng lượng cho quá trình đập và nghiền ít nhưng nhiên liệu tiêu hao để nung luyện lại nhiều hơn so với phương pháp khô lò quay.

– Phương pháp khô năng lượng tiêu tốn cho quá trình nghiền đập nhiều hơn nhưng diện tích sản xuất được thu hẹp vì lò quay dạng này ngắn hơn.

– Chất lượng sản phẩm của phương pháp ướt tốt hơn, xi măng có độ đồng nhất cao, điều kiện vệ sinh môi trường tốt hơn.

Trên thế giới 85% sản lượng xi măng được sản xuất bằng phương pháp ướt lò quay.

2.3.7. Sự đóng rắn và sự ăn mòn xi măng P

2.3.7.1. Quá trình đóng rắn

Gồm 3 giai đoạn: hoà tan, ninh kết (keo hoá) và đóng rắn.

– *Giai đoạn 1*: hoà tan, cho xi măng P hoà tan vào nước. Tốc độ quá trình nhanh.

– *Giai đoạn 2*: Ninh kết (keo hoá). Sau khi hoà tan các khoáng được tạo thành tồn tại ở dạng keo. Thời gian ninh kết là thời gian mất dần tính dẻo của các keo để trở thành trạng thái rắn.

$$C_3S + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2S.H_2O \quad (8.6)$$

$$C_2S + H_2O \rightarrow C_2S.H_2O \quad (8.7)$$

$$C_3A + H_2O \rightarrow C_3A.H_2O \quad (8.8)$$

$$C_4AF + H_2O \rightarrow C_3A.H_2O + CF.H_2O \quad (8.9)$$

Trong xi măng có chất điều chỉnh (thạch cao) nên sẽ xảy ra phản ứng:

$$C_3A.H_2O + CaSO_4 + H_2O \rightarrow C_3A.CaSO_4.H_2O \text{ (hydrosunfo–aluminat)} \quad (8.10)$$

$$C_3A.H_2O + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow C_4A.H_2O \quad (8.11)$$

$$CF.H_2O + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow C_4F.H_2O \quad (8.12)$$

Quá trình đóng rắn do khoáng C_3A, bởi vì khi đóng rắn một phần C_3A hoà tan tạo ra Al^{3+} có khả năng tăng lực keo tụ khiến quá trình đóng rắn nhanh.

Khi có chất điều chỉnh sẽ tạo ra $C_3A.CaSO_4.H_2O$ làm giảm tốc độ đóng rắn do giảm lượng Al^{3+}.

Như vậy tốc độ quá trình ninh kết phụ thuộc vào bản chất keo tụ.

– *Giai đoạn 3*: Kết tinh (đóng rắn). Ở giai đoạn này xi măng rắn dần và cường độ xi măng P phát triển.

Tốc độ đóng rắn phụ thuộc thành phần các khoáng.

2.3.7.2. Quá trình ăn mòn

Xi măng P là chất kết dính chịu nước nhưng với thời gian lâu dài ở trong nước chúng vẫn bị ăn mòn. Nguyên nhân là do $Ca(OH)_2$ có trong thành phần xi măng P hoà tan vào nước.

Tuy nhiên quá trình ăn mòn phụ thuộc vào môi trường kiềm, axit, muối sunfat...

Ví dụ:

– Trong nước ngọt: $Ca(OH)_2$ hoà tan vào nước. Nếu nước có nồng độ vôi thích hợp thì đến khi nào $Ca(OH)_2$ bão hoà sẽ thôi không tan được nữa.

– Trong nước có muối sunfat:

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + CaSO_4.2H_2O \qquad (8.13)$$

$Mg(OH)_2$ là keo vô định hình không kết tinh trong nước thường, do đó làm giảm cường độ cấu kiện xây dựng.

– Nếu trong nước có $CaSO_4$ thì:

$$CaSO_4.2H_2O + C_3A.H_2O + H_2O \rightarrow C_3A.3CaSO_4.31H_2O \qquad (8.14)$$

(hydrosunfo–aluminat)

nhưng $C_3A.3CaSO_4.31H_2O$ chứa nhiều nước nên gây hiện tượng nở thể tích từ 2 – 2,5 lần gây nứt công trình.

2.3.7.3. Biện pháp tránh ăn mòn

– Tăng phụ gia thuỷ.

– Thay đổi thành phần khoáng (giảm thích hợp lượng C_3A và C_3S).

2.4. CÁC LOẠI XI MĂNG KHÁC

2.4.1. Xi măng Poocläng–pujolan

Để tiết kiệm xi măng P là loại CKD tốt có chất lượng cao người ta sản xuất loại xi măng hỗn hợp để dùng trong những trường hợp cần tiết kiệm.

– Xi măng P–pujolan là hỗn hợp được nghiền mịn của clinker xi măng P với những chất phụ gia thuỷ thêm vào với lượng 20 – 50%.

Những phụ gia thuỷ thêm vào là các khoáng đã lưu hoá như: pujolan, diatomit, trepel (khoáng trầm tích có thành phần cơ bản là oxyt silic trung tính).

Xi măng P–pujolan là CKD đặc biệt dùng để xây dựng công trình ngầm dưới nước và dưới đất. Nhưng do hàm lượng SiO_2 cao nên không dùng cho những trường hợp có nhiệt độ môi trường dao động lớn (sẽ gây hiện tượng rạn nứt công trình).

Quá trình đóng rắn xi măng P–pujolan xảy ra chậm chạp.

2.4.2. Xi măng xỉ Poocläng

Là hỗn hợp của clinker xi măng P với xỉ gang (xỉ lò cao) nghiền mịn.

Tính chất: có độ bền nước cao, được dùng trong những cấu kiện bê tông và bê tông cốt sắt không có dao động nhiệt độ lớn.

Giá thành xi măng loại này rẻ. Tính kinh tế cao vì đã thay một phần clinker bằng xỉ thải của các lò cao.

2.4.3. Xi măng trang trí

Có hai loại xi măng màu và xi măng trắng.

2.4.3.1. Xi măng trắng

Quá trình sản xuất giống xi măng P chỉ khác là thành phần Fe thấp (không quá 0,45%) và khoáng C_4AF cũng chỉ chiếm 1 – 1,3%.

Nhiệt độ nung xi măng trắng cao hơn (1500 ÷ 1600^{0}C).

Nhiên liệu đốt không tạo tro.

2.4.3.2. Xi măng màu

– Dùng xi măng trắng trộn với các oxyt màu.

– Dùng xi măng trắng trộn với clinker màu.

2.4.4. Xi măng alumin

Quá trình sản xuất như xi măng P nhưng khác ở chỗ thành phần Al_2O_3 cao (30 – 50%).

Tính chất:

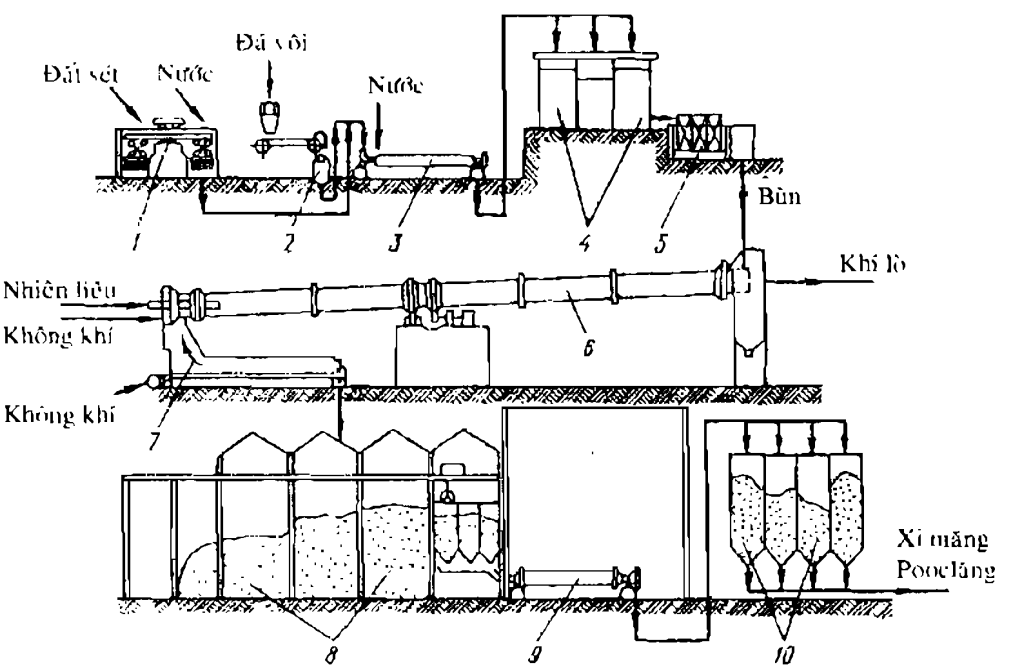
– Bền trong mọi môi trường kể cả môi trường sunfat.

– Cường độ lớn.

– Nhược điểm: khi đóng rắn toả nhiệt lớn.

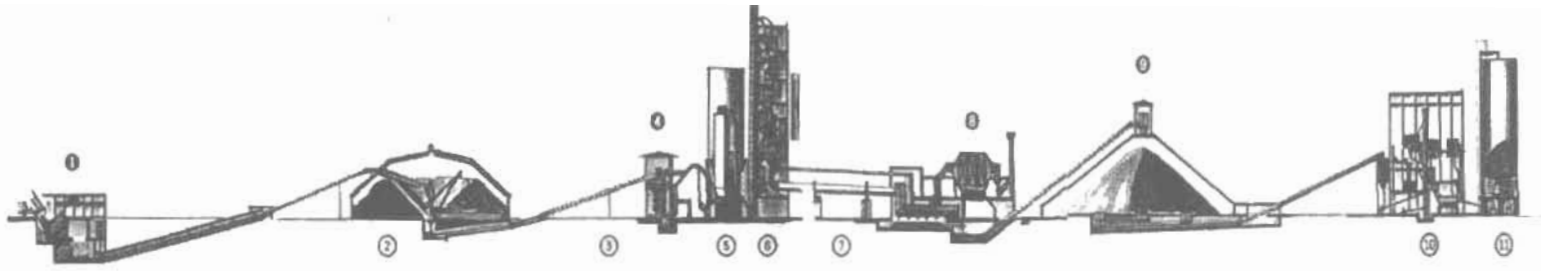
2.5. SƠ ĐỒ NGUYÊN TẮC SẢN XUẤT XI MĂNG POOCLĂNG THEO PHƯƠNG PHÁP ƯỚT

Sơ đồ nguyên tắc sản xuất xi măng Pooclang theo phương pháp ướt đưa ra trên hình 85(a).



Hình 85 (a). *Sơ đồ sản xuất xi măng Pooclăng bằng phương pháp ướt*

1. Máy khuấy đất sét; 2. Máy đập búa; 3. Máy nghiền bi; 4. Bể điều chỉnh bùn; 5. Bể bùn; 6. Lò quay; 7. Ghi lò; 8. Kho; 9. Máy nghiền bi; 10. Kho ủ xi măng.



Hình 85 (b). *Sơ đồ sản xuất xi măng Poocläng bằng phương pháp khô*

1. Đập nguyên liệu; 2. Kho chứa nguyên liệu; 3. Phối liệu; 4. Nghiền; 5. Trộn phối liệu;
6. Canxine; 7. Lò quay; 8. Làm nguội; 9. Kho ủ clinke; 10. Nghiền clinke; 11. Xilo chứa xi măng.

Giải thích:

– Đá vôi đập vụn trong máy đập, sau đó chuyển vào máy nghiền trống, tại đây nghiền mịn đá vôi với đất sét. Đất sét đưa vào ở dạng bùn lỏng từ máy khuấy đất sét.

– Từ máy nghiền bùn ẩm được đưa vào các bể bê tông cốt thép có cánh khuấy (hoặc khuấy sục khí) để khuấy hỗn hợp. Các bể này gọi là bể bùn.

Trong các bể bùn hiệu chỉnh hỗn hợp nguyên liệu (khuấy trộn các bùn có thành phần hoá học khác nhau để nhận được tỉ lệ các chất đúng yêu cầu).

– Hỗn hợp nguyên liệu nung trong các lò trống quay. Lò được đốt bằng than bụi, nhiên liệu khí hoặc dầu majut. Các nhiên liệu được đốt cháy bên trong lò.

– Bùn nguyên liệu đưa vào lò từ bể bùn ngang và đi ngược chiều với dòng khí đốt. Khi đó sẽ lần lượt xảy ra sự bay hơi nước, giải hydrat hoá các khoáng, phân ly đá vôi và phản ứng giữa oxyt kiềm tạo thành CaO với các oxyt có trong đất sét SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

– Trong vùng thiêu kết ở 1450^{0}C đã tạo xong clinker xi măng. Clinker tạo thành được làm nguội bằng không khí lạnh trên ghi lò đến 150 ÷ 160^{0}C.

Trong những bộ phận làm lạnh này (được đặt dưới đáy lò), các hạt clinker sẽ phân bố thành từng lớp đều đặn trên lưới ghi lò. Không khí sẽ thổi từ dưới lên sau đó khí nóng này sẽ thổi tiếp vào lò để đốt cháy nhiên liệu.

– Từ thiết bị làm nguội clinker đưa vào kho, tại đó sẽ ủ một thời gian để tôi (hydrat hoá) vôi tự do và kết dính vôi này bằng những chất phụ gia thuỷ lực.

– Clinker đã ủ cùng với các phụ gia trợ nghiền hay phụ gia thuỷ lực và phụ gia thạch cao đem nghiền trong những máy nghiền bi. Xi măng được chứa trong những thùng ủ bê tông cốt sắt có trang bị những đáy thông gió, qua đáy này ở giai đoạn tháo xilô ủ người ta thổi không khí để làm tơi xi măng.

– Chuyển xi măng đã đóng bao đến nơi tiêu thụ.

Để tạo cho xi măng những tính chất đã định nào đó và để làm giảm giá thành của nó có thể dùng các chất phụ gia khác nhau thêm vào chất kết dính, ví dụ: CKD thuỷ lực phải chứa oxyt silic hoạt tính, nó làm tăng độ bền nước của xi măng và tăng độ rắn của xi măng ở dưới nước; thêm những chất độn trơ (cát, đá vôi dolomit); chất tăng độ bền axit (bestaunit, granit); điều chỉnh thời gian đóng rắn (thạch cao)...

Đặc biệt quan trọng là các chất phụ gia thuỷ lực của oxyt silic trung tính, tác dụng của chúng dựa trên cơ sở sự liên kết $Ca(OH)_2$ tự do với hydrosilicat canxi và làm tăng đáng kể mật độ của bê tông. Kết quả là tăng độ bền nước (chống ẩm) của bê tông, làm giảm độ ăn mòn bởi dioxyt cacbon hoà tan ở trong nước.

§ 3. KỸ THUẬT SẢN XUẤT THUỶ TINH VÀ VẬT LIỆU CHỊU LỬA

3.1. SẢN XUẤT THUỶ TINH

3.1.1. Giới thiệu chung

3.1.1.1. Trạng thái

Thuỷ tinh là vật thể vô định hình được tạo thành khi làm quá lạnh dịch nóng lỏng không kim loại và dịch này vẫn giữ được cấu tạo của chất lỏng đồng thời lại có tính chất cơ học của các vật rắn do kết quả của sự tăng dần độ nhớt.

Trạng thái của thuỷ tinh trung gian giữa trạng thái lỏng và rắn. Nó có những đặc trưng đặc biệt sau:

– Tính đẳng hướng: có nghĩa là tính chất của thuỷ tinh ở mọi hướng đều như nhau. (Các vật thể tinh thể ở các hướng khác nhau thì các thông số vật lý khác nhau).

– Sự phụ thuộc của tính chất vào thành phần được thể hiện rất rõ ràng. Một số tính chất của thuỷ tinh (nhiệt dung, độ dẫn nhiệt, tỷ trọng) tuân theo quy luật cộng tính tức là có thể coi đó là tổng các tính chất của các chất có trong thành phần thuỷ tinh.

– Thuỷ tinh có dự trữ năng lượng bên trong lớn so với các chất tinh thể có cùng một thành phần, vì vậy thuỷ tinh ít bền vững hơn và khi kết tinh thì xảy ra hiện tượng toả nhiệt.

– Khi chuyển từ trạng thái lỏng sang trạng thái rắn thì không phát sinh pha mới và tính chất hoá lý của thuỷ tinh biến đổi liên tục. Khi hạ nhiệt độ, độ nhớt của thuỷ tinh tăng lên liên tục và các tính chất khác cũng vậy.

3.1.1.2. Tính chất thuỷ tinh lỏng

– Vật chất có xu hướng chuyển về dạng có năng lượng nhỏ nhất vì vậy thuỷ tinh lỏng có xu hướng kết tinh.

Khả năng kết tinh phụ thuộc vào nhiệt độ. Quá trình kết tinh phụ thuộc vào hai yếu tố: tốc độ tạo mầm và tốc độ phát triển mầm.

– Độ nhớt là tính chất quan trọng của thuỷ tinh. Độ nhớt phụ thuộc vào nhiệt độ. Độ nhớt nhỏ thì dễ khử bọt, thuỷ tinh sản phẩm trong và đẹp.

Ở $t^0 = 1200^0$C thuỷ tinh có độ nhớt từ $10^2 – 10^3$ poiz rất phù hợp cho việc tạo hình thuỷ tinh.

3.1.1.3. Tính chất thuỷ tinh rắn

– Độ bền hoá học của thuỷ tinh:

Bản chất độ bền hoá học của thuỷ tinh được biểu diễn:

$$R_2SiO_3 + nH_2O \rightarrow 2ROH + (n-1)H_2O.SiO_2$$

ở đây: $R = Na, K, Ca...$

Độ bền hoá học được quyết định nhờ $H_2O.SiO_2$ tạo thành lớp "gel" bảo vệ bề mặt thuỷ tinh, nó ngăn cản nước xâm nhập vào lớp thuỷ tinh bên trong và hạn chế sự phá hoại.

– Mật độ thuỷ tinh $D = 2,2 \div 6,5$ (g/cm^3).

– Cường độ thuỷ tinh rất nhỏ nên dễ vỡ. Độ rắn thay đổi theo nhiệt độ và phù hợp với khả năng chịu kéo nhiều hơn chịu uốn.

– Không dẫn điện. Độ dẫn điện riêng của thuỷ tinh kém sứ nên có thể dùng thuỷ tinh thay sứ cách điện.

– Tính bền nhiệt phụ thuộc vào hệ số dãn nở nhiệt α. Hệ số α càng nhỏ thì tính bền nhiệt của thuỷ tinh càng tăng. Ví dụ:

Thuỷ tinh thạch anh $5,6.10^{-7}$. (độ$^{-1}$)

Thuỷ tinh phích nước $70 \div 90.10^{-7}$ (độ$^{-1}$)

Thuỷ tinh dụng cụ thí nghiệm $90 \div 250.10^{-7}$ (độ$^{-1}$)

– Tính chất quang học: có thể cho qua hay giữ lại ánh sáng; có thể phản xạ hay khúc xạ ánh sáng.

Ví dụ thuỷ tinh chứa B_2O_3 cho tia Rơnghen đi qua; thuỷ tinh chứa Pb_2O_5 cản trở tia rơnghen.

3.1.2. Quá trình sản xuất thuỷ tinh

3.1.2.1. Nguyên liệu

** Nguyên liệu chính:*

– Cát là thành phần chính trong thuỷ tinh, cung cấp SiO_2. Cát chiếm $60 \div 70\%$ trong thành phần phối liệu.

Ngoài SiO_2 trong cát còn có các tạp chất CaO, MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3.

Fe_2O_3 là tạp chất có hại cho thuỷ tinh. Nếu hàm lượng Fe_2O_3 cao thì tạo màu sắc không cần thiết cho thuỷ tinh (màu lục).

Thuỷ tinh bình thường có hàm lượng $Fe_2O_3 < 0,1 \div 0,2\%$.

Thuỷ tinh cao cấp có hàm lượng $Fe_2O_3 < 0,01\%$.

Ở Việt Nam chủ yếu dùng cát Vân Hải, Phả Lại. Cát sông Hồng có nhiều Fe_2O_3.

– Tràng thạch (fenspat) $R_2O.Al_2O_3.6SiO_2$ chủ yếu cung cấp Al_2O_3 cho thuỷ tinh nhằm mục đích tăng độ bền nhiệt, bền hoá và bền cơ học của thuỷ tinh.

– Đá vôi $CaCO_3$ và đolomit $CaMg(CO_3)_2$ cung cấp CaO và MgO. Dùng 2 khoáng này có tác dụng khử bọt, tăng độ bền hoá và hạ thấp nhiệt độ nấu.

– Hàn the (borắc) $Na_2B_4O_7.10H_2O$ cung cấp B_2O_3 và một phần oxyt kiềm. Mục đích để tăng độ bền nhiệt bền hoá. Thường dùng để nấu thuỷ tinh thí nghiệm, thuỷ tinh bóng đèn, phích nước.

– Xođa Na_2CO_3 cung cấp oxyt kiềm. Nhiệm vụ chủ yếu là hạ thấp nhiệt độ nấu. Ngoài ra còn có tác dụng khử bọt. Nhưng các oxyt kiềm gây những tính chất xấu (giảm độ bền nhiệt, bền hoá). Khi dùng phải giới hạn số lượng để nhiệt độ nấu giảm thấp nhất mà không ảnh hưởng đến tính chất thuỷ tinh.

* *Nguyên liệu phụ:*

– Chất khử bọt: là những chất nằm trong thành phần phối liệu, ở nhiệt độ cao phát sinh ra khí tạo thành bong bóng khí kéo bọt của thuỷ tinh, liên kết các bọt ấy thành bong bóng và kéo chúng ra khỏi khối thuỷ tinh lỏng, làm cho khối thuỷ tinh trở nên trong suốt.

Thường dùng $NaHCO_3$ và As_2O_3.

$$NaNO_3 = Na_2O + N_2\uparrow + O_2\uparrow \tag{8.15}$$

$$As_2O_3 + O_2 = As_2O_5 \tag{8.16}$$

$$As_2O_5 = As_2O_3 + O_2\uparrow$$

Lượng chất khử bọt thường 0,25 ÷ 1%.

– Chất khử màu: Yêu cầu đối với thuỷ tinh là phải trong suốt, đặc biệt là thuỷ tinh quang học.

Trong thuỷ tinh thường có màu xanh nhạt của oxyt sắt hai. Trong thuỷ tinh thì màu FeO (xanh lục) mạnh hơn màu của Fe_2O_3 (nâu nhạt). Vì vậy người ta muốn chuyển $FeO \rightarrow Fe_2O_3$, muốn thế phải đưa vào phối liệu chất oxy hoá (thường là $NaNO_3$).

$$FeO \text{ (xanh lục)} + O_2 = Fe_2O_3 \text{ (nâu nhạt)} \tag{8.17}$$

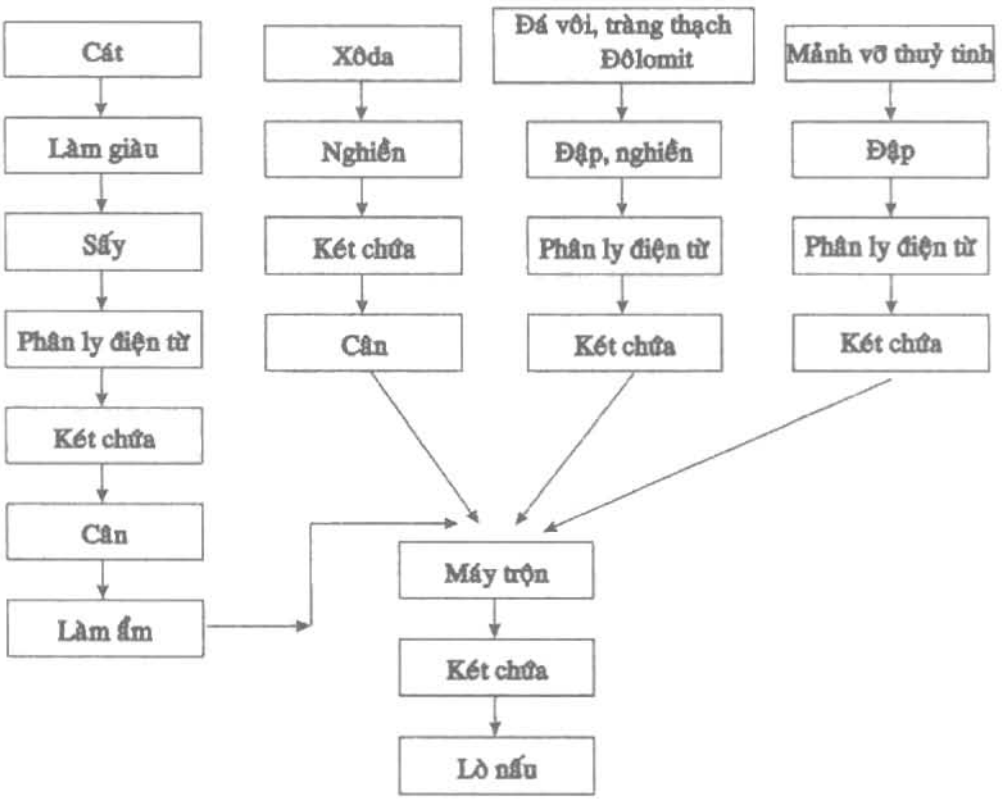
Hoặc có thể dùng cách:

$$FeO \text{ (xanh lục)} + MnO_2 \text{ (đen)} \rightarrow \underbrace{Mn_2O_3 \text{ (tím)} + Fe_2O_3 \text{ (vàng lục)}}_{\text{không màu}} \tag{8.18}$$

– Chất nhuộm màu: dùng màu của các oxyt vô cơ (coban, mangan, đồng...)

– Chất làm gợn đục chủ yếu dùng hợp chất chứa F như CaF_2, Na_2SiF_6 tạo cho thuỷ tinh có màu trắng sữa như màu sứ.

3.1.2.2. Sơ đồ sản xuất thuỷ tinh (hình 86)



Hình 86.

Như vậy quá trình sản xuất thuỷ tinh chia 3 giai đoạn:

– Giai đoạn I: Chuẩn bị phối liệu để loại tạp chất (cơ bản là Fe_2O_3).

– Giai đoạn II: Nấu thuỷ tinh, quyết định chất lượng.

– Giai đoạn III: Tạo hình và gia công sản phẩm. Có hai cách tạo hình: thủ công và cơ giới.

3.1.2.3. Quá trình hoá lý nấu thuỷ tinh

Chia 5 giai đoạn:

– Giai đoạn I: tạo silicat. $t^0 = 800 \div 900^0C$.

Các oxyt trong nguyên liệu kết hợp chủ yếu ở trạng thái rắn.

Phần lớn khí trong phối liệu bay đi.

$$Na_2O + SiO_2 \rightarrow NaSiO_3 \quad (8.19)$$

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CaSiO_3 \quad (8.20)$$

– Giai đoạn II: Tạo thuỷ tinh. $t^0 = 1100 \div 1200^0C$.

Các cấu tử tan ra và tạo thành khối lỏng có bọt khí và vân.

– Giai đoạn III: Khử bọt. $t^0 = 1200 \div 1400^0C$.

Khí thấy được bằng mắt bay ra hết. Thuỷ tinh tạo thành khối đồng nhất, độ nhớt nhỏ. Quá trình nấu kết thúc.

– Giai đoạn IV: Đồng nhất hoá. $t^0 = 1400 \div 1500^0C$.

Thuỷ tinh là khối đồng nhất, hoàn toàn trong suốt không còn bọt và vân.

– Giai đoạn V: Làm lạnh từ $1500 \div 1200^0C$ thuỷ tinh có độ nhớt phù hợp cho quá trình gia công tạo hình.

Muốn tạo hình tốt thuỷ tinh phải có độ nhớt thích hợp. Độ nhớt thuỷ tinh có tác dụng tự động điều chỉnh độ dầy sản phẩm.

Ví dụ: Thổi quả bóng thuỷ tinh, chỗ thành mỏng thuỷ tinh bị giảm nhiệt độ, lập tức độ nhớt tăng lên và thuỷ tinh khó mỏng thêm, như vậy thành của sản phẩm đều đặn, không có chỗ dày chỗ mỏng.

Có nhiều phương pháp tạo hình sản phẩm: ép, dát, thổi, kéo.

4.1.2.4. Các điều kiện nấu thuỷ tinh

– Nhiệt độ:

Khi nhiệt độ tăng thì thời gian nấu giảm xuống.

1300^0C nấu thuỷ tinh thường cần 15 giờ.

1400^0C nấu thuỷ tinh thường cần 5 giờ.

Nhưng khi nhiệt độ cao thì ảnh hưởng đến độ bền của vật liệu chịu lửa lót lò và nồi nấu thuỷ tinh.

Trong thực tế thuỷ tinh thường được nấu $1400 – 1450^0C$.

– Thành phần hoá học:

Tăng nguyên liệu chứa oxyt kiềm và kiềm thổ thì quá trình nấu dễ dàng hơn là khi tăng SiO_2 nhưng tính chất hoá học và lý học của thuỷ tinh bị giảm đi.

Tăng B_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 tính chất của thuỷ tinh tốt nhưng t^0 nấu tăng.

– Kích thước nguyên liệu:

Hạt to khó nấu vì vậy phải qua khâu nghiền và sàng.

3.2. SẢN XUẤT VẬT LIỆU CHỊU LỬA

3.2.1. Giới thiệu chung

Vật liệu chịu lửa là vật liệu dùng để xây các lò công nghiệp hoặc các thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao.

Trong các lò công nghiệp nhiệt độ dao động từ $1000 – 1800^0C$. Tuỳ thuộc vào nhiệt độ làm việc để sử dụng từng loại vật liệu chịu lửa khác nhau.

3.2.1.1. Phân loại

Có thể phân loại theo tính chất nguyên liệu (phân thành 8 nhóm).

– Phân loại theo nhiệt độ chịu lửa:

+ Thường 1580 – 1770^{0}C.

+ Cao lửa 1770 – 2000^{0}C.

+ Rất cao > 2000^{0}C.

3.2.1.2. Tính chất

– Độ chịu lửa là khả năng của vật liệu chống lại tác dụng của nhiệt độ cao mà không bị nóng chảy. Độ chịu lửa là một thông số kỹ thuật, khác với độ nóng chảy của vật liệu.

– Cường độ xây dựng ở nhiệt độ cao. Vật liệu xây trong lò đồng thời chịu tác dụng của nhiệt độ và tải trọng cơ học. Đây là một thông số quan trọng khi chọn vật liệu xây lò.

Đặc trưng là nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng 2 kg/cm^2, biểu thị khoảng nhiệt độ tại đó vật liệu bị biến dạng dẻo.

Ví dụ: Một loại gạch samot có độ chịu lửa 1400^{0}C nhưng t^0 biến dạng dưới tải trọng 2kg/cm^2 chỉ ở 1300^{0}C thì loại gạch samot này chỉ dùng để xây những lò làm việc dưới 1300^{0}C.

Nhiệt độ biến dạng của một số sản phẩm chịu lửa:

+ Gạch đinat 1650^{0}C.

+ Cao lanh (42% Al_2O_3) 1450^{0}C.

+ Gạch samot 1250 ÷ 1400^{0}C.

+ Gạch đolomit 1550 ÷ 1610^{0}C...

3.2.2. Sản xuất gạch đinat

3.2.2.1. Khái niệm chung

Gạch đinat là vật liệu chịu lửa, trong thành phần chứa nhiều SiO_2, thường chứa > 93%SiO_2.

3.2.2.2. Nguyên liệu

Trong sản xuất gạch đinat thường dùng các nguyên liệu chứa nhiều SiO_2 như cát quắc, sa thạch, quắcjit và quắc.

Các loại nguyên liệu này có nguồn gốc từ các loại đá có chứa SiO_2 như đá hoa cương,... qua quá trình phong hoá tạo nên.

Ban đầu là những hạt cát quắc, sau chúng liên kết với các hạt đất sét, đá vôi, thạch cao... trở thành quặng rắn hơn gọi là sa thạch. Sa thạch sít đặc gọi là quắcjit.

Nguyên liệu thường dùng để sản xuất gạch đinat là quăcjit có hàm lượng SiO_2 lớn hơn 95%. Các tạp chất trong quăcjit gồm Al_2O_3, CaO, MgO, R_2O. Trong đó có hại nhất là Al_2O_3.

Ngoài quăcjit là nguyên liệu chính còn dùng phụ gia như sữa vôi, quặng sắt.

Vôi tăng tính kết dính của phối liệu để dễ đóng khuôn và đẩy mạnh quá trình chuyển hoá quắc trong quá trình nung.

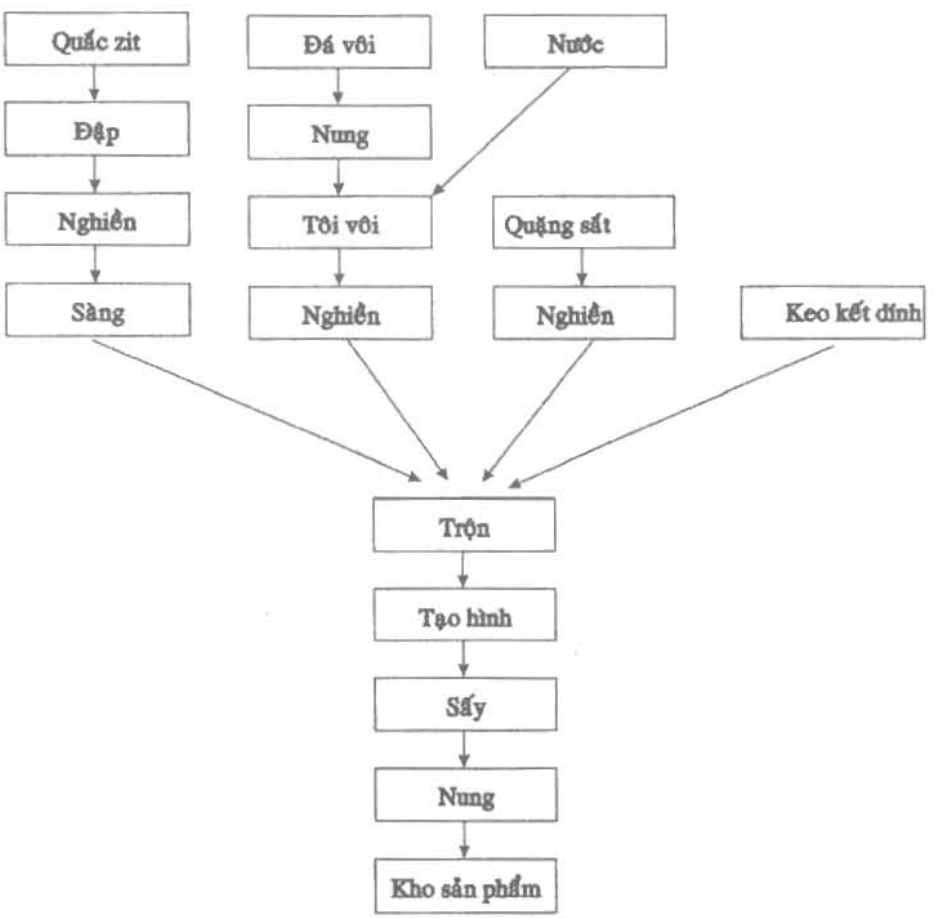
Quặng sắt (FeO) có tác dụng hạ thấp nhiệt độ nung, thúc đẩy quá trình hình thành khoáng cần thiết.

Lượng phụ gia cho vào phối liệu: vôi 0,5 ÷ 1%; sắt < 1%.

Để dễ tạo hình còn dùng một lượng keo từ nước thải sản xuất giấy khoảng 0,5 ÷ 1% (theo trọng lượng khô).

3.2.2.3. Quá trình sản xuất đinat

Sơ đồ sản xuất gạch đinat (*hình 87*)



Hình 87.

* Điều kiện tiến hành

– Đá quăcjit dạng cục có kích thước đến 300 mm khi khai thác có lẫn nhiều tạp chất đất sét, cần rửa sạch và sau đó đập nghiền đến cỡ hạt < 3 mm (loại 3 mm không quá 3%).

– Để tạo hình dùng phối liệu có độ ẩm 5 ÷ 7%.

– Sấy ở t^0 = 100 ÷ 250^{0}C. Độ ẩm sau khi sấy đạt được 1 ÷ 1,5%. Dùng khói lò sấy và nhờ có CO_2 trong khói lò tác dụng với CaO nên mép của gạch mộc cứng lại.

– Nung ở nhiệt độ 1450^{0}C.

3.2.2.4. Quá trình hoá lý xảy ra khi nung

– Khi t^0 = 100 ÷ 200^{0}C mất nước lý học.

– Khi t^0 = 200 ÷ 250^{0}C mất tính chất kết dính.

– Khi t^0 = 250 ÷ 560^{0}C Hydroxyt canxi phân huỷ.

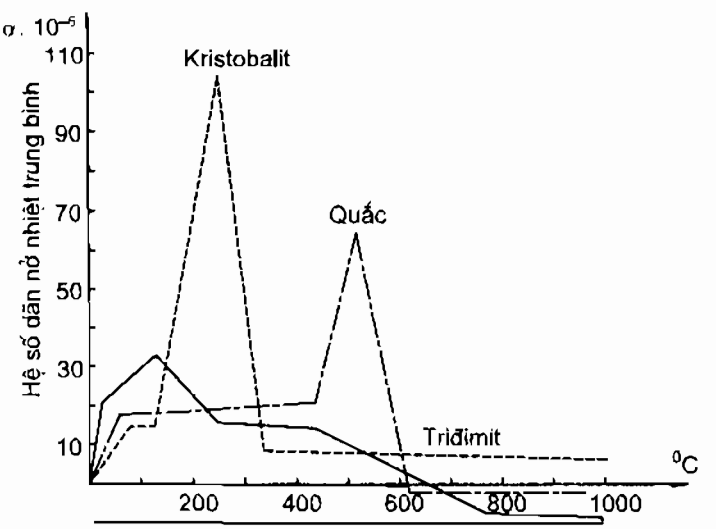
$$Ca(OH)_2 \rightarrow CaO + H_2O$$

– Khi t^0 = 573 ^{0}C Biến đổi thù hình β quắc → α quắc.

– Khi t^0 = 600 ÷ 1200^{0}C CaO kết hợp với các oxyt khác.

$$CaO + SiO_2 \rightarrow CS$$

$$SiO_2 + FeO \rightarrow SF$$



Hình 88. *Sự thay đổi thể tích theo nhiệt độ của các dạng thù hình* SiO_2
1. Tridimit 160^{0}C $\gamma \rightarrow \beta$; 2. Cristobalit 230^{0}C $\beta \rightarrow \alpha$; 3. Quắc 573^{0}C $\beta \rightarrow \alpha$

– Khi t^0 = 1200^{0}C tạo thành các khoáng trong dinat.

Quan trọng nhất là khoáng tridimit có hàm lượng 50 ÷ 60%, còn sau đó là khoáng cristobalit 20 ÷ 30% và còn lại là quắc.

– Khi $t^0 = 1300 \div 1450^0C$ dung dịch rắn nóng chảy, khoáng tạo ra nhiều, còn lại thuỷ tinh, quắc hết. Thuỷ tinh là do SiO_2 kết tinh thành tinh thể tridimit, khi làm nguội sẽ thành thuỷ tinh.

Khoáng tridimit có ý nghĩa quan trọng trong thành phần gạch đinat vì chúng biến đổi thể tích rất bé khi nhiệt độ thay đổi, do đó sản phẩm ít nứt vỡ khi sử dụng. Vì vậy trong sản xuất mong muốn tăng hàm lượng khoáng này.

– Khi $t^0 = 1450^0C \rightarrow$ giai đoạn làm nguội bình thường nhưng nên tránh một số khoảng nhiệt độ chuyển dạng thù hình các khoáng.

3.2.3. Sản xuất gạch samot

3.2.3.1. Khái niệm chung

Samot là vật liệu chịu lửa nằm trong họ alumin có thành phần Al_2O_3 từ 15 – 100%. Đây là loại vật liệu phổ biến nhất, chiếm đến 70% tổng số các loại vật liệu chịu lửa.

Samot được sản xuất từ nguyên liệu cao lanh và đất sét nung ở 1450^0C.

Samot được ứng dụng rộng rãi làm vật liệu xây trong các loại lò nung, lò cao, lò thuỷ tinh. Chủ yếu để xây thành lò.

3.2.3.2. Quá trình sản xuất

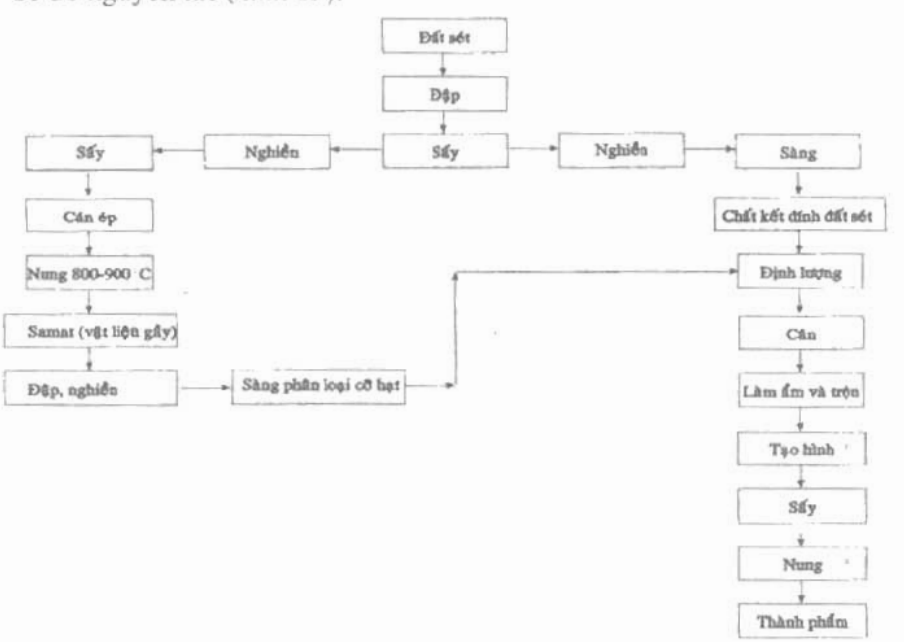
** Nguyên liệu.*

– Nguyên liệu chính là đất sét, cao lanh có hàm lượng $Al_2O_3 = 25 – 50\%$.

– Nguyên liệu phụ: thêm chất kết dính là đất sét nghiền mịn.

** Quá trình sản xuất.*

Sơ đồ nguyên tắc (*hình 89*).



Hình 89. *Sơ đồ sản xuất gạch Samot*

– Giai đoạn I: Chuẩn bị nguyên liệu.

+ Nung đất sét và cao lanh đến nhiệt độ kết khối để thu được samot (vật liệu gầy).

+ Vật liệu gầy có tác dụng ổn định thể tích sản phẩm (giảm độ co) và tăng cường các tính chất của vật liệu chịu lửa. Lượng samot gầy trong phối liệu từ 50 ÷ 85%.

+ Cỡ hạt thích hợp trong phối liệu gồm ba loại:

Hạt nhỏ từ 0,05 ÷ 0,15 mm chiếm 15 ÷ 30%.

Trung bình 0,15 ÷ 1 mm chiếm 10 ÷ 30%.

Hạt lớn từ 1 ÷ 5 mm chiếm 55 ÷ 65%.

Việc phân chia nhiều cỡ hạt nhằm mục đích để hạt nhỏ chen vào khoảng trống giữa các hạt to làm tăng độ sít đặc của sản phẩm.

+ CKD có trong phối liệu có tác dụng liên kết các hạt với nhau. Mật độ cao nhất của sản phẩm nung đạt được khi lượng đất sét kết dính chiếm 15 ÷ 20%. Nếu CKD tăng, quá trình tạo hình dễ dàng nhưng các tính chất khác của vật liệu chịu lửa sẽ giảm.

– Giai đoạn II: Tạo hình.

Có hai phương pháp:

+ Bán khô có độ ẩm 8 – 10%. Hay dùng.

+ Dẻo có độ ẩm 20%.

– Giai đoạn III: Sấy.

Có thể sấy tự nhiên hoặc sấy trong phòng sấy.

Độ ẩm cuối cùng cần bảo đảm là 1 – 3% tuỳ vào thiết bị nung ở giai đoạn sau.

– Giai đoạn IV: Nung. Nhiệt độ tối đa là 1430 ÷ 1450^{0}C.

Nhiên liệu có thể là rắn hoặc khí. Thời gian nung dao động 40 – 150 giờ tuỳ thuộc vào loại lò.

3.2.3.3. Quá trình hoá lý trong khi nung

– Nhiệt độ từ 100 ÷ 200^{0}C: mất nước lý học.

– Nhiệt độ từ 400 ÷ 600^{0}C: mất nước hoá học.

– Nhiệt độ từ 900 ÷ 950^{0}C: khoáng mulit xuất hiện.

– Nhiệt độ từ 1000 ÷ 1250^{0}C: Khoáng mulit kết tinh. Sự hình thành pha lỏng.

– Nhiệt độ từ 1300 ÷ 1450^{0}C: Hoàn thành sự tạo khoáng. Quá trình nung kết thúc.

– Giai đoạn làm nguội: Khoáng mulit chiếm 50 – 60%.

$$3(Al_2O_3.2SiO_2) \rightarrow \underbrace{3Al_2O_3.2SiO_2}_{mulit} + \underbrace{4SiO_2}_{\substack{thủy\ tinh \\ khó\ nóng\ chảy}}$$

Khi làm nguội nên hạ nhiệt độ từ từ, tốc độ tốt nhất là 70^{0}C/1h, như vậy sẽ tránh được sự rạn nứt.

Chương IX

KỸ THUẬT CHẾ BIẾN HOÁ HỌC NHIÊN LIỆU

§1. GIỚI THIỆU CHUNG

Nhiên liệu là những chất hữu cơ cháy được có trong tự nhiên và là nguồn nhiệt năng, là nguyên liệu cho công nghiệp hoá học.

Sự phát triển vũ bão công nghiệp tổng hợp hữu cơ – sản xuất các chất dẻo, các sợi hoá học, cao su nhân tạo, thuốc nhuộm, dung môi... đòi hỏi một lượng lớn nguyên liệu hydro cacbon. Các hydro cacbon được điều chế khi chế biến hoá học các nhiên liệu khác nhau.

Cách đây không lâu nguồn nhiên liệu chính để tổng hợp hữu cơ là than. Khi cốc hoá than có thể nhận được benzen, toluen, kcilen, fenol, naftalin, antraxen, hydro, metan, etylen...

Trong dầu mỏ luôn có khí (hơi) hoà tan trong đó, khi khai thác dầu mỏ thì khí đốt sẽ tách ra. Khí này có chứa metan, etan, propan, butan... Cứ một tấn dầu mỏ có chừng 30 – 50 m^3 khí kèm theo và đó là nguồn nguyên liệu quý cho công nghiệp hoá học. Các nguồn nguyên liệu hydro cacbon có thể thu được khi chế biến dầu mỏ bằng phương pháp chưng cất (crackin), nhiệt phân, refocming. Trong những khí này có chứa cacbua no như metan, etan, propan, butan và chứa những cacbua khong no như etylen, propilen... Ngoài ra còn có thể thu được cacbua thơm như benzen, toluen, kcilon và hỗn hợp của chúng.

Một dạng nguyên liệu quan trọng của công nghiệp hoá học là khí tự nhiên có chứa đến 98% metan. Khí tự nhiên trong công nghiệp hoá học được dùng để sản xuất các sản phẩm hữu cơ và amiăc.

Gỗ và những gỗ loại là nguồn thu xenlulo, rượu etylic, axit axetic... từ than phiến (đá phiến) và than bùn người ta sản xuất khí đốt, nhiên liệu môtô và hợp chất cao phân tử...

Tất cả nhiên liệu theo trạng thái tập hợp được chia làm ba loại: rắn, lỏng, khí. Còn nếu chia theo nguồn gốc thì thành tự nhiên và nhân tạo.

Nhiên liệu tự nhiên: rắn–than, củi, than bùn; lỏng–dầu; Khí là khí tự nhiên và khí đồng hành.

Nhiên liệu nhân tạo nhận được cơ bản là do chế biến nhiên liệu thiên nhiên như: cốc rắn, bán cốc, than củi; lỏng–benzen, keroxin; khí– khí tái sinh, khí cốc hoá, khí chế biến dầu hoả.

1.1. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT NHIÊN LIỆU RẮN

Các nhiên liệu rắn có chứa phần chất hữu cơ cháy được và một phần những chất không cháy hoặc chất khoáng.

1.1.1. Phần hữu cơ

Phần hữu cơ của nhiên liệu gồm có cacbon, hydro và oxy. Ngoài những nguyên tố này trong phần hữu cơ còn chứa nitơ, lưu huỳnh. Tỷ lệ giữa các nguyên tố có trong thành phần sẽ ảnh hưởng lên tính chất của nhiên liệu.

1.1.2. Phần không cháy

Phần không cháy của nhiên liệu được cấu tạo gồm hơi ẩm và các chất khoáng. Lượng hơi ẩm trong nhiên liệu phụ thuộc không những vào dạng nhiên liệu mà phụ thuộc cả khả năng khai thác và cất giữ.

1.1.3. Phần khoáng

Phần khoáng của nhiên liệu bao gồm các cacbonat, silicat, photphat, sunfat và sunfua các kim loại – sắt, canxi, magiê, nhôm, kali, natri... Khi đốt cháy hoặc hoá khí nhiên liệu, các chất khoáng còn lại ở dạng tro; trong trường hợp này phần lớn chúng bị phân huỷ để tạo thành các oxyt.

Khi nhiệt phân, tro nằm ở cặn rắn của nhiên liệu. Lưu huỳnh là tạp chất ảnh hưởng đến tính chất của nhiên liệu và chất lượng sản phẩm khi chế biến nhiên liệu. Nó có mặt trong nhiên liệu ở dạng sunfua, sunfat và các hợp chất hữu cơ (lưu huỳnh hữu cơ).

Khi đốt và nhiệt phân nhiên liệu, lưu huỳnh sunfua và hữu cơ oxy hoá và tạo ra dioxyt lưu huỳnh, còn sunfat thì phần lớn ở lại trong tro.

Khi chưng cất khô nhiên liệu lưu huỳnh phân bố giữa các sản phẩm nhưng phần lớn thì nằm lại trong cặn rắn.

1.1.4. Những chất bay hơi

Những chất bay hơi là những sản phẩm khí và lỏng nhận được khi đốt cháy nhiên liệu yếm khí. Cùng với những chất bay hơi còn tách ra cả hơi ẩm. Sau đây là hiệu suất của các chất bay hơi của nhiên liệu:

– Than gỗ	>70%	– Than đá	8 – 50%
– Than bùn	70%	– Antraxit	8%
– Than nâu	45 – 55%		

1.1.5. Khả năng phát nhiệt

Khả năng phát nhiệt là lượng nhiệt thu được khi đốt cháy 1 đơn vị khối lượng hay thể tích nhiên liệu. Khả năng phát nhiệt là đặc tính năng lượng của nhiên liệu và biểu diễn thành jun, nó phụ thuộc vào thành phần và độ ẩm của nhiên liệu.

1.2. THÀNH PHẦN VÀ TÍNH CHẤT CỦA DẦU MỎ

Dầu mỏ cơ bản chứa cacbon (83 – 87%) và hydro (12 – 14%) có trong thành phần hỗn hợp phức tạp các hydro cacbon.

Ngoài hydro cacbon dầu mỏ còn chứa một lượng nhỏ tạp chất khoáng và không phải là hydro cacbon.

1.2.1. Phần hydro cacbon

Phần hydro cacbon của dầu có parafin, naften và cacbua hydro thơm. Theo quy luật cacbua hydro không no (olefin) không có mặt trong dầu mỏ nhưng có mặt trong sản phẩm chế biến từ dầu mỏ.

Khi khai thác dầu mỏ từ lòng Trái Đất lên bề mặt, áp suất của dầu hạ thấp xuống thì các cacbua hydro khí sẽ bay ra ở dạng các khí đồng hành.

Các cacbua hydro parafin lỏng (từ C_5H_{12} đến $C_{15}H_{32}$) tạo thành khối lỏng cơ bản của dầu và của các phân đoạn lỏng nhận được khi chưng cất.

Các parafin lỏng (từ $C_{16}H_{34}$ đến cao hơn) hoà tan trong dầu và có thể tách ra từ dầu.

Các cacbua hydro naften cơ bản là những dẫn suất của pentan vòng và hexan vòng.

Cacbua hydro thơm ở trong dầu có mặt với lượng nhỏ, phần lớn là ở dạng benjen và đồng đẳng của nó: toluon, kcilon...

1.2.2. Phần không hydro cacbon

Phần không hydro cacbon của dầu chứa các hợp chất lưu huỳnh, oxy và nitơ.

Lưu huỳnh với lượng từ 0,1 – 7,0% nằm trong thành phần của merkaptan, sunfua, disunfua dãy chất béo. Theo hàm lượng lưu huỳnh, dầu mỏ được chia thành ít lưu huỳnh và nhiều lưu huỳnh.

Các hợp chất chứa oxy của dầu là các axit naftenic, nhựa và các chất atfan. Nhựa và aftan là những sản phẩm có trọng lượng phân tử lớn và làm cho dầu có màu sắc tối. Chúng không bền hoá và khi đốt nóng dễ dàng bị phân huỷ và cốc hoá.

Các hợp chất nitơ của dầu hoả là những dẫn suất của piridin, xinolin và amin.

Trong dầu mỏ có chứa 1,5% oxy và 2,2% nitơ.

1.2.3. Các tạp chất khoáng

Các tạp chất khoáng trong dầu – đó là những tạp chất cơ học, muối khoáng, tro.

Tạp chất cơ học là những hạt cát, đất sét bị dầu cuốn theo từ lòng đất lên lúc khai thác.

Nước ở trong dầu tồn tại theo 2 dạng: tách khỏi dầu khi để lắng và dạng những nhũ tương vững chắc chỉ bị phá vỡ bằng những phương pháp đặc biệt.

Các muối khoáng như clorua canxi và magiê hoà tan trong nước cũng chứa trong dầu.

Tro chỉ chứa trong dầu độ phần vạn hoặc phần chục vạn và chứa *Na*, *Ca*, *Mg*, *Fe* v.v.

Thành phần phân đoạn của dầu được xác định bằng cách chưng cất phân đoạn dầu mỏ. Trong đó dầu được chia thành các phân đoạn theo nhiệt độ sôi. Như vậy dầu được chia thành dầu nặng và dầu nhẹ.

Tính chất của dầu phụ thuộc vào thành phần của nó.

Dầu là chất nhớt, ngoài ánh sáng là chất lỏng đục có màu từ vàng sáng đến nâu sẫm. Tỷ trọng 0,83 – 0,97 g/cm^3. Nhiệt độ đông lạnh từ +10 đến −20^{0}C, nhiệt cháy là 39 800 – 44 000 kJ/kg.

1.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP CHẾ BIẾN NHIÊN LIỆU

Chế biến nhiên liệu cơ bản là theo 3 hướng chính sau:

1.3.1. Khí hoá nhiên liệu

Là quá trình trong đó phần hữu cơ của nhiên liệu rắn khi tác dụng với không khí, hơi nước và oxy... sẽ chuyển thành khí đốt.

Khí hoá nhiên liệu cho phép từ nhiên liệu rắn ít giá trị nhận được khí (gọi là khí tái sinh) là nhiên liệu không tro, dễ vận chuyển và là nguyên liệu cho công nghiệp hoá học.

Trong khí tái sinh các cấu tử cháy là oxyt cacbon, hydro, metan.

Quá trình khí hoá tiến hành ở 900 – 1100^{0}C. Nhiệt độ cao sẽ đạt được do nhiệt toả ra của phản ứng tác dụng giữa các tác nhân khí hoá với nhiên liệu.

Trước kia quá trình khí hoá rất phổ biến trong công nghiệp. Tuy nhiên, ngày nay do khai thác được khí thiên nhiên nên khí tái sinh dần dần được thay thế.

1.3.2. Hydro hoá nhiên liệu

Cho nhiên liệu tác dụng với H_2 ở nhiệt độ cao và có chất xúc tác thì sẽ xảy ra phản ứng tạo ra những sản phẩm giàu H_2 hơn nguyên liệu đầu.

Nhiệt độ cao khi hydro hoá đạt được nhờ cách đốt nóng các chất phản ứng bằng khí nóng truyền nhiệt qua tường và do nhiệt của các phản ứng toả ra.

Quá trình hydro hoá được sử dụng khi chế biến nhiên liệu rắn và lỏng.

1.3.3. Chưng cất khô nhiên liệu

Quá trình được tiến hành khi đốt nóng nhiên liệu mà không có sự tham gia của không khí. Kết quả có thể xảy ra:

1.3.3.1. Quá trình vật lý ví dụ như phân chia nhiên liệu lỏng thành nhiều phân đoạn theo nhiệt độ sôi...

1.3.3.2. Quá trình hoá học chuyển hoá hoá học các cấu tử nhiên liệu để nhận được một loạt sản phẩm mới.

Vai trò và đặc tính của những quá trình riêng biệt khi nhiệt phân các dạng nguyên liệu rất khác nhau. Trong nhiều trường hợp hiệu ứng nhiệt tổng quát là thu nhiệt vì vậy phải cung nhiệt từ bên ngoài cho quá trình nhiệt phân.

Thiết bị phản ứng được đốt nóng phần lớn là nhờ khí nóng truyền nhiệt qua tường hoặc tiếp xúc trực tiếp.

Chưng cất khô nhiên liệu rắn (nhiệt phân): than đá, than bùn, gỗ – là quá trình phức tạp trong đó các phản ứng xảy ra song song và nối tiếp.

Chất lượng và số lượng sản phẩm nhận được khi nhiệt phân các nhiên liệu khác nhau thì không giống nhau, đối với từng nhiên liệu phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ, vào thời gian lưu lại trong vùng nhiệt độ cao... Các sản phẩm có thể là rắn, khí, hơi.

§2. CỐC HOÁ THAN ĐÁ (LUYỆN CỐC)

Theo yêu cầu của công nghiệp luyện kim nhiên liệu dùng để đốt phải chứa ít S, ít tro, có độ bền cơ học lớn nhưng xốp, có tốc độ cháy lớn, có khả năng phản ứng cao.

Cốc hoá là quá trình chế biến nhiên liệu rắn, ưu tiên than đá, là quá trình đốt nóng than đá đến 900 – 1050^{0}C không có sự tham gia của không khí.

Nhiên liệu khi đó sẽ phân huỷ và tạo thành những chất bay hơi và cặn rắn là cốc.

2.1. SẢN PHẨM CỐC HOÁ VÀ ỨNG DỤNG

2.1.1. Cốc

Cốc là sản phẩm xốp, rắn, có màu đen. Từ 1 tấn phối liệu thu được 650 – 750 kg cốc.

Cốc được dùng nhiều trong luyện kim, để khí hoá, sản xuất cacbua canxi, các điện cực như các tác nhân và nhiên liệu trong các lĩnh vực công nghiệp hoá học.

Cốc phải có độ bền cơ học đủ lớn bởi vì nếu không bền thì bản thân nó bị phá huỷ trong các lò luyện kim dưới áp lực của cột liệu. Cốc phải có khả năng sinh nhiệt lớn 31.400 – 33.500 kJ/kg. Các thông số chất lượng của cốc là độ cháy và khả năng phản ứng. Thông số đầu tiên đặc trưng vận tốc cháy của cốc, thông số thứ hai là vận tốc khử dioxyt cacbon bằng cốc.

Ngoài ra chất lượng của cốc cũng được đặc trưng bởi hàm lượng lưu huỳnh, tro, độ ẩm và hiệu suất của các chất bay hơi.

Lưu huỳnh có trong thành phần cốc sẽ làm giảm chất lượng của gang. Hàm lượng cho phép lưu huỳnh có mặt trong cốc là 1,2 – 1,7%. Tro trong cốc chiếm độ 10 – 11%. Hiệu suất các chất bay hơi trong cốc là 1,0%. Độ ẩm cho phép trong cốc là 5%.

2.1.2. Khí cốc

Cứ 1 tấn than khô có thể nhận được 310 – 340 m^3. Thành phần và năng suất khí cốc được xác định bằng nhiệt đò cốc hoá. Khí cốc lúc ra khỏi buồng cốc hoá chứa các sản phẩm khí, hơi của nhựa than đá, benzen thô và nước.

Sau khi tách khỏi nhựa than đá, benzen thô và nước, nhận được khí cốc đáo (khí cốc ngược) sử dụng làm nguyên liệu để tổng hợp hoá học.

2.1.3. Nhựa than đá

Là chất lỏng nhớt có màu nâu đen, mùi đặc biệt và chứa gần 300 những chất khác nhau.

Những cấu tử quý của nhựa là các hợp chất thơm và vòng: benzen, toluen, kcilen, fenol, naftalin, antraxen... Tỷ trọng của nhựa là 1,17 – 1,20 g/cm^3. Năng suất nhựa độ 3 – 4% lượng than cốc khô.

Thành phần nhựa phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ cốc hoá, còn năng suất thì phụ thuộc vào nhiệt đó và môi trường than ban đầu.

Nếu tăng nhiệt độ cốc hoá thì tăng hiệu suất khí nhưng giảm năng suất nhựa.

2.1.4. Benzen thô

Đó là hỗn hợp của các chất cacbon–lưu huỳnh, benzen, toluen, kxilon, kumaron...

Năng suất benzen thô khoảng 1,1% lượng than. Năng suất phụ thuộc vào thành phần và tính chất than nguyên liệu, phụ thuộc vào điều kiện nhiệt độ của quá trình.

Khi chưng cất benzen thô nhận được các cacbua hydro thơm riêng biệt và hỗn hợp của cacbua hydro dùng làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá học.

2.1.5. Nước trên nhựa

Là dung dịch nước của amiăc, của các muối amôn với các tạp chất fenol, piridin...

Khi chế biến nước trên nhựa nhận được amiăc, có thể trộn với amiăc của khí cốc rồi dùng để nhận sunfat amôn và nước amiăc đặc.

2.2. QUÁ TRÌNH HOÁ LÝ VÀ NGUYÊN LIỆU

2.2.1. Nguyên liệu

Than dùng làm nguyên liệu cốc hóa phải đạt các yêu cầu:

– Độ tro càng nhỏ càng tốt. Độ tro lớn thì thành phần cháy giảm, tiêu hao cốc trong lò lớn, nhiệt trị giảm.

– Hàm lượng S phải < 2%. Nếu S có hàm lượng lớn thì cốc sản phẩm cũng có S nhiều và chất lượng thép, gang giảm.

– Độ ẩm than 6 – 8%.

– Chất bốc nhiều thì than mới xốp, nhưng quá nhiều thì độ rắn giảm. Lấy tối ưu 25%.

– Độ KD vừa phải. Nếu ít CKD thì cốc vỡ vụn nếu nhiều thì độ bền cơ học kém. Thường phải phối liệu than khí với than mỡ.

+ Than khí: chất bốc nhiều, CKD ít, tháo cốc dễ dàng.

+ Than mỡ: nhiều chất bốc, độ kết dính cao.

2.2.2. Quá trình hoá lý

Khi đốt nóng dần dần than sẽ trải qua những chuyển hoá lý học và hoá học sâu sắc:

– Đến 250^{0}C xảy ra hiện tượng bay hơi ẩm, tách oxyt và dioxyt cacbon;

– Gần 300^{0}C: Quá trình nhiệt phân rõ rệt, cùng với H_2O và CO_2 còn có S và H_2S tách ra. Than bắt đầu thay đổi tính chất vật lý.

– Trên 350^{0}C than chuyển thành trạng thái dẻo;

– 500 ÷ 550^{0}C quan sát thấy hiện tượng phân huỷ mãnh liệt khối dẻo với sự tạo thành những sản phẩm đầu tiên (khí và nhựa) và đóng rắn dần để tạo thành bán cốc. Bắt đầu có hình dạng và tính chất của cốc.

– Đến 700^{0}C sẽ tiếp tục xảy ra sự phân huỷ bán cốc và tạo ra sản phẩm khí.

– Trên 700^{0}C giai đoạn tạo cốc. 1000^{0}C cặn rắn trở thành cốc rắn.

Các sản phẩm bay hơi tiếp xúc với cốc, với thành tường nóng cũng bị nhiệt phân và chuyển thành hỗn hợp hơi phức tạp có chứa hydro, metan...

Phần lớn lưu huỳnh của than đầu và các chất khoáng đều ở lại trong cốc.

Như vậy, cốc hoá là quá trình 2 pha phức tạp bao gồm các quá trình trao đổi nhiệt, khuếch tán và một lượng lớn các phản ứng khác nhau.

Khi cốc hoá than đá người ta nhận được những sản phẩm: cốc, khí cốc, nhựa than đá, benzen thô, nước trên nhựa và muối amin (phần lớn là sunfat amôn).

2.3. CƠ CẤU CỦA LÒ CỐC HOÁ VÀ CÁCH LÀM VIỆC

Cốc hoá than là quá trình hoá học xảy ra ở nhiệt độ cao. Phản ứng lúc đầu chỉ xảy ra ở pha rắn. Khi tăng nhiệt độ sẽ tạo ra các sản phẩm khí và hơi, khi đó sẽ xảy ra những phản ứng phức tạp bên trong pha rắn và khí, đồng thời xảy ra sự tác dụng giữa chúng. Do đó rất khó sử dụng những quy luật của quá trình dị thể để xác định những điều kiện tối ưu của quá trình cốc hoá.

Yếu tố cơ bản quyết định quá trình cốc hoá là nâng cao nhiệt độ đến nhiệt độ cần thiết để sấy nóng mẻ liệu đến nhiệt độ chưng cất khô và phản ứng cốc hoá là quá trình thu nhiệt.

2.3.1. Lò cốc hoá

Nguyên tắc làm việc: Khí nóng từ buồng đốt truyền nhiệt cho than chứa trong buồng qua tường ngăn. Nhiệt thừa được tích lại trong buồng tích nhiệt và có thể tận dụng để đốt nóng không khí trước khi vào buồng đốt.

Sau 13 – 14 h cốc "chín" hoàn toàn. Dùng máy tống cốc để đẩy cốc ra, làm nguội, đem đập và phân loại theo kích thước.

Lò cốc hoá gồm 61 – 69 buồng được xếp song song. Những buồng này xây bằng gạch chịu lửa. Mỗi buồng đều có cửa nạp than. Trong thời gian tiến hành cốc hoá những cửa này đóng lại.

Chiều dài của mỗi buồng ≈ 14 m; bề rộng 0,4 m.

Chiều cao của buồng ≈ 4,3 m; độ dày tường lò 0,1 m.

Quá trình cốc hoá trong từng buồng là gián đoạn. Tuy nhiên vì dùng một dãy buồng song song nên toàn bộ lò có thể coi là làm việc liên tục.

Khí cốc lấy ra ở cửa phía trên từng buồng rồi dẫn vào thùng chứa khí chung.

Tất cả các buồng của lò cốc hoá đều dùng chung thiết bị phụ như: vagong nạp, thiết bị mở cửa; bộ phận đẩy cốc, vagong làm nguội, tháp tưới để tưới nước vào các vagong làm nguội, phễu để nạp than vào các buồng.

2.3.2. Chế độ làm việc của lò

2.3.2.1. Nhiệt độ

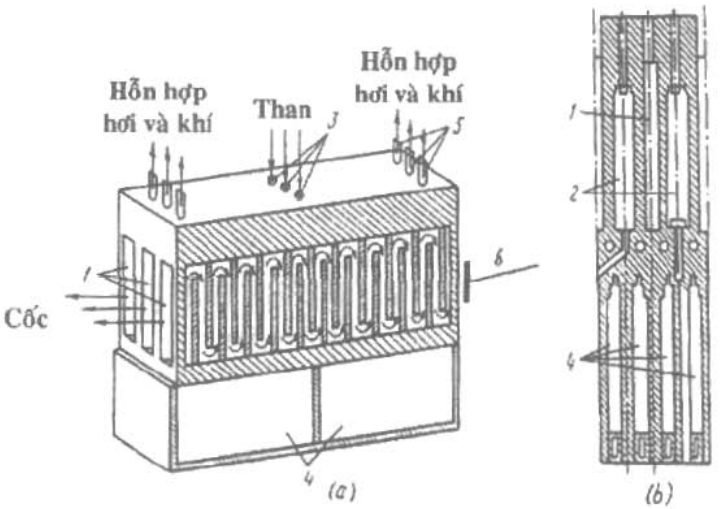
Giới hạn nâng nhiệt độ được hạn chế bởi nhiều yếu tố, trong đó có việc giảm năng suất nhựa và benzen thô, sự thay đổi thành phần sản phẩm cốc hoá, phá huỷ độ bền của vật liệu chịu lửa dùng để lót lò cốc hoá.

Lò cốc hoá là loại thiết bị đốt nóng gián tiếp – trong đó nhiệt từ khí nóng được truyền cho than qua tường.

Lò cốc hoá *(hình 90)* gồm có 61 – 69 buồng xếp song song – đó là những rãnh dài, hẹp, tiết diện chữ nhật được xây bằng gạch chịu lửa. Mỗi buồng đều có cửa trước và cửa sau, các cửa này trong thời gian cốc hoá thì đóng lại.

Than trong buồng được đốt nóng qua tường bằng khí nóng đi trong những buồng sấy nằm giữa các buồng cốc hoá. Khí khói nóng tạo thành khi đốt khí lò, khí cốc ngược hoặc khí tái sinh. Nhiệt của khí khói nóng đi ra khỏi buồng đốt được dùng trong các buồng tái sinh để đốt nóng không khí và nhiên liệu để tăng hệ số sử dụng có ích nhiệt của lò.

Khi buồng cốc hoá làm việc cần phải chú trọng việc sấy nóng đều than nạp vào. Muốn vậy cần phải phân bố khí nóng trong buồng sấy và phải lựa chọn đúng kích thước buồng. Sự phân bố đều khí nóng thực hiện được nhờ các tường sấy làm bằng những tấm ngăn thẳng đứng thành một loạt rãnh gọi là những ống đứng. Khí nóng chuyển động theo những ống này, truyền nhiệt cho các tường lò rồi đi vào buồng tái sinh.



Hình 90. *Lò cốc hoá*
a. Cắt dọc buồng sấy; b. Cắt dọc buồng
1. Buồng hơi; 2. Tường sấy; 3. Phễu nạp; 4. Buồng tái sinh; 5. Cửa ra khí; 6. Tổng cốc

Trong các lò đốt nóng gián tiếp lượng nhiệt Q được truyền qua sau một đơn vị thời gian tính theo phương trình:

$$Q = k_T.F.\Delta t \tag{9.1}$$

Ở đây,

k_T – hệ số truyền nhiệt, kJ/m^2.độ.h.

F – bề mặt truyền nhiệt, m^2;

Δt – sự chênh lệch nhiệt độ giữa t^0 của khí nóng trong rãnh sấy t_K với nhiệt độ của mẻ liệu than nạp vào t_t, ^{0}C;

Hệ số truyền nhiệt bằng:

$$k_T = 1/(1/\alpha_1) + (\delta_1/\lambda_1) + (\delta_2/\lambda_2) + (1/\alpha_2) \tag{9.2}$$

Ở đây,

α_1 và α_2 – hệ số truyền nhiệt tương ứng với từ khí nóng đến tường lò và từ tường lò đến mẻ liệu than, kJ/m^2.độ.h;

δ_1 – độ dày của tường, m^2;

δ_2 – một nửa độ dày của mẻ liệu than, m^2;

λ_1, λ_2 – tương ứng với hệ số dẫn nhiệt của tường và của mẻ liệu than, kJ.độ.h.

Để tăng hệ số truyền nhiệt, phải tăng α_1 và α_2, giảm bề dày của tường buồng và lớp than. Thông thường chiều dày tường gạch đinas gần 0,1 m, còn chiều rộng của buồng là 0,407 ÷ 0,41 m.

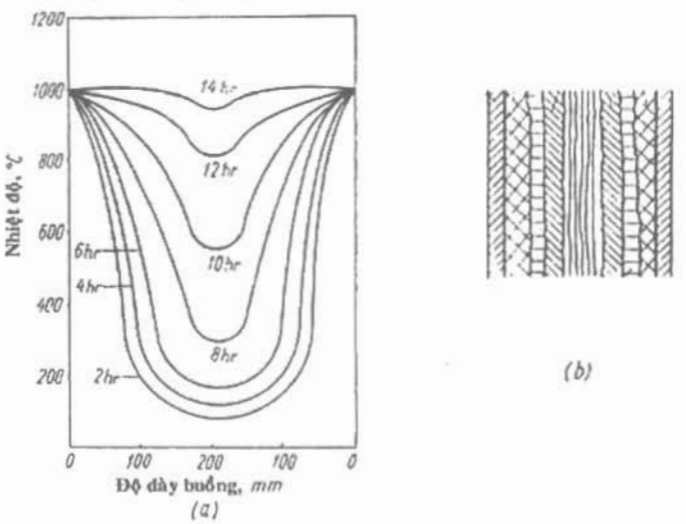
Bề mặt truyền nhiệt F phụ thuộc vào kích thước của buồng. Chiều dài buồng giới hạn bởi độ bền tĩnh của tường, bởi trở ngại khi rút bỏ bộ phận đẩy liệu và thanh gạt (dùng để san phẳng liệu), bởi sự phức tạp của việc phân bố đều khí trong tường sấy. Chiều dài buồng gần 14 m; chiều rộng 0,4 m.

Chiều cao buồng được quyết định chủ yếu do điều kiện sấy nóng đều toàn bộ diện tích. Như vậy chiều cao hợp lý của buồng gần 4,3 m.

Buồng cốc hoá là thiết bị phản ứng hoạt động gián đoạn vì vậy nhiệt độ của mẻ liệu than thay đổi theo thời gian. Do đó sự chênh lệch nhiệt độ giữa khí trong buồng sấy t_K và mẻ liệu t_l: $\Delta t = t_K - t_l$ cũng thay đổi theo thời gian. Ngay sau khi nạp buồng thì t_l nhỏ, Δt sẽ lớn vì vậy trong một đơn vị thời gian một lượng nhiệt lớn sẽ chuyển cho mẻ liệu lạnh và than ở sát tường buồng sẽ bắt đầu cốc hoá. Tuy nhiên lúc đó phần giữa của liệu vẫn lạnh.

Theo độ tăng của t_l thì sẽ giảm lượng nhiệt truyền vào trong một đơn vị thời gian nhưng theo mặt cắt của buồng cũng sẽ tăng nhiệt độ dần dần.

Trên *hình 91* (a) chỉ ra đẳng thời (đường thời gian không đổi) phân bố nhiệt độ theo chiều rộng mẻ liệu trong buồng. Còn nếu xem xét trạng thái nguyên liệu trong lò theo thời gian cốc hoá (hình 91–b) thì sát tường là lớp cốc, sau đó nhiệt độ giảm từ tường đến tâm lò cho nên lần lượt sẽ là lớp bán cốc, than ở trạng thái dẻo và trung tâm lò là lớp liệu không thay đổi.



Hình 91. *Đồ thị đẳng thời sự phân bố nhiệt độ theo chiều dày buồng với mẻ liệu (a) và cắt dọc buồng (b)*

1. Tường buồng;
2. Cốc;
3. Bán cốc;
4. Than ở trạng thái dẻo;
5. Mẻ liệu không thay đổi.

Cùng với thời gian nhiệt độ theo tiết diện ngang sẽ san bằng, các lớp sẽ chuyển dần về phía tâm buồng và dần dần mẻ liệu sẽ cốc hoá hết.

Nếu coi sự truyền nhiệt như truyền nhiệt qua tấm thì quá trình được biểu diễn ở dạng đơn giản theo phương trình:

$$\tau = b^2.t_i/4a.t_K \qquad (9.3)$$

ở đây:

τ – thời gian cốc hoá (chu kỳ), h;

b – chiều dày của buồng, m;

a – hệ số dẫn nhiệt, m^2/h;

– Thời gian cốc hoá phụ thuộc vào nhiệt độ.

$t = 935 \div 950^0C$ thì $\tau = 22 \div 24$ h

$t = 1000^0C$ thì $\tau = 18 \div 19$ h

$t = 1050^0C$ thì $\tau = 14 \div 15$ h.

Hỗn hợp hơi và khí tạo ra trong quá trình cốc hoá được dẫn ra khỏi buồng qua ống rót *(hình 90)*.

Khi quá trình cốc hoá kết thúc thì cửa trước và cửa sau của buồng sẽ được tháo ra nhờ cơ cấu cơ học đặc biệt và cốc tạo thành trong buồng lấy ra ngoài nhờ bộ phận đẩy cốc, rót vào vagong làm nguội và tưới nước. Sau đó cốc để khô và phân loại theo kích thước.

Như vậy quá trình cốc hoá trong từng buồng là gián đoạn. Tuy nhiên trong thực tế cốc hoá sử dụng một dãy buồng song song nên sẽ tăng khả năng hoạt động liên tục của toàn bộ thiết bị.

Khí cốc hoá trực tiếp lấy ra ngoài qua ống rót của từng buồng sẽ liên tục đưa vào thùng chứa khí chung cho tất cả các buồng. Tất cả các buồng cốc hoá cùng có chung thiết bị phục vụ như: vagong nạp, thiết bị mở cửa, bộ phận đẩy cốc, vagong làm nguội, tháp tưới (dùng để tưới nước vào các vagong làm nguội) và tháp than – phễu để nạp than vào các buồng.

2.3.2.2. Áp suất

Áp suất buồng đốt phải nhỏ hơn áp suất buồng cốc hoá độ $2 \div 3$ mm cột H_2O để tránh hiện tượng thấm khí sang buồng cốc hoá.

Ngoài ra khi cốc hoá phải tính đến các thông số: độ ẩm của than, kích thước hạt, cấu tạo lò... Mục đích để lò làm việc tốt, sản phẩm có chất lượng cao.

2.4. PHÂN CHIA SẢN PHẨM CỐC HOÁ

Trước tiên tiến hành phân chia khí cốc. Từ khí này ngưng tụ nhựa và nước. Tách amiăc, benzen thô và sunfua hydro. Sau đó tiến hành phân chia nước trên nhựa, nhựa than đá, benzen thô để nhận từng chất riêng biệt hoặc hợp chất.

Quá trình phân chia sản phẩm cốc hoá vận dụng nhiều quá trình hoặc biện pháp của công nghệ hoá học: chuyển khối và truyền nhiệt khi cho tiếp xúc gián tiếp khí với chất lỏng, truyền nhiệt qua tường, ngưng tụ, hấp thụ vật lý và hấp thụ hoá học. Ngoài ra còn sử dụng hấp thụ chọn lọc, giải hấp thụ, chưng cất, ngưng kết nhiều lần, kết tinh phân đoạn, tách các sản phẩm....

Trong các quá trình này yếu tố chính để cải tiến chế độ công nghệ là nhiệt độ. Khi hấp thụ nếu giảm nhiệt độ sẽ tăng động lực quá trình, còn nếu tăng nhiệt đó sẽ làm cho quá trình giải thụ nhanh hơn.

Để giảm trở lực khuếch tán ở giới hạn phân chia pha và tương ứng là tăng hệ số truyền khối có thể sử dụng phương pháp khuấy trộn mạnh mẽ các pha bằng cách tăng vận tốc nạp khí và chất lỏng. Phương pháp này đặc biệt tốt khi cho dòng khí và dòng chất lỏng chảy đối lưu trong các tháp đệm.

2.4.1. Khí cốc

Đó là hỗn hợp phức tạp của các chất khí và các chất hơi. Ngoài hydro, metan, etylen, các hydrocacbon khác, oxyt và dioxyt cacbon, nitơ, trong 1 m^3 khí (ở 0^0C và 760 mm*Hg*) còn chứa 80 – 130g nhựa, 8 – 13g amiăc, 30 – 40g hydro cacbon mạch benzen, 6 – 25g sunfua hydro và các hợp chất chứa lưu huỳnh, 0,5 – 1,5g xianua hydro, 250 – 450g hơi nước và các hạt rắn.

Khí ra khỏi lò cốc ở 700^0C. Quá trình phân chia khí cốc (*hình 92*) bắt đầu trong thùng chứa khí, tại đó nước trên nhựa lạnh được phun vào và khí được làm lạnh đến 80^0C, do đó nhựa ngưng tụ từng phần. Đồng thời trong thùng chứa khí các hạt than đá được tách ra khỏi khí.

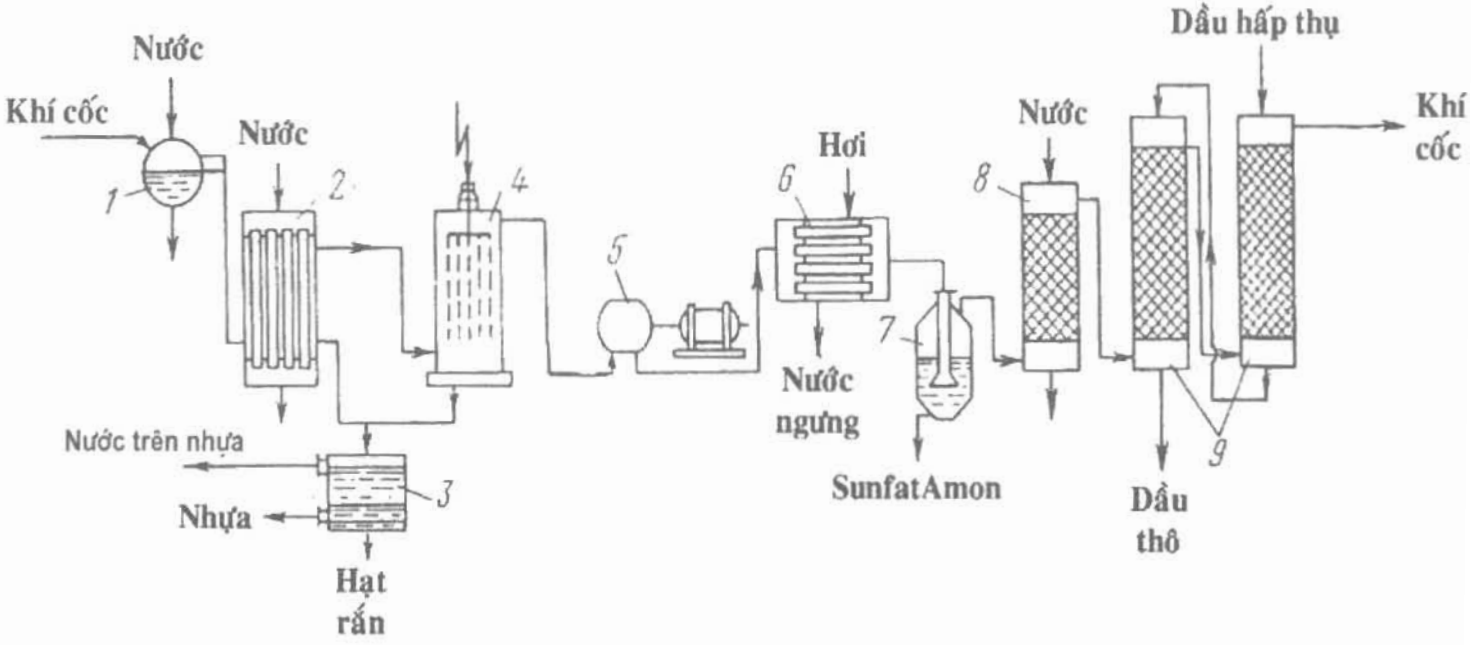
Để ngưng tụ nhựa cần phải làm lạnh khí đến 20 – 30^0C, quá trình hạ nhiệt có thể tiến hành trong các thiết bị làm lạnh có cơ cấu khác nhau: ống, tưới, quấy trộn trực tiếp.

Trong sơ đồ *hình 92* dùng thiết bị làm lạnh dạng ống, trong đó tiến hành ngưng tụ hơi nước và nhựa. Khi giảm nhiệt độ của khí sẽ tăng khả năng ngưng tụ nhựa và hơi nước, tăng độ hoà tan amiăc trong nước ngưng dẫn đến sự hấp thụ từng phần amiăc tạo ra nước trên nhựa, tăng động lực quá trình hấp thụ amiăc do giảm áp suất riêng phần cân bằng của amiăc.

Ngoài ra, khi nhiệt độ thấp thì thể tích khí giảm đi, như vậy sẽ giảm tiêu tốn năng lượng để chuyển khí trong ống và đường kính ống cũng sẽ giảm đi.

Nhựa và nước trên nhựa từ thiết bị làm lạnh chảy vào thùng chứa, ở đó chúng được tách ra nhờ tỷ trọng khác nhau.

Trong các thiết bị làm lạnh không thể ngưng tụ nhựa hoàn toàn được mà một phần nhựa sẽ biến thành sương mù. Sương mù nhựa được tách ra khỏi khí cốc bằng phương pháp kết tủa tĩnh điện trong thiết bị lọc điện làm việc ở 60.000 – 70.000V.



Hình 92. *Sơ đồ gia công trực tiếp khí cốc*

1. Bình chứa khí; 2. Thiết bị làm lạnh; 3. Bể chứa; 4. Lọc điện.

5. Quạt hút; 6. Đốt nóng; 7. Thiết bị bão hoà;

8. Làm lạnh; 9. Tháp đệm.

Dầu hấp thụ: 1) Dầu than đá (phân đoạn sôi 230 ÷ 300°C khi chưng cất nhựa than đá); 2) Dầu Xola (phân đoạn sôi 300 ÷ 350°C).

Để hút khí ra khỏi lò và vận chuyển nó qua hệ thống thiết bị phải đặt máy hút gió. Amiăc còn lại trong khí sau thiết bị làm lạnh được thu lại trong thiết bị bão hoà bằng axit sunfuric đậm đặc. Axit này tác dụng với amiăc sẽ tạo ra các tinh thể sunfat amôn.

Cùng với amiăc trong thiết bị bão hoà còn thu lại cả gốc piriđin tạo ra sunfat piriđin.

Thiết bị bão hoà là một thiết bị sủi bọt. Do khí cốc đã được đốt nóng sơ bộ trong thiết bị sấy dạng ống và do nhiệt phản ứng toả ra nên nhiệt độ trong thiết bị bão hoà giữ ở mức 60^0C.

Các tinh thể $(NH_4)_2SO_4$ cùng với nước cái được dẫn ra khỏi thiết bị bão hoà, sau đó các tinh thể được tách khỏi nước cái bằng thiết bị ly tâm (trên hình vẽ không dẫn ra) và đem sử dụng như phân đạm nitơ.

Khí cốc sau khi đã làm sạch amiăc đưa đi tách benzen thô. Phương pháp phổ biến nhất để tách benzen thô là hấp thụ bằng các dầu hấp thụ ở 20 – 25^0C trong các thiết bị lọc khí.

Các chất hấp thụ thường dùng là dầu than đá (phân đoạn chưng cất nhựa than đá sôi ở 230 – 300^0C) hoặc là dầu xola (phân đoạn sôi ở 300 – 350^0C).

Khí được đưa vào thiết bị lọc benzen, trước đó được làm lạnh sơ bộ bằng nước trong các thiết bị trao đổi nhiệt có khuấy trộn trực tiếp. Lúc đó khí được làm sạch khỏi nafatalin và hơi axit sunfuric.

Khí cốc được làm sạch khỏi benzen thô gọi là khí cốc ngược và đã được làm sạch sunfua hydro và những hợp chất chứa lưu huỳnh, sau đó đưa đi tiêu thụ.

Dung dịch benzen thô trong dầu hấp thụ được dẫn đến tháp chưng cất, tại đó sẽ tách benzen thô, còn dầu sau khi làm lạnh dùng để tưới các thiết bị lọc khí benzen.

2.4.2. Nước trên nhựa

Nước nhựa chứa amiăc hoà tan và các muối amôn $(NH_4)_2CO_3$, $(NH_4)_2S$ NH_4CN, NH_4Cl, NH_4CNS, $(NH_4)_2SO_4$ là những chất được tạo thành do kết quả tác dụng của amiăc với những cấu tử khác của khí cốc khi làm lạnh.

Chế biến nước trên nhựa là tách amiăc khi đun nóng bằng hơi và chế biến bằng sữa vôi.

Amiăc được lấy ra khỏi nước nhựa bằng hơi quá nhiệt và sử dụng để điều chế sunfat amon. Phenol có trong nước nhựa cũng được lấy ra bằng hơi nóng, sau đó hấp thụ bằng dung dịch kiềm tạo muối fenolat.

2.4.3. Benzen thô

Là hợp chất phức tạp, phần lớn là bay hơi ở 180^0C. Hàm lượng trung bình của các cấu tử chính (%):

– Sunfocacbon và các hydro cacbon để sôi: 1,6 ÷ 3,4.

– Benzen 59,5 ÷ 78,3;

– Đồng đẳng của benzen 12 ÷ 21;

– Xolven (hỗn hợp trimetyl benzen, etylmetyl benzen...): 3 ÷ 10.

Muốn tách các cấu tử riêng biệt của benzen thô phải dựa vào nhiệt độ sôi khác nhau của chúng và dùng phương pháp chưng cất.

2.4.4. Nhựa than đá

Nhựa than đá có chứa gần 300 chất. Hàm lượng của những chất quan trọng nhất là (%):

– Naftalin 5 ÷ 10;

– Krezol 0,6 ÷ 1,2;

– Fenantren 4 ÷ 6;

– Gốc piriđin 0,5 ÷ 1,5.

Ngoài ra trong nhựa còn chứa lượng nhỏ hydro cacbon: benzen, toluen, kcilen; gần 50 ÷ 60% khối lượng nhựa là sản phẩm có nhiệt độ sôi cao và khối lượng nguyên tử lớn.

Đem chưng tách nhựa, sau đó từ các phân đoạn dùng phương pháp chưng cất để tách benzen và đồng đẳng của nó; dùng phương pháp kết tinh để tách naftalin và antraxen.

Phenol tách ra nhờ chế biến phân đoạn bằng dung dịch kiềm Na tạo ra fenolat natri C_6H_5ONa, fenolat natri sau đó tác dụng với dioxyt cacbon tạo ra fenol.

Các gốc piriđin được tách ra khỏi phân đoạn bằng cách rửa axit sunfuric loãng.

Cặn còn lại sau khi chưng cất nhựa là khối thiêu than đá dùng để sản xuất điện cực trong các bể điện phân và trong các lò điện; để làm vật liệu cách điện và các đường ống ngầm trong việc xây dựng đường giao thông.

2.4.5. Khí cốc ngược

Có thành phần tương đối như sau (%):

H_2: 54 ÷ 59; CH_4: 23 ÷ 28; CO: 5,0 ÷ 7,0; hydro cacbon nặng: 2 ÷ 3; N_2: 3 ÷ 5; CO_2: 1,5 ÷ 2,5; O_2: 0,3 ÷ 0,8.

Khả năng sinh nhiệt của khí là 16700 ÷ 17200 kJ/m^3.

2.5. HƯỚNG PHÁT TRIỂN CHÍNH CỦA CÔNG NGHIỆP CỐC HÓA THAN

2.5.1. Về kỹ thuật

– Cải tiến quá trình cốc hoá để thiết lập những lò cốc hoá liên tục.

– Mở rộng nguồn nguyên liệu nhờ sử dụng những loại than thông dụng.

– Mở rộng chủng loại sản phẩm.

– Thiết kế những sơ đồ có hiệu quả kinh tế hơn để thu những sản phẩm có trong benzen thô, nhựa than đá và khí cốc.

– Nhận những sản phẩm riêng biệt có độ sạch hoá học lấy ra từ benzen thô và nhựa than đá.

2.2.5. Việt Nam

Việt Nam có nguồn tài nguyên khoáng sản đa dạng và phong phú. Tiềm năng trữ lượng than Việt Nam có thể đạt 220 tỷ tấn, trong đó có khoảng 10 tỷ tấn thuộc bể than Đông Bắc, hiện đang khai thác (than antraxit 75% và than nâu 25%) và 210 tỷ tấn thuộc bể than đồng bằng sông Hồng phân bố ở độ sâu 100 – 3.500 m, trên diện tích khoảng 3.500 km^2.

Về trữ lượng quặng sắt, Việt Nam có khoảng 1.8 tỷ tấn. Trữ lượng đã thăm dò khoảng 1 tỷ tấn, tập trung tại khu vực miền núi phía Bắc và miền Trung.

Với tiềm năng lớn về khoáng sản, hiện Việt Nam có Công ty Gang thép Thái Nguyên đang sản xuất gang và thép.

Nhà máy Cốc hóa được thành lập ngày 06/09/1963 là đơn vị phụ trợ nằm trong dây chuyền luyện kim của Công ty Gang thép Thái Nguyên. Nhà máy có nhiệm vụ chính là sản xuất cốc luyện kim làm nguyên liệu cho lò cao sản xuất gang. Cho đến nay, Nhà máy Cốc hóa là nhà máy duy nhất sản xuất cốc luyện kim trong cả nước, các sản phẩm của nhà máy được quản lý bởi Hệ thống quản lý theo tiêu chuẩn quốc tế ISO 9001:2000.

Dây chuyền sản xuất cốc luyện kim 45 buồng và các thiết bị đồng bộ. Công suất 140.000 tấn cốc luyện kim/năm. Thành phần Cốc Thái Nguyên có chất bốc < 1%; hàm lượng cacbon cố định > 80%; độ tro < 15%; lưu huỳnh < 1,6%; cỡ hạt 15 ÷ 40 mm. Ngoài ra, Nhà máy Cốc hóa có các hóa phẩm thu hồi sau cốc: Bi tum, Naptalen, Dầu phòng mục, Phenol...

Trong dự án đầu tư mở rộng sản xuất giai đoạn II, Công ty Gang thép Thái Nguyên thời gian từ 2006 – 2009, nhà máy Cốc hóa được đầu tư thêm một dây chuyền sản xuất cốc với 45 buồng lò, công suất 300.000 tấn cốc/năm và các công trình phục vụ và phụ trợ khác đồng bộ với công suất của dây chuyền chính.

§3. CHẾ BIẾN NHIÊN LIỆU LỎNG (DẦU VÀ SẢN PHẨM DẦU)

Dầu và những sản phẩm chế biến từ dầu là những nhiên liệu quan trọng. Quá trình chế biến dầu xuất hiện từ lâu. Khoảng 1885 đã có những thiết bị để chưng cất dầu mỏ thu dầu hỏa dùng để thắp sáng, phần còn lại được dùng làm nhiên liệu đốt lò.

Với sự xuất hiện những phương tiện giao thông hiện đại như ôtô, máy bay thì đòi hỏi lượng xăng cũng tăng vọt lên, ngoài ra sự phát triển của công nghiệp hoá học cũng đòi hỏi những nguồn nguyên liệu mới. Như vậy dầu mỏ trở thành nguồn nguyên liệu. Sau đó xuất hiện ngành công nghiệp hoá dầu chuyên sản xuất các nhiên liệu khác nhau, các loại dầu mỏ, các nguyên liệu sản xuất chất dẻo, sợi hoá học, cao su nhân tạo, thuốc tẩy...

3.1. SẢN PHẨM CHẾ BIẾN DẦU MỎ

Sản phẩm chế biến dầu mỏ là nhiên liệu lỏng và khí, dầu hoả thắp sáng, dung môi hoà tan, dầu bôi trơn, parafin, bafơlin, etylen, propilen, metan, benzen, toluen...

3.1.1. Xăng

Xăng đòi hỏi phải có những tính chất sau: có thành phần phân đoạn nhất định (cố định), áp suất hơi bão hoà, tính chất kích nổ và tính ổn định hoá học, không làm rỉ thiết bị.

Thành phần phân đoạn được đặc trưng bằng nhiệt độ sôi đầu và cuối của phân đoạn khi chưng tách xăng trong khoảng 25 – 200^{0}C: Áp suất hơi bão hoà không được cao quá giới hạn nhất định.

Tính chất kích nổ là một đặc trưng quan trọng của xăng. Trong những xilanh của động cơ đốt trong người ta nạp hỗn hợp hơi xăng và không khí, sau đó dùng pitông nén lại và xăng bốc cháy do tia lửa mồi. Khi khí cháy sẽ làm chuyển động pitông. Mức độ nén hỗn hợp trong xilanh càng lớn thì hệ số tác dụng có ích của động cơ càng lớn.

Sự phát sinh hiện tượng kích nổ trong xilanh sẽ kèm theo sự đốt nóng, phụt khói đen và dẫn tới việc tiêu tốn nhiều nhiên liệu, giảm công suất của động cơ, làm cho động cơ hư hỏng trước thời gian quy định.

Xu hướng của xăng về hiện tượng nổ được đặc trưng bằng số octan. Số octan của xăng được xác định bằng cách so sánh khả năng nổ của nó khi nén trong xilanh động cơ đốt trong với khả năng nổ của hỗn hợp chuẩn có thành phần izooktan (2, 2, 4–trimetylpentan) và n–heptan trong cùng một điều kiện.

Công nhận rằng izoooktan có số octan là 100, còn n–heptan là 0. Như vậy số octan bằng hàm lượng izooctan trong hỗn hợp chuẩn nổ khi nén cùng mức độ như nhau so với xăng đem thử. Ví dụ độ bền nổ của xăng bằng độ bền nổ của hỗn hợp chứa 80% izooctan và 20% n–heptan thì số oktan của xăng là 80.

Xăng chạy ôtô có chỉ số oktan gần 76.

Xăng dùng cho máy bay có số oktan trên 100. (Xăng có độ bền nổ lớn hơn độ bền nổ của izooctan có số octan 100).

Để tăng số oktan người ta thêm những chất chống nổ, thông thường dùng tetraetyl chì $Pb(C_2H_5)_4$ có trong thành phần "nước lỏng etyl". Ví dụ cứ 1kg xăng cho thêm 4 ml nước lỏng etyl sẽ làm tăng số oktan của xăng từ 70 đến 89. Tuy nhiên nước lỏng etyl rất độc nên khi làm việc với nó phải hết sức cẩn thận.

3.1.2. Nhiên liệu máy kéo

Chủ yếu là dùng dầu lửa có những thông số như của xăng ôtô. Nhiên liệu máy kéo phải có số octan trên 40.

3.1.3. Nhiên liệu diezen

Xăng, dầu gazoin (một loại dầu diezen), nước ngưng cola được dùng cho động cơ đốt trong và sẽ bốc cháy khi nén.

Tính chất kinh tế của động cơ diezen phụ thuộc vào thành phần phân đoạn và số xetan của nhiên liệu diezen.

Thành phần phân đoạn của nhiên liệu diezen chỉ có phân đoạn hẹp sôi trong khoảng giới hạn 200 – 350^{0}C.

Số xetan đặc trưng khả năng của nhiên liệu bốc cháy trong xilanh của động cơ. Số này càng lớn thì nhiên liệu càng tốt.

Số xetan được xác định bằng cách so sánh nhiên liệu diezen khi nén nó trong động cơ với hỗn hợp chuẩn gồm xetan $C_{16}H_{34}$ (có số xetan được công nhận là 100) và α–metylnaftalin $C_{10}H_{17}CH_3$ (có số xetan bằng 0).

3.1.4. Nhiên liệu nồi hơi

Dầu mazut và những cặn khác của dầu mỏ.

Mazut nếu không sử dụng để sản xuất các dầu bôi trơn hoặc để sản xuất xăng và những nhiên liệu ôtô thì có thể đem đốt trong các nồi hơi của tàu hoả, tàu thuỷ, trạm nhiệt điện và trong các lò công nghiệp.

3.1.5. Nhiên liệu động cơ phản lực

Là những phân đoạn xăng dùng trong động cơ phản lực hàng không. Loại này chỉ số octan cao trên 100.

3.1.6. Dầu bôi trơn

Theo các lĩnh vực ứng dụng có thể chia ra thành các nhóm:

– Công nghiệp: trục, máy...

– Động cơ đốt trong: dầu máy kéo, máy bay...

– Truyền động, tuốcbin, máy nén.

– Dầu đặc biệt.

Chất lượng các loại dầu được đặc trưng bởi khả năng bôi trơn, độ nhớt, nhiệt độ đông lại và chảy ra, tỉ trọng, hàm lượng nước, độ axit, độ tro, độ ổn định.

3.2. CHUẨN BỊ DẦU ĐỂ GIA CÔNG

Chuẩn bị dầu để gia công tức là tách khỏi dầu thô những khí hoà tan, muối khoáng, nước và những tạp chất cơ học như cát, đất sét.

Quá trình tách các tạp chất được tiến hành ở nơi khai thác và ở các nhà máy chế biến dầu.

3.2.1. Tách các khí

Tách khí được tiến trong các thiết bị gọi là tách dầu khỏi khí, tại đó làm giảm áp suất và vận tốc chuyển động của dầu, lúc đó các khí đồng hành sẽ được giải hấp thụ khỏi dầu. Cũng có thể tăng nhiệt độ để tách các khí.

Cùng với các khí đồng hành sẽ tách ra cả hỗn hợp các hydro cacbon nhẹ còn gọi là khí xăng. Khí xăng tách ra khỏi các hydro cabon bằng cách hấp thụ nó bằng dầu xola hay hấp phụ bằng bằng than hoạt tính.

3.2.2. Tách muối khoáng

Được tách ra trong quá trình giải muối tiến hành như sau: rửa dầu nhiều lần bằng nước ấm để hoà tan các muối. Khi rửa sẽ tạo thành các nhũ tương, nhũ tương được tách ra khỏi dầu khi làm mất nước.

3.2.3. Làm mất nước

Có thể tiến hành bằng cách để lắng lâu dài, sau đó tạp chất cơ học sẽ tách ra cùng với nước. Nhưng vì nước và dầu tạo thành nhũ tương bền cho nên muốn làm mất nước hoàn toàn thì phải phá vỡ nhũ tương bằng cách cho thêm chất "giải nhũ tương" vào dầu và đun nóng lên (ví dụ như các muối natri của axit naftenic).

Một phương pháp hiệu quả là tách nước bằng điện tiến hành như sau: Khi cho màng dầu nóng đi qua hai điện cực (nguồn điện xoay chiều) có thế hiệu 30 – 40 nghìn vôn thì sẽ xảy ra sự phá huỷ nhũ tương, những hạt nước sẽ dính với nhau và sau đó nước tách ra khỏi dầu bằng cách để lắng.

3.2.4. Sự ổn định dầu

Quá trình ổn định dầu được tiến hành sau khi giải muối và làm mất nước. Quá trình này làm giảm tổn thất các hydro cacbon nhẹ khi vận chuyển và bảo quản, làm cố định áp suất hơi.

Quá trình ổn định dầu bao gồm chưng tách phân đoạn propan – butan và đôi khi là pentan. Thiết bị để tiến hành là các lò sấy nóng dầu và tháp chưng để tách các phân đoạn propan – butan là những nguyên liệu quý cho công nghiệp hoá học.

3.3. NHỮNG PHƯƠNG PHÁP CHÍNH ĐỂ GIA CÔNG DẦU

Chế biến dầu có ba phương án :

– Chế biến dầu để nhận nhiên liệu ôtô và nồi hơi;

– Chế biến dầu để nhận nhiên liệu và dầu bôi trơn;

– Hoá dầu (phức hợp) – nhận dầu, nhiên liệu và các nguyên liệu cho công nghiệp hoá học như olephin, cacbua thơm và cacbua no.

Đối với tất cả các quá trình chế biến dầu đều có nét chung đặc trưng của phương pháp. Chúng có thể chia thành 2 nhóm: vật lý và hoá học.

3.3.1. Phương pháp vật lý

Dựa trên cơ sở sự khác nhau về tính chất lý học của các thành phần trong dầu như: nhiệt độ sôi, nhiệt độ kết tinh, độ hoà tan...

Phổ biến nhất là chưng cất dầu trực tiếp dựa vào sự khác nhau về nhiệt độ sôi của từng phân đoạn riêng biệt.

3.3.2. Phương phàp hoá học

Dựa trên sự chuyển hoá sâu sắc cấu trúc hoá học dưới ảnh hưởng của nhiệt độ, áp suất, chất xúc tác.

Trong các quá trình chế biến dầu thì quá trình chuyển hoá xúc tác là quá trình tương đối phổ biến.

3.3.3. Thiết bị

Thiết bị dùng để chế biến dầu và sản phẩm dầu cần phải đốt nóng chúng đến nhiệt độ cao, phân chia sản phẩm quá trình và nếu cần thì có thể tiến hành các phản ứng xúc tác.

Dầu hoặc sản phẩm dầu được đốt nóng trong lò ống bằng khí khói. Sự truyền nhiệt từ khí nóng đến nguyên liệu được tiến hành qua thành ống hoặc bằng cách bức xạ hay đối lưu.

Bề mặt truyền nhiệt F_p khi đốt nóng bằng bức xạ có thể xác định theo công thức:

$$F_p = Q_p / \delta_p \qquad (9.4)$$

Bề mặt các ống khi đốt đối lưu F_K được tính theo công thức:

$$F_K = Q_K/(k_T.\Delta t_{cp}) \quad (9.5)$$

Ở đây:

Q_P và Q_K– lượng nhiệt truyền qua thành ống khi đốt nóng bằng bức xạ và đối lưu, tương ứng;

δ_P – cường độ nhiệt của ống, kJ/m^2.h;

Δt_{cp} – sự khác nhau logarit trung bình về nhiệt độ của nguyên liệu và của khí nóng, ^{0}C.

Thông thường đại lượng δ_P dao động từ 60.000 đến 160.000 kJ/m^2.h; k_T khoảng 85 – 170 kJ/m^2.h.

Ngày nay để đốt nóng dầu và sản phẩm dầu người ta dùng loại lò ống cháy không có ngọn lửa.

Lò được ghép lại từ các tấm panen có gờ. Giữa các gờ của panen được đặt đệm bảo ôn giữ nhiệt độ bề mặt bên ngoài tường khoảng 45^{0}C.

Nguyên liệu chuyển động trong những ống nối tiếp nhau. Đầu tiên nguyên liệu đi qua các ống số 6 nằm trong buồng đối lưu, sau đó sẽ vào các ống phát 1, 2, 5. Các ống này nằm ở tường, ở đáy và vòm lò.

Lò dùng nhiên liệu khí đi vào các khối lăng trụ gốm gắn trong tường lò. Khi đốt nhiên liệu khí không có ngọn lửa trong các đèn đốt thì các tấm gốm được nung nóng lên và sau đó sẽ toả nhiệt ra bề mặt các ống phát. Khí khói tạo thành khi cháy đi vào buồng đối lưu và truyền nhiệt cho nguyên liệu đưa vào chế biến.

Những lò ống hiện đại được đặc trưng bằng mức độ tận dụng nhiệt cao.

Hiện nay sử dụng loại lò cháy không lửa với những ống phát đặt thẳng đứng.

Sản phẩm chế biến dầu được phân chia bằng phương pháp chưng cất trong các tháp chưng khác nhau.

Các quá trình xúc tác chế biến dầu mỏ được tiến hành trong các thiết bị tiếp xúc có cơ cấu khác nhau. Theo quy luật, chất xúc tác trong các quá trình này rất nhanh chóng bị mất hoạt tính bởi vậy trong dây chuyền tiếp xúc gồm có các thiết bị tiếp xúc và các thiết bị tái sinh.

3.4. PHƯƠNG PHÁP VẬT LÝ GIA CÔNG DẦU (CHƯNG CẤT TRỰC TIẾP)

3.4.1. Lý thuyết chung

Khi chưng cất dầu thu được những phân đoạn như sau:

Bảng 9. *Các phân đoạn chưng dầu*

Phân đoạn	*Nhiệt độ, ^0C*	*Năng suất theo trọng lượng dầu, %*
Xăng	đến 170	14,5
Ligroin	170– 200	7,5
Dầu hoả	200 – 300	18,0
Gazoil	300 – 350	5,0
Còn lại – mazut	–	55,0

Tuy nhiên mỗi phân đoạn này lại có thể chưng và tách ra những phân đoạn khác có khoảng nhiệt độ hẹp hơn.

Chưng cất dầu tiến hành dưới áp suất khí quyển. Sau khi chưng dầu phần còn lại là mazut, mazut có thể đưa đi chưng cất chân không ở nhiệt độ cao.

Ngày nay dầu mỏ và mazut được chưng cất trong các lò ống, tại đó xảy ra những quá trình sau:

– Sấy nóng sơ bộ nguyên liệu (tận dụng nhiệt của sản phẩm chưng) trong các thiết bị trao đổi nhiệt;

– Đốt nóng nguyên liệu trong các lò ống;

– Phân tách hơi tạo thành khỏi cặn lỏng và tiến hành chưng cất;

– Ngưng tụ và làm lạnh sản phẩm chưng trong thiết bị trao đổi nhiệt (tại đó sấy nóng sơ bộ nguyên liệu).

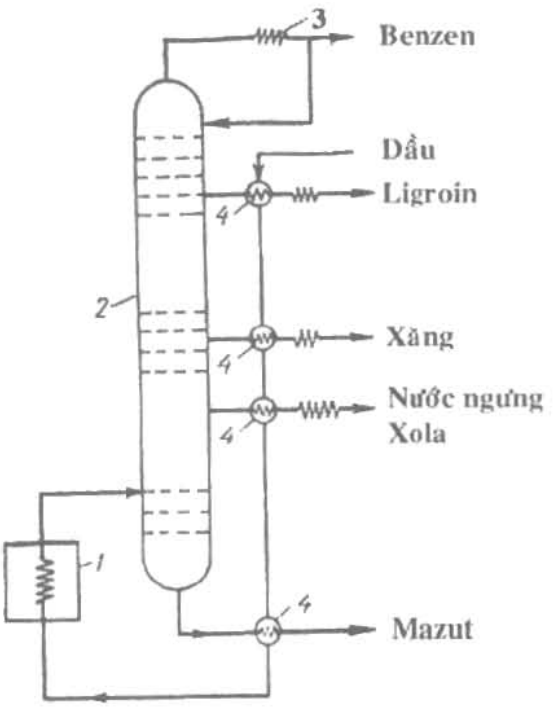
Trong công nghiệp dùng những thiết bị 1 bậc để chưng cất dầu. Tại đây, trong điều kiện áp suất khí quyển người ta nhận được những phân đoạn từ xăng đến bất kỳ phân đoạn sôi cao nào. Còn dùng thiết bị 2 bậc thì thoạt tiên chưng cất dầu ở áp suất khí quyển để thu xăng, ligroin, dầu hoả, gazoin và mazut. Sau đó từ mazut tách các phân đoạn dầu trong chân không. Loại thiết bị 2 bậc còn gọi thiết bị khí quyển – chân không.

3.4.2. Sơ đồ nguyên tắc thiết bị 1 bậc

Sơ đồ nguyên tắc thiết bị 1 bậc đưa ra trên *hình 93*. Giải thích:

Dùng bơm để đưa dầu qua thiết bị trao đổi nhiệt 4, tại đây dầu lấy nhiệt của các nước chưng và được sấy nóng đến khoảng 170 – 175^{0}C và đi vào các ống của lò ống 1.

Trong các ống, dầu chịu tác dụng của một áp suất dư nào đó được tạo thành do bơm. Từ lò ống dầu có nhiệt độ 300 – 350^{0}C và ở trạng thái hơi – lỏng được đưa vào tháp chưng 2. Tại đấy áp suất giảm xuống, tiến hành hóa hơi các phân đoạn và chúng tách ra khỏi cặn lỏng là mazut.



Hình 93. *Sơ đồ thiết bị để chưng dầu*
1– Lò ống; 2– Tháp tinh luyện; 3– Thiết bị trao đổi nhiệt bằng nước.
4– Thiết bị trao đổi nhiệt (làm lạnh bằng dầu đưa vào).

Hơi của các phân đoạn bay lên và được chưng cất. Theo chiều cao của tháp lấy ra các phân đoạn nước ngưng. Những phân đoạn này được chưng cất lại trong các tháp hơi nước (trong *hình 93* không dẫn ra). Những phân đoạn này thoạt đầu được làm lạnh bằng dầu đưa vào trong các thiết bị làm lạnh số 4 và sau đó làm lạnh bằng nước trong thiết bị làm lạnh số 3.

Từ phần trên cùng của tháp người ta dẫn hơi xăng ra và nó được làm lạnh trong thiết bị trao đổi nhiệt 3, ở đó hơi chuyển thành lỏng. Xăng lỏng một phần được hồi lưu vào cột để tưới.

Loại thiết bị 2 bậc gồm 2 blốc cùng một loại: blốc chưng cất trực tiếp dầu *(hình 93)* và blốc phân chia mazut.

Mazut ra khỏi cột chưng được đưa vào lò ống, tại đó được đốt nóng đến 400 – 420°C và đưa vào tháp chưng chân không. Từ phần dưới của tháp lấy ra gudron, còn theo chiều cao của tháp lấy ra những phân đoạn dầu khác nhau.

Năng suất của xăng khi chưng cất trực tiếp phụ thuộc vào thành phần phân đoạn của dầu và thường dao động từ 3 đến 15%.

Số octan của xăng phụ thuộc vào thành phần và dao động trong khoảng từ 50 đến 78. Thêm chất lỏng etyl thì có thể nhận được xăng với số octan đến 87 – 95.

3.5. CÁC PHƯƠNG PHÁP HOÁ HỌC NHIỆT ĐỘ CAO CHẾ BIẾN DẦU

Những phương pháp hoá học ở nhiệt độ cao gia công dầu và sản phẩm dầu là những quá trình phân huỷ trong đó xảy ra những sự thay đổi sâu sắc cấu tạo phân tử của nguyên liệu đầu.

3.5.1. Cracking nhiệt

Được tiến hành ở 470 – 540^{0}C và áp suất 6.10^{6}N/m^2.

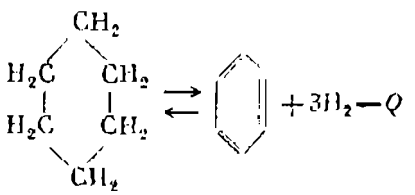
Các hydro cacbon metan ở nhiệt độ cao sẽ tham gia những phản ứng ngắt mạch và giải hydro hoá:

$$C_nH_{2n+2} \Leftrightarrow C_mH_{2m+2} + C_{m'}H_{2m'} - Q \qquad (9.6)$$

$$C_nH_{2n+2} \Leftrightarrow C_nH_{2n} + H_2 - Q \qquad (9.7)$$

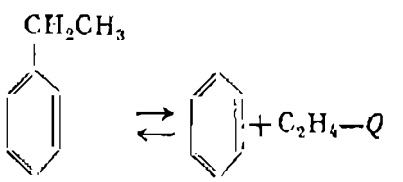
Những olephin tạo thành sẽ tiếp tục chuyển hoá tiếp.

Các hydro cacbon naften giải hydro để tạo thành cacbua hydro thơm, ví dụ như khi giải hydro xiclohexan thì nhận được benzen:



(9.8)

Cacbua hydro thơm có thể tách theo mối liên kết $C_{thơm} - C_{alkin}$. Khi đó sẽ tạo ra những chất thơm đơn giản và cacbua không no, ví dụ từ etyl–benzen người ta thu được benzen và etylen:



(9.9)

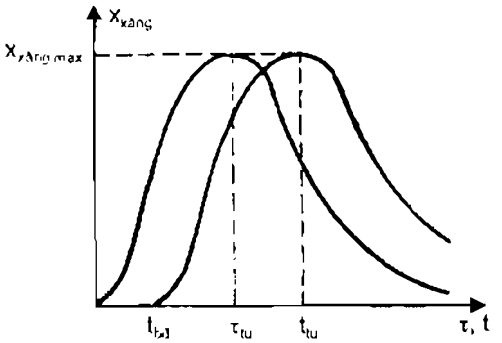
Dựa vào đó có thể ngưng tụ cacbua hydro thơm làm nguồn cốc hoá.

Cacbua hydro không no nhận được khi cracking sẽ tham gia vào phản ứng ngưng kết, phản ứng alkil hoá, phản ứng tạo mạch vòng lẫn nhau và tác dụng với sản phẩm ban đầu để tạo ra cacbua hydro thơm và những cacbua hydro phức tạp khác.

* *Các yếu tố ảnh hưởng quá trình cracking.*

– Nhiệt độ ảnh hưởng lên vận tốc quá trình bởi vì cracking tiến hành trong vùng động học. Sự ảnh hưởng này được biểu diễn bằng phương trình Arrenius. Năng lượng hoạt hoá đối với cacbua hydro parafin và naften là khoảng 200 – 300 kJ/mol, còn đối với chất thơm là 300 – 400 kJ/mol.

Sản phẩm chính của các nhà máy phần lớn là xăng.



Hình 94. *Sự phụ thuộc hiệu suất xăng vào nhiệt độ và thời gian lưu của nguyên liệu trong thiết bị phản ứng*

Ở nhiệt độ ban đầu nào đó $t_{bđ}$ bắt đầu sự phân huỷ những cacbua hydro nặng và không bền để tạo thành những hydro cacbua nhẹ tham gia vào thành phần của xăng. Khi tăng nhiệt độ quá trình này tăng nhanh và năng suất xăng $x_{xăng}$ (thời gian lưu lại và áp suất là không đổi) sẽ tăng. Tuy nhiên khi tăng t^0 tiếp tục sẽ làm các cacbua hydro nhẹ phân rã và tạo thành khí. Do đó tạo ra điểm cực đại trên đồ thị.

– Áp suất không ảnh hưởng lên vận tốc phân rã cacbua hydro. Một mặt áp suất cản trở phản ứng ngược của sự phân rã mà hậu quả là dẫn đến sự tạo thành sản phẩm khí, làm tăng $x_{xăng}$. Mặt khác nó kích thích các phản ứng phụ thứ cấp tạo ra các sản phẩm nặng và làm giảm năng suất của xăng.

Như vậy đường cong phụ thuộc $x_{xăng} = f(P)$ tương tự như đường cong $x_{xăng} = f(t)$.

Nếu như cần tăng năng suất sản phẩm lỏng thì quá trình tiến hành dưới áp suất cao, còn nếu muốn nhận khí thì tiến hành craking ở áp suất thấp.

– Thời gian lưu lại của cacbua hydro trong vùng nhiệt độ cao có ảnh hưởng lên tiến trình phản ứng craking. Sự phụ thuộc năng suất xăng vào thời gian đưa ra trên *hình 94*. Khi tăng thời gian lưu τ của sản phẩm trong vùng nhiệt độ cao (P, t = const) làm tăng mức độ phân huỷ cacbua hydro nặng và tăng năng suất xăng.

Khi tiếp tục tăng τ thì cacbua hydro nhẹ phân huỷ tạo thành khí nên $x_{xăng}$ giảm xuống. Do đó trong các quá trình craking mức độ chuyển hoá sau 1 lượt đi qua thiết bị chỉ giữ trong khoảng 50 – 70%. Sau khi tách sản phẩm craking (ví dụ như xăng và cặn nặng) thì những phân đoạn trung gian đem craking lại.

* Craking nhiệt có thể chia thành: craking trong hệ 2 pha hơi – lỏng gọi là craking lỏng; craking trong pha hơi gọi là craking hơi. Loại đầu tiến hành ở 470 – 540^0C và 6.10^6 N/m^2, còn loại thứ hai tiến hành ở 550^0C và cao hơn nữa, áp suất 2.10^5–5.10^5 N/m^2.

Khi craking nhiệt thu được xăng có tính bền nổ cao so với xăng chưng cất trực tiếp, xăng này có chứa cacbua hydro thơm và cacbua hydro có cơ cấu mạch (nhánh). Số octan của chúng là 70.

3.5.2. Sự nhiệt phân xăng

Sự nhiệt phân xăng hoặc những sản phẩm dầu khác là craking hơi tiến hành ở nhiệt độ 650 – 750^{0}C và áp suất khí quyển.

Nhiệt độ cao của quá trình tạo ra một số lượng lớn sản phẩm khí giàu etylen và những cacbua không no khác; ngoài ra còn tạo cacbua thơm dùng làm nguyên liệu cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ.

3.5.3. Craking xúc tác

Là quá trình craking tiến hành có mặt xúc tác để đạt được xăng năng suất cao và nước chưng từ nguyên liệu dầu nặng. Xăng nhận được có số octan cao. Cùng với xăng đồng thời còn thu được khí C_3–C_4 năng suất cao là nguồn nguyên liệu tổng hợp hữu cơ.

Khi craking xúc tác nguyên liệu chứa lưu huỳnh sẽ thu được xăng với hàm lượng lưu huỳnh thấp vì các hợp chất lưu huỳnh sẽ đi vào pha khí.

Sự có mặt của xúc tác sẽ làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng craking do đó vận tốc phản ứng craking xúc tác nhanh hơn nhiều so với craking nhiệt. Ví dụ như khi craking xúc tác naften thì phản ứng xảy ra nhanh hơn 500 – 4000 lần so với craking nhiệt.

+ Craking xúc tác tiến hành trong pha khí ở nhiệt độ 450 ÷ 520^{0}C, áp suất 10^5–2.10^5 N/m^2 và thời gian tiếp xúc nguyên liệu với chất xúc tác là vài giây.

– Chất xúc tác là alumosilicat xốp và có khả năng hấp phụ cao.

– Quá trình xúc tác gồm các giai đoạn sau: khuếch tán chất đầu đến bề mặt xúc tác, hấp phụ chúng lên bề mặt xúc tác, tạo thành những phức trung gian, tạo thành sản phẩm craking, giải hấp phụ sản phẩm craking từ bề mặt chất xúc tác và khuếch tán chúng qua các mao quản của chất xúc tác vào khối phản ứng.

Những phản ứng hoá học tiến hành trên chất xúc tác mang tính chất dây chuyền. Khi kích thước hạt xúc tác nhỏ thì giai đoạn hấp phụ cacbua trên bề mặt xúc tác là giai đoạn quyết định, vì vậy thứ tự craking của những nhóm cacbua riêng biệt được xác định bởi khả năng tự hấp phụ trên bề mặt.

Khi craking xúc tác thì những cacbua thơm, parafin bình thường có phân tử không chứa những mạch biên sẽ bền vững hơn. Các olefin, naften, cacbua thơm với những mạch biên dài sẽ kém bền vững hơn và chúng dễ dàng bị craking.

Động học craking xúc tác cũng giống như cracking nhiệt được biểu diễn bằng phương trình bậc 1:

$$u = dx/d\tau = K_{cp}(a - x) \qquad (9.10)$$

K_{cp} – hằng số vận tốc trung bình của phản ứng.

Phản ứng cracking các cacbua kèm theo sự tạo thành các cacbua hơi và khí và cả những phần rắn (cốc) trên bề mặt xúc tác, nó làm cản trở việc tiếp xúc của cacbua với xúc tác và giảm hoạt độ xúc tác. Như vậy chất xúc tác phải đem tái sinh lại.

Quá trình tái sinh chất xúc tác thực hiện như sau: đem đốt cốc tạo thành trên bề mặt xúc tác ở 550 – 600^{0}C có thổi không khí vào. Sau đó xúc tác lại được đem sử dụng cho craking.

Các quá trình công nghệ craking xúc tác chỉ khác biệt nhau ở trạng thái của lớp xúc tác. Tồn tại 3 loại lò: lớp xúc tác bất động (lớp lọc), lớp xúc tác sôi và lớp xúc tác chuyển động.

Cách 1: Xúc tác bất động

Tái sinh chất xúc tác trong các thiết bị tiếp xúc với lớp lọc và gián đoạn, theo chu kỳ sẽ ngừng nạp nguyên liệu và đưa không khí vào để đẩy cốc ra. Loại lò này cường độ làm việc thấp và ngày nay ít được sử dụng hơn so với loại lò xúc tác lớp sôi và lớp xúc tác chuyển động .

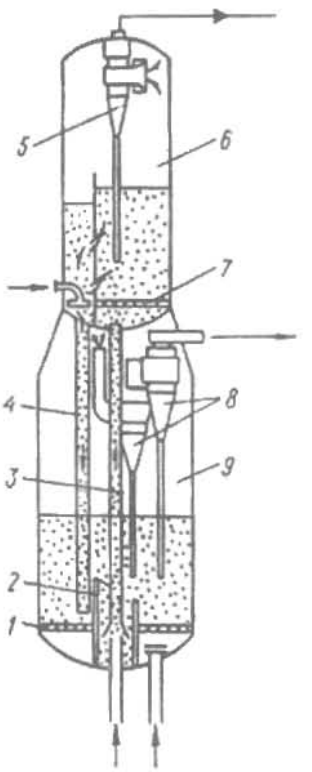
Cách 2: Xúc tác lớp sôi

Quá trình cracking và tái sinh xúc tác riêng biệt: craking tiến hành trong thiết bị tiếp xúc, còn tái sinh tiến hành trong những thiết bị đặc biệt – thiết bị tái sinh. Chất xúc tác không ngừng hồi lưu giữa thiết bị tiếp xúc và thiết bị tái sinh.

Craking trong lớp xúc tác sôi tiến hành trên những hạt chất xúc tác hình cầu. Trên *hình 95* đưa ra sơ đồ thiết bị phản ứng kiểu tiếp xúc trong đó cơ cấu tiếp xúc và tái sinh được cấu tạo cùng trong một thiết bị, phần trên thiết bị là phần tiếp xúc, còn phần dưới là phần tái sinh. Hai phần này được nối với nhau bằng những ống dẫn.

Giải thích sơ đồ:

Nguyên liệu đi ra từ lò ống (trên *hình 95* không dẫn ra) được đưa vào phần xúc tác tái sinh (miệng tròn) và sau đó sẽ theo đường ống cùng với chất xúc tác sẽ đi tới lưới thiết bị tiếp xúc làm việc theo mô hình trộn lẫn lý tưởng pha khí và pha rắn.



Hình 95. *Thiết bị cracking xúc tác trong lớp sôi*

1, 7. Lưới; 2. Phễu hút; 3, 4. Ống dẫn xúc tác; 5, 8. xiclon; 6. Thiết bị tiếp xúc; 9. Thiết bị tái sinh.

Trong thiết bị tiếp xúc tiến hành craking. Sản phẩm craking được giải phóng khỏi các hạt xúc tác trong xiclon và đưa đi tách.

Các hạt xúc tác bị bao phủ bởi lớp cốc đi qua phân đoạn rửa hơi để bóc lớp cốc. Đồng thời hơi được đưa vào phần dưới phân đoạn rửa hơi sẽ tạo thành một van hơi không cho sản phẩm craking rơi vào bộ phận tái sinh. Chất xúc tác đã làm việc sẽ theo đường ống rơi xuống bộ phận tái sinh, trong đó dưới lớp lưới để đốt cốc người ta thổi không khí vào. Khí khói được tạo ra trong khi đốt; sau khi được làm sạch trong các xiclon được dẫn ra khỏi thiết bị vào nồi hơi, còn chất xúc tác đã tái sinh thì quay trở lại bộ phận tiếp xúc.

Trong quá trình tái sinh do cốc bị đốt cháy, nhiệt độ của chất xúc tác tăng lên và nguyên liệu tiếp xúc với nó trong thiết bị tiếp xúc sẽ nóng lên. Như vậy chất xúc tác cùng một lúc làm hai nhiệm vụ: xúc tác và chất mang nhiệt. Nhiệt lượng của nó sẽ được điều hoà bằng hiệu ứng thu nhiệt của phản ứng craking.

Kích thước của cơ cấu tiếp xúc và tái sinh phụ thuộc vào năng suất của thiết bị. Ví dụ:

Đường kính của cơ cấu tiếp xúc được xác định theo công thức.

$$D = \sqrt{4V_{HK} / \pi . w_{HK}} \qquad (9.11)$$

Ở đây,

V_{HK}– Thể tích của pha hơi, khí đi qua thiết bị m^3/sec;

w_{HK}– Vận tốc thẳng của pha hơi khí trong mặt cắt tự do của thiết bị, m/sec.

Đại lượng V_{HK} phụ thuộc vào chiều sâu craking và đối với chế độ vừa mới thiết lập đây thì được xác định theo công thức:

$$V_{H.K} = \left(\frac{G_{HK}}{M_{HK}} + \frac{G_X}{M_X} + \frac{G_R}{M_R} \right) . \frac{22,4}{3600} . \frac{372 + t_{xt}}{273} . \frac{760}{P} \qquad (9.12)$$

Ở đây.

G_{HK}, G_X, G_K– lượng chất nhận được tương ứng – khí cracking, xăng và hơi của phân đoạn rắn;

M_{HK}, M_X, M_K– Trọng lượng phân tử trung bình của khí, xăng và phân đoạn rắn, tương ứng;

t_{xt}– Nhiệt độ lớp sôi xúc tác trong thiết bị phản ứng, ^{0}C;

P– Áp suất pha hơi – khí trong thiết bị phản ứng, mmHg.

Vận tốc của dòng hơi khí của nguyên liệu một mặt không được cao quá một đại lượng w_s nào đó bởi vì nếu cao hơn sẽ làm cho các hạt xúc tác bay đi, có nghĩa là giữ cho nó tồn tại ở trạng thái "sôi" w_s.

Vận tốc tối đa của dòng được xác định theo phương trình:

$$Re_y = \frac{Ar}{18 + 0{,}61\sqrt{Ar}} \tag{9.13}$$

Ở đây,

Re_y – tiêu chuẩn Reynolds bao gồm cả vận tốc mang đi những hạt nhỏ nhất của chất xúc tác;

Ar– Tiêu chuẩn Asimet.

$$Re_1 = w_y.d/\nu$$

Ở đây,

d – đường kính hạt;

ν– hệ số độ nhớt động học của khí.

Vận tốc nhỏ nhớt của dòng nguyên liệu w_B xác định theo:

$$\mathrm{Re}_s = \frac{Ar}{1400 + 522\sqrt{Ar}} \tag{9.14}$$

Ở đây, Re_s – tiêu chuẩn Reynolds bao gồm cả vận tốc làm lơ lửng cả những hạt lớn nhất của chất xúc tác w_B.

Tiêu chuẩn Asimet tính theo:

$$Ar = \frac{g.d^3}{\upsilon^2}.\frac{\rho_R - \rho_K}{\rho_K} \tag{9.15}$$

Tại đó,

g – gia tốc trọng lực;

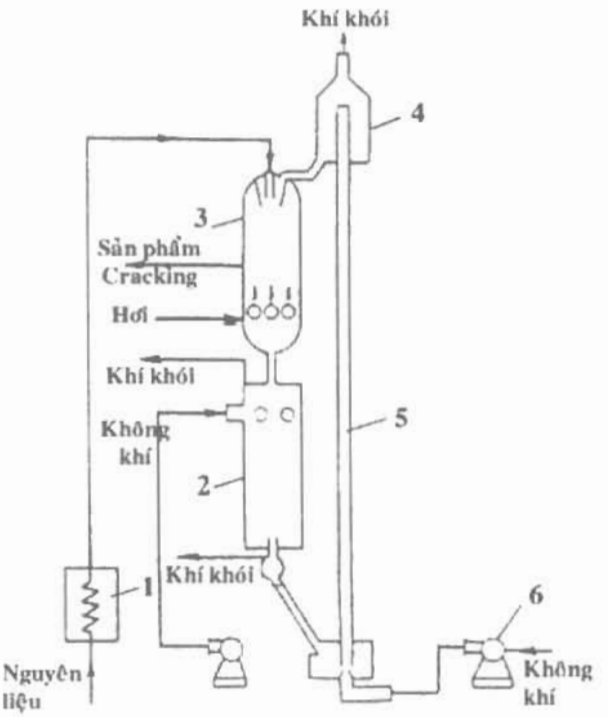
ρ_R, ρ_K – tỷ trọng hạt rắn (xúc tác) và khí.

Dựa vào cân bằng vật chất và điều kiện làm việc của thiết bị có thể tính toán kích thước của nó.

Cách 3: Cracking với xúc tác chuyển động

Bao gồm 2 phương pháp nguyên tắc khác nhau để quấy trộn chất xúc tác: sự rơi của những hạt xuc tác trong dòng nguyên liêu cracking hay là sư chuyển động của chất xúc tác từ dưới lên trên dưới tác dụng của dòng khí, có nghĩa là ở dạng dòng lơ lửng.

Một trong những sơ đồ được phổ biến rộng rãi nhất của các thiết bị cracking xúc tác sử dụng cả hai phương pháp chuyển động chất xúc tác *(hình 96)*.



Hình 96. *Thiết bị cracking xúc tác với xúc tác chuyển động*
1. Lò ống; 2. Tái sinh; 3. Thiết bị tiếp xúc;
4. Bunke; 5. Ống nâng khí; 6. Thổi khí.

Giải thích sơ đồ:

Nguyên liệu sau khi sấy nóng trong lò ống (1) sẽ vào thiết bị tiếp xúc (3) từ phía trên, tại đây cũng đưa các hạt xúc tác từ bunke (4) vào.

Sản phẩm cracking từ thiết bị tiếp xúc đi ra khâu phân chia.

Chất xúc tác dưới tác dụng của trọng lực dần dần rơi xuống và từ chảy vào thiết bị tái sinh (2) đặt dưới thiết bị tiếp xúc; trước khi ra khỏi thiết bị tiếp xúc chất xúc tác được thổi bằng hơi.

Để đốt cháy cốc từ bề mặt chất xúc tác này người ta thổi không khí vào thiết bị tái sinh. Khí lò được tạo thành trong quá trình tái sinh xúc tác được tách ra khỏi thiết bị tái sinh.

Nhiệt của cốc cháy có thể dùng để sản xuất hơi. Muốn vậy người ta đưa vào thiết bị tái sinh những ống nước.

Chất xúc tác sau khi đã tái sinh từ phần dưới của thiết bị tái sinh (2) đi qua ống nâng khí (5) (có dùng khí nén) để vào bunke (4).

Khi chất xúc tác chuyển động không ngừng thì phần nào các hạt xúc tác bị mài mòn, những mảnh vụn tạo thành thì đem tách ra.

Xăng sản phẩm của cracking xúc tác khác với xăng cracking nhiệt là các naften, izoparafin và cacbua thơm có hàm lượng cao. Xăng cracking xúc tác bền nổ

hơn xăng cracking nhiệt. Không cần chất lỏng etyl cũng có số oktan 76 – 82. Năng suất xăng cracking xúc tác đạt 70% trọng lượng nguyên liệu trong điều kiện hồi lưu từng phần sản phẩm cracking.

Khí cracking xúc tác chứa cacbua no và không no từ C_1 đến C_4; năng suất khí đạt từ 12 – 15% trọng lượng nguyên liệu. Cặn cốc trên bề mặt chất xúc tác chiếm 10% trọng lượng nguyên liệu.

3.6. LÀM SẠCH CÁC SẢN PHẨM DẦU

Phải làm sạch các sản phẩm nhận được sau khi cracking bởi vì trong chúng có chứa các olefin, diolefin, hợp chất chứa oxy, lưu huỳnh và nitơ. Những tạp chất này làm ảnh hưởng đến tính chất của sản phẩm, làm chúng có màu tối, mùi khó chịu... Làm sạch là giai đoạn cuối cùng trong dây chuyền sản xuất nhiên liệu môtơ và mỡ bôi trơn.

Có phương pháp làm sạch hoá học và hóa lý.

Những phương pháp làm sạch hoá học là: dùng axit sunfuric và làm sạch bằng nước. Những phương pháp làm sạch hoá lý là làm sạch hấp thụ và hấp phụ.

* Làm sạch bằng axit sunfuric như sau: sản phẩm đem quấy trộn với lượng nhỏ axit sunfuric 90 – 93% ở nhiệt độ thường. Kết quả của phản ứng hoá học thu được sản phẩm sạch và hudron axit chứa các tạp chất. Hudron này có thể dùng để sản xuất axit H_2SO_4. Phương pháp làm sạch này đòi hỏi lượng lớn tác nhân, tạo ra những chất thải khí...

* Gần đây phương pháp làm sạch bằng nước được sử dụng phổ biến hơn. Người ta cho hydro tác dụng với sản phẩm cần làm sạch và dùng xúc tác *Al– Co– Mo* ở 380 – 420°C, áp suất từ 35.10^5 đến 4.10^6 N/m^2.

Khi làm sạch bằng nước, hydro tác dụng với các hợp chất chứa oxy, nitơ và lưu huỳnh tạo thành sunfua hydro, amiăc và nước là những thứ dễ tách ra:

$$RSH + H_2 = RH + H_2S$$

$$RNH_2 + H_2 = RH + NH_3$$

Đồng thời sẽ xảy ra hiện tượng hydro hoá các nối đôi làm tăng độ bền của sản phẩm.

* Phương pháp hấp thụ để làm sạch: sản phẩm cho tiếp xúc với chất hấp thụ là đất sét trắng hoặc là silicagen. Lúc ấy các hợp chất chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh, nhựa và những cacbua hydro dễ polime hoá (là những chất phải tách ra khỏi sản phẩm) sẽ hấp phụ lên chất hấp phụ.

* Phương pháp hấp thụ là hoà tan chọn lọc nitrobenzen, furfuol, dioxyt lưu huỳnh lỏng, ete dicloetyl...

Trong một số trường hợp sau khi làm sạch sản phẩm dầu trở nén không bền. Muốn làm bền chúng người ta phải thêm một lượng nhỏ những chất chống oxy hoá, chất này làm chậm lại một cách rõ rệt phản ứng oxy hoá những chất nhựa. Những chất chống oxy hoá là fenol, các amin thơm, aminofenol...

3.7. HƯỚNG PHÁT TRIỂN NGÀNH DẦU KHÍ VIỆT NAM

3.7.1. Khai thác dầu – khí

Qua tìm kiếm thăm dò cho đến nay, các tính toán dự báo đã khẳng định tiềm năng dầu khí Việt Nam tập trung chủ yếu ở thềm lục địa, trữ lượng khí thiên nhiên có khả năng nhiều hơn dầu. Với trữ lượng đã được thẩm định, nước ta có khả năng tự đáp ứng được nhu cầu về sản lượng dầu khí trong những thập kỷ đầu tiên của thiên niên kỷ thứ 3.

Tổng tiềm năng dầu khí tại các bể trầm tích: Sông Hồng, Phú Khánh, Nam Côn Sơn, Cửu Long, Ma lay – Thổ Chu, Vùng Tư Chính - Vũng Mây... đã được xác định tiềm năng và trữ lượng đến thời điểm này là từ 0,9 đến 1,2 tỷ m^3 dầu và từ 2.100 đến 2.800 tỷ m^3 khí. Trữ lương đã được xác minh là gần 550 triệu tấn dầu và trên 610 tỷ m^3 khí. Trữ lượng khí đã được thẩm lượng, đang được khai thác và sẵn sàng để phát triển trong thời gian tới vào khoảng 400 tỷ m^3. Với các biện pháp đồng bộ, đẩy mạnh công tác tìm kiếm - thăm dò, khoảng từ 40 đến 60% trữ lượng nguồn khí thiên nhiên của nước ta sẽ được phát hiện đến năm 2010.

Quý 1 năm 2009, công tác khai thác dầu khí của Tập đoàn Dầu khí Việt Nam (PVN) như sau:

– Tổng sản lượng khai thác quy dầu đạt 6,43 triệu tấn. Trong đó:

+ Sản lượng khai thác dầu thô là 4,42 triệu tấn,

+ Sản lượng khai thác khí là 2,01 tỷ m^3.

3.7.2. Chế biến dầu – khí

Ngày 22/02/2009 mẻ sản phẩm lọc dầu đầu tiên của Việt Nam bao gồm 7.000 tấn dầu diezel và 2.000 tấn dầu hỏa đã được chưng cất thành công tại Nhà máy Lọc dầu Dung Quất – Quảng Ngãi.

Theo thiết kế, Nhà máy Lọc dầu Dung Quất có công suất 6,5 triệu tấn dầu thô/năm. Khi vận hành ở mức 100% công suất, nhà máy sẽ sản xuất 150.000 tấn propylen/năm; 300.000 tấn LPG/năm, xăng các loại khoảng 1,9 triệu tấn/năm (trong đó, xăng A90: 3.000 – 5.000 tấn/ngày; xăng A92 và A95: 2.700 tấn/ngày); dầu hỏa và nhiên liệu máy bay khoảng 400 ngàn tấn/năm (650 – 1.250 tấn/ngày); diesel dùng cho ôtô khoảng 3 triệu tấn/năm (7.000 - 9.000 tấn/ngày), dầu FO khoảng 300 ngàn tấn/năm (1.000 – 1.100 tấn/ngày).

Để đáp ứng nhu cầu sử dụng ngày càng cao trong nước và tiến tới xuất khẩu sản phẩm chế biến dầu thô một loạt các dự án chế biến Dầu khí quan trọng đã và đang được Tập đoàn Dầu khí Việt Nam triển khai tích cực.

3.7.2.1. Các dự án đã đi vào hoạt động

* *Nhà máy lọc dầu Dung Quất*

– Lĩnh vực sản xuất: Lọc dầu;

– Công suất: 6,5 triệu tấn nguyên liệu dầu thô/năm;

– Nguyên liệu: Giai đoạn đầu: 100% dầu thô Việt Nam (Bạch Hổ);

Giai đoạn sau: Dầu Việt Nam/Trung Đông (tỷ lệ 85%: 15%);

– Sản phẩm: LPG, xăng không chì, dầu hoả/nhiên liệu phản lực, dầu diesel, dầu đốt lò, Propylen, lưu huỳnh;

– Vốn đầu tư: Khoảng 3 tỉ USD.

* *Nhà máy chế biến condensate Bà Rịa – Vũng Tàu*

– Lĩnh vực sản xuất: Lọc dầu

– Công suất: 270.000 tấn xăng/năm

– Nguyên liệu: Condensat trong nước

– Sản phẩm: Xăng và một số sản phẩm phụ khác

– Vốn đầu tư: 17 triệu USD.

* *Nhà máy sản xuất DOP tại tỉnh Đồng Nai*

– Lĩnh vực sản xuất: Hóa dầu;

– Công suất: 30.000 tấn DOP/năm;

– Nguyên liệu: Phthalic Anhidrit (PA) và 2-Ethyl-1- Hexanol (2-EH) nhập khẩu;

– Sản phẩm: Chất hoá dẻo DOP;

– Vốn đầu tư: 12,5 triệu USD.

3.7.2.2. Các dự án đang triển khai

* *Dự án Polypropylene Dung Quất*

– Lĩnh vực sản xuất: Hóa dầu;

– Công suất: 150.000 tấn Polypropylen/năm;

– Dự kiến hoạt động vào 05/2010;

– Nguyên liệu: Propylen của NMLD Dung Quất;

– Sản phẩm: Polypropylen;

– Vốn đầu tư: Khoảng 234 triệu USD.

* *Dự án khu Liên hợp Lọc Hóa Dầu Nghi Sơn- Thanh Hóa*

– Lĩnh vực sản xuất: Lọc hóa dầu;

– Công suất: 8,4 triệu tấn nguyên liệu dầu thô/năm;

– Dự kiến hoạt động vào 2013;

– Nguyên liệu: Dầu thô Cô oét nhập khẩu hoặc dầu tương đương;

– Sản phẩm: LPG, xăng không chì, dầu hỏa/nhiên liệu phản lực, dầu diesel, dầu đốt lò, Polypropylene, Benzen, Paraxylen, lưu huỳnh;

– Vốn đầu tư: Khoảng 6,2 tỉ USD.

** Dự án Nhà máy Lọc dầu số 3 Bà Rịa – Vũng Tàu*

– Lĩnh vực sản xuất: Lọc dầu;

– Công suất: 10 triệu tấn nguyên liệu dầu thô/năm;

– Dự kiến hoạt động vào 2014;

– Nguyên liệu: Dầu thô Syncrude Venezuela nhập khẩu;

– Sản phẩm: LPG, xăng không chì, dầu hoả/ nhiên liệu phản lực, dầu diesel, cốc dầu mỏ và lưu huỳnh;

– Vốn đầu tư: Khoảng 8 tỉ USD.

** Dự án Tổ hợp Hóa dầu Long Sơn – Bà Rịa – Vũng Tàu (tổ hợp hóa dầu miền Nam)*

– Lĩnh vực sản xuất: Hóa dầu;

– Công suất: 3 triệu tấn nguyên liệu/năm;

– Dự kiến hoạt động vào 2014;

– Nguyên liệu: Naphtha, LPG, Condensat nhập khẩu;

– Sản phẩm: HDPE, LDPE, Polypropylen, xút, VCM và một số sản phẩm phụ khác;

– Vốn đầu tư: Khoảng 4 tỉ USD.

** Dự án xơ sợi Đình Vũ – Hải Phòng*

– Lĩnh vực sản xuất: Hóa dầu;

– Công suất: 170.000 tấn xơ sợi/năm;

– Dự kiến hoạt động vào 2011;

– Nguyên liệu: Terephthalic axit (PTA) và Ethylen Glycol (MEG) nhập khẩu;

– Sản phẩm: Xơ sợi polyeste;

– Vốn đầu tư: Khoảng 325 triệu USD.

** Dự án Nhiên liệu sinh học tại Phú Thọ*

– Lĩnh vực sản xuất: Sinh học;

– Công suất: Khoảng 100 triệu lít ethanol nhiên liệu/năm;

– Dự kiến hoạt động vào 2011;

– Nguyên liệu: Sắn lát/mía;

– Sản phẩm: Etanol nhiên liệu;

– Vốn đầu tư: Khoảng 80tr USD.

* *Nhà máy nhiên liệu sinh học tại Quảng Ngãi*

– Lĩnh vực sản xuất: Sinh học;

– Công suất: Khoảng 100 triệu lít ethanol nhiên liệu/năm;

– Dự kiến hoạt động vào 2011;

– Nguyên liệu: Sắn lát;

– Sản phẩm: Etanol nhiên liệu;

– Vốn đầu tư: Khoảng 80 tr. USD.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ***Phạm Đồng Điện, Khuất Minh Tú, Nguyễn Thị Diệu Vân, Nguyễn Đức Cung, Nguyễn Ba;*** Kỹ thuật hoá học đại cương 3 tập – Đại học Bách Khoa Hà Nội, 1986.
2. ***I.P. Mukhlyonov;*** Obsai Khimitreskaia tekhnologhia; Tom 1,2 – Maxcova – "Vuisai scola", 1977.
3. ***I.P. Mukhlyonov;*** Chemical technology ; Part 1,2 – Mirpublishers, 1979.
4. ***D.A. Epstein;*** Obsai Khimitreskaia tekhnologhia; Maxcova, Izdachenstvo "Khimia", 1979.
5. ***P.C. Cokolov;*** Khimitreskaia tekhnologhia; Tom 1,2 – Gumanhitamui izdachenski xentr, 2000
6. ***IO.A. Ershova;*** Obsai khimia; Maxcova – "Vuisai scola", 2000.
7. Tạp chí ***Công nghiệp Hoá chất*** số 11 năm 2005.
8. Polysius Conference on Advance Technology for Cement Industry, Hanoi 6/2006.
9. Hội nhập và Phát triển số 22 năm 2006.
10. http://www.ximanghoangthach.com.vn năm 2009.
11. http://www.ximang.vn năm 2009.
12. http://www.tisco.com.vn năm 2009.
13. http://www.pvn.vn năm 2009.
14. http://www.mofa.gov.vn năm 2009.

MỤC LỤC

LỜI NÓI ĐẦU 3

CHƯƠNG MỞ ĐẦU

§ 1. Giới thiệu môn học 5

§ 2. Phương hướng phát triển chính của CNHH 7

2.1. Nâng cao cường độ và hiệu suất làm việc của thiết bị 7

2.2. Cơ khí hoá các quá trình nặng nhọc 7

2.3. Tự động hoá và điều khiển từ xa 7

2.4. Thay thế quá trình gián đoạn bằng quá trình liên tục 8

2.5. Sử dụng nguyên liệu rẻ tiền và phức hợp. Tiết kiệm năng lượng ... 8

§ 3. Một số khái niệm và định nghĩa 8

3.1. Khái niệm về quá trình KTHH 8

3.2. Một số định nghĩa cơ bản 9

CHƯƠNG I. NGUYÊN LIỆU, NƯỚC VÀ NĂNG LƯỢNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ HỌC

§ 1. Nguyên liệu trong CNHH 11

1.1. Đặc tính và trữ lượng nguyên liệu 11

1.2. Làm giàu nguyên liệu rắn 15

1.3. Làm giàu nguyên liệu lỏng 22

1.4. Làm giàu hỗn hợp khí 23

§ 2. Nước trong CNHH 23

2.1. Phân loại 24

2.2. Các chỉ tiêu đánh giá chất lượng nước. 25

2.3. Kỹ thuật xử lý nước cấp 26

§ 3. Năng lượng trong CNHH 31

3.1. Năng lượng điện 31

3.2. Nhiệt năng 32

3.3. Quang năng 32

3.4. Sử dụng hợp lý năng lượng 32

3.5. Những hướng phát triển năng lượng 34

CHƯƠNG II. CÁC QUY LUẬT CƠ BẢN CỦA CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

§ 1. Phân loại các quá trình CNHH 35

1.1. Những hệ đồng thể 35

1.2. Hệ dị thể 35

1.3. Quá trình xúc tác 36

§ 2. Cân bằng trong quá trình hoá học 48

2.1. Quy tắc Le–Shatelia 49

2.2. Hằng số cân bằng K 51

2.3. Hiệu suất sản phẩm 52

§ 3. Tốc độ của các quá trình hoá học 53

3.1. Lý thuyết chung 53

3.2. Các công thức cơ bản của tốc độ quá trình 58

3.3. Các phương pháp tăng tốc độ của quá trình 65

CHƯƠNG III. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC H_2SO_4

1.1. Các tính chất hoá lý chính 89

1.2. Các lĩnh vực ứng dụng quan trọng 90

§ 2. Các phương pháp sản xuất axit H_2SO_4 90

2.1. Phương pháp nitroz 91

2.2. Phương pháp tiếp xúc 92

§ 3. Phương pháp tiếp xúc sản xuất axit H_2SO_4 92

3.1. Nguyên liệu để sản xuất axit H_2SO_4 93

3.2. Sản xuất đioxyt lưu huỳnh SO_2 93

3.3. Oxy hoá tiếp xúc SO_2 thành SO_3 99

3.4. Hấp thụ SO_3 bằng nước nhận H_2SO_4 106

3.5. Sơ đồ nguyên tắc sản xuất axit H_2SO_4 bằng phương pháp đơn. 107

3.6. Sơ đồ nguyên tắc sản xuất axit H_2SO_4 kép 108

3.7. Những hướng quan trọng để phát triển sản xuất H_2SO_4 110

CHƯƠNG IV. KỸ THUẬT SẢN XUẤT NH_3

§ 1. Tính chất hóa lý và các lĩnh vực ứng dụng quan trọng 111

1.1. Các tính chất hoá lý chính 111

1.2. Các lĩnh vực ứng dụng quan trọng 111

§ 2. Nguyên liệu sản xuất NH_3 111

2.1. Điều chế nitơ 111

2.2. Điều chế hydro 112

§ 3. Tổng hợp NH_3 118
3.1. Cơ sở lý thuyết tổng hợp NH_3 118
3.2. Phương pháp công nghiệp để tổng hợp NH_3 121

§ 4. Phương hướng phát triển công nghiệp NH_3 128

CHƯƠNG V. SẢN XUẤT AXIT HNO_3

§ 1. Tính chất hoá lý và các lĩnh vực ứng dụng chính 129
1.1. Các tính chất hoá lý chính 129
1.2. Những lĩnh vực ứng dụng quan trọng 130

§ 2. Cơ sở hoá lý sản xuất HNO_3 130
2.1. Oxy hoá tiếp xúc NH_3 130
2.2. Oxy hoá oxyt nitơ thành đyoxyt nitơ. 134
2.3. Hấp thụ dioxyt nitơ bằng nước 135

§ 3. Sản xuất axit nitric loãng 136
3.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất HNO_3 dưới áp suất thường 136
3.2. Sơ đồ sản xuất axit nitric dưới áp suất cao ($7,4.10^5$ N/m^2) 139

§ 4. Sản xuất axit nitric đặc 141
4.1. Cô đặc axit nitric 141
4.2. Tổng hợp trực tiếp axit nitric đặc 143

§ 5. Hướng phát triển công nghiệp axit nitric 145

CHƯƠNG VI. SẢN XUẤT MUỐI KHOÁNG VÀ PHÂN HOÁ HỌC

§ 1. Giới thiệu chung 146

§ 2. Các phương pháp sản xuất muối vô cơ 147
2.1. Khai thác và chế biến muối thiên nhiên hoà tan (Công nghiệp halogien) 147
2.2. Quá trình chuẩn cho công nghiệp muối 148
2.3. Phân loại các phân bón vô cơ 149

§ 3. Các loại phân photpho (phân lân) 151
3.1. Nguyên liệu 152
3.2. Sản xuất supephotphát (lân đơn) 153
3.3. Sản xuất axit photphoric và supephotphat kép 158

§ 4. Các loại phân nitơ (đạm) 161
4.1. Sản xuất nitrat amôn 161
4.2. Sản xuất karbamit (phân urê) $CO(NH_2)_2$ 164

§ 5. Xô đa 168
5.1. Sản xuất xođa bằng phương pháp amiăc 168
5.2. Những phương hướng chính hoàn thiện sản xuất xôđa 174

CHƯƠNG VII. SẢN XUẤT ĐIỆN HOÁ

§ 1. Các quá trình điện hoá 175
1.1. Hiệu suất theo dòng η 175
1.2. Hệ số sử dụng năng lượng μ 176

§ 2. Điện phân các dung dịch muối ăn sản xuất clo và xút 178
2.1. Giới thiệu sản phẩm và ứng dụng của chúng 178
2.2. Nguyên liệu 179
2.3. Điện phân dung dịch clorua natri trong bể với catot thép và anot graphit 179
2.4. Điện phân các dung dịch clorua natri trong những bể với catot thuỷ ngân và anot grafit 183
2.5. So sánh hai bể điện phân 185

§ 3. Điện phân dịch nóng lỏng sản xuất nhôm 186
3.1. Giới thiệu sản phẩm và ứng dụng 186
3.2. Nguyên liệu 187
3.3. Sản xuất nhôm 187
3.4. Phương hướng phát triển công nghiệp sản xuất nhôm 188

§ 4. Sản xuất axit clohydric 190
4.1. Tính chất hoá lý và ứng dụng 190
4.2. Phương pháp sản xuất 191

CHƯƠNG VIII. CÔNG NGHỆ SILICAT

§ 1. Giới thiệu chung 193
1.1. Đồ gốm 193
1.2. Chất kết dính (CKD) 194
1.3. Thuỷ tinh 195
1.4. Xitall (Thủy tinh kết tinh) 196

§ 2. Kỹ thuật sản xuất chất kết dính (CKD) 196
2.1. Giới thiệu chung 196
2.2. Chất kết dính không khí 198
2.3. Chất kết dính chịu nước 201
2.4. Các loại xi măng khác 209
2.5. Sơ đồ nguyên tắc sản xuất xi măng Pooclang theo phương pháp ướt 210

§ 3. Kỹ thuật sản xuất thuỷ tinh và vật liệu chịu lửa 213
3.1. Sản xuất thuỷ tinh 213
3.2. Sản xuất vật liệu chịu lửa 217

CHƯƠNG IX. CHẾ BIẾN HOÁ HỌC NHIÊN LIỆU

§ 1. Giới thiệu chung 223
1.1. Thành phần và tính chất nhiên liệu rắn 224
1.2. Thành phần và tính chất của dầu mỏ 225
1.3. Các phương pháp chế biến nhiên liệu 226

§ 2. Cốc hoá than đá (Luyện cốc) 227
2.1. Sản phẩm cốc hoá và ứng dụng 227
2.2. Quá trình hoá lý và nguyên liệu 228
2.3. Cơ cấu của các lò cốc hoá và cách làm việc 229
2.4. Phân chia sản phẩm cốc hoá 233
2.5. Hướng phát triển chính của công nghiệp cốc hóa than 236

§ 3. Chế biến nhiên liệu lỏng (dầu và sản phẩm dầu) 239
3.1. Sản phẩm chế biến dầu mỏ 239
3.2. Chuẩn bị dầu để gia công 241
3.3. Những phương pháp chính để gia công dầu 242
3.4. Phương pháp vật lý gia công dầu (chưng cất trực tiếp) 243
3.5. Các phương pháp hoá học nhiệt độ cao chế biến dầu 246
3.6. Làm sạch các sản phẩm dầu 253
3.7. Hướng phát triển ngành dầu khí Việt Nam 253

TÀI LIỆU THAM KHẢO 258

KỸ THUẬT HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG

NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA – HÀ NỘI
Ngõ 17, Tạ Quang Bửu, Hà Nội
ĐT: 04. 38684569; 04. 22410608; Fax:04. 38684570
Website: http://nxbbachkhoa.hut.edu.vn

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Giám đốc – Tổng biên tập: TS. PHÙNG LAN HƯƠNG

Chịu trách nhiệm nội dung:

Tác giả: NGUYỄN THỊ DIỆU VÂN

Biên tập tái bản: PHẠM HOÀNG QUYÊN
Chế bản: TRẦN THỊ PHƯƠNG
Trình bày bìa: NGUYỄN TRUNG HIẾU

In 500 cuốn khổ 16 × 24cm tại Công ty TNHH và thương mại Sông Lam.
Giấy xác nhận đăng ký kế hoạch xuất bản số: 320–2011/CXB/30–56/BKHN, cấp ngày 1/4/2011.
In xong và nộp lưu chiểu quý IV/2011.

MỜI BẠN ĐỌC THAM KHẢO SÁCH KỸ THUẬT CỦA NHÀ XUẤT BẢN BÁCH KHOA - HÀ NỘI

1. Hóa lý Polyme	PGS. TS. Bùi Chương
2. Sổ tay Hóa Lý	Bộ môn Hóa Lý - ĐHBK Hà Nội
3. Bài tập Hóa Lý	PGS. Lê Cộng Hòa
4. Từ điển Hóa học Việt - Anh	Nguyễn Trọng Biểu
5. Công nghệ Axit sunfuric	Đỗ Bình
6. Hóa dược và kỹ thuật tổng hợp - Tập 1, 3	GS. TSKH. Phan Đình Châu
7. Các quá trình cơ bản tổng hợp hóa dược hữu cơ	GS. TSKH. Phan Đình Châu
8. Công nghệ sản xuất phân bón vô cơ	GS. La Văn Bình, TS. Trần Thị Hiền
9. Phân tích dung dịch mạ điện	PGS. TS. Trần Minh Hoàng
10. Mạ kền - Lý thuyết và ứng dụng	PGS. TS. Trần Minh Hoàng
11. Hóa học đại cương	TS. Nguyễn Khanh
12. Bài tập hóa học đại cương	TS. Nguyễn Khanh
13. Động hóa học	PGS. Lê Cộng Hòa
14. Kỹ thuật mạ lên nền nhựa	TS. Mai Thanh Tùng
15. Hóa học hữu cơ - Tập 1, 2	GS. Hoàng Trọng Yêm (chủ biên)
16. Kỹ thuật công trình trong công nghệ Hóa học	TS. Trần Trung Kiên
17. Kỹ thuật tách hỗn hợp nhiều cấu tử - Tập 1, 2	PGS. TS. Nguyễn Hữu Tùng
18. Công nghệ đường mía	PGS. Nguyễn Ngộ
19. Tài liệu hướng dẫn thí nghiệm vi - hóa sinh ứng dụng trong công nghệ môi trường	Nguyễn Thị Sơn

ĐỊA CHỈ PHÁT HÀNH

Nhà xuất bản Bách Khoa - Hà Nội
Nhà E - ngõ 17 - Tạ Quang Bửu - Hà Nội
ĐT: 04. 38684569; 04.22410608 Website: http://nxbbachkhoa.hut.edu.vn
Trung tâm sách Bách Khoa
Số 1 Giải Phóng - Hà Nội. ĐT: 04. 38682419
Nhà sách Bách Khoa
Nhà A17 - Tạ Quang Bửu - Hà Nội. ĐT: 04. 36231317
Các nhà sách trên toàn quốc

8 935221 850078

Giá: 68.500 đồng