A decorative border made of small orange cupcakes with white frosting, arranged in a rectangular frame around the text.

Giáo trình Kỹ thuật hóa vô cơ

Th.s Lê Ngọc Trung

CHƯƠNG I NHỮNG ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN CỦA CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

I. Một số khái niệm và định nghĩa:

1. Năng suất: Năng suất thiết bị, phân xưởng hay nhà máy, ... là số lượng sản phẩm tạo ra (hay nguyên liệu chế biến) trên một đơn vị thời gian.

Nếu G là trọng lượng, V_s là thể tích (sản phẩm hay nguyên liệu), τ là thời gian thì năng suất P bằng :

$$P = \frac{G}{\tau} \quad \text{hay} \quad P = \frac{V_s}{\tau}$$

P có thể tính bằng T/s, kg/h, m³/s, ...

2. Công suất: Q là năng suất tối đa có thể đạt được cường độ làm việc I của thiết bị là năng suất của thiết bị tính cho đơn vị của một đại lượng đặc trưng (thể tích, diện tích, kích thước, ...).

Ví dụ nếu V là thể tích của thiết bị thì có thể biểu diễn cường độ bằng:

$$I = \frac{P}{V} = \frac{G}{\tau \times V}$$

I có thể tính bằng T/h.m³, m³/h.m² (theo diện tích của thiết bị).

3. Tiêu phí: Nguyên liệu, nước, năng lượng, ... là lượng nguyên liệu, nước, năng lượng, ... tiêu hao để tạo ra đơn vị sản phẩm.

Ví dụ Tnguyên liệu/Tsản phẩm; m³ nước/T; kwh/m³

4. Độ chuyển hoá: Độ chuyển hoá nguyên liệu A (tác chất) là tỷ lệ giữa lượng tác chất A đã chuyển hoá và lượng ban đầu. Ở thời điểm τ , V là thể tích của hệ thống tác dụng, G_A là trọng lượng chất A , C_A là nồng độ của chất A và X_A là độ chuyển hoá của chất A .

- Ở thời điểm ban đầu $\tau_0 = 0$, các đại lượng trên có trị số tương ứng V_0 , G_{A0} , C_{A0} và X_{A0} .

- Ở thời điểm τ_1 chất A đã chuyển hoá hoàn toàn thì các trị số tương ứng là V_1 , G_{A1} , C_{A1} và $X_{A1} = 1$.

Nếu có nhiều tác chất A, B, C, \dots thì mỗi chất có độ chuyển hoá của mình X_A, X_B, X_C, \dots

Theo định nghĩa ở thời điểm τ , độ chuyển hoá là:

$$X_A = \frac{G_{A0} - G_A}{G_{A0}} \quad \text{hay} \quad X = \frac{G_0 - G}{G_0} \quad (1)$$

$$\text{Nếu tính theo phần trăm thì } X\% = 100 \times \frac{G_0 - G}{G_0}$$

Từ (1) ta có:

$$G = G_0(1 - X) \quad (2)$$

Chia 2 vế cho V_0 ta có:

$$\frac{G}{V_0} = \frac{G_0}{V_0}(1 - X)$$

$$\text{Vì} \quad \frac{G_0}{V_0} = C_0 \Rightarrow \frac{G}{V_0} = C_0(1 - X)$$

- Nếu hệ thống là chất lỏng hay dung dịch (thể tích V thay đổi không đáng kể), hay là khí mà tổng thể tích không thay đổi trong quá trình chuyển hoá thì:

$$\frac{G}{V_o} = \frac{G}{V} = C \quad \text{và} \quad C = C_o(1 - X) \quad (3)$$

- Nếu trong chuyển hoá thể tích thay đổi và $V = \gamma V_o$ thì:

$$\frac{G}{V} = \frac{G}{\gamma V_o} = \frac{G_o}{\gamma V_o}(1 - X)$$

hay
$$C = \frac{C_o}{\gamma}(1 - X) \quad (4)$$

Nhưng γ biến đổi theo thời gian τ nên dùng không tiện. Người ta dùng khái niệm độ thay đổi tương đối β của thể tích hệ khi chuyển hoá đã hoàn toàn ($X=1$):

$$\beta = \frac{V_1 - V_o}{V_o} = \frac{V_1}{V_o} - 1$$

$$\Rightarrow V_1 = V_o(1 + \beta)$$

Ví dụ trong quá trình: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$

Ta có:
$$\beta = \frac{2}{3} - 1 = -\frac{1}{3}$$

5. Hiệu suất sản phẩm: Hiệu suất sản phẩm thu được ϕ_s là tỷ lệ giữa lượng sản phẩm thực tế thu được G_s và lượng tối đa thu được G_{\max} (nếu chuyển hoá hoàn toàn):

$$\phi_s = \frac{G_s}{G_{\max}} (\%)$$

cũng có thể biểu diễn ϕ_s qua lượng tác chất (nguyên liệu)

$$\phi_s = \frac{G_{Ao} - G_A}{G_{Ao}}$$

Như vậy $\phi_s = X_A$: hiệu suất sản phẩm bằng độ chuyển hoá của nguyên liệu.

Nếu phản ứng thuận nghịch thì ϕ_s không thể nào đạt đến ϕ_{\max} được mà cao nhất là lúc đạt cân bằng ϕ_s^* và lúc đó:

$$\phi_{s \max} = \frac{G_s^*}{G_{s \max}} = X_A^*$$

ϕ_s là hiệu suất cân bằng hay hiệu suất lý thuyết. Đôi khi sử dụng khái niệm hiệu suất so với lý thuyết:

$$\varphi_s = \frac{G_s}{G_s^*}$$

$$\varphi_s = \frac{G_s}{G_{s \max}} \times \frac{G_{s \max}}{G_s^*} = \frac{\phi_s}{\phi_{s \max}} = \frac{X_A}{X_A^*}$$

6. Tốc độ quá trình: Tốc độ của quá trình biểu diễn qua lượng sản phẩm chính S thu được hay lượng nguyên liệu chính A tiêu hao trong một đơn vị thời gian.

$$u = \frac{dG_s}{d\tau} \quad \text{hay} \quad u = -\frac{dG_A}{d\tau}$$

Cũng có thể biểu diễn qua các đại lượng ấy nhưng trong đơn vị thể tích

$$u = \frac{1}{V} \frac{dG_s}{d\tau} \text{ hay } u = -\frac{1}{V} \frac{dG_A}{d\tau}$$

Nếu thể tích của hệ thống không đổi có thể biểu diễn qua nồng độ vì $\frac{G}{V} = C$

$$u = \frac{dC_s}{d\tau} \text{ hay } u = -\frac{dC_A}{d\tau}$$

7. Chi phí cơ bản cho đơn vị công suất:

Nếu K là chi phí cơ bản cho cả thiết bị (hay phân xưởng), ví dụ tính bằng đồng và Q là công suất của thiết bị tính bằng T/năm thì chi phí cơ bản cho đơn vị công suất là:

$$R = \frac{K}{Q}$$

* Nếu công suất thay đổi, thực tế cho thấy:

$$R = aQ^{-0.4}$$

a: là hệ số phụ thuộc vào tính chất của sản xuất

Nếu so sánh 2 hệ thống với công suất Q_1 và Q_2 với $Q_2 = 2Q_1$ thì:

$$\frac{R_2}{R_1} = \frac{aQ_2^{-0.4}}{aQ_1^{-0.4}} = \left(\frac{2Q_1}{Q_1}\right)^{-0.4} = 0.76 \Rightarrow R_2 = 0.76R_1$$

Nghĩa là công suất tăng lên 2 lần thì chi phí cơ bản cho một đơn vị công suất chỉ còn 76% hay giảm đi 24%.

* Nếu S là giá thành sản phẩm tính theo đơn vị (ví dụ đồng/T) thì:

$$S = mQ^n$$

m, n: là hệ số, và $n = -0.2 \div -0.3$

So sánh 2 công suất Q_1 và Q_2 với $Q_2 = 2Q_1$ và lấy $n = -0.2$ ta có:

$$\frac{S_2}{S_1} = \frac{mQ_2^{-0.2}}{mQ_1^{-0.2}} = \left(\frac{2Q_1}{Q_1}\right)^{-0.2} = 0.87$$

Nghĩa là nếu công suất tăng lên 2 lần thì giá thành sản phẩm giảm đi 13%.

II. Cân bằng trong các quá trình công nghệ:

1. Nguyên lý Le Chatelier:

Đa số các phản ứng thực hiện trong CNHH là các phản ứng thuận nghịch. Các phản ứng này đều dẫn đến trạng thái cân bằng.

Trong các điều kiện có ảnh hưởng đến trạng thái cân bằng thì sự thay đổi nhiệt độ, áp suất, nồng độ các chất tham gia phản ứng có vai trò quan trọng hơn cả. Các yếu tố này tác động đến trạng thái cân bằng theo nguyên lý Le Chatelier:

Một hệ ở trạng thái cân bằng bên, nếu chịu một tác động từ bên ngoài làm thay đổi một trong các yếu tố quyết định đến vị trí cân bằng thì trong hệ sẽ xảy ra một quá trình theo chiều làm giảm ảnh hưởng của tác động đó.

Từ đó suy ra:

* Khi tăng nhiệt độ của hỗn hợp các chất phản ứng thì cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều phản ứng thu nhiệt, tức hạ nhiệt độ của hỗn hợp các chất phản ứng.

* Khi tăng áp suất cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm thể tích của hỗn hợp.

* Khi tăng nồng độ của một trong các chất phản ứng thì cân bằng chuyển dịch theo chiều giảm nồng độ của nó.

2. Hằng số cân bằng của phản ứng hoá học:

a/ Hằng số cân bằng:

*/ Phản ứng thuận nghịch: $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS + Q$
 Tốc độ phản ứng thuận: $u_1 = k_1 C_A^a C_B^b$
 Tốc độ phản ứng nghịch: $u_2 = k_2 C_R^r C_S^s$
 k_1, k_2 : hằng số tốc độ phụ thuộc vào nhiệt độ.

Nếu $u_1 = u_2$ ta có:
$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{C_R^r C_S^s}{C_A^a C_B^b} = K_c \quad (1)$$

(dấu * có nghĩa là trị số ở trạng thái cân bằng)

K_c : hằng số cân bằng

*/ Nếu tính thành phần theo phần mol N

$N_A + N_B + N_R + N_S = 1$ thì:

$$K_N = \frac{N_R^r N_S^s}{N_A^a N_B^b} \quad (2)$$

*/ Nếu là khí thì có thể lấy áp suất phần P_i

$P_A + P_B + P_R + P_S = P$ (áp suất chung) thì:

$$K_P = \frac{P_R^r P_S^s}{P_A^a P_B^b} \quad (3)$$

*/ So sánh các trị số của K

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad (4)$$

$$K_p = K_N P^{\Delta n} \quad (5)$$

Với $\Delta n = (r + s) - (a + b)$

b/ Ý nghĩa của trị số hằng số cân bằng:

*/ Ta thấy K tăng thì tử số tăng so với mẫu số, nghĩa là nồng độ sản phẩm tăng lên. K đánh giá độ sâu của phản ứng hoá học, độ chuyển hoá của tác chất.

*/ k_1, k_2 phụ thuộc nhiệt độ nên K cũng phụ thuộc vào nhiệt độ.

/ Mỗi liên hệ giữa K và độ chuyển hoá cân bằng $X^ = \alpha$

Ví dụ: $aA + bB \rightleftharpoons rR + sS$

Đưa về 1mol A $A + b/aB \rightleftharpoons r/aR + s/aS$

Nồng độ các chất đầu C_A, C_B, C_R, C_S , nếu độ chuyển hoá là α thì đã có $C_A \alpha$ mol A tác dụng $C_A \alpha b/a$ molo B để tạo thành $C_A \alpha r/a$ mol R và $C_A \alpha s/a$ mol S, và lúc đó nồng độ các chất là $C_A(1-\alpha); C_B - C_A \alpha b/a; C_R + C_A \alpha r/a; C_S + C_A \alpha s/a$, như vậy:

$$K_c = \frac{(C_R + \frac{r}{a} C_A \alpha)^r (C_S + \frac{s}{a} C_A \alpha)^s}{(C_A - (1-\alpha))^a (C_B + \frac{b}{a} C_A \alpha)^b} \quad (6)$$

Tương tự ta tính được K_N, K_P phụ thuộc vào α .

*/ K có thể tìm trực tiếp ở sổ tay hoá lý; cũng có thể tính K từ ΔH độ biến đổi entapi ở điều kiện chuẩn (1atm, 298°K) theo phương trình Van't Hoff:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (7)$$

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H}{RT} + B$$

R: hằng số khí ($R = 1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$); ΔH (cal/mol)

III. Tốc độ phản ứng và vai trò của nó đối với các quá trình công nghệ:

Công thức chung của tốc độ là: $u = k \times F \times \Delta C$

Nếu hệ đồng thể thì: $u = k \times \Delta C$

k: hệ số tốc độ; F: bề mặt tiếp xúc pha; ΔC : động lực quá trình.

1. Hệ số tốc độ k: không chỉ phụ thuộc tính chất hoá học của tác chất mà còn phụ thuộc cả tính chất vật lý của chúng, cấu tạo thiết bị, tốc độ các dòng và độ khuấy trộn các chất trong môi trường đồng thể.

k là hợp thành của các hằng số tốc độ thuận k_1 , nghịch k_2 , phụ k'_p , k''_p ... và của các hệ số khuếch tán các chất đầu (tác chất) vào vùng phản ứng D_1, D_2, \dots và các chất cuối (sản phẩm) ra ngoài vùng phản ứng D'_1, D'_2, \dots

$$k = f(k_1, k_2, k'_p, k''_p, \dots, D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots)$$

Ngoài ra k còn phụ thuộc vào thông số cấu tạo thiết bị và chế độ làm việc của thiết bị. Vì vậy, cần xem xét đại lượng nào cơ bản có ảnh hưởng đến k và bỏ qua các đại lượng không cơ bản. Đại lượng cơ bản là đại lượng ứng vào quá trình chính, có trị số nhỏ nhất và do đó, làm chậm quá trình chính.

Ví dụ: - Khuấy trộn tốt nên bỏ qua hệ số khuấy tán (đồng thể)

- Phản ứng một chiều và phản ứng phụ không đáng kể thì $k = k_1$

- Quá trình dị thể thì khuếch tán hạn chế tốc độ

$$k = (D_1, D_2, \dots, D'_1, D'_2, \dots)$$

2. Bề mặt tiếp xúc pha F:

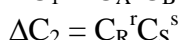
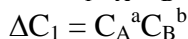
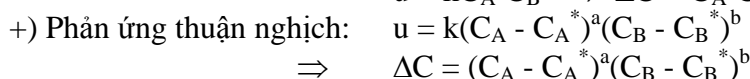
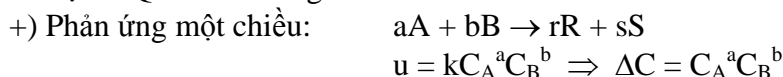
- Nếu khuấy mạnh hệ dị thể thì F = tổng bề mặt các phần tử nặng hơn (hạt rắn trong hệ K-R, R-L; giọt lỏng trong hệ K-L, L-L, ...)

- Nếu dùng cột đệm thì F = tổng bề mặt các đệm.

Chú ý: Trong các hệ K-L, L-L nếu rối loạn mạnh thì xác định F rất khó vì các pha xâm nhập dưới dạng dòng rối, bong bóng, bọt, giọt, màng, ..., lúc đó lấy F bằng một đại lượng qui ước F_q (ví dụ bằng tiết diện thiết bị, bằng bề mặt tất cả các ngăn, tổng bề mặt đệm, ..)

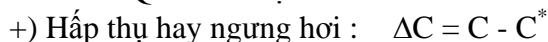
3. Động lực ΔC : động lực của quá trình hoá học là hiệu số của nồng độ C. Nếu quá trình ở pha khí thì động lực là ΔP (hiệu số của áp suất)

Ví dụ: * Quá trình đồng thể:



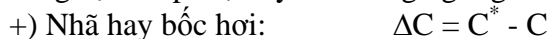
$$\Rightarrow u = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2$$

* Quá trình dị thể:



C: nồng độ (hay áp suất phần) tức thời (thực) ở pha cho chuyển (khí) của chất được chuyển (khí được hấp thụ hay hơi được ngưng).

C^* : nồng độ ấy lúc cân bằng; nó là áp suất hơi bão hoà của chất được chuyển trên bề mặt dung dịch hấp thụ hay chất lỏng ngưng.



IV. Các biện pháp để tăng tốc độ của quá trình công nghệ:

Người ta tăng tốc độ bằng cách tác động đến các số hạng của tốc độ u

1. Tăng động lực ΔC của quá trình:

a/ Tăng nồng độ của tác chất: Nghĩa là làm cho nguyên liệu bột tạt chất đi. Tăng nồng độ tức làm tăng tốc độ, bột được thể tích thiết bị, chi phí vận chuyển, khuấy trộn, nhiệt mất mát cho tạt chất. Ngoài ra, còn giảm được các phản ứng phụ.

Trong thực tế các biện pháp tăng nồng độ của các chất tham gia phản ứng trong nguyên liệu ban đầu phụ thuộc vào trạng thái tập hợp của chúng.

+) Đối với dung dịch người ta tăng nồng độ bằng cách dùng những dung môi thích hợp, hoặc làm bay hơi hoặc kết tinh dung môi.

+) Đối với chất khí thì dùng biện pháp nén để tăng nồng độ, hoặc dùng biện pháp hấp thụ, hấp phụ các chất khí tham gia phản ứng có nồng độ thấp để tách chúng khỏi các chất trơ.

Trong thực tế người ta thường cho dư các chất rẽ tiền để tăng cao tốc độ phản ứng. Tuy nhiên, việc tăng nồng độ tác chất không phải bao giờ cũng có lợi. Đối với những phản ứng có tốc độ quá nhanh, có tính chất tức thời thì có thể đem lại hậu quả không tốt (nổ, cháy). Do vậy, cần phải giảm nồng độ tác chất (để làm chậm tốc độ phản ứng) bằng cách pha thêm khí trơ hoặc cho vào từng lượng nhỏ.

b/ Điều chỉnh áp suất P (chủ yếu ảnh hưởng đến pha khí)

Đối với khí tăng áp suất có nghĩa là tăng nồng độ. Nồng độ khí tỷ lệ với áp suất phản, nên có thể thay C_A bằng P_A và động lực ΔC bằng ΔP .

+) **Quá trình một chiều hay quá trình thuận nghịch ở xa cân bằng ở pha khí:**

- Đối với phản ứng hoá học ở pha khí: $aA + bB \rightarrow rR + sS$

$$u = kP_A^a P_B^b \text{ và } \Delta P = P_A^a P_B^b$$

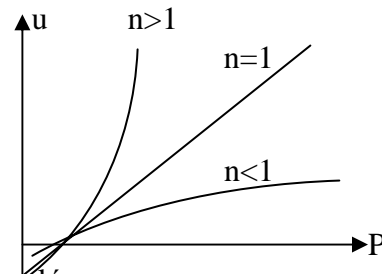
Nếu N_A, N_B là phân mol của A và B trong pha khí, P là áp suất chung thì:

$$P_A = N_A P; P_B = N_B P$$

$$u = k(N_A P)^a (N_B P)^b = kP_A^a P_B^b P^{a+b}$$

Đặt $kP_A^a P_B^b = \beta$ và $a + b = n$ (bậc phản ứng)

$$u = \beta P^n$$



Như vậy P tăng thì u tăng và n càng cao thì ảnh hưởng càng lớn.

- Đối với quá trình chuyển khối khí vào lỏng hay rắn (hấp thụ, hấp phụ, ngưng hơi) thì:

$$u = k.F.\Delta P$$

vì ở xa cân bằng nên có thể bỏ P^* trong $\Delta P = P - P^*$

$$\Rightarrow u = k.F.P$$

Tốc độ tỉ lệ với áp suất, vì vậy, tăng P để tăng tốc độ hấp thụ hay ngưng hơi.

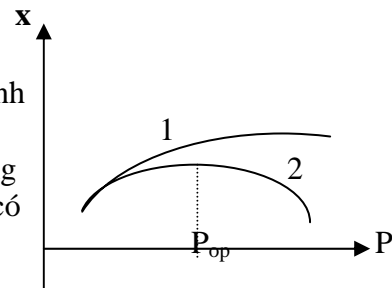
- Đối với quá trình nhả khí hay bốc hơi thì ngược lại. Người ta dùng chân không.

+) **Quá trình một chiều hay quá trình thuận nghịch ở pha khí gần cân bằng (P^* hay C^* không bỏ qua):**

- Đối với phản ứng hoá học: $\Delta P = (P_A - P_A^*)(P_B - P_B^*)$

Nếu P tăng thì P_A, P_B tăng vì ΔP tăng và tốc độ của quá trình tăng.

1. Nếu phản ứng làm giảm thể tích ($\Delta n < 0$) thì P tăng làm x tăng (Le Chatelier). Trường hợp này P tăng rõ ràng có lợi cho cả tốc độ, hiệu suất. Ngoài ra P tăng thì thể tích hệ



thống giảm dẫn đến đường kính ống giảm. Như vậy, bớt được **Sự phụ thuộc x vào P cho**

vật liệu, giảm xây dựng. Tuy nhiên, không nên tăng áp suất quá cao vì yêu cầu về thành ống, thiết bị, tổn năng lượng nén, **phản ứng không thuận nghịch (x hiệu suất sản phẩm). 1. $\Delta n < 0$; 2. $\Delta n > 0$**

2. Nếu thể tích tăng ($\Delta n > 0$) trường hợp xa cân bằng thì có lợi vì P tăng thì x tăng, nhưng đến gần cân bằng x càng tăng chậm và đến giá trị x_{\max} ở P_{op} rồi giảm đi. P_{op} từ 1 đến vài atm tùy tính chất của phản ứng, bậc phản ứng n và độ chuyển hoá mong muốn.

- Đối với quá trình chuyển khối (dị thể)

1. Trường hợp hấp thụ khí (hay ngưng hơi):

$\Delta P = P - P^*$. P tăng thì ΔP tăng \Rightarrow u tăng: tăng hấp thụ (Le Chatelier). Vì vậy, P cao có lợi.

2. Trường hợp nhả (hay bốc hơi) thì cần giảm P.

- Đối với lỏng ảnh hưởng P đến u nhỏ, nên phải cần P lớn. Nhưng P lớn ảnh hưởng đến độ nhớt và quá trình chuyển từ động học sang khuếch tán.

Ví dụ: Polime hoá etylen ở 2000atm chuyển từ $K \rightarrow L \rightarrow R$.

- Đối với rắn thì áp suất siêu cao mới có tác dụng.

Ví dụ: Cacbon hoà tan trong kim loại chảy ở 2400°C chỉ chuyển thành kim cương ở áp suất 100000atm.

c/ Điều chỉnh nhiệt độ để tăng động lực của quá trình chuyển khối:

(chứ không phải cho phản ứng hoá học)

+) Trong hấp thụ, ngưng hơi: $\Delta C = C - C^*$

C^* áp suất hơi bão hoà trên dung dịch, tăng lên nếu nhiệt độ tăng. Nếu nhiệt độ giảm thì C^* giảm $\Rightarrow \Delta C$ tăng \Rightarrow u tăng.

+) Trường hợp nhả, bốc hơi thì ngược lại: $\Delta C = C^* - C$. Người ta tăng nhiệt độ để tăng tốc độ của quá trình.

d/ Đưa sản phẩm ra khỏi hệ thống tác dụng:

+) $u = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2 = k_1 C_A^a C_B^b - k_2 C_R^r C_S^s$

Đưa sản phẩm ra thì C_R , C_S giảm đi (hay triệt tiêu), ΔC_2 giảm và tốc độ phản ứng tăng lên.

+) Quá trình chuyển khối:

1. Nếu hấp thụ $\Delta C = C - C^*$. Đưa sản phẩm (chất được hấp thụ) ra khỏi hệ thống tức là làm giảm nồng độ ở lỏng đi, do đó C^* giảm $\Rightarrow \Delta C$ tăng \Rightarrow u tăng.

2. Nếu quá trình nhả $\Delta C = C^* - C$. Đưa chất được nhả ra khỏi hệ thống tức là làm giảm nồng độ ở pha khí, nhờ đó ΔC tăng \Rightarrow u tăng.

2. Tăng hệ số tốc độ của quá trình khí:

a/ Tăng nhiệt độ:

+) Nhiệt độ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng:

Theo Arrhe'nius:

$$k = k_0 e^{-E/RT}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \Leftrightarrow 2.3 \lg k = -\frac{E}{RT}$$

k: hằng số tốc độ phản ứng

E: năng lượng hoạt hoá (J/mol)

R: hằng số khí lí tưởng ($R=8.3146 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K}$)

Trong thực tế công nghiệp, người ta nhận thấy khi tăng nhiệt độ phản ứng lên 10°C (trong phạm vi nhiệt độ từ 100-400°C) và năng lượng hoạt hoá khoảng 63-125kJ/mol thì tốc độ của phản ứng hoá học tăng từ 2 - 4 lần, thậm chí gấp 10 lần.

Cần chú ý là tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng thuận, phản ứng nghịch và cả phản ứng phụ. Điều này làm hạ độ chọn lọc của sản phẩm chính. Vì vậy rất cần thận trọng trong việc sử dụng biện pháp tăng nhiệt độ.

+) Đối với khuếch tán:

Anh hưởng của nhiệt độ ít hơn nhiều. Khi tăng nhiệt độ lên 10°C thì vận tốc khuếch tán chỉ tăng khoảng 1.1 - 1.3 lần. Sự phụ thuộc của hệ số khuếch tán vào nhiệt độ tuân theo công thức tương tự như phương trình Arrhe'nius:

$$\frac{d \ln D}{dT} = \frac{E_D}{RT}$$

D: hệ số khuếch tán

E_D : năng lượng hoạt hoá của quá trình khuếch tán.

* Giới hạn của việc tăng nhiệt độ:

1. Đối với phản ứng thuận nghịch phát nhiệt, tăng nhiệt độ làm chuyển dịch cân bằng theo chiều nghịch, nghĩa là làm giảm độ chuyển hoá. Còn đối với phản ứng thuận nghịch thu nhiệt thì độ chuyển hoá không giảm khi tăng nhiệt độ, nhưng hiệu quả ngày càng giảm vì tốc độ tăng chậm hơn ở nhiệt độ cao.

2. Trong nhiều quá trình hữu cơ, việc tăng nhiệt độ \Rightarrow tăng phản ứng phụ \Rightarrow tổn thất chất và làm giảm hiệu suất sản phẩm chính (ví dụ tổng hợp rượu metanol).

3. Tác chất có thể bị phân huỷ hay bị đưa ra ngoài vùng phản ứng (ví dụ bốc hơi).

4. Các hạt tác chất rắn hay xúc tác có thể chảy ra, dính với nhau (thiêu kết) làm cho bề mặt tiếp xúc giảm (ví dụ $t^\circ > 900^\circ\text{C}$ thì xảy ra hiện tượng kết khối quặng S khi điều chế H_2SO_4 làm giảm bề mặt phản ứng và giảm độ khuếch tán oxy \Rightarrow u giảm).

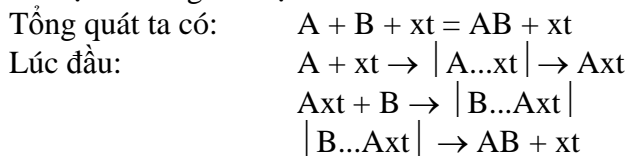
5. Yêu cầu chịu nhiệt độ của vật liệu phải cao (tức bền ăn mòn và chịu nhiệt).

b/ Dùng xúc tác:

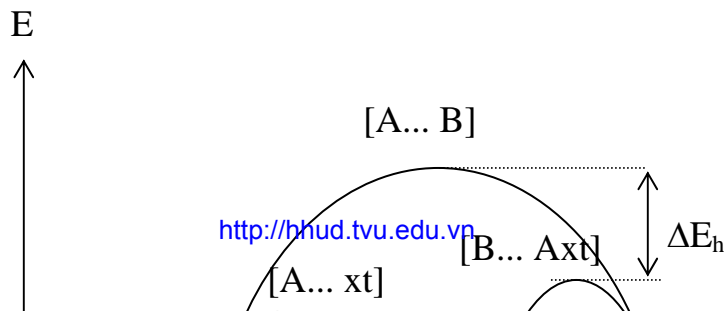
Tăng nhiệt độ có nhiều hạn chế nên người ta dùng xúc tác để tăng tốc độ phản ứng mà không có nhược điểm của việc tăng nhiệt độ.

Xúc tác làm tăng mạnh $k \Rightarrow$ u tăng mà không ảnh hưởng đến khuếch tán, không thay đổi cân bằng (chỉ làm chóng đạt cân bằng), lại có tác dụng chọn lọc, chỉ làm nhanh phản ứng mong muốn. Tuy nhiên, xúc tác có những hạn chế vì có thể bị ngộ độc, có thể mất hoặc giảm hoạt tính ở nhiệt độ cao.

Chất xúc tác thường tham gia vào phản ứng và chuyển phản ứng từ một giai đoạn thành hai hoặc nhiều giai đoạn:

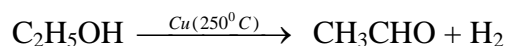
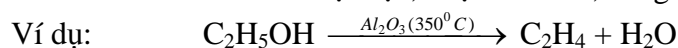


Chất xúc tác có khả năng làm giảm năng lượng hoạt hoá của phản ứng. Đây là tính chất quan trọng của chất xúc tác, nó tạo điều kiện thuận lợi cho phản ứng xảy ra dễ dàng và nhanh chóng.



Các chất xúc tác dùng trong công nghiệp phải đảm bảo được các yêu cầu sau:

+ Chất xúc tác có tính chọn lọc, hoạt tính cao, năng suất lớn.



+ Lượng chất xúc tác cho vào bé hơn rất nhiều so với lượng chất tham gia phản ứng và không bị biến đổi sau phản ứng.

+ Chất xúc tác chỉ có khả năng thúc đẩy phản ứng mau đạt đến trạng thái cân bằng, nghĩa là chỉ làm tăng tốc độ phản ứng chứ bản thân không thể làm cho phản ứng xảy ra được. Ví dụ một phản ứng nào đó có $\Delta G < 0$ bé thì tự nó khó có thể tự xảy ra được, nhưng khi cho thêm chất xúc tác vào thì phản ứng sẽ xảy ra nhanh.

Ví dụ. Phản ứng tổng hợp NH_3 :



Phản ứng trên khó xảy ra, nếu thêm chất xúc tác Fe, Ni vào thì phản ứng sẽ xảy ra nhanh.

+ Nhiệt độ thực hiện phản ứng thấp

+ Có độ bền cơ học cao, bền đối với các chất độc

+ Dễ tái sinh.

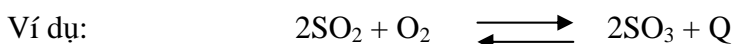
Trong các yêu cầu trên, yêu cầu về hoạt tính là quan trọng nhất. Nó được định nghĩa là mức tăng tốc độ phản ứng so với khi không dùng xúc tác.

$$A = \frac{k_{xt}}{k} \quad (A: \text{hoạt độ xúc tác})$$

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (\text{không có xúc tác})$$

$$k_{xt} = k_0 e^{-\frac{E_{xt}}{RT}} \quad (\text{có xúc tác})$$

$$\Rightarrow A = \frac{e^{-\frac{E_{xt}}{RT}}}{e^{-\frac{E}{RT}}} = e^{\frac{E-E_{xt}}{RT}} = e^{\frac{\Delta E}{RT}}$$



Nếu không có xúc tác ở 693°K có $E = 420000\text{J/mol}$

Dùng xúc tác V_2O_5 thì $E_{xt} = 268000\text{J/mol}$ cũng ở 693°K

$$\Rightarrow A = e^{\frac{(420000-268000)}{8.314 \times 693}} = e^{26.4} = 3 \times 10^{11}$$

Nghĩa là tốc độ tăng lên 3×10^{11} lần.

Trong công nghiệp để đảm bảo năng suất cao, chất xúc tác phải có bề mặt đơn vị cao. Ngoài ra trong các thiết bị thực hiện các phản ứng xúc tác phải bố trí sao cho chất xúc tác tiếp xúc tốt với các chất phản ứng. Cho đến nay trong công nghiệp hoá chất có 3 kiểu thiết bị tiếp xúc:

1/ Loại có chất xúc tác cố định: trong các thiết bị này, chất xúc tác là những hạt nhỏ hoặc lưới đặt cố định trong thiết bị. Loại thiết bị này có nhược điểm là định kì phải luân phiên quá trình chuyển hoá và tái sinh xúc tác. Việc bảo đảm chế độ nhiệt để lớp xúc tác hoạt động tốt cũng khó khăn, kết cấu thiết bị cũng phức tạp. Loại này ít được sử dụng.

2/ Loại có chất xúc tác di động: trong thiết bị loại này cả quá trình chuyển hoá lẫn tái sinh đều liên tục. Người ta bố trí một hệ thống hai thiết bị, một thiết bị chuyển hoá và một thiết bị tái sinh. Trong quá trình làm việc các giá đựng xúc tác di chuyển liên tục dọc theo thiết bị tiếp xúc sang thiết bị tái sinh rồi lại trở về thành một vòng khép kín. Như vậy, đảm bảo năng suất chuyển hoá cao và chế độ làm việc dễ dàng hơn và kết cấu thiết bị đơn giản.

3/ Loại thiết bị tầng sôi: trong thiết bị này các hạt xúc tác được các luồng khí duy trì ở trạng thái lơ lửng giống như đang sôi. Ở trạng thái này chất xúc tác tiếp xúc tốt nhất với các chất phản ứng. Diện tích làm việc của chất xúc tác được sử dụng tối đa. Toàn bộ việc đưa chất xúc tác vào khu vực phản ứng, từ khu vực này ra khu vực tái sinh và tuần hoàn lại theo chu kì kín được thực hiện một cách liên tục bằng cách dùng khí hay không khí để thổi. Hiện nay loại này là ưu việt nhất.

c/ Tầng cường khuấy trộn: (khuấy trộn thay thế khuấy tán phân tử bằng khuấy tán đối lưu, nhờ đó tăng hệ số khuấy tán)

Biện pháp này chỉ có lợi khi quá trình công nghệ xảy ra ở miền khuấy tán. Nếu khuấy trộn mạnh đến một mức độ khuấy tán đủ lớn, lúc ấy tốc độ phản ứng quyết định, lúc này quá trình chuyển sang miền động học và nếu khuấy trộn mạnh hơn nữa lại có hại vì trộn mạnh làm giảm ΔC do đó nồng độ gần nồng độ cuối hơn.

$$\Delta C = (C_A - C_A^*)(C_B - C_B^*)$$

$$C_A \text{ gần } C_A^* \text{ và } C_B \text{ gần } C_B^* \Rightarrow \Delta C \text{ giảm}$$

Tác dụng của khuấy trộn:

+ Trong hệ đồng thể, khuấy trộn làm đồng đều nồng độ và tăng số lần va chạm giữa các phân tử.

+ Trong hệ dị thể, quá trình xảy ra ở bề mặt pha F. Khuấy trộn đưa nhanh các phân tử chưa tác dụng đến bề mặt ấy để tiếp xúc nhau rồi đưa nhanh các sản phẩm ra khỏi bề mặt ấy. Ngoài ra khuấy trộn làm phân tán nhỏ khí và lỏng thành giọt hay bong bóng nhờ đó tăng F.

Như vậy, trong 3 phương pháp tăng k, người ta chọn phương pháp nào làm nhanh giai đoạn chậm nhất của quá trình. Nếu quá trình ở miền động học thì tăng nhiệt độ và xúc tác. Nếu quá trình ở miền khuấy tán thì tăng khuấy trộn và phần nào tăng nhiệt độ.

3. Tăng bề mặt tiếp xúc pha F:

Đây là biện pháp áp dụng cho các hệ dị thể. Mỗi loại hệ có mỗi biện pháp giải quyết thích hợp và cách tăng F quyết định cấu trúc của thiết bị phản ứng. Thường thì người ta tăng bề mặt pha nặng hơn (rắn vào lỏng) bằng cách phân tán nó rồi tạo điều kiện dễ pha nhẹ (khí vào lỏng) tiếp xúc bao quanh.

a/ Hệ khí-lỏng:

Có 4 biện pháp tăng bề mặt tiếp xúc trong công nghiệp:

+ Tưới chất lỏng lên vật đệm, chất lỏng chảy thành màng mỏng trên bề mặt đệm (tháp, cột). **F = tổng bề mặt đệm.**

+ Phun chất lỏng thành bụi, chất lỏng tiếp xúc với pha khí dưới dạng các giọt lỏng (thiết bị tháp, hay phòng phun tưới). **F = tổng bề mặt các giọt.**

Cường độ làm việc của nó hơn loại trên nhưng khó phun giọt đều nên không ổn định, ít dùng hơn.

+ Cho chất khí sục qua khối chất lỏng (cột, tháp có ngăn, lưới, đĩa). **F = tổng bề mặt các bong bóng.**

Cường độ làm việc lớn hơn tháp đệm nhưng sức cản thủy lực lớn nên ít dùng.

+ Chuyển khối bọt, khí đưa từ dưới lên vào khối lỏng qua lưới có mắt rất nhỏ để phân tán và với tốc độ đủ lớn để lực ma sát giữa khí và lỏng cân bằng với trọng lượng lỏng, nhờ đó tạo thành lớp bọt như sôi.

So với 3 loại trên loại này có F lớn nhất.

b/ Hệ khí-rắn và lỏng-rắn:

Để tăng diện tích tiếp xúc đối với những quá trình có chất rắn tham gia, người ta tán nhỏ rắn và làm cho rắn xốp (tăng bề mặt trong của lỗ) và tạo điều kiện khí và lỏng tiếp xúc với bề mặt trong và ngoài. Người ta chia làm 4 biện pháp:

+ Dùng cánh gạt đảo các hạt rắn chuyển động trên các ngăn. Các hạt rắn rơi từ ngăn trên xuống ngăn dưới qua các lỗ của ngăn. Khí hay lỏng cũng đi từ ngăn này qua ngăn khác, qua các lỗ này và qua các hạt rắn trên ngăn. **F_q = bề mặt các ngăn.**

Loại thiết bị này phức tạp, hiệu quả không cao, nên ít dùng.

+ Dùng vòi phun rắn đã nghiền mịn vào dòng khí hay lỏng chảy mạnh. **F = tổng bề mặt hạt rắn.**

Với hệ lỏng-rắn thì dùng cánh khuấy để phân bố đều rắn trong lỏng.

+ Thổi khí hoặc lỏng qua lưới trên đó phủ lớp hạt rắn. Sức cản thủy lực của lớp rắn này tăng nhanh nếu độ mịn của nó càng cao. Do đó, không được nghiền nhỏ hạt rắn.

+ Khuấy ở lớp lơ lửng (tầng sôi, giả lỏng), cho dòng khí (hay lỏng) qua lớp rắn tán mịn, với tốc độ đủ lớn để lực ma sát giữa dòng khí (lỏng) và hạt rắn cân bằng với trọng lượng hạt rắn. Như vậy, hạt rắn lơ lửng nhẩy lên, rơi xuống nhưng không bị kéo theo. Phương pháp này hay dùng cho hệ K-R, hệ L-R ít dùng vì tốc độ tầng sôi của lỏng thấp (vài mm/sec)

c/ Hệ lỏng-lỏng: (hai lỏng không tan vào nhau)

Phương pháp tốt nhất là khuấy để tăng tiếp xúc. Ngoài ra, còn dùng phương pháp cho chất lỏng nhẹ chảy ngược từ dưới ngược với chất lỏng nặng để tạo thành hệ nhũ tương. Trong hệ này chất lỏng nào có sức căng bề mặt lớn sẽ phân bố thành giọt trong chất kia.

d/ Hệ rắn-rắn:

Khuấy trộn bằng khí nén, cơ khí hay thùng quay.

CHƯƠNG II

NGUYÊN LIỆU, NƯỚC VÀ NĂNG LƯỢNG TRONG CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

Tỉ lệ các yếu tố trong giá thành sản phẩm hoá chất thay đổi tùy từng loại sản phẩm, nhưng trung bình khoảng: nguyên liệu 60-70% (sản phẩm hoá dầu > 70%), năng lượng 10%, khấu hao 5-10%, lao động 4%. Nước chiếm tỉ lệ không lớn trong giá thành, nhưng việc xử lý nước trước và sau quá trình là quan trọng và phức tạp.

A. Nguyên liệu:

I. Khái niệm nguyên liệu:

1/ Nguyên liệu là gì:

Người ta thường gọi tất cả những vật liệu thiên nhiên dùng trong công nghiệp để sản xuất ra sản phẩm là nguyên liệu. Ngoài những chất đầu, trong công nghiệp người ta còn dùng nhiều vật liệu đã qua chế biến công nghiệp (bán sản phẩm) hoặc phế phẩm của ngành khác dùng làm nguyên liệu cho các ngành nào đó.

Ví dụ: mật đường → rượu; khí than cốc → tổng hợp hữu cơ; ...

2/ Tiêu chuẩn của nguyên liệu:

- Tỷ lệ chất có ích (phụ thuộc từng loại nguyên liệu, tiêu chuẩn cuối là tính kinh tế) và tạp chất.

- Khối lượng tập trung ở một địa điểm
- Địa lý: việc vận chuyển dễ dàng từ nơi khai thác đến nơi chế biến.
- Điều kiện khai thác: độ cao, độ sâu, độ phân tán.
- Trình độ kĩ thuật chế biến.

II. Phân loại:

1/ Theo trạng thái tập hợp: rắn (chất khoáng, than, quặng); lỏng (nước, dầu mỏ); khí (không khí, khí thiên nhiên).

2/ Theo thành phần: vô cơ, hữu cơ.

3/ Theo nguồn gốc: thiên nhiên, nhân tạo (than cốc, khí công nghiệp, ...)

Nguyên liệu thiên nhiên có thể chia thành nhiều loại: gốc khoáng, gốc động vật, gốc thực vật, nước và không khí.

III. Vấn đề sử dụng nguyên liệu trong công nghiệp hoá chất:

1/ Chọn nguyên liệu: chọn trên cơ sở kinh tế là chủ yếu (vì giá thành của nguyên liệu chiếm đến 60-70%)

Ví dụ: có nhiều loại nguyên liệu để sản xuất rượu etylic:

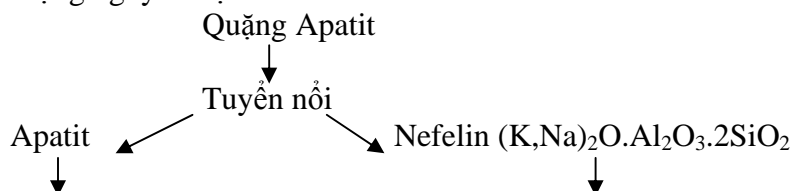
- Lương thực: tốn 160-250 ngày công/1 tấn rượu.
- Thủy phân gỗ rẻ hơn khoảng 40%
- Phế phẩm của xenluloza rẻ hơn 75%
- Tổng hợp từ dầu khí rẻ hơn 75%
- Rỉ đường.

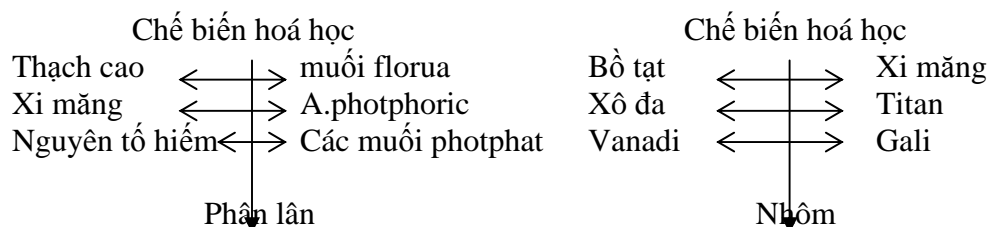
2/ Tìm các biện pháp sử dụng nguồn nguyên liệu nghèo hơn.

3/ Thế các nguyên liệu có thể dùng làm thực phẩm bằng các nguyên liệu khác.

4/ Tổng hợp sử dụng nguyên liệu.

Ví dụ:





IV. Xử lý sơ bộ nguyên liệu: (làm giàu quặng)

1/ Mục đích của việc xử lý:

- Mở rộng nguồn nguyên liệu, sử dụng nguyên liệu nghèo.
- Nâng cao cường độ thiết bị (tăng tốc độ quá trình, giảm thể tích máy cho các chất không cần thiết), giảm năng lượng tiêu hao.

- Nâng cao chất lượng sản phẩm.
- Tiết kiệm vận chuyển, kho tàng.

Quá trình xử lý sơ bộ nguyên liệu bao gồm các công đoạn như sau:

- +) Phân loại theo kích thước
- +) Nghiền
- +) Đóng bánh (vê viên) và thiêu kết (mục đích tăng kích thước làm cho hạt rắn tiếp xúc tốt, đồng đều)
- +) Làm giàu
- +) Khử nước (sấy, lọc, cô đặc)
- +) Tách bụi

2/ Các phương pháp làm giàu:

Quá trình này áp dụng cho các loại quặng đã qua nghiền và có thành phần hoá học cũng như tính chất vật lý không đồng nhất.

Có nhiều phương pháp làm giàu: cơ học, nhiệt, hoá học.

a/ Phương pháp cơ học:

Phương pháp này dựa trên cơ sở tính chất vật lý và hoá lý của quặng để tách, nó được dùng chủ yếu để làm giàu khoáng rắn. Có các loại sau:

* **Tuyển nổi:** là phương pháp làm giàu phổ biến dùng qui mô lớn, nó có thể tách quặng thành nhiều loại khác nhau. Quá trình tuyển nổi dựa vào tính chất thấm nước khác nhau của các loại quặng.

Nếu hạt đủ nhỏ và không thấm nước (kị nước) thì trọng lượng không thắng được sức căng bề mặt của nước và hạt nổi lên.

Trái lại, nếu hạt thấm nước (ưa nước) thì sẽ chìm xuống. Do vậy, khi tuyển nổi, quặng phải được nghiền mịn đến cỡ hạt khoảng 0.1 - 0.3mm.

Để tăng nhanh quá trình trong thực tế người ta tiến hành như sau:

1/ Pha thêm vào trong nước những chất làm nổi: **chất tạo bọt, chất lựa chọn, chất cản nổi, chất điều chỉnh.**

Chất tạo bọt: để tạo thành bọt có độ bền cao, đây là những chất hoạt động bề mặt, tạo nên các màng trên bề mặt bọt: dầu thông, cặn chưng cất than đá, rượu, ...

Chất lựa chọn (hay chất góp): có tác dụng tăng độ kị nước của các hạt quặng cần làm nổi. Bằng cách tạo trên bề mặt chúng một màng kị nước. Chúng là những chất có cấu trúc không đối xứng: phần phân cực nhỏ và phần không phân cực lớn. Khi được hấp phụ, nhóm phân cực quay về phía hạt quặng, còn không phân cực quay về nước tạo thành vỏ kị nước.

Chất lựa chọn chỉ hấp phụ một số loại quặng, thường sử dụng các loại sau: acid oleic ($C_{18}H_{34}O_2$), acid naphthoic ($C_{11}H_8O_2$), ditiophotphat.

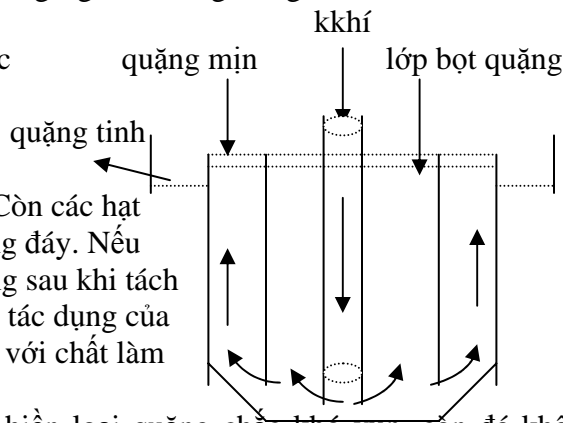
Chất cản nổi (hay chất chìm): có tác dụng làm tăng độ ưa nước của những hạt quặng không định làm nổi, thường sử dụng là những chất điện li: kiềm, các muối sunphat, xianua kim loại kiềm.

Chất điều chỉnh: làm tăng hiệu quả của quá trình: vôi, xô đa, acid sunphuaric.

2/ Thổi không khí qua hỗn hợp quặng nghiền trong dung dịch nước từ dưới lên trên để tạo thành những bọt không khí bền.

Các bọt này khi nổi lên mặt dung dịch nước sẽ kéo theo các hạt quặng kị nước. Trên bề

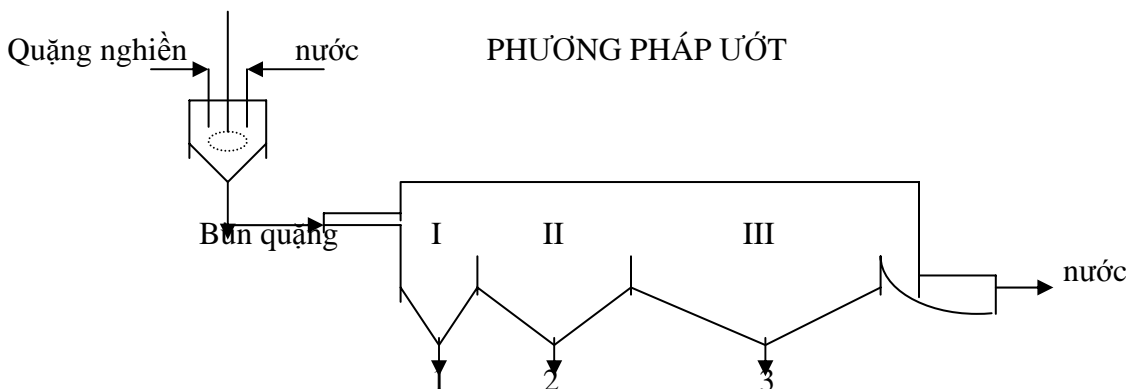
mặt nước sẽ tạo thành một lớp bọt quặng. Còn các hạt khác ở trạng thái lơ lửng và chìm dần xuống đáy. Nếu cần tách nhiều loại quặng thì hỗn hợp quặng sau khi tách được sẽ xử lý bằng chất hoạt hoá nhằm huỷ tác dụng của chất cản nổi. Sau đó lặp lại quá trình tuyển với chất làm nổi thích hợp.



* **Sàng:** đập quặng ra hoặc khi nghiền loại quặng chắc khó vụn, còn đá không chắc dễ vụn. Sàng để tách riêng quặng và tạp chất.

* **Tách bằng trọng lực:** phương pháp này dựa trên nguyên tắc các hạt có trọng lượng riêng khác nhau sẽ có tốc độ rơi khác nhau trong dòng chất lỏng hoặc khí.

Nếu dùng chất lỏng gọi là phương pháp ướt, nếu dùng chất khí gọi là phương pháp khô.



I, II, III: buồng lắng

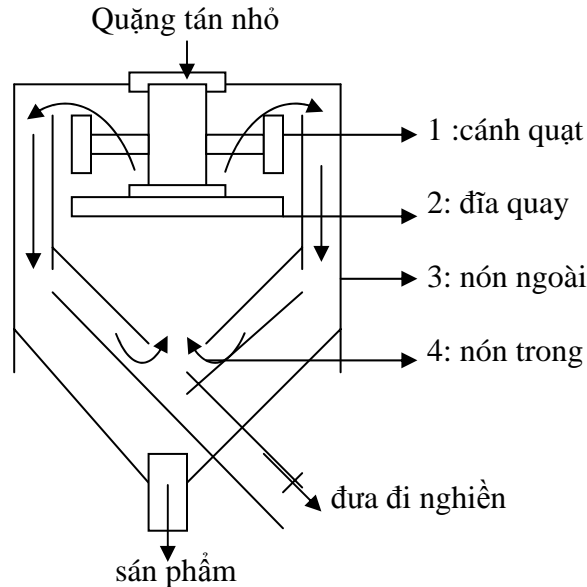
1. Phần nặng (hạt to)
2. Phần trung bình
3. Phần nhẹ

Quặng nghiền được khuấy đều trong nước, chảy thành dòng qua các bể lắng. Bề rộng các buồng lắng lớn dần lên, do đó tốc độ dòng nước giảm dần nên các hạt nặng lắng trước, các hạt nhẹ (nhỏ) lắng sau.

Trong phương pháp ướt người ta thường dùng nước. Nếu khoáng bị hoà tan hoặc phân huỷ trong nước thì dùng chất lỏng trơ hay phương pháp khô.

Phương pháp khô dùng không khí hoặc khí trơ làm môi trường làm giàu quặng.

PHƯƠNG PHÁP KHÔ

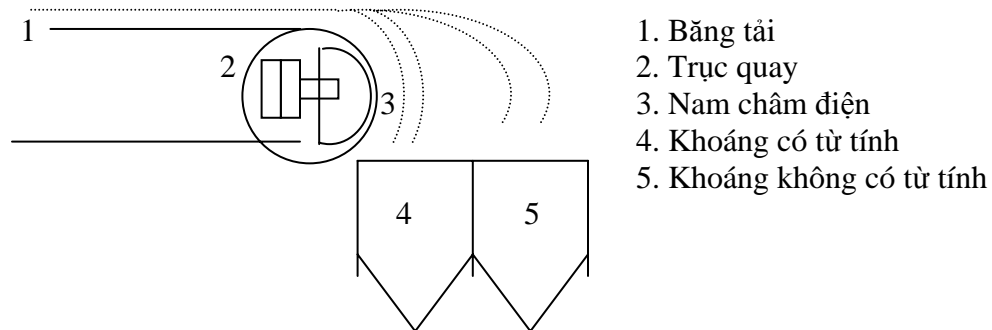


THIẾT BỊ LY TÂM BẰNG KHÔNG KHÍ

Quặng nghiền rơi xuống đĩa quay 1 bị bắn ra xung quanh. Các hạt nhỏ, nhẹ bị quạt 2 hút lên văng vào thành trụ ngoài và rơi xuống. Các hạt to thì văng vào trụ trong và rơi xuống, còn không khí tuần hoàn trong thiết bị theo chiều mũi tên.

* **Tách bằng điện từ:** phương pháp này dùng để tách vật liệu dễ bị nhiễm từ khỏi loại không bị nhiễm từ.

Ví dụ: tách quặng sắt từ, cromit, rutin.



* **Tách bằng tĩnh điện:** tương tự như tách bằng điện từ nhưng thay nam châm điện bằng điện cực nối với cực âm của chỉnh lưu. Các hạt có độ dẫn điện lớn tích điện âm và bị đẩy ra xa, còn loại không dẫn điện thì rơi vào thùng chứa dưới băng tải.

* **Tách bằng phương pháp lọc:** là phương pháp tách chất rắn ra khỏi môi trường khí hoặc lỏng nhờ lớp vật liệu lọc. Phần lớn quá trình lọc được đánh giá bởi lượng chất lỏng còn lại trong chất rắn (khi lấy chất rắn) hoặc lượng chất rắn còn lại trong chất lỏng (khi lấy dịch lỏng).

b/ Phương pháp hoá học:

Phương pháp này dùng những chất có tác dụng hoà tan chọn lọc một trong các chất của hỗn hợp hoặc tạo thành hợp chất dễ tách ra khỏi chất khác nhờ tính nóng chảy, bay hơi, hay kết tủa.

Ví dụ: + Chất lỏng thì làm tăng nồng độ chất tan bằng cách bay hơi dung môi hoặc kết tủa cấu tử cần giảm nồng độ.

+ Chất khí thì tách riêng bằng hoá lỏng phân đoạn; hoá lỏng hỗn hợp rồi bay hơi phân đoạn; hấp thụ; hấp phụ; ...

B. Nước trong nghiệp hoá chất.

I. Vai trò của nước trong công nghiệp hoá chất.

Nước dùng nhiều trong công nghiệp hoá chất, một phần nước dùng làm nguyên liệu (sản xuất hydro, oxy hoặc các kim loại hiếm uran, vanadi, vàng, bạc,...). Nhưng chủ yếu nước dùng làm vật liệu: môi trường cho phản ứng (dung môi), chất để rửa tạp chất, chất mang nhiệt.

- Ví dụ: - Sản xuất NH_3 cần tới $1500 \text{ m}^3 \text{H}_2\text{O}/\text{T}$
 - Sợi nhân tạo cần tới $2500 \text{ m}^3 \text{H}_2\text{O}/\text{T}$
 - H_2SO_4 cần tới $50 \text{ m}^3 \text{H}_2\text{O}/\text{T}$

II. Phân loại:

1/ Nước khí quyển:

Đó là nước mưa, có ít tạp chất và muối hoà tan.

2/ Nước mặt đất:

Đó là nước ao, hồ, sông, nước biển. Loại này phụ thuộc vào điều kiện đất đai, khu vực kinh tế và thời gian. Loại này chứa nhiều tạp chất và muối hoà tan.

3/ Nước ngầm:

Nước mạch, giếng phun. Loại này ít tạp chất hữu cơ (do qua các tầng lọc của đất đá).

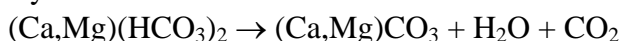
III. Chất lượng của nước

Chất lượng của nước quyết định bởi các đặc trưng hoá học, vật lí của nó như: màu, mùi, độ trong, nhiệt độ, tổng hàm lượng muối, tính oxy hoá, độ pH và độ cứng.

1/ Cặn khô: tổng hàm lượng muối tính bằng số mg kết tủa khô còn lại khi làm bay hơi 1 lít nước và sấy 110°C cho đến khi khối lượng không đổi. Lượng kết tủa này là các tạp chất của chất khoáng và hữu cơ.

2/ Độ cứng: của nước tạo bởi muối Canxi và Magiê. Độ cứng tính bằng số mili đương lượng gam ion canxi và magiê có trong một lít nước. Có 3 loại độ cứng:

a/ Nhất thời: (tạm thời) do bicacbonat Ca và Mg. Nếu đun nóng thì loại được độ cứng này:



b/ Vĩnh viễn: do clorua, sunphat, nitrat Ca và Mg, đun nóng không loại được độ cứng này.

c/ Toàn phần: tổng hai độ cứng trên.

Độ cứng là 1. Nếu trong 1 lít nước có 1 mili đương lượng gam ion Ca hay Mg (tức là 20.04 mgCa^{2+} hay 12.16 mgMg^{2+}).

- Nếu có:
- $0 \div 1.5$ mili đương lượng gam \rightarrow nước rất mềm.
 - $1.5 \div 3.0$ mili đương lượng gam \rightarrow nước mềm
 - $3 \div 6$ mili đương lượng gam \rightarrow độ cứng trung bình
 - $6 \div 10$ mili đương lượng gam \rightarrow nước cứng
 - >10 mili đương lượng gam \rightarrow rất cứng

3/ Độ oxy hoá (do các chất hữu cơ): số mg KMnO_4 tiêu tốn khi đun sôi 1 lít nước có dư KMnO_4 trong 10 phút.

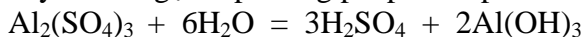
4/ Độ trong: đo bằng chiều dày lớp nước qua đó còn trông thấy rõ một hình qui định.

5/ Độ pH: nếu $\text{pH} = 6.5 \div 7.5$ nước trung tính.

IV. Làm sạch nước thiên nhiên.

Gồm các giai đoạn sau: lắng, sát trùng, làm mềm (phương pháp vật lí: nhiệt, cát, đông lạnh; phương pháp hoá học: vôi-xô đa hay phốtphat; phương pháp hoá lí: nhựa trao đổi ion), làm hết khí bằng phương pháp hoá học hay vật lí, chưng cất.

1/ Lắng trong bể lắng: sau đó lọc qua lớp cát. Còn để kết rửa keo có thể dùng chất keo tụ: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hay FeSO_4 gọi là phương pháp đánh phèn:

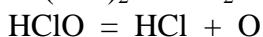
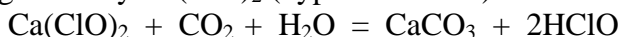


Kết tủa vô định hình $\text{Al}(\text{OH})_3$ hấp phụ các chất keo, đồng thời kéo theo các hạt cặn rắn xuống. Ngoài ra độ cứng tạm thời của nước được làm hạ xuống:



2/ Sát trùng:

a/ Dùng Clor hay $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ (hypocloritcanxi):



Oxy nguyên tử sẽ oxy hoá mạnh các chất hữu cơ, diệt khuẩn.

b/ Dùng ozôn (O_3) để tránh mùi clor: $\text{O}_3 = 3\text{O}$

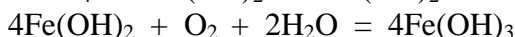
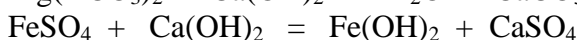
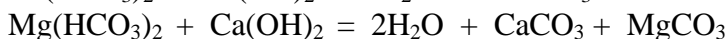
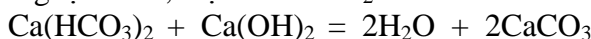
c/ Đun nóng hay dùng tia tử ngoại

3/ Làm mềm: loại hết hay một phần ion Ca^{2+} , Mg^{2+}

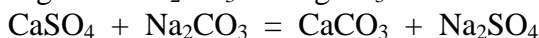
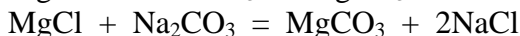
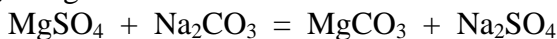
a/ Phương pháp hoá học:

* **Phương pháp vôi-xô đa:** vôi trước rồi xô đa sau

- Vôi loại độ cứng tạm thời, loại sắt và CO_2

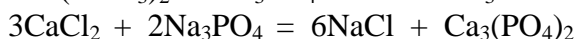
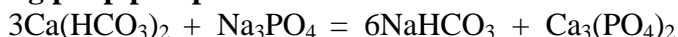


- Xô đa loại độ cứng vĩnh viễn



Phương pháp này rẻ tiền nhưng chỉ đạt tới 0.3 đương lượng mg/l

* **Phương pháp phốtphat:**



Phương pháp này đạt đến 0.03 đương lượng mg/l vì Ca, Mg phốtphat ít tan hơn cacbonat nhiều.

b/ Phương pháp hoá lí: dùng nhựa trao đổi ion. Phương pháp này đạt đến $0.035 \div 0.07$ đương lượng mg/l.

4/ Loại khí:

a/ Phương pháp hoá học: cho tác dụng với hoá chất để kết tủa (loại CO_2 bằng nước vôi)

b/ Phương pháp vật lí: để ngoài trời, phun hay sục khí, đun chân không.

5/ Chưng cất: nếu cần nước sạch thì chưng cất. Phương pháp này đắt tiền, nếu thật cần thiết thì dùng.

V. Xử lí nước thải công nghiệp:

1/ Mục đích:

- Bảo vệ nguồn nước khỏi bị nhiễm bẩn, giảm ảnh hưởng đến sinh thái.

- Thu hồi các chất trong nước thải.
- Sử dụng lại nước thải.

2/ Các phương pháp làm sạch nước thải:

- Phương pháp cơ học: lắng, lọc để loại các tạp chất lơ lửng
- Phương pháp hóa lí: thoáng hơi, hấp phụ
- Phương pháp hóa học: để phân huỷ các tạp chất, chuyển thành các chất không độc, cho kết tủa bằng hoá chất.

Ví dụ : +) Để phân huỷ gốc CN^- thường oxy hoá bằng Cl_2 ở $\text{pH} > 10$ hoặc có thể dùng NaClO .

+) Loại bỏ Cr^{6+} bằng cách dùng chất khử NaHSO_3 ở $\text{pH} < 2.5$ (tạo thành Cr^{3+} không độc)

- Phương pháp gia nhiệt: thường dùng để phân huỷ các hợp chất hữu cơ.

C. Năng lượng trong công nghiệp hoá chất:

I. Các dạng năng lượng dùng trong công nghiệp hoá chất:

1/ **Điện năng:** dùng để chạy máy: trộn, khuấy, vận chuyển, nghiền, sấy, bơm, ..., dùng cho các quá trình điện hoá, điện từ, đun nóng, ...

2/ **Nhiệt năng:** do đốt nhiên liệu, các chất mang nhiệt: khí lò, nước, hơi nước, ... đưa vào. Nhiệt cũng có thể do bản thân quá trình toả ra.

Nhiệt năng dùng để thực hiện các quá trình vật lí (nấu chảy, chưng cất, bốc hơi, cô đặc, ...), để đun nóng hệ thống tác dụng.

3/ **Quang năng:** năng lượng ánh sáng để thực hiện các phản ứng quang hoá.

II. Vấn đề tiết kiệm năng lượng:

Trung bình năng lượng chiếm từ 10% thậm chí đến 25% giá thành sản phẩm. Không những thế ngành công nghiệp hoá chất sử dụng nhiều năng lượng có thể lên đến 5% tổng số năng lượng thế giới (41% tổng năng lượng thế giới dùng cho công nghiệp, 42% cho đời sống, 17% cho giao thông vận tải. Riêng công nghiệp hoá chất chiếm 12% năng lượng dùng cho công nghiệp). Do vậy, cần phải có biện pháp sử dụng hợp lí và tiết kiệm năng lượng. Có thể sử dụng các biện pháp như sau:

1/ Phải dùng công nghệ hiện đại, ít tốn năng lượng

2/ Tăng hệ số η sử dụng năng lượng:

$$\text{- Điện năng: } \eta_{\text{đn}} = \frac{W_{\text{tt}}}{W_{\text{th}}} \times 100\%$$

W_{tt} , W_{th} : lượng tiêu thụ điện năng theo lí thuyết và thực tế cho cùng một lượng sản phẩm.

$$\text{- Nhiệt năng: } \eta_{\text{nh}} = \frac{Q_{\text{tt}}}{Q_{\text{th}}} \times 100\%$$

Q_{tt} , Q_{th} : lượng nhiệt tiêu thụ theo lí thuyết và thực tế cho cùng một lượng sản phẩm.

η_{nh} thường đạt tới 70%, còn 30% mất theo sản phẩm và ra môi trường.

Các biện pháp chính để tăng hệ số η :

* Giảm mất mát năng lượng bằng cấu tạo thiết bị, giảm bề mặt toả nhiệt ra môi trường bằng cách nhiệt, cách điện tốt.

* Tận dụng năng lượng bằng nhiệt dư do sản phẩm mang ra, hay do quá trình phát ra (ví dụ sản phẩm H_2SO_4 nhiệt phát ra tới 5MJ nhưng hiện nay chỉ dùng 0.36MJ, chiếm khoảng 7%)

* Thu hồi năng lượng: phòng tái sinh nhiệt, trao đổi nhiệt, buồng cách nhiệt, ...

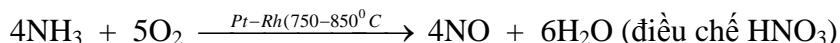
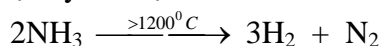
* Sử dụng nguồn năng lượng thiên nhiên: năng lượng mặt trời, năng lượng gió, thủy triều, nhiệt trong lòng đất, ...

CHƯƠNG III CÔNG NGHỆ TỔNG HỢP AMONIAC

I. Khái niệm chung:

- Ở nhiệt độ thường amoniac là khí không màu, có mùi mạnh gây ngạt thở. Amoniacc dễ hoà tan trong nước, ở nhiệt độ và áp suất thường 1 lít nước hoà tan được khoảng 750 lít khí amoniacc.

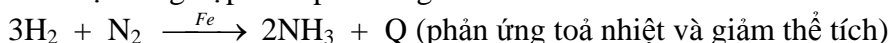
- Amoniacc bền ở nhiệt độ thường, có khả năng phản ứng mạnh ở nhiệt độ cao, đặc biệt khi có xúc tác sẽ bị oxy hoá tạo thành NO.



- Hỗn hợp amoniacc trong không khí ở một nồng độ và nhiệt độ nhất định có thể gây nổ (giới hạn nổ dưới 16% thể tích hoặc 111.2 g/l)

- Amoniacc dùng để sản xuất phân đạm, acid HNO₃, xô đa và chất làm lạnh. Amoniacc có 2 loại: loại 1 dùng cho máy lạnh; loại 2 dùng làm nguyên liệu trong công nghiệp hoá chất.

- Amoniacc được tổng hợp theo phản ứng sau:



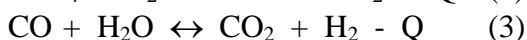
II. Điều chế hỗn hợp khí nitơ-hydro để tổng hợp amoniacc:

Điều chế nguyên liệu tổng hợp amoniacc từ khí thiên nhiên (chủ yếu là khí CH₄). Quá trình chuyển hoá khí thiên nhiên qua hai giai đoạn:

- Điều chế khí tổng hợp
- Làm sạch khí tổng hợp

1/ Điều chế khí tổng hợp:

Khí thiên nhiên được chuyển hoá bằng hơi nước hoặc oxy theo phản ứng:



Phản ứng (1)(3) là các phản ứng thu nhiệt, phản ứng chỉ có hiệu quả khi nhiệt độ lớn hơn 1350°C. Ở nhiệt độ này rất khó duy trì, do đó, phải dùng xúc tác và dư hơi nước.

Bây giờ xét lưu trình chuyển hoá khí thiên nhiên bằng hơi nước với xúc tác Ni.

(Hình 3.1. Sơ đồ công nghệ chuyển hoá metan bằng hơi nước có xúc tác)

- Khí thiên nhiên đưa vào thiết bị trao đổi nhiệt (1), nâng nhiệt độ lên 380-400°C. sau đó sang thiết bị làm sạch khí sơ bộ (2), dùng ZnO để hấp phụ hợp chất lưu huỳnh (H₂S, các hợp chất hữu cơ chứa S) để chúng khỏi làm nhiễm độc xúc tác (ra khỏi tháp các hợp chất này phải < 2÷3mg/m³).

- Hơi nước dùng để chuyển hoá cũng được gia nhiệt ở tháp (3) với nhiệt độ 380-400°C. Sau đó được hoà vào khí với hỗn hợp khí-hơi ở tỷ lệ 1/2.5 (thể tích). Hỗn hợp khí hơi vào lò ống (4), tại đây khí đi trong ống có đựng xúc tác Ni, sự chuyển hoá xảy ra theo phản ứng (1). Đây là phản ứng thu nhiệt nên để cung cấp nhiệt cho phản ứng, người ta đốt khí ở ngoài ống. Tại đây, hỗn hợp khí-hơi được chuyển hoá đến 75% metan và nhiệt độ đạt đến 700-750°C. Ở đây, hỗn hợp khí đi vào tháp chuyển hoá metan thứ 2 (5) để tiếp tục chuyển hoá metan còn lại. Ở tháp này, người ta cho thêm không khí vào để nhằm mục đích đưa N₂ vào hỗn hợp. Lượng không khí cho vào đảm bảo tỷ lệ: H₂/N₂ = 3/1 (tỷ lệ cần thiết để tổng hợp NH₃). Oxy trong không khí oxy hoá metan theo phản ứng (2) ở trên

tháp, phản ứng này toả nhiệt làm tăng nhiệt độ của hỗn hợp khí lên 950-1000°C. Do đó, ở cuối tháp tiếp tục phản ứng thu nhiệt (1) và một phần phản ứng (3).

- Ở thiết bị (5) ra hỗn hợp đi vào nồi hơi thu hồi (6), được làm lạnh xuống nhiệt độ khoảng 400°C. Để điều chỉnh quá trình được chính xác một phần khí được đưa vào tháp tầng ẩm (7) mà không qua nồi hơi. Tháp này được phun nước để hạ nhiệt độ hỗn hợp khí, đồng thời làm hỗn hợp bão hoà hơi nước. Lượng nước phun phải làm sao cho khí đạt nhiệt độ 380-400°C là nhiệt độ cần thiết để chuyển hoá CO theo phản ứng (3).

- Trước khi vào thiết bị chuyển hoá CO hỗn hợp khí qua thiết bị trộn (8). Tại đây, người ta bổ sung hơi nước với tỉ lệ hơi/khí = 0.35/1.

- Thiết bị (9) gồm 2 tầng xúc tác FE-Cr thực hiện chuyển hoá hai cấp. Lần đầu thực hiện ở nhiệt độ 400°C, phản ứng toả nhiệt tăng nhiệt độ hỗn hợp khí lên 500°C. Trước khi vào lớp xúc tác tiếp theo hỗn hợp khí qua lớp đệm được tưới nước trực tiếp để hạ nhiệt độ xuống 420-440°C (nhiệt độ tối ưu để chuyển hoá lần hai). Khí ra khỏi tháp (9) được chia làm hai đi qua thiết bị (1) và (3).

- Kết thúc quá trình chuyển hoá hỗn hợp khí gồm N_2 , H_2 , CO_2 , một ít CO, CH_4 với thành phần (% thể tích) như sau:

$N_2 = 20.6$; $H_2 = 59.8$; $CO_2 = 15.2$

$CO = 4$; $CH_4 = 0.4$

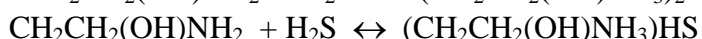
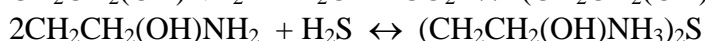
Hỗn hợp này đưa đi làm sạch.

2/ Làm sạch khí tổng hợp: mục đích loại H_2S , CO, CO_2

a/ Tách khí CO_2 và H_2S : CO_2 và H_2S đều tan nhiều trong nước khi tăng áp suất và hạ nhiệt độ, nên hỗn hợp khí được rửa bằng nước ở áp suất cao là phương pháp tốt nhất để tách hai khí này.

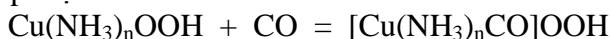
Trong công nghiệp thiết bị làm sạch khí là một tháp đệm. Khí đi từ dưới lên, nước bơm từ trên xuống với áp suất hơi lớn hơn áp suất khí. Phương pháp này có thể tách từ 80÷95% CO_2 , và được dùng để sản xuất xô đa, ure', ...

Hiện nay, người ta sử dụng dung dịch monoetanolamin ($CH_2CH_2(OH)NH_2$) để tách CO_2 và H_2S . Dung dịch này hấp phụ tốt hai khí trên ở nhiệt độ 25÷35°C.



Tăng nhiệt độ dung dịch đã hấp thụ CO_2 , H_2S lên 105÷125°C, thì quá trình nhả xảy ra, sau đó làm lạnh dung dịch và dung dịch monoetanolamin được dùng trở lại. Phương pháp này tách CO_2 lên đến 99%.

b/ Tách khí CO: hàm lượng CO trong khí tổng hợp phải < 0.001÷0.002%. Phương pháp tách CO là phương pháp Cu- NH_3 . Tức dùng muối đồng acetat trong nước amoniac để hấp thụ. Quá trình được tiến hành ở $P = 120-320\text{atm}$, $t^\circ < 25^\circ\text{C}$ và sử dụng tháp đệm để hấp thụ:



Phức ra khỏi tháp tăng nhiệt độ lên 80°C và giảm áp suất xuống còn 1atm để tách khí và tái sinh dung dịch hấp thụ. Khí thoát ra trong quá trình tái sinh chứa 62% CO, 25-27% CO_2 , 12-13% ($N_2 + H_2$) được đưa qua thiết bị chuyển hoá CO.

Khí tổng hợp sau khi rửa bằng dung dịch đồng amoniac vẫn còn chứa 0.01-0.05% CO_2 , nên vẫn làm hại xúc tác trong quá trình tổng hợp NH_3 . Do đó, phải rửa tiếp hỗn hợp

khí bằng dung dịch NaOH 7% hay nước amoniac 20% ở $P = 120-320$ atm. Sau khi rửa CO₂ chỉ còn 0.0005-0.0001%.

III. Công nghệ tổng hợp amoniac:

(Hình 3.2. Sơ đồ lưu trình công nghệ tổng hợp amoniac ở áp suất trung bình)

- Khí tổng hợp đưa vào phần trên của tháp tổng hợp (1). Tùy theo điều kiện chuyển hoá và độ sạch của khí tổng hợp mà hiệu suất chuyển hoá khác nhau, nhưng thường khí ra khỏi tháp có thành phần (% thể tích) như sau:

H₂: 52-57; N₂: 17.5-19; NH₃: 12-18; CH₄: 6.6; Ar: 5.5

- Khí đã chuyển hoá đi vào thiết bị ngưng tụ (2) được làm sạch bằng nước, hạ nhiệt độ từ 120-200°C xuống còn 25-35°C. Phần lớn amoniac bị hoá lỏng tại đây. Sau đó toàn bộ khí đi vào tháp phân li (3) để tách amoniac bị hoá lỏng. Trong trường hợp khí trơ như CH₄, Ar vượt quá nồng độ trên cũng được thải ra từ thiết bị này, làm cho áp suất giảm đi. Vì vậy, khí được đưa qua bơm tuần hoàn (4) để nâng áp suất lên 300-320 atm.

- Ở bơm (4) ra khí được đưa qua thiết bị lọc (5) để tách dầu của bơm. Tại đây khí tổng hợp mới được bổ sung một lượng bằng lượng khí đã chuyển hoá thành amoniac đã thải ra theo khí trơ và đã bị rò rỉ.

- Từ thiết bị lọc ra khí đi vào tháp ngưng tụ (6) gồm hai bộ phận truyền nhiệt và phân li. Trong bộ phận truyền nhiệt khí được làm lạnh đến 5-15°C, sau đó sang tháp bốc hơi (7) làm bay hơi amoniac lỏng để làm lạnh khí. Tại đây amoniac còn lại trong khí tiếp tục ngưng tụ, kéo theo nước, dầu lẫn trong khí. Hỗn hợp tiếp tục đưa qua bộ phận phân li của tháp (6) để tách amoniac lỏng có trong nước và dầu hoà tan. Khí còn lại đưa lên bộ phận truyền nhiệt của tháp để làm lạnh khí từ thiết bị (5) sang.

- Ra khỏi thiết bị (6) khí được đưa vào tháp (1) tạo thành một quá trình tuần hoàn khép kín.

Mô tả tháp tổng hợp amoniac: (Hình 3.3.)

- Đây là thiết bị quan trọng nhất trong hệ thống tổng hợp amoniac. Tháp có hai bộ phận chính: ở trên là hộp xúc tác với các ống truyền nhiệt và phần dưới là thiết bị truyền nhiệt.

- Để tận dụng nhiệt của phản ứng tổng hợp, để tăng nhiệt độ cho khí tổng hợp, nên quá trình khí đi trong tháp tương đối phức tạp. Hỗn hợp khí đi vào phía trên tháp, qua không gian giữa thân tháp (1) và hộp xúc tác (2) vòng qua thiết bị truyền nhiệt (3) vào giữa các ống của thiết bị này từ dưới lên trên. Ra khỏi thiết bị truyền nhiệt, nhiệt độ khí tăng lên 350-370°C. Sau đó khí đi theo ống trung tâm (4) lên phía trên của hộp xúc tác và đi vào các ống kép (5) đặt trong lớp xúc tác. Đầu tiên, khí đi theo ống trong theo chiều từ trên xuống dưới, sau đó đi vòng lên theo không gian giữa hai ống. Trong quá trình đó, trong ống kép khí nhận nhiệt phản ứng, làm tăng nhiệt độ lên 450-470°C và đi vào phía trên của hộp xúc tác. Khí đi qua bộ phận xúc tác theo chiều từ trên xuống rồi qua các ống của thiết bị truyền nhiệt, truyền nhiệt cho khí chưa chuyển hoá, hạ nhiệt độ rồi ra khỏi tháp.

- Để giữ nhiệt độ xúc tác ổn định khoảng 500°C, ngăn ngừa hiện tượng quá nhiệt trong trường hợp cần thiết, người ta cho khí đi vào phía dưới của thiết bị tổng hợp theo ống trung tâm (6) lên thẳng hộp xúc tác.

CHƯƠNG IV

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT AXIT SUNFUARIC

I. Khái niệm chung:

1/ Các tính chất của axit sunphuaric:

- Axit sunphuaric là một chất lỏng nhớt, không màu, sôi dưới áp suất thường ở nhiệt độ 296.2°C.

- Axit sunphuaric có thể hoà tan trong nước với một bất kì tỉ lệ nào, tạo thành các loại hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ..., $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 42\text{H}_2\text{O}$. Trong kĩ thuật, người ta gọi chung dung dịch của H_2SO_4 trong nước ở các nồng độ ($\text{H}_2\text{SO}_4 + n\text{H}_2\text{O}$) là axit sunphuaric.

- Axit sunphuaric cũng tạo thành các hợp chất với SO_3 , tạo thành $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_3$, và $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$, gọi là oleum (nồng độ oleum được xác định bằng % trọng lượng SO_3 tự do trong axit)

- Axit sunphuaric hoà tan đa số các kim loại và đẩy được các axit khác ra khỏi muối của chúng, và đốt cháy tất cả các tế bào động thực vật do tính hút nước của nó.

2/ Ứng dụng của axit sunphuaric:

Axit sunphuaric là một trong những hợp chất vô cơ cơ bản có vai trò quan trọng nhất trong công nghệ hoá học. Axit sunphuaric được sử dụng hầu hết trong các ngành công nghiệp: hoá chất, phân bón (sunphêphôtphat, amônisanphat, ...), điều chế các loại axit khác (HCl , H_3PO_4 , HF , ...), thuốc nhuộm, sơn, thuốc nổ, chất tẩy rửa tổng hợp, chất dẻo, este, ngành luyện kim, công nghệ vải sợi, accu, thực phẩm, ...

3/ Các phương pháp sản xuất axit sunphuaric:

Hiện nay sản xuất axit sunphuaric bằng cách cho nước tác dụng với khí anhydric sunphuaric (SO_3). Quá trình này gồm 3 giai đoạn:

- Điều chế khí sunphuarơ (SO_2) từ quặng pyrit (FeS_2) hoặc đốt lưu huỳnh (S).

- Oxy hoá $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$

- Hấp thụ SO_3 bằng H_2O : $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

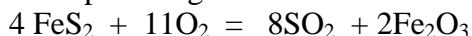
Trong công nghiệp có hai phương pháp sản xuất H_2SO_4 chủ yếu khác nhau ở giai đoạn oxy hoá $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3$. Đó là phương pháp tiếp xúc (xúc tác rắn) và phương pháp Nitơza (dùng nitơ oxyt chất chuyển oxy)

II. Điều chế khí sunphuarơ:

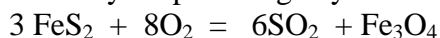
1/ Nguyên liệu là quặng pyrit:

- Thành phần chủ yếu là FeS_2 , ngoài ra còn có các hợp chất sunphua của Cu, Zn, Pb, ... và muối sunphat của K, Mg, Ag, Au, ...

Khi đốt quặng sẽ xảy ra các phản ứng:



Ở nhiệt độ cao và dư nhiều oxy thì phản ứng xảy ra như sau:



Các phản ứng đều toả nhiệt và nhiệt toả ra đủ để duy trì quá trình đốt quặng, không cần phải cung cấp nhiệt từ bên ngoài.

- Có hai kiểu lò đốt quặng pyrit: lò tầng sôi và lò tầng cơ khí (BXZ Liên Xô), loại này hiện nay ít được sử dụng vì kết cấu phức tạp và năng suất thấp.

* Sơ đồ nguyên lí của lò tầng sôi (Hình 4.1.)

- Lò hình trụ bằng thép, bên trong có lót một lớp vật liệu chịu lửa (1). Phía dưới có ghi lò (2). Quặng được nghiền nhỏ cỡ hạt 6mm đưa vào phía trên lưới (ghi lò). Không

khí được thổi từ dưới lên qua lưới, với tốc độ đủ để duy trì lớp quặng ở trạng thái lơ lửng, được gọi là tầng sôi.

- Quá trình đốt được tiến hành liên tục, không khí, quặng đưa liên tục vào và quặng thiêu được liên tục lấy ra. Khí SO_2 lấy ra trên tháp. Khí ra khỏi lò tầng sôi đem theo một lượng bụi lớn tới 90%-95% khối lượng quặng thiêu.

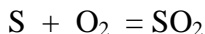
- Nhiệt độ tầng sôi phải duy trì ở 750°C để các hạt quặng thiêu không dính được với nhau. Để duy trì nhiệt độ này trong tầng sôi thường bố trí các thiết bị làm lạnh bằng nước hoặc hệ thống các ống lò hơi để rút nhiệt do phản ứng đốt quặng toả ra. Do đó, tầng sôi có tác dụng phụ là sản xuất hơi nước.

Kiểu lò tầng sôi cũng có thể dùng đốt lưu huỳnh.

Ưu điểm: cấu tạo đơn giản, dễ điều khiển. Khí SO_2 có nồng độ ổn định, lượng lưu huỳnh còn lại trong quặng thấp.

Nhược điểm: tổn năng lượng để thổi không khí nhằm duy trì quặng ở trạng thái tầng sôi và khí SO_2 chứa nhiều bụi (300g/m^3)

2/ Nguyên liệu là lưu huỳnh:



Phản ứng này xảy ra nhanh và toả nhiệt. Hiện nay, người ta sử dụng rộng rãi là đốt lưu huỳnh lỏng.

* Sơ đồ lưu trình đốt lưu huỳnh lỏng (Hình 4.2.)

- Lưu huỳnh được đưa vào ngăn thứ nhất của nồi nấu (1). Lưu huỳnh chảy lỏng được bơm (2) đưa qua thiết bị lọc (3) để tách tạp chất, rồi qua ngăn thứ hai của nồi nấu (1). Sau đó được bơm (4) đưa lưu huỳnh lỏng cùng với không khí đã làm sạch (không khí qua thiết bị lọc (7) để tách tạp chất và qua tháp sấy (8) để tách hơi nước bằng H_2SO_4) vào vòi phun lưu huỳnh và vào lò đốt (6). Lò đốt hình trụ nằm ngang bằng thép, trong có lót vật liệu chịu nhiệt, và có các ngăn để tách tạp chất. (có thể thay lò này bằng thiết bị tầng sôi với chất mang là cát, quặng thiêu).

- Khí SO_2 ra khỏi lò đốt có nhiệt độ $850-900^\circ\text{C}$ được đưa qua nồi hơi thu hồi (9) để tận dụng nhiệt thừa.

III. Làm sạch khí SO_2 :

Khí SO_2 ở lò đốt ra còn chứa bụi và tạp chất (As_2O_3 và SeO_2 : làm giảm hoạt tính xúc tác). Lượng bụi trong khí tùy thuộc vào lò đốt, có thể dao động khá lớn 300g/m^3 (tầng sôi) $\rightarrow 10-15\text{ g/m}^3$ (tầng cơ khí). Cần phải khử bụi và tạp chất vì nó sẽ làm bẩn axit H_2SO_4 tạo thành và làm giảm hoạt tính xúc tác trong thiết bị oxy hoá SO_2 . (xúc tác cho phản ứng oxy hoá SO_2 thường là V_2O_5).

* Sơ đồ lưu trình làm sạch khí SO_2 (Hình 4.3.):

- Trước hết, người ta dùng cyclon để làm sạch bụi sơ bộ, nhằm giảm hàm lượng bụi xuống còn khoảng $15-20\text{ g/m}^3$ (tầng sôi). Sau đó, khí được đưa vào thiết bị lọc điện khô (1), để tiếp tục khử bụi đến 0.25 g/m^3 . Nhiệt độ trong thiết bị lọc điện khô khoảng $350-400^\circ\text{C}$. Ở nhiệt độ này, hợp chất của As và Se ở thể hơi không khử được. Để khử tạp chất này bằng thiết bị lọc điện cần phải chuyển chúng thành mù, bằng cách cho khí qua tháp rửa (2) và (3) trước khi vào thiết bị lọc điện sau (vì vậy gọi là thiết bị lọc điện ướt). Ở tháp (2) khí đi từ dưới lên trên và được làm lạnh bằng H_2SO_4 60-70% do một hệ thống vòi phun li tâm vào tháp (được bơm từ thùng (9) lên). Nhiệt độ của khí được hạ xuống 80°C . Tại tháp này sẽ khử một phần bụi còn lại, ngưng tụ được một phần mù axit tạo thành trong tháp do khí SO_3 có trong khí phản ứng với axit làm lạnh. Một phần hợp chất

của As và Se được hoà tan trong axit hoặc lắng xuống dưới dạng bùn. Tháp rửa (3) là một tháp đệm được tưới bằng H_2SO_4 30% làm cho nhiệt độ khí giảm xuống 30°C .

- Sau khi qua tháp (3) khí liên tiếp đi qua hai thiết bị lọc điện (4) và (6) để tách hết mù axit và các hợp chất của As và Se. Và để tách hoàn toàn mù axit trước khi qua thiết bị lọc điện (6), khí đưa qua tháp tăng ẩm (5) tưới bằng axit H_2SO_4 5%, nhằm làm cho các hạt mù nhỏ mà lọc điện (4) không tách được to lên. Sau khi qua thiết bị lọc điện, nhiệt độ khí giảm xuống còn $25-30^\circ\text{C}$ và nồng độ SO_2 khoảng 9-15% (nồng độ tối ưu của SO_2 đối với phản ứng oxy hoá là 7%). Do vậy, phải mở van chuyển không khí vào để điều chỉnh. Sau đó, khí qua tháp sấy (7) có cấu tạo như tháp rửa (3), tháp được tưới bằng H_2SO_4 93-95% để hút nước, làm giảm độ ẩm của khí xuống dưới 0.15 g/m^3 .

IV. Điều chế axit H_2SO_4 theo phương pháp tiếp xúc:

Hỗn hợp khí SO_2 khô và sạch có hàm lượng SO_2 từ 7-7.5% và nhiệt độ $45-50^\circ\text{C}$ đưa sang công đoạn điều chế H_2SO_4 . Công đoạn này gồm hai giai đoạn: oxy hoá SO_2 thành SO_3 và hấp thụ khí SO_3 .

1/ Oxy hoá SO_2 :

Phản ứng oxy hoá SO_2 toả nhiệt với chất xúc tác V_2O_5 , nhiệt độ phản ứng oxy hoá tốt nhất khoảng 440°C rồi giảm xuống $415-420^\circ\text{C}$. Do đó, trước khi đưa vào thiết bị tiếp xúc để thực hiện phản ứng oxy hoá, khí phải gia nhiệt đến một nhiệt độ cần thiết.

*** Sơ đồ lưu trình công nghệ của công đoạn này (Hình 4.4.)**

- Hỗn hợp khí sau khi được máy nén (1) nén qua thiết bị lọc (2), đi vào thiết bị truyền nhiệt kiểu ống chùm (3) và được gia nhiệt đến nhiệt độ $230-240^\circ\text{C}$ bằng nhiệt độ khí SO_3 từ thiết bị tiếp xúc (4) ra.

Có nhiều kiểu thiết bị tiếp xúc, ở đây sử dụng thiết bị tiếp xúc có kiểu truyền nhiệt trung gian. Thiết bị này có 4 tầng xúc tác (I, II, III và IV) và có 3 thiết bị truyền nhiệt trung gian (A, B, và C) (Hình 4.4.).

- Từ thiết bị truyền nhiệt (3) ra, khí lần lượt qua các thiết bị truyền nhiệt trung gian từ A đến C và nhiệt độ của khí lên tới 440°C đi vào đỉnh tháp tiếp xúc. Sau khi qua lớp xúc tác I, 70% khí SO_2 bị oxy hoá thành SO_3 và nhiệt độ khí tăng lên $590-600^\circ\text{C}$, hỗn hợp khí đi vào thiết bị truyền nhiệt C được làm lạnh xuống đến $450-460^\circ\text{C}$, khí tiếp tục qua lớp xúc tác II nâng mức oxy hoá SO_2 lên 90%. Sau khi qua thiết bị truyền nhiệt B để hạ nhiệt độ xuống 440°C , khí đi vào lớp xúc tác III nâng mức chuyển hoá SO_2 lên 96%. Khi đi vào lớp xúc tác IV khí ở nhiệt độ $415-418^\circ\text{C}$ và tại đây SO_2 chuyển hoá tiếp lên đến 98%.

2/ Hấp thụ SO_3 :

- Hỗn hợp khí SO_3 từ thiết bị tiếp xúc (4) ra qua thiết bị truyền nhiệt (3) đi vào thiết bị làm lạnh bằng nước (5) hạ nhiệt độ xuống 60°C rồi đi vào hệ thống các thiết bị hấp thụ SO_3 (6), (7) (đây là các tháp đệm). Đầu tiên khí đi vào (6) điều chế oleum 18.5-20% SO_3 để hấp thụ SO_3 . Oleum ra khỏi tháp (6) có nồng độ SO_3 hoà tan lên đến 22%. Một phần oleum được pha loãng đến nồng độ qui định bằng axit thừ tháp (7) sang và tuần hoàn trở lại tháp.

- Ở tháp (7) khí được hấp thụ bằng axit 68.3%. Sau khi ra khỏi tháp (7) nồng độ axit lên đến 98.7-99%, sau đó được pha loãng bằng nước hoặc bằng axit và tuần hoàn trở lại. Axit cả hai tháp trước khi bơm lên tháp đều phải được làm lạnh. Hiệu suất hấp thụ SO_3 cả hai tháp lên đến 99.9%.

- Khi ra khỏi hệ thống hấp thụ, khí còn chứa ít SO_2 và đem theo bọt axit. Trước khi thải ra ngoài khí quyển được đưa qua thùng tách bọt (8) để giữ lại axit, sau đó vào

tháp đệm (9), ở đây dùng dung dịch NH_4OH để hấp thụ SO_2 . Sản phẩm quá trình này là các muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, NH_4HSO_3 , và $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

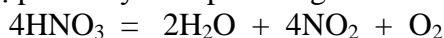
CHƯƠNG V

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT AXIT NITRIC

I. Khái niệm chung:

- Axit nitric ở nhiệt độ thường là chất lỏng không màu, bốc khói.
 - Tùy thuộc vào nồng độ mà axit nitric có nhiệt độ sôi và kết tinh khác nhau: dung dịch axit HNO_3 68.4% có nhiệt độ sôi cao nhất bằng 121.9°C . Đây là điểm đáng chú ý của dung dịch.

- Khi sôi axit HNO_3 bị phân huỷ theo phản ứng:



NO_2 hoà tan lại vào axit làm cho axit có màu vàng hoặc đỏ.

- Axit HNO_3 là chất oxy hoá mạnh. Axit HNO_3 đậm đặc hoà tan tất cả các kim loại tạo thành các oxyt (trừ các kim loại quý: Au, Pt, Rh, ...)

- Các oxyt kim loại có khả năng tan trong axit HNO_3 tạo các muối nitrat. Riêng đối với Fe, Al, Cr khi tác dụng với axit HNO_3 đậm đặc, nguội có lớp oxyt bền vững tạo thành trên bề mặt chịu được tác dụng của axit.

- Các tế bào động, thực vật bị axit HNO_3 phá huỷ. Đối với hợp chất hữu cơ mạch vòng có nhân thì gốc NO_2 thay thế gốc H.

- Trong công nghiệp có hai loại axit HNO_3 : loãng (50-60%); đậm đặc (96-98%)

- Axit HNO_3 được dùng để sản xuất phân đạm, thuốc nổ, chất dẻo, sợi tổng hợp,

...

II. Công nghệ sản xuất axit HNO_3 loãng:

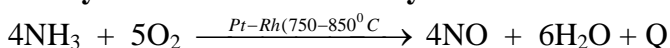
1/ Nguyên lý chung:

Hiện nay trong công nghiệp, người ta điều chế axit HNO_3 chỉ bằng một phương pháp duy nhất, đó là oxy hoá NH_3 . Quá trình này được tiến hành theo hai giai đoạn:

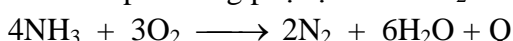
- Oxy hoá NH_3 thành NO

- Hấp thụ NO_2 để điều chế HNO_3

a/ Oxy hoá amoniac thành oxyt nitơ:



Ngoài ra còn có phản ứng phụ tạo thành N_2 :



Ở đây người ta sử dụng hỗn hợp NH_3 trong không khí có nồng độ 10-11% (theo thể tích), trong điều kiện phản ứng như vậy hiệu suất tạo thành NO đạt đến 96-98%. Hỗn hợp khí tạo thành gọi là nitroza.

Phản ứng oxy hoá amoniac được tiến hành trong thiết bị tiếp xúc. Hiện nay, người ta sử dụng thiết bị tiếp xúc là một tổ hợp gồm ba thiết bị (**Hình 5.1.**)

- Trên cùng là thiết bị lọc catông

- Tiếp đến là thiết bị oxy hoá

- Cuối là nồi hơi thu hồi

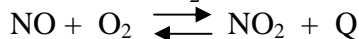
- Hỗn hợp khí đi vào thiết bị lọc (1) qua một loạt các ngăn lọc, rồi theo các cửa trên trụ dẫn khí (2) ở tâm thiết bị và đi xuống phần thiết bị oxy hoá. Tại đây, khí đi qua lưới phân phối (3) có tác dụng phân phối đều hỗn hợp khí để đi xuống lưới xúc tác (4). Phía dưới lưới đặt một lớp vòng kim loại (5) dày 250mm để nhận nhiệt của khí, có tác dụng như một bộ tích nhiệt phòng khi thiết bị ngừng hoạt động trong một thời gian ngắn sẽ đốt lò lại được dễ dàng. Lớp vòng này còn có tác dụng giữ lại các hạt xúc tác Pt bay theo khí, sau một thời gian có thể thu hồi lại được.

- Phần thiết bị dưới lưới xúc tác làm việc ở nhiệt độ cao. Do đó, được lót một lớp gạch chịu nhiệt.

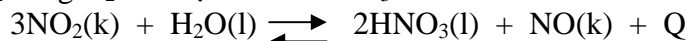
b/ Điều chế axit HNO₃:

Giai đoạn này gồm hai quá trình:

- Oxy hoá tiếp NO thành NO₂:



- Hấp thụ NO₂ bằng H₂O để tạo thành HNO₃:



Cả hai phản ứng trên đều toả nhiệt và xảy ra theo chiều giảm thể tích. Do đó, phản ứng dịch chuyển theo chiều thuận khi giảm nhiệt độ và tăng áp suất.

Tuỳ theo áp suất của hệ thống thiết bị mà người ta chia ra 3 loại công nghệ sản xuất axit HNO₃ loãng:

- Hệ thống làm việc ở áp suất thường: điều chế HNO₃ 50% (hiệu suất chuyển hoá NO₂ là 92%)
- Hệ thống làm việc ở áp suất cao (6-8 atm): điều chế HNO₃ > 60% (hiệu suất chuyển hoá NO₂ là 98%)
- Hệ thống hỗn hợp áp suất thường đến áp suất cao

2/ Hệ thống điều chế axit HNO₃ ở áp suất thường:

(Hiện nay vẫn còn sử dụng rộng rãi)

*** Sơ đồ lưu trình công nghệ điều chế axit nitric ở áp suất thường (Hình 5.2.)**

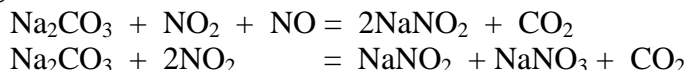
- Không khí được đưa qua thiết bị làm sạch khí bằng nước hay bằng xô đa loãng (1) để khử khí có tính axit và qua thiết bị lọc bằng dạ (2) để loại tạp chất cơ học.

- Sau đó không khí được quạt (3) đưa qua thiết bị lọc catông (4) cùng với khí NH₃ sạch dưới dạng hỗn hợp khí amoniac có nồng độ 10-12% NH₃. Từ thiết bị lọc (4) khí đi vào thiết bị tiếp xúc (5) để oxy hoá NH₃ thành NO. ra khỏi (5) hỗn hợp khí nitroza có nhiệt độ lên đến 750-850°C đưa qua nồi hơi thu hồi (6) để giảm nhiệt độ, đồng thời tận dụng nhiệt thừa để sản xuất hơi quá nhiệt (có áp suất 40 atm và nhiệt độ 450°C).

- Sau đó hỗn hợp khí có nhiệt độ 160°C đưa vào hệ thống thiết bị làm lạnh kiểu ống chùm (7) và (8) làm lạnh bằng nước. Nhiệt độ khí giảm xuống còn 40°C. Tại hai thiết bị này, NO bị oxy hoá thành NO₂ và trong thiết bị tạo thành axit HNO₃ được lấy ra ở đáy thấp với các nồng độ tương ứng là 2-3% ở tháp (7) và 30% ở tháp (8) (*sở dĩ ở tháp (8) có nồng độ axit cao hơn ở tháp (7) vì tại tháp (8) sự oxy hoá NO thành NO₂ lớn hơn vì nhiệt độ tối ưu cho phản ứng này khoảng 40°C*).

- Từ tháp (8) ra khí được quạt (9) đưa vào hệ thống sáu tháp hấp thụ từ (10) đến (15) kiểu tháp đệm, được tưới bằng axit nitric với các nồng độ thích hợp. Tại các tháp vừa xảy ra phản ứng hấp thụ NO₂ vừa xảy ra phản ứng oxy hoá NO vừa được tạo thành. Axit của tháp sau có nồng độ hấp hơn được chuyển dần lên tháp trước để tạo thành axit có nồng độ cao hơn. Axit thành phẩm được lấy ra ở tháp hấp thụ (11) chứ không lấy ra ở tháp (10) vì tháp này được sử dụng như một thiết bị chuyển hoá tiếp tục NO thành NO₂. Các axit tuần hoàn đều được làm lạnh trước khi bơm trở lại tháp hấp thụ.

- Ra khỏi tháp (15) hỗn hợp khí còn khoảng 0.6-0.8% oxyt nito. Khí được đưa vào tháp hấp thụ xô đa (16), (17) để thu hồi các oxyt nito dưới dạng các muối Na₂NO₃ và NaNO₂ theo phản ứng:



Dung dịch NaCO_3 với nồng độ 200-250 g/l được đưa vào tháp (17) và sản phẩm được lấy ra ở tháp (16).

- Đối với quá trình hấp thụ bằng kiềm, thì quá trình hấp thụ sẽ tối ưu nếu nồng độ NO_2 và NO trong hỗn hợp khí bằng nhau. Do đó, phía dưới các tháp hấp thụ bằng kiềm người ta thường bố trí tháp oxy hoá (18) không tưới dung dịch hấp thụ. Tại đây, sẽ xảy ra phản ứng oxy hoá NO thành NO_2 làm cho tỷ lệ hai khí này bằng đơn vị.

- Khí ra khỏi tháp (17) chỉ còn 0.1% oxyt nito. Dung dịch nitrit-nitrat được dùng để điều chế NaNO_3 .

CHƯƠNG VI

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PHÂN KHOÁNG

§1/ Khái niệm chung:

Phân bón chia thành:

- Phân khoáng: có nguồn gốc vô cơ được sản xuất trong công nghiệp
- Phân hữu cơ: phân chuồng, các sản phẩm chế biến từ động thực vật
- Khoáng - hữu cơ: có cả hai loại trên: than bùn, chất thải hữu cơ.
- Phân khoáng → phân đơn: đạm, lân, kali
 - phân phức hợp: có từ hai nguyên tố dinh dưỡng trở lên
- Phân khoáng được sử dụng để tăng độ phì của đất, tăng năng suất cây trồng, đồng thời tăng chất lượng sản phẩm.
- Tiêu chuẩn quan trọng nhất của phân khoáng là hàm lượng chất dinh dưỡng, tính bằng % trọng lượng của N, P_2O_5 , và K_2O . Nồng độ chất dinh dưỡng cao thì phân khoáng càng có giá trị.
- Phân khoáng hiện nay được sử dụng dưới dạng rắn, cỡ hạt từ 1-4 mm. Ngoài ra tính háo nước là chất lượng quan trọng, nó quyết định khả năng sử dụng phân, điều kiện đóng gói và bảo quản.

§2/ Công nghệ sản xuất phân khoáng:

A. Phân đơn:

I. Công nghệ sản xuất phân đạm:

* Đại cương về phân đạm:

- Trong ba loại phân chính: đạm, lân, và kali thì đạm là loại có tốc độ phát triển cao nhất, chiếm một tỉ trọng cao nhất sản lượng phân bón thế giới.
- Phân đạm được sử dụng ở dạng rắn, trong đó 80% ở dạng phân đơn và 20% dạng phức hợp.
- Phân đạm chủ yếu có hai loại: → amôn nitrat: nguyên tố dinh dưỡng NH_4^+
→ ure: nguyên tố dinh dưỡng NH_2

1/ Sơ đồ lưu trình công nghệ sản xuất amôn nitrat (Hình 6.1)

Thiết bị trung hoà (Hình 6.2) bằng thép, bên trong có một bộ phận giống hình cái cốc, có các lỗ ở phía dưới và hệ thống đảo ở phía trên. Cơ cấu này có tác dụng tuần hoàn hỗn hợp phản ứng. Để giảm nhiệt độ tổn hao, thiết bị được bọc chất cách nhiệt. Nhiệt phản ứng làm cho hỗn hợp phản ứng tăng nhiệt độ lên 110-135°C.

Thuyết minh lưu trình:

- Axit HNO_3 45-50% có nhiệt độ 50°C và NH_3 có nhiệt độ 60-80°C, áp suất 2.5-3.8 atm đưa vào thiết bị trung hoà (1).
- Dung dịch NH_4NO_3 ra khỏi (1) còn axit dư, nên để tránh hiện tượng ăn mòn thiết bị và tận dụng axit nên được đưa vào thiết bị trung hoà (2) để trung hoà tiếp bằng NH_3 .
- Ra khỏi (2) dung dịch NH_4NO_3 có nồng độ 64% và $NH_3 < 0.5$ g/l, được đưa lên thùng cao vị (3), từ đó đưa qua thiết bị cô đặc (4) được cô đặc bằng hơi nước từ thiết bị trung hoà (1) sang.
- Ra khỏi thiết bị cô đặc, nồng độ NH_4NO_3 lên đến 82-84%, được đưa vào bể chứa (5). Từ (5) được bơm lên thùng cao vị (6) để từ đó đưa sang thiết bị cô đặc lần hai ở thiết bị cô đặc nằm ngang (7) bằng hopui nước cao áp (dưới 9 atm) để cô đặc dung dịch

NH_4NO_3 đến nồng độ 98-98.5%. Nước ngưng ở (7) ra được đưa qua thiết bị giãn nở (8) để tạo hơi nước để đưa sang thiết bị cô đặc (4) để tận dụng hết.

- Sản phẩm ở (7) ra đưa sang thiết bị phân li (9) để tách hơi thứ. Hơi thứ này tiếp tục đưa sang thiết bị phân li (10) để phân li lần thứ hai. Tại đây dung dịch NH_4NO_3 loãng được tách ra và đưa về bể chứa (5).

- Sản phẩm ở (9) ra, qua máng (11) vào thùng chứa (12), từ đó qua vòi phun (13) để phun dung dịch NH_4NO_3 thành tia xuống tháp tạo hạt (14). Các giọt NH_4NO_3 rơi xuống gặp luồng không khí được hút từ dưới lên bởi quạt hút (15), hạ nhiệt độ và kết tinh và được sấy khô một phần. Để tránh hiện tượng vón cục, nhiệt độ của sản phẩm ra khỏi tháp càng nhỏ càng tốt, thường từ 30-35°C. Các hạt sản phẩm rơi xuống băng tải (16) đưa vào kho và đóng bao.

2/ Công nghệ sản xuất phân ure':

- Ure' sạch $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ là những tinh thể không màu, có hàm lượng nitơ tính theo lí thuyết 46.6%.

- Ure' kĩ thuật có màu trắng hơi vàng.

- Ure' hoà tan nhiều trong nước, một phần tạo thành $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm thông thường ure' không háo nước, còn khi độ ẩm cao (95%) thì ure' háo nước mạnh.

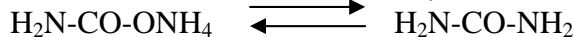
- Ure' ít vón cục, không cháy nổ.

- Ure' có hàm lượng đạm cao, được dùng làm phân bón. Ngoài ra, được dùng để điều chế nhựa formaldehyd, tẩy dầu mỡ, sợi tổng hợp.

- Ure' được tổng hợp từ khí CO_2 và NH_3 gồm hai giai đoạn:

Giai đoạn 1: $2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N-CO-ONH}_4$

Giai đoạn 2: khử nước của amôn cacbamat để tạo thành ure':



- Trong công nghiệp có nhiều lưu trình điều chế ure', khác nhau chủ yếu là phương pháp thu hồi và sử dụng khí NH_3 và CO_2 chưa phản ứng.

- + Nếu các khí trên tuần hoàn trở lại gọi lưu trình kín (được sử dụng rộng rãi nhất).

- + Nếu các khí trên dùng để điều chế các sản phẩm khác gọi lưu trình hở.

- + Nếu các khí trên tuần hoàn một ít gọi lưu trình nửa kín.

* Sơ đồ lưu trình công nghệ sản xuất ure' theo phương pháp kín, chưng hai cấu tử (Hình 6.3.)

- NH_3 lỏng từ thùng chứa (1) qua thiết bị lọc (2) được bơm (3) nén tới áp suất 200atm vào thiết bị gia nhiệt (5), sau đó vào tháp tổng hợp (4).

- Tương tự CO_2 từ thùng chứa qua thiết bị lọc (6) để tách tạp chất, được máy nén khí (7) nén đến 200atm, sau đó vào tháp tổng hợp ure' (4).

- Tại (4) phản ứng được thực hiện ở 180-200°C, P = 200atm với hiệu suất tạo ure' 62%.

- Sản phẩm nóng chảy từ (4) ra chứa 35% ure', 35% NH_3 , 20% $\text{H}_2\text{N-CO-ONH}_4$, 10% H_2O được giảm áp suất đến 18-25 atm và cho vào tháp chưng lần một (8).

- Tháp (8) được gia nhiệt bằng hơi nước ở (13). Tại đây người ta thu được hai sản phẩm:

- + Sản phẩm khí gồm: NH_3 dư, ít CO_2 , H_2O (h) bay hơi. Hỗn hợp khí này cho vào tháp tách phân đoạn (9). Ở (9) được tưới bằng NH_3 lỏng và bằng nước. Tại đây, một

phần hơi nước và NH_3 ngưng tụ và cùng các muối amôn cũng hoà tan trong NH_3 . Dung dịch này được đưa trở lại (8) hoặc được đưa đi xử lí khí chung. Khí bay ra ở (9) gồm: 40% NH_3 , CO_2 , H_2O (h), N_2 được đưa qua tháp ngưng tụ NH_3 (10). Tại (10), đầu tiên được làm lạnh bằng nước, sau đó bằng NH_3 lỏng. Amoniac được ngưng tụ phần lớn và được đưa về bể chứa (1) để tuần hoàn trở lại, phần nhỏ được bơm (11) đưa vào tháp (9).

+ Sản phẩm lỏng ở (8) ra gồm: 46-47% ure', 25% $\text{H}_2\text{N-CO-ONH}_4$, 13-14% H_2O và 15-16% NH_3 . Hỗn hợp nóng chảy được giảm áp suất xuống 4 atm, sau đó cho vào tháp chung lần hai (12) ở nhiệt độ 150°C (gia nhiệt bằng hơi nước ở (13)). Tại đây, cacbamat chưa phản ứng và các muối amôn khác bị phân huỷ thành NH_3 và CO_2 . Để quá trình phân huỷ được hoàn toàn, người ta cho thêm hơi nước vào tháp. Hỗn hợp khí ở tháp (12) ra gồm: 56-57% NH_3 , 32-33% CO_2 và 10-11% H_2O (h) được tách riêng NH_3 và CO_2 để tuần hoàn trở lại. Còn pha lỏng chứa trên 65% ure' được đưa đi cô đặc đến nồng độ 99.5%, sau đó cho vào tháp tạo hạt, đưa vào kho và đóng gói.

II. Công nghệ sản xuất phân lân:

- Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất phân lân là quặng photphat. Xác định chất lượng quặng theo hàm lượng P_2O_5 . Ở nước ta nguồn quặng photphat chủ yếu là mỏ apatit Lào Cai (Hoàng Liên Sơn).

- Phân lân đơn chủ yếu là sunpephotphat đơn và sunpephotphat kép.

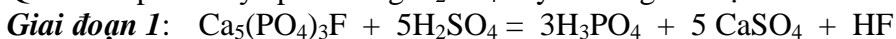
1/ Công nghệ sản xuất sunpephotphat đơn:

- Sunpephotphat đơn ở dạng bột hay hạt có màu xám trắng hay sẫm. Thành phần tương đối phức tạp gồm $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, CaSO_4 ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$), $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (keo silicat), quặng chưa phân huỷ.

- Chất lượng của sunpephotphat được xác định bởi hàm lượng P_2O_5 hấp thụ gọi là P_2O_5 hữu hiệu, có trong phân bón dưới hợp chất tan trong nước $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2; \text{H}_3\text{PO}_4, \text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ và trong dung dịch xitrat ($\text{CaHPO}_4; \text{MgHPO}_4, \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Al}(\text{PO}_4)_3$). P_2O_5 hữu hiệu có trong sunpephotphat đơn khoảng 14-21%.

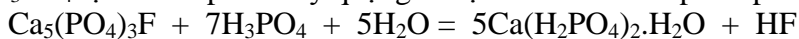
- Sunpephotphat đơn được điều chế bằng cách dùng axit H_2SO_4 phân huỷ quặng apatit. Đó là quá trình chuyển muối $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. CaF_2 hoặc $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ tồn tại trong quặng thành các muối photphat axit tan trong nước mà chủ yếu là $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Quá trình phân huỷ apatit bằng H_2SO_4 xảy ra hai giai đoạn:



Giai đoạn này tiến hành khoảng 30-40 phút. Đầu tiên tạo thành $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ nhưng ở nhiệt độ cao, chuyển thành CaSO_4 .

Giai đoạn 2: H_3PO_4 tạo thành phân huỷ quặng để tạo ra monocalxiphosphat:



Nếu phản ứng thực hiện hoàn toàn thì giai đoạn đầu apatit phân huỷ 70%, còn lại sẽ phân huỷ tiếp giai đoạn sau. Nhiệt độ phân huỷ duy trì khoảng $110-120^\circ\text{C}$. Để đảm bảo nhiệt độ này, nhiệt độ ban đầu của H_2SO_4 khoảng $60-70^\circ\text{C}$. Ở nhiệt độ này, tốc độ phân huỷ cao, độ ẩm của sản phẩm thấp. Nồng độ axit đưa vào cũng rất quan trọng, thông thường trong điều kiện có khuấy liên tục thì nồng độ tốt nhất cho quá trình phân huỷ quặng là 68-68.5% (vì nồng độ thấp thì có chứa nhiều nước, làm cho sản phẩm bị ẩm, hàm lượng P_2O_5 bị giảm đi, còn nếu quá cao thì CaSO_4 sẽ kết tủa, hao phí quặng photphat, làm chậm quá trình phân huỷ).

Với các điều kiện trên thì axit H_3PO_4 tạo thành có nồng độ khoảng 46%. Đây là nồng độ tối ưu cho giai đoạn hai của quá trình phân huỷ quặng. Giai đoạn này xảy ra với tốc độ giảm dần. Trong sản phẩm còn có H_3PO_4 tự do và quặng chưa phản ứng, nên cần phải có một thời gian dài quá trình phân huỷ quặng mới kết thúc. Tùy theo nguyên liệu và điều kiện sản xuất, thời gian này từ 5-20 ngày. Nhiệt độ thích hợp nhất cho giai đoạn này là 35-45°C. Trong giai đoạn này người ta thường đánh tơi sản phẩm để tốc độ phân huỷ quặng được nhanh hơn.

Khi xuất xưởng, người ta dùng gầu xúc phân vào bunke → sàng → xuất xưởng (ở dạng dẽo → dễ vón cục, dính kết).

Sunpephôphat đơn phải đảm bảo các yêu cầu về chất lượng sau:

$\text{P}_2\text{O}_5 \geq 14\text{-CAPut!}\%$

Độ ẩm $\leq 13\text{-}15\%$

H_3PO_4 tự do (tính theo P_2O_5) $\leq 5\text{-}5.5\%$

- Sunpephôphat hạt có nhiều ưu điểm về mặt nông hoá, đặc biệt là khi dùng ở vùng đất chua, giàu oxyt sắt và nhôm. Nếu các hạt sunpephôphat quá nhỏ sẽ tiếp xúc nhiều với đất. Do đó, phần lớn P_2O_5 tan được trong nước dễ dàng phản ứng với các oxyt tạo thành các phôt phát khó tan, khiến rễ cây khó hấp thụ. Ngoài ra, có hiện tượng trôi, chảy và nhiều nguyên nhân khác khiến hiệu quả phân bón bị giảm.

Bằng biện pháp tạo hạt, P_2O_5 tan chậm hơn, rễ cây kịp hấp thụ phần lớn P_2O_5 tan được trong nước, hiệu quả phân bón tăng lên.

*** Quy trình tạo hạt:**

Sunpephôphat đơn sau khi ủ và trung hoà (khi H_3PO_4 tự do còn 1-2.5%) → bunke → máy tiếp liệu để định lượng → thiết bị tạo hạt → thiết bị sấy thùng quay → máy sàng hai lớp → bunke có thổi không khí lạnh → đóng bao.

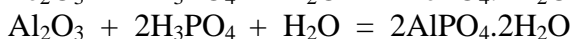
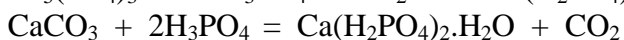
Kích thước hạt khoảng 1-4 mm.

2/ Công nghệ sản xuất sunpephôphat kép:

- Về hình dạng bên ngoài cũng như về thành phần sunpephôphat kép về căn bản không khác sunpephôphat đơn. Nó chỉ hầu như không có CaSO_4 .

- Sunpephôphat kép là loại phân đậm đặc có hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu 42-48%, tồn tại chủ yếu dưới dạng monophôphat. Ưu điểm là lượng chất vô ích thấp.

- Sunpephôphat kép được điều chế như sau:



Đá vôi có hàm lượng khoảng 5% apatit thêm vào để tạo thành CO_2 trong quá trình phân huỷ làm cho sản phẩm tơi, xốp.

- Trong công nghiệp có hai phương pháp chủ yếu để sản xuất sunpephôphat kép:

→ Phương pháp buồng: giống phương pháp sản xuất sunpephôphat đơn (dùng axit H_3PO_4 đậm đặc 52.5-55.5%) .

→ Phương pháp dây chuyền: không cần ủ, sản phẩm được điều chế dưới dạng hạt (dùng axit H_3PO_4 25-32%).

*** Lưu trình công nghệ sản xuất sunpephôphat kép theo phương pháp dây chuyền (Hình 6.4)**

- Bột quặng photphat (apatit) từ bunke (1) theo hai nhánh xuống các cân (2) và vít tải (3) vào thiết bị trộn (4) cùng với axit H_3PO_4 nóng từ thùng cao vị (5) xuống. Qua trình phản ứng từ thiết bị trộn này xảy ra trong 1 giờ ở nhiệt độ $60-80^{\circ}C$ với hiệu suất phân huỷ 52-53%. Từ (4) hỗn hợp được chia làm hai phần:

+ Một nhánh khoảng nửa lượng bùn theo máng (6) xuống máy sấy (7) được đánh toi bằng khí lò ở $700^{\circ}C$. Từ (7) ra sản phẩm ở dạng bột, có độ ẩm $< 3\%$ và nhiệt độ $45^{\circ}C$ qua gầu nâng (8) lên thiết bị tạo hạt (9).

+ Một phân nửa bùn khác cho vào (9).

- Thiết bị (9) có tác dụng trộn photphat tạo hạt vừa là vít tải. Kết quả tạo được sản phẩm ở dạng hạt có độ ẩm 21-22% được đưa xuống máy sấy kiểu trống quay (10), sấy bằng khí lò.

- Hạt sấy khô được gầu nâng nâng lên sàng (11) phân làm ba loại:

+ Hạt thô (kích thước $> 4mm$) đưa sang máy nghiền (12) sau khi nghiền xong được gầu nâng nâng lên sàng (11).

+ Hạt vụn (kích thước $< 1mm$) được đưa về hợp với bột khô ở máy sấy (7) ra.

+ Hạt có kích thước từ 1-4 mm được trộn với phần bột từ bunke (13) qua băng tải (14) đưa vào thiết bị trung hoà kiểu thùng quay (15) để trung hoà axit dư. Sau đó sản phẩm được băng tải (16) đưa vào kho.

III. Công nghệ sản xuất phân kali:

- Phân kali có hai nhóm: → nhóm clor (dạng clorua): KCl (chiếm 80%)

→ nhóm không có clor: K_2SO_4 .

- Nguyên liệu để sản xuất phân kali là quặng chứa kali

- Phân kali kém phát triển vì một số ít nước có mỏ và chi phí sản xuất lớn.

1/ Phân kaliclorua:

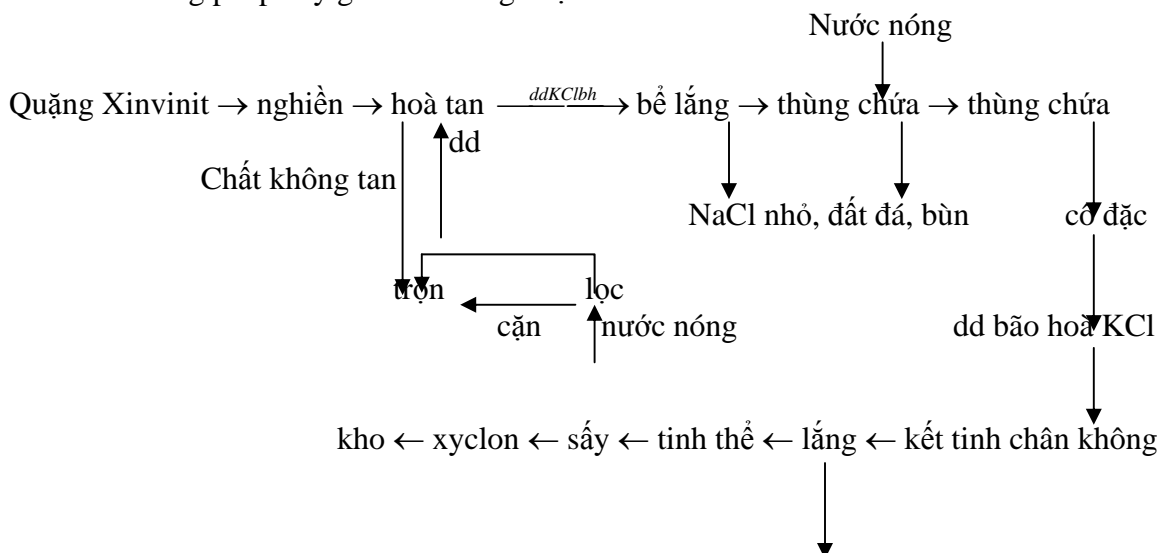
- Nguyên liệu để điều chế phân KCl là quặng chứa kaliclorua, hiện được sử dụng nhiều nhất là Xinvinit (hỗn hợp của KCl và NaCl). Cũng có thể nghiền quặng Xinvinit nghiền trộn với KCl kỹ thuật để làm phân bón (loại này ít được sử dụng).

- Phương pháp điều chế phân KCl chủ yếu tách KCl ra khỏi quặng Xinvinit bằng phương pháp hoà tan rồi kết tinh phân đoạn hoặc tuyển nổi.

a/ Phương pháp kết tinh rồi hoà tan phân đoạn:

Nguyên lí của phương pháp này là dựa vào độ tan KCl tăng nhanh theo nhiệt độ, còn độ tan NaCl hầu như không đổi. Do đó, làm lạnh chỉ có KCl kết tinh.

Phương pháp này gồm các công đoạn như sau:



dd

bay hơi → muối nhỏ

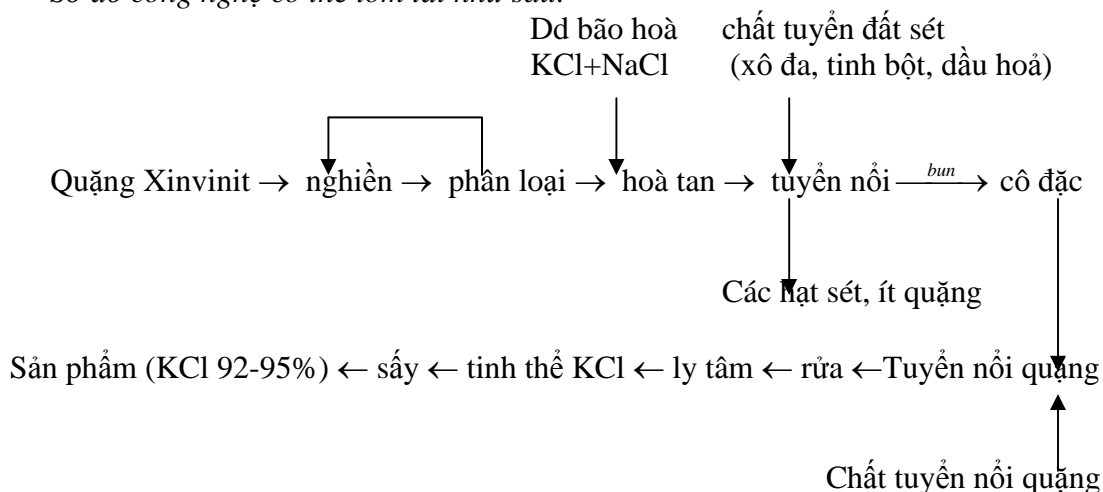
b/ Phương pháp tuyển nổi:

Có ưu điểm là tạo được hạt tinh thể lớn hơn, ít tốn kém (quá trình tiến hành ở nhiệt độ thường).

Nguyên lí của phương pháp này là dựa vào độ thấm nước khác nhau của các hạt quặng để tách riêng KCl. Chất tuyển nổi thường dùng là hydroclorua octadexilamin ($C_{18}H_{37}NH_2.HCl$). Chất tuyển nổi cũng hấp thụ các hạt đất sét có trong quặng Xinvinit tạo thành lớp bọc bền, cản trở quá trình tuyển quặng. Do đó, để đỡ tốn chất tuyển nổi cần phải tách sơ bộ đất sét trong bùn quặng. Như vậy, quá trình tuyển nổi KCl được thực hiện qua hai giai đoạn:

- Loại đất sét ra khỏi quặng Xinvinit (bằng phương pháp tuyển nổi)
- Tách KCl ra khỏi quặng

Sơ đồ công nghệ có thể tóm tắt như sau:

**2/ Phân kali sunphát:**

- Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất phân kali sunphát là quặng Canit-Xinvinit có chứa các khoáng chất tan trong nước như Canit và Xinvinit và các muối không tan hoặc khó tan khác.

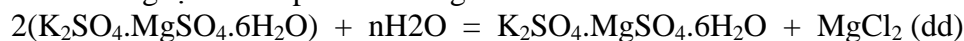
- Tuỳ theo tỷ lệ giữa Canit và Xinvinit mà trong quá trình chế biến quặng ta có thể thu được sản phẩm dưới dạng K_2SO_4 hoặc Xênit ($K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$) hoặc hỗn hợp của chúng.

*** Xét loại phân kalimagiezi:**

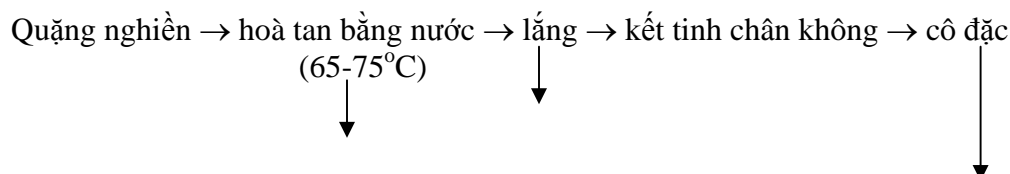
+ Loại phân này chứa chủ yếu là loại Xênit ($K_2SO_4.MgSO_4.6H_2O$), khi sản xuất loại phân bón này còn thu được muối ăn, dung dịch $MgCl_2$.

+ Loại phân bón này hình thành khi tỷ lệ K/Mg trong quặng là 1.6.

+ Phản ứng tạo thành phân kalimagiezi như sau:



Sơ đồ công nghệ có thể tóm tắt như sau:



bùn

quặng không tan → muối ăn, MgCl_2

Kho ← xyclon ← khử nước ← kalimagiezi ← lọc ly tâm

B. Phân phức hợp:

- Có từ hai đến ba loại chất dinh dưỡng chủ yếu: đạm, lân, kali
- Phân phức hợp chia làm hai loại → phân trộn: trộn sơ học các loại phân đơn
→ phân hỗn hợp: điều chế bằng phản ứng hoá học giữa các chất đầu.
- Phân phức hợp hiện được sử dụng khá rộng rãi vì hiệu quả kinh tế hơn phân đơn. Ngoài ra cung cấp các nguyên tố dinh dưỡng đồng đều hơn.

I. Phân hỗn hợp: có nhiều loại

- Loại đi từ axit photphoric: amônphôt ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (80-90%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$); diamônphôt; nitroamônphôt; diamônitrôphôt; nitroamônphôtka; diamônitrôphôtka.
- Loại đi từ sản phẩm của quá trình phân huỷ photphat bằng axit nitric: nitrophôtka (đạm, lân, kali); nitrophôt (đạm, lân).
- các loại phân hỗn hợp khác.

II. Phân trộn:

Có hai phương pháp trộn: → trộn khô

→ trộn ướt

Một số phân trộn phổ biến:

STT	Loại phân trộn	N	P_2O_5	K_2O
1	Amônitrát; amônphôt; sunpephôtphat kép; kaliclorua.	16	16	16
		10	20	20
2	Ure'; amônphôt; kaliclorua	6	24	24
		19.3	19.3	19.3
3	Amônphôt; amônitrát; kaliclorua	17.2	17.2	17.2
4	Sunpephôtphat kép; amônitrát; kaliclorua; phụ gia trung hoà	13.9	13.9	13.9

PHẦN 2: CÔNG NGHỆ ĐIỆN HOÁ

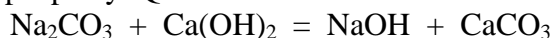
CHƯƠNG VII CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XÚT - CLOR & AXIT CLOHYDRIC

♣1. Cơ sở lý thuyết về sản xuất xút clor:

I. Sản xuất clor theo phương pháp hoá học:

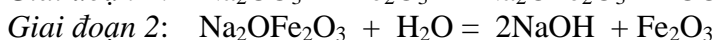
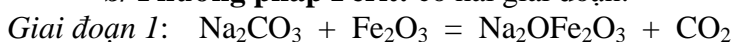
1/ Sản xuất xút:

a/ Phương pháp sửa vôi: bắt đầu ở Nga (1814-18970) có trên 10 nhà máy sản xuất theo phương pháp này. Quá trình điều chế như sau:



Nồng độ xút đạt được 90-135g/l. Phương pháp này tốn nhiều $\text{Ca}(\text{OH})_2$, thu được xút loãng và cứ điều chế được 1 tấn xút bỏ đi 1000-1300 kg CaCO_3

b/ Phương pháp Ferit: có hai giai đoạn:



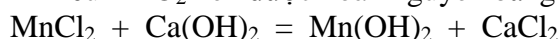
Sau đó cô đặc xút tạo xút rắn, Fe_2O_3 thu hồi đem sử dụng lại. Nồng độ xút thu được 370g/l.

2/ Sản xuất clor:

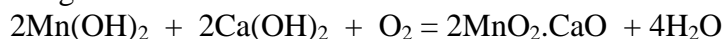
a/ Phương pháp Venton:



Phương này tốn nhiều MnO_2 nên được hoàn nguyên bằng cách:



Thổi oxy của không khí vào:



$\text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$ tuần hoàn trong sản xuất.

b/ Phương pháp Dikon: oxy hoá HCl (k) bằng oxy không khí ở nhiệt độ

cao có xúc tác: $4\text{HCl} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^0_{\text{cao, xt}}} 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Clor sinh ra lẫn nhiều nito.

II. Phương pháp điện hoá:

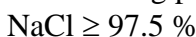
Thường phổ biến hai phương pháp sản xuất xút clor:

- Phương pháp catôt rắn hay màng cách.
- Phương pháp catôt thuỷ ngân.

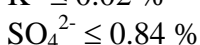
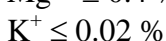
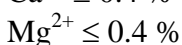
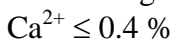
A. Phương pháp catôt rắn:

1/ Muối và điều chế nước muối:

- Muối là nguyên liệu chính để sản xuất xút clor theo phương pháp điện phân.
- Muối dùng phải đảm bảo các tiêu chuẩn sau:



Chất không tan $\leq 0.5 \%$ (tạp chất cơ học)



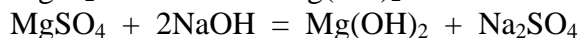
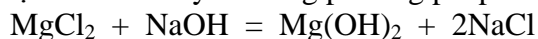
- Nước muối được điều chế với nồng độ NaCl: 310-315 g/l.

- Các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} là những ion có hại cho quá trình điện phân. Trong thùng điện phân nó tác dụng với xút tạo ra hydroxit khó tan, kết tủa lên trên màng cách, bịt kín

lở màng làm cản trở quá trình điện phân. Do đó, các ion này cần phải loại bỏ. Việc loại bỏ này có thể thực hiện bằng ba phương pháp:

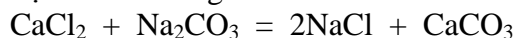
- + Phương pháp xô đa - xút.
- + Phương pháp sửa vôi - xút.
- + Phương pháp sửa vôi - sunphat.

Thông thường tại các nhà máy sử dụng phương pháp xô đa - xút:

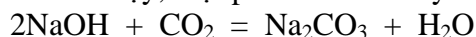


Trong công nghiệp người ta thường trộn nước muối mới điều chế với nước muối mới hồi lưu, từ công đoạn hồi lưu sang để kết tủa ion Mg^{2+} .

Còn ion Ca^{2+} được kết tủa bằng xô đa:



Để kết tủa hoàn toàn các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} thì xút và xô đa phải cho dư và nhiệt độ của nước muối phải lên đến 40-50°C. Sau đó trung hoà xút dư bằng axit HCl. Hàm lượng xút sau khi trung hoà phải trong khoảng 0.05-0.1 g/l; xô đa 0.2-0.3 g/l. Để tiết kiệm xô đa và axit trung hoà dư, các nhà máy sử dụng biện pháp cacbonat hoá nước muối hồi lưu bằng cách thổi CO_2 vào. Như vậy, một phần xút sẽ chuyển thành xô đa theo phản ứng:



Như vậy, nước muối hồi lưu có cả xô đa, lẫn xút với hàm lượng đủ để kết tủa các ion Ca^{2+} , Mg^{2+}

- Nước muối sau khi đã xử lí xong phải đảm bảo tiêu chuẩn:

NaCl : 310 ± 5 g/l

$\text{Ca}^{2+} \leq 0.005$ g/l

$\text{Mg}^{2+} \leq 0.001$ g/l

$\text{SO}_4^{2-} \leq 0.5$ g/l

Xô đa ≤ 0.3 g/l

$\text{NaOH} \leq 0.1$ g/l

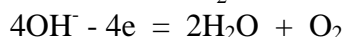
*** Sơ đồ lưu trình công nghệ tinh chế nước muối (Hình 7-1).**

2/ Điện phân:

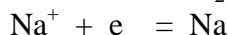
Với phương pháp này catốt là sắt, còn anốt có thể là graphit, Ti mạ Pt, RuO_2 , ... Trong thùng điện phân clor được tạo thành trên không gian anốt, còn hydro và xút được tạo thành trên không gian catốt. Quá trình phản ứng xảy ra khá phức tạp.

- Dung dịch nước muối hợp cách nạp vào thùng điện phân theo chỉ tiêu nhất định, lúc chưa có dòng điện thì giữa hai pha rắn - lỏng tồn tại cân bằng động. Nhưng khi có dòng điện qua thùng điện phân, thì trên anốt xảy ra quá trình oxy hoá, còn trên catốt xảy ra quá trình khử:

* Trên anốt (quá trình oxy hoá):



* Trên catốt (quá trình khử):



Để điện phân tạo sản phẩm NaOH , Cl_2 , H_2 ta cần khống chế các thông số kĩ thuật nhằm ưu tiên việc phóng điện của Cl^- , H^+ đồng thời hạn chế tối đa sự phóng điện của các ion Na^+ , OH^- .

- Thông thường dung dịch nước muối đem điện phân là dung dịch nước muối bão hoà (310g/l) với pH = 7. Do đó, điện thế phóng điện của ion H^+ là -0.41 Volt. Ở điều kiện này ion Na^+ phóng điện thì nồng độ ion Na^+ (C_{Na^+}) phải thỏa mãn phương trình Nerst:

$$\begin{aligned}\varphi_{Na^+} &= \varphi_{Na^+/Na}^o + \frac{RT}{nF} \ln C_{Na^+} \\ -0.41 &= -2.7 + 0.059 \lg C_{Na^+} \\ \Rightarrow C_{Na^+} &= 3.8 \times 10^{38} \text{ g/l}\end{aligned}$$

Điều kiện không thể xảy ra được, cho nên ion Na^+ không thể phóng điện cùng ion H^+ được.

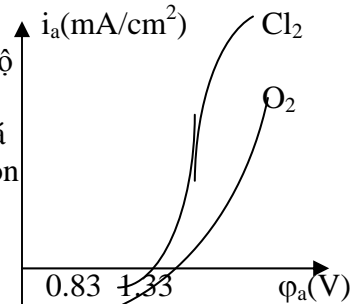
Tại anốt tồn tại hai quá trình phóng điện đồng thời của các ion Cl^- và ion OH^- . Theo phương trình Nerst ta có:

$$\begin{aligned}\varphi_{OH^-} &= 0.41 - 0.059 \lg(0.81 \times 10^{-7}) = +0.82 \text{ Volt} \\ \varphi_{Cl^-} &= 1.36 - 0.059 \lg(0.6 \times 6.4) = +1.33 \text{ Volt}\end{aligned}$$

Về mặt lý thuyết ion OH^- ưu tiên phóng điện trước ion Cl^- . Dựa vào đường cong phân cực ta thấy rõ điều này:

Vậy, vấn đề ưu tiên cho ion Cl^- phóng điện trước ion OH^- . Nên ta phải chọn điện cực thích hợp và khống chế mật độ dòng thích hợp.

Vấn đề đặt ra là phải tìm những điện cực mà tại đó quá thế phóng điện của ion OH^- lớn hơn quá thế phóng điện của ion Cl^- , ($\eta_{OH^-} > \eta_{Cl^-}$) sao cho ($\varphi_{OH^-} + \eta_{OH^-} > \varphi_{Cl^-} + \eta_{Cl^-}$). Như vậy, ion Cl^- sẽ ưu tiên phóng điện.



Qua nghiên cứu, người ta thấy rằng các điện cực: graphít, Ti mạ Pt, RuO_2 thỏa mãn các yêu cầu trên.

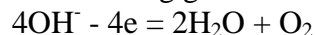
Sau khi nghiên cứu sự phóng điện của ion Cl^- trên các vật liệu này ta có các đường cong phân cực anốt như hình bên:

Mặc dù sự phóng điện của ion Cl^- trên Ti mạ Pt tốt hơn, nhưng trong thực tế người ta hay sử dụng điện cực graphít làm anốt vì rẻ tiền hơn nhiều.

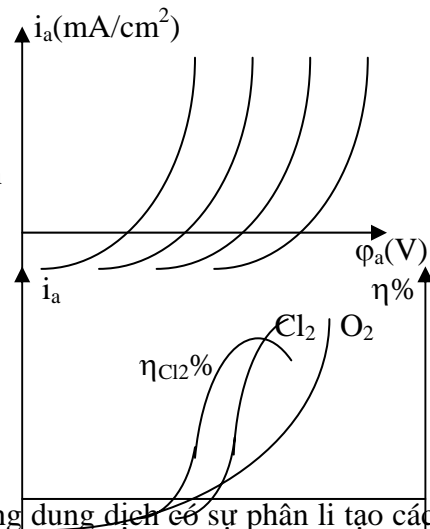
Hiệu suất dòng điện ($\eta\%$) của Clor phụ thuộc vào mật độ dòng điện và điều kiện điện phân. Được mô tả bởi đồ thị bên. Khi tăng mật độ dòng i_a thì hiệu suất dòng điện tạo clor tăng và tăng đến một giá trị nào đó thì dừng lại, tức $\eta_{Cl_2} < 100\%$ (do một phần oxy lẫn vào clor làm cho hàm lượng clor thu được giảm xuống, làm giảm hiệu suất dòng clor).

- Các quá trình phụ xảy ra ở anolit như sau: trong dung dịch có sự phân li tạo các ion: Na^+ , Cl^- , H^+ , OH^- .

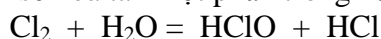
+ OH^- di chuyển đến không gian anolit và phóng điện:



O_2 tạo thành tác dụng với điện cực graphít tạo thành CO và CO_2 . Điều này làm cho điện cực bị ăn mòn dần. Do vậy định kỳ phải thay thế điện cực graphít.



+ Cl_2 tạo thành sẽ hoà tan một phần trong nước muối, theo phản ứng:



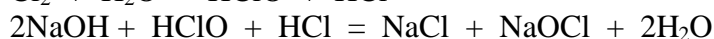
Sự hoà tan này phụ thuộc vào nồng độ của nước muối và nhiệt độ của dung dịch điện phân. Từ đồ thị bên, ta thấy rằng nhiệt độ càng cao và nồng độ NaCl càng lớn thì clor hoà tan vào chúng càng bé. Điều đó giải thích tại sao phải sử dụng dung dịch nước muối với nồng độ 310g/l và nhiệt độ 70-80°C. Sự hoà tan của clor làm cho anolit tồn tại các ion: Cl^- , ClO^- . Lúc này có hai khả năng xảy ra:

1. Nếu không có màng ngăn thì ion OH^- từ không gian catolit sẽ chuyển sang không gian anolit để trung hoà axit:

$t^\circ(\text{C})$

Tổng quát: $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$

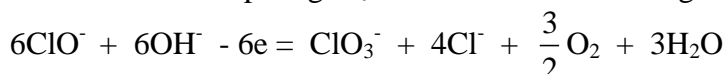
Cụ thể:: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$



Mặt khác: $\varphi_{\text{Cl}^-} = 1.33\text{V}$

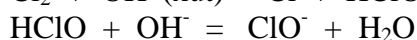
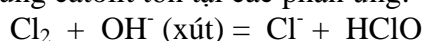
$\varphi_{\text{ClO}^-} = 0.94\text{V}$

Cho nên ion ClO^- ưu tiên phóng điện trước ion Cl^- . Phản ứng xảy ra như sau:

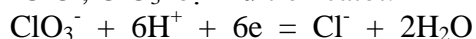


Như vậy, muốn tạo thành sản phẩm xút clor thì phải có màng ngăn. Đồng thời phải cho dung dịch chuyển động từ vùng anolit sang catolit để ngăn ngừa sự chuyển vận của ion OH^- từ catolit sang anolit nhằm hạn chế sự phóng điện của ion này trên anốt.

2. Tuy nhiên khi có màng ngăn và khi chất điện giải di chuyển từ không gian anolit sang không gian catolit sẽ mang theo các ion: ClO^- , ClO_3^- , và cả Cl_2 hoà tan. Điều này làm cho vùng catolit tồn tại các phản ứng:



Các ion ClO^- , ClO_3^- bị khử trên catốt:

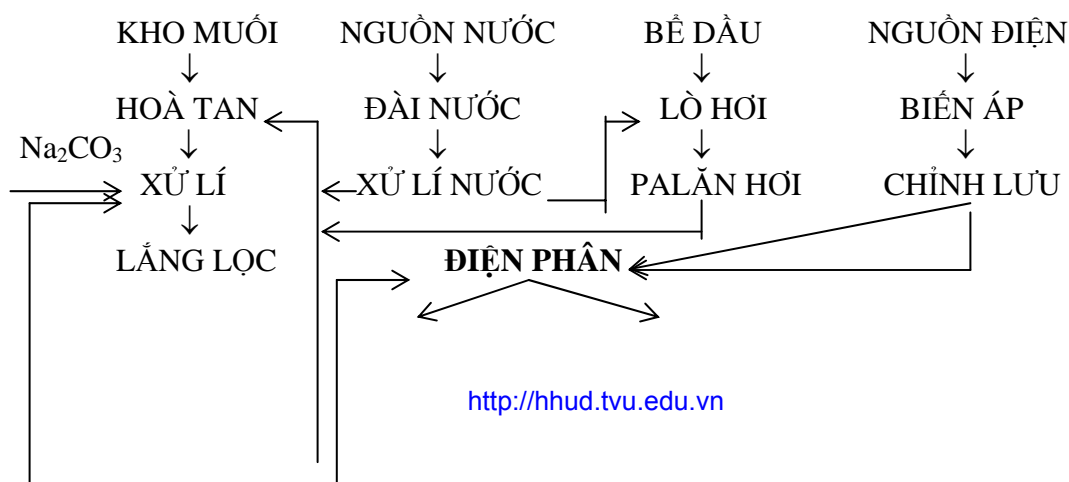


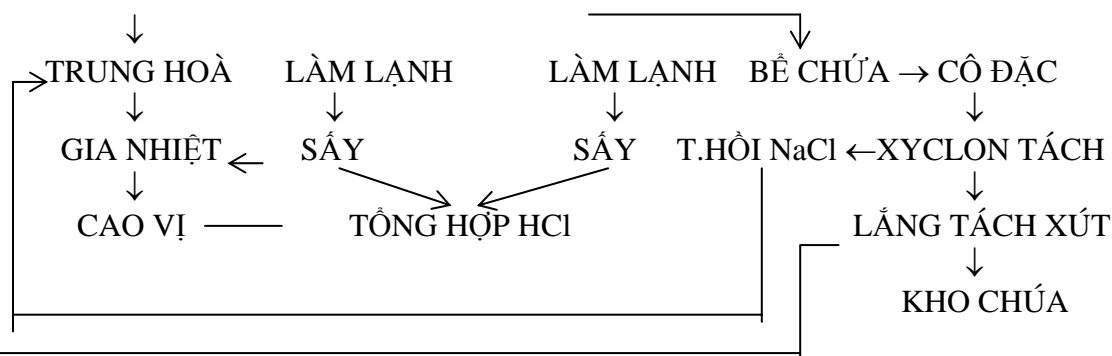
Từ các phản ứng trên ta nhận thấy rằng, trong dung dịch xút tạo thành có cả NaCl . Do vậy, cần phải lọc và tách muối này ra và đưa về bể hồi lưu.

B. Phương pháp catốt lỏng thuỷ ngân: (đọc tài liệu)

♣2. Công nghệ và thiết bị trong sản xuất xút clor:

QUI TRÌNH SẢN XUẤT CỦA NHÀ MÁY ĐIỆN PHÂN





I. Cấu tạo thùng điện phân: Sử dụng thùng Hooke (Hình 7.2.)

1/ Các chỉ tiêu khống chế kỹ thuật:

a/ Qui cách nguyên vật liệu:

* *Tơ amiang:*

- Loại 3 sợi dài 10-30mm
- Loại 4 sợi dài 5-20mm
- Khối lượng riêng 2.4-2.6g/cm³
- Nhiệt độ nóng chảy 1500°C
- Độ bền nhiệt: trong thời gian dài là 550°C; trong thời gian ngắn 700°C
- Bền kiềm cao, bền axit thấp

* *Nhựa đường:*

- Loại 3 bình thường, ở thể lỏng, nóng chảy ở 80-90°C
- Loại 4 bình thường ở thể rắn, nóng chảy ở 80-90°C
- Loại 5 bình thường ở thể rắn, nóng chảy ở 90-100°C

* *Chì:*

Dùng loại chì có hàm lượng > 91.95%. Không được sử dụng chì có hàm lượng Cu và Sb cao.

* *Graphit:*

- Kích thước 38×180×760mm
- Điện trở riêng < 95 Ω.mm²/m
- Giới hạn chảy khi nén > 210kg/cm²
- Độ tro < 0.5
- Độ ăn mòn anốt khi thí nghiệm trong dung dịch 5g/l HCl < 95 mm/cm².h

b/ **Dương cực:**

- Chân than bản phải ngâm trong dầu dây hay parafin một độ cao kể từ đáy lên không quá 100mm, cự li hai tấm than bản phải cách đều nhau 20-50mm.
- Nhiệt độ chì đạt đến 425-450°C mới đổ vào khuôn. Khi đổ chì phải tránh đóng, mở van nhiều lần làm chì tạo thành nhiều lớp phân tán (làm tăng điện trở của chì).
- Cát, thạch anh dùng phối liệu với hắc ín sấy thật khô mới được dùng. Qui cách của cát và thạch anh phải lọt qua sàng 60-100 lỗ/1cm².
- Tấm đồng dẫn điện phải được mạ thiết ở đầu nối.

c/ **Màng cách:**

- Trộn dung dịch vữa amiang gồm:

Tơ amiang	: 18-22kg/màng cách
NaOH	: 110-120g/l
NaCl	> 180g/l
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	< 0.004g/l

Độ dính của vữa phải đạt 11-13 giây/ 500ml vữa khi cho qua phễu $\phi 7\text{mm}$.

- Hút màng cách:

- + Không chế sức hút 10-20mmHg/phút
- + Thời gian hút màng cách mỗi lần 30 phút
- + Độ chân không hút lần 1: 500-550mmHg
- + Độ chân không hút lần 2: 610mmHg
- + Thời gian hút khô ít nhất là từ 2-4 h.

2/ Trình tự thao tác:

a/ Việc gia công giữ gìn than bản:

Than bản phải được bào sạch lớp bên ngoài đảm bảo kích thước $38 \times 180 \times 760\text{mm}$. Mỗi tấm than bản phải khoang hai lỗ nhỏ $\phi 12$ hay $\phi 14$ có độ xiên 5° cách đáy 20mm, và khi lắp vào đế dương cực phải được cưa bỏ đi một miếng dày 10-15mm, cao 40-50mm ở mỗi bên đáy. Phải giữ cho than bản không được ngấm nước khi mang, vác, vận chuyển, tránh va chạm mạnh làm nứt than bản bên trong.

b/ Chế tạo dương cực:

- Đem tấm Cu đã mạ Sn đặt vào khuôn đồ chì, đem các tấm than bản đã xử lí cắm vào khe của giá khuôn dương cực, đặt đúng vị trí, cân đối, ngay ngắn, cụ li cách đều nhau ($50 \pm 2\text{mm}$) dùng bulon và miếng sắt bắt chặt lại.

- Dùng đất sét hay amiang dầm vào xuất khâu tấm Cu để chì khoi tháo ra theo đường này.

- Cho các thỏi chì khô ráo vào thùng nấu chì và đun nóng tới nhiệt độ nóng chảy $425-450^\circ\text{C}$, mở van cho chì chảy vào khuôn, tràn vào các rãnh con.

- Để chì nguội đến nhiệt độ 120°C , chì sẽ đông đặc lại. Dùng palăng kéo khuôn dương cực lên đem lắp vào đế xi măng. Trước khi đặt dương cực vào, đế xi măng phải được quét một lớp hắc ín có độ nóng chảy cao pha với dầu mazut theo tỉ lệ 1/6.

Chú ý: Nhiệt độ nóng chảy của chì không được vượt quá 450°C vì chì sẽ co lại khi nguội, ngược lại nhiệt độ cũng không được nhỏ quá 425°C vì chì chóng đông tạo nhiều lớp.

c/ Chế tạo màng cách:

- Cho 18-22 kg tơ amiang loại 3 và 4 theo tỉ lệ 3/4 vào dung dịch chứa 110-120g/l NaOH, 180-190g/l NaCl chứa trong thùng pha chế vữa amiang. Dùng khí nén khuấy trộn cho hỗn hợp được đều, ngâm khoảng 8-24h. Sau đó đem kiểm tra vữa đã hợp cách chưa.

- Dùng palăng kéo hòm âm cực ngâm trong dung dịch HCl 1-3%, dùng bàn chải đánh sạch gỉ, sau đó rửa sạch hòm âm cực. Đưa hòm âm cực vào vữa amiang, ngâm cho hết hòm âm cực. Cắm ống chân không vào, hút chân không ở áp suất 10-20mmHg/phút. Trong khi hút màng cách, thỉnh thoảng dùng gậy chữ T kéo lên, kéo xuống nhiều lần xung quanh hòm âm cực để cho tơ amiang lắng xuống đáy. Thời gian hút đợt 1 là 30 phút, độ chân không đạt tới 500-550mmHg, kéo hòm âm cực lên kiểm tra có đạt không và hạt xuống hút lần hai, duy trì độ chân không 610mmHg trong 30 phút. Kéo hòm âm cực lên khi đó độ chân không không đổi là tốt. Còn nếu độ chân không giảm thì có tiếng xì xì, lúc này phải kiểm tra vì có lỗ hở (lấy amiang bịt lại) để đưa về áp suất 610mmHg.

- Sau đó lật ngược hòm âm cực lên, xoa nhẵn và để khô ráo. Nếu hút xong cần lắp ngay thì phải cần hút khô trong 3h, sấy. Không được dùng màng cách có ổ vàng lắp vào thùng điện giải (do để quá lâu, gây mục màng)

Chú ý: chất vữa amiang phải hợp cách, thời gian ngâm phải đảm bảo 8-24h. Tốc độ hút chân không phải duy trì 10-20mmHg/phút trong đợt một.

d/ Lắp thùng điện giải:

- Dùng palăng đưa hòm âm cực lắp từ từ lên để dương cực, chú tránh làm rách màng cách, phải chú ý cự li cực dương, cực âm. Nếu sát nhau quá phải chêm bằng miếng thủy tinh.

- luôn ống cao su qua lỗ phun nước muối đến gần sát đáy thùng, mở van cho nước muối chảy vào thùng điện giải, rút bỏ ống cao su ra thay vào vòi phun thủy tinh và tiếp tục cho nước muối vào.

- Bắt chặt các tấm Cu vào chữ Z nối liền các thùng điện giải với nhau.

- Khi nước muối lên đến độ cao 150-160mm so với mặt tấm hòm âm cực (xem ở ống thủy tinh), lắp ống cao su coi áp kế clor, ống lấy mẫu clor, ống phóng không hydro.

3/ Sự cố, nguyên nhân và cách xử lý:

Sự cố	Nguyên nhân	Xử lý
Phía trước hay sau than bản chạm màng cách	Than bản không thẳng hay khi đổ chì để cự li không chính xác hoặc nhiệt độ chì quá cao nên khi nguội chì co lại	Có thể cưa bớt chỗ va chạm hoặc chèn các miếng thủy tinh mỏng
Độ chân không không cao	Hòm âm cực thủng	Kiểm tra lại chỗ thủng
Độ chân không ở bơm cao. Độ chân không ở hòm âm cực thấp	Đường ống hút chân không thủng	Kiểm tra hàn lại chỗ thủng
Màng cách hút không chặt, bị bong	Vữa amiang ngậm hay pha không hợp cách	Kiểm tra lại vữa, yêu cầu xử lý hợp cách, hút lại màng cách
Lưu lượng quá lớn, nồng độ quá thấp	Thời gian nạp điện quá lâu, màng cách ngậm nhiều nên bị tơi, màng cách bị rách hay thủng do sơ ý trong thao tác lắp thùng hay rách màng khi cho nước muối vào	Kết hợp các chỉ tiêu khác như nồng độ hydro trong clor mà quyết định cho duy trì sản xuất hay thay thùng mới
Nồng độ dịch điện giải thùng mới nạp điện cao	Sợi amiang quá lớn, màng cách hút dày, gậy chữ T hẹp quá làm màng cách hút dày.	Cho tỉ lệ amiang thích hợp, làm gậy chữ T to bản hơn.

II. Cương vị thùng điện phân:**1/ Nhiệm vụ:**

- Giám sát thu nhận nước muối hợp cách vào thùng cao vị, gia nhiệt nước muối và cấp vào thùng điện giải.

- Theo dõi các thùng điện phân làm việc, duy trì các thông số kĩ thuật, hạn chế các phản ứng phụ và hiện tượng mất điện ở thùng điện giải nhằm nâng cao hiệu suất dòng, chất lượng sản phẩm và bảo đảm an toàn cho sản xuất.

2/ Những chỉ tiêu kinh tế, kĩ thuật:

* Nước muối vào điện giải:

NaCl : 310g/l

Ca²⁺, Mg²⁺ ≤ 10mg/l

NaOH dư : 0.07-0.1 g/l

Na₂CO₃ dư : 0.25-0.5 g/l

Fe²⁺, Fe³⁺ ≤ 1mg/l

SO₄²⁻ < 0.5g/l

* *Dịch điện giải:*

NaOH : 120-135g/l (cá biệt 160g/l)

Na₂CO₃ < 0.3g/l

ClO₃⁻ < 0.07g/l

* *Khí thể:*

- Thuần khí clor: Clor ở đường ống chung 96%

Clor ở từng thùng 95%

H₂/Cl₂ ở đường ống chung 0.4%

H₂/Cl₂ ở từng thùng 1.2%

Ở thùng cá biệt nếu H₂/Cl₂ lên đến 1.26 phải theo dõi thường xuyên và vẫn duy trì sản xuất. Nếu tỉ lệ H₂/Cl₂ lên tới 1.8% thì phải cho phóng không tại phòng, nâng cao mực nước muối và tiếp tục theo dõi. Nếu xử lí rồi mà hàm lượng H₂ vẫn tăng thì phải cất thùng. Không cho phép H₂/Cl₂ lên tới 2%.

- Thuần khí hydro 98%

- Áp suất khí thể: P_{Cl₂} ở đường ống chung -40 ÷ -10 mmH₂O

P_{H₂} ở đường ống chung 0 ÷ 10 mmH₂O

* *Mức nước muối:*

120-220mm kể từ hòm âm cực

3/ Trình tự thao tác: (Hình 7.3.)

a/ Chuẩn bị trước khi thông điện:

- Kiểm tra các thùng điện giải, làm sạch, làm kín chưa, kiểm tra mức dịch ở thùng cao vị.

- Lắp dụng cụ đo, nhiệt kế, vôn kế, vòi phun nước muối, ...

- Kiểm tra các đường ống dẫn khí, khí thể, dịch thể, các đường ống nối từng thùng với ống nối chung.

- Kiểm tra công tác cách điện

- Báo cáo cho các công đoạn sấy khô clor, hydro biết để chuẩn bị và chạy trước đó 4h. Báo cho trạm cung cấp nito biết để cung cấp nito đúng qui cách.

- Cuối cùng báo cho trạm chỉnh lưu chuẩn bị đóng điện.

b/ Thông điện hàng loạt:

- Cho nước muối đã gia nhiệt vào thùng điện giải theo mức qui định, nâng cổ ngỗng lên để duy trì mức dịch trong thùng.

- Cho nước vào các cột thuyết phong hydro, clor.

- Mở nhỏ van phóng không hydro, mở van clor sang công đoạn xử lí clor.

- Mở van nito, cho nito vào đường ống duy trì áp suất P = 30-40mmH₂O, đóng van phóng không để giữ nito trong đường ống.

- Xong các khâu trên, phải thông điện ngay, vì để lâu hỏng màng cách.

- Khi khí hydro trên đường ống chung lên tới 30-40mmH₂O bắt đầu mở van phóng không hydro, duy trì áp suất trên đường ống 0-10mmH₂O.

- Sản xuất ổn định cho lắp hoa sen vào cổ ngỗng từng thùng và điều chỉnh lại mức dịch cho thích hợp.

c/ Ngừng hoạt động hàng loạt:

- Ngưng hút hydro, cho phóng không hydro trước khi ngừng điện 10-15 phút và duy trì áp suất hydro trên đường ống 5-10mmH₂O, sau đó ngưng điện.
- Nâng cổ ngỗng lên, tháo bỏ hoa sen, bịt kín cổ ngỗng.
- Hút hết khí clor trong đường ống và thùng điện giải
- Làm vệ sinh.

4/ Sự cố, nguyên nhân và cách xử lý:

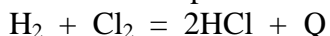
Sự cố	Nguyên nhân	Xử lý
1. Điện thế thùng điện giải cao	+ nhiệt độ trong thùng thấp do nước muối không được gia nhiệt đủ + tiếp điện của tấm Cu không tốt	+ gia nhiệt nước muối. + Xiết chặt chỗ tiếp xúc
2. Điện thế thùng cá biệt cao	+ để dương cực chế tạo không tốt, chỗ tiếp xúc giữa chì, tấm đồng và than bản không tốt + chỗ tấm Cu tiếp xúc không tốt + Than bản bị mòn (dòng tụt) + màng cách già, trở lực lớn	+ gia công lại chỗ tiếp xúc + thay dương cực, tuyệt đối không được tăng dòng đột ngột + nâng mực nước muối, hạ cổ ngỗng, không được thì thay màng
3. Điện thế thùng thấp	Ampe kế không chính xác	Kiểm tra sửa lại
4. Điện thế thùng cá biệt thấp	Lắp thùng không chính xác gây đoản mạch	Tháo thùng điều chỉnh lại cự li.
5. Hydro trong clor ở các thông số đều cao	+ hàm lượng % Fe ³⁺ trong nước muối lớn + áp suất hidro giao động lớn	+ thay nước muối hợp cách + điều chỉnh lại áp suất
6. Thùng có tỉ lệ H ₂ /Cl ₂ cao	+ màng cách mỏng, hydro khuếch tán sang + màng thùng khi lắp + màng già trở lực lớn, hydro khuếch tán sang	Phóng không hydro, nâng cao mực nước muối, nếu không được thay màng
7. Nhiệt độ tấm đồng cao	Tấm đồng tiếp xúc không tốt	Xiết chặt chỗ tiếp xúc
8. P _{H₂} > 15mmH ₂ O	+ ống nhánh hydro bị tắt + bộ phận xử lý hydro có sự cố	+ thay ống nhánh + kiểm tra bộ phận xử lý, nếu thời gian ngắn không xử lý được, phải phóng không hydro
9. P _{Cl₂} > 15mmH ₂ O	+ bộ phận xử lý clor có sự cố + nếu P _{Cl₂} giao động là do ống thải nước bị tắt, hay máy lạnh bị tắt	kiểm tra và báo cho bộ phận sấy clor xử lý
10. P _{Cl₂} trong thùng cá biệt cao	+ tắc ống nhánh clor + trong ống chung bị đọng nước + U cao, nhiệt độ thùng cao, trong clor có hơi nước không thoát ra được	+ Không chế P _{Cl₂} ở đường ống chung âm, đeo mặt nạ phòng độc và thông ống nhánh. + thải nước đọng

		+ kiểm tra điện thế.
11. Hiệu suất dòng thấp	+ phản ứng phụ xảy ra nhiều + clor hoà tan nhiều vì nhiệt độ thấp + nước muối chưa bão hoà + màng cách thùng điện giải già + mực nước muối không chế chưa thích hợp hoặc dao động lớn	hạn chế phản ứng phụ: gia nhiệt nước muối, nâng cao chất lượng nước muối, điều chỉnh mực nước muối thích hợp.
12. Chênh lệch điện thế giữa các thùng quá lớn	+ sự cách điện không tốt hoặc bị kết tinh muối + miệng ống phun nước muối bị kết tinh hay hỏng	+ dùng nước rửa rồi lau khô + thay vòi phun mới, xử lí không hiệu quả thì kiểm tra chỉnh lưu
13. Đường ống dẫn nước muối bị tắt, thủng	+ nhiệt độ nước muối giảm thấp, trong nước muối có nhiều ion SO_4^{2-} kết tinh + do bị ăn mòn	+ thông đường ống dẫn + đóng van ở thùng cao vị, thay ống dẫn
14. Cháy ống dẫn hút khí hydro	+ điện cảm ứng do sấm sét + xút chảy xuống đất gây tiếp đất	+ duy trì áp dương không cho ngọn lửa cháy trong đường ống

♣3. Sản xuất khí hydroclorua và axit clohydric:

I. Điều chế khí hydroclorua:

Khí hydroclorua được điều chế theo phản sau:



Trong công nghiệp phản ứng được thực hiện ở lò tổng hợp ở nhiệt độ $t^\circ = 2000-2400^\circ\text{C}$, áp suất $P = 1.7 \text{ atm}$. Khi phản ứng ở nhiệt độ cao như thế này sẽ tạo ngọn lửa màu sáng trắng. Theo phản ứng ở trên thì tỉ lệ $\text{H}_2 : \text{Cl}_2$ là 1 : 1, nhưng thực tế khó điều chỉnh. Do đó, thông thường người ta thực hiện phản ứng tổng hợp theo chế độ thừa hydro khoảng 3-10% (làm cho khí clo đưa vào lò phản ứng hết, tránh gây ăn mòn thiết bị).

Có hai loại lò tổng hợp, tùy thuộc vào cách làm lạnh: làm lạnh bằng không khí và làm lạnh bằng nước.

Loại làm lạnh bằng nước có năng suất cao hơn, nhưng có cấu tạo phức tạp. Còn loại làm lạnh bằng không khí có cấu tạo đơn giản hơn. Loại này được mô tả ở (**Hình 7-4.**)

Lò thường bằng thép không gỉ hoặc bằng thép cacbon, gồm hai hình nón cụt tạo thành. Hình dạng gần giống với ngọn lửa để đảm bảo nhiệt độ của lò được đều. Nhiệt độ thành lò khoảng $450-500^\circ\text{C}$.

II. Điều chế axit clohydric:

Axit clohydric được điều chế bằng cách dùng nước hấp thụ khí hydroclorua. Quá trình hấp thụ toả nhiệt làm cho axit sôi, ảnh hưởng không tốt đến quá trình hấp thụ. Vì vậy, cần phải lấy nhiệt của quá trình này. Tùy theo cách lấy nhiệt mà quá trình điều chế axit HCl chia làm hai loại:

- Hấp thụ đẳng nhiệt, trong đó nhiệt lấy đi bằng cách truyền nhiệt qua thành hấp thụ. Phương thức này đòi hỏi tháp phải dẫn nhiệt, gây ăn mòn mạnh.

- Hấp thụ đoạn nhiệt, trong đó nhiệt của tháp hấp thụ được lấy đi bằng cách làm bay hơi một phần nước. Tháp hấp thụ kiểu này bằng vật liệu phi kim loại.

Axit tổng hợp được có nồng độ khoảng 31-31.5%

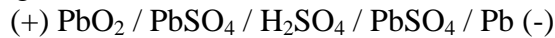
CHƯƠNG VIII CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT ACCU CHÌ AXIT

♣1. Cơ sở lí thuyết về sản xuất accu chì axit:

I. Nguyên lí làm việc của accu chì axit:

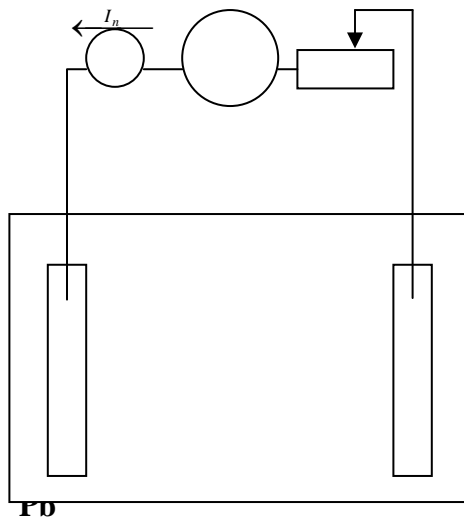
Accu chì axit là nguồn điện thứ cấp. Sản phẩm của phản ứng phóng điện được hoàn nguyên thành chất hoạt động ban đầu nếu ta cho qua nó một dòng điện một chiều ngược chiều với dòng điện phóng.

Hệ thống điện hoá của accu chì axit được biểu diễn:

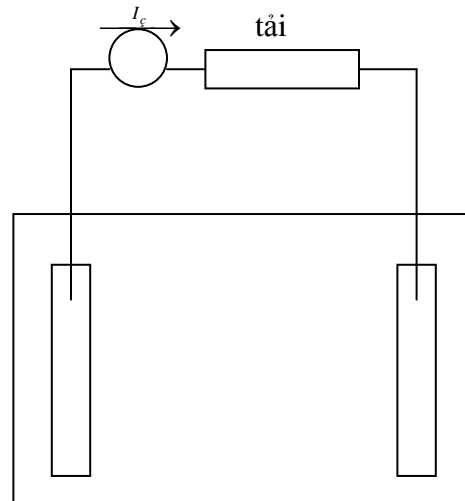


1/ Quá trình phóng, nạp điện:

nguồn 1 chiều



Hình 1a. (nạp điện)



Hình 1b. (phóng điện)

Khi chưa nạp điện cả hai bản cực âm và dương đều tồn tại dạng PbO. Khi ngâm trong dung dịch axit H_2SO_4 cả hai bản cực đều tồn tại dạng PbSO_4 theo phản ứng sau:



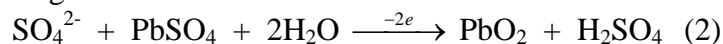
Như vậy, accu chưa phân cực và chưa phóng điện được.

a/ Quá trình nạp điện: (Hình 1a.)

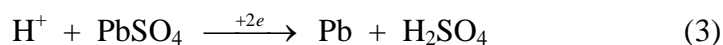
Để nạp điện được ta lấy cực dương của nguồn điện nạp (nguồn một chiều) nối với cực dương của accu, cực âm của nguồn nạp nối với cực âm của accu.

Khi nạp, nhờ có dòng bên ngoài các điện tử sẽ chuyển động từ bản cực dương sang bản cực âm tạo thành dòng điện nạp (I_n). Lúc đó ta có:

* Ở bản cực dương:



* Ở bản cực âm:

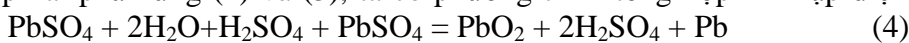


Kết quả khi kết thúc quá trình nạp điện là:

- Ở bản cực dương PbO_2 được tạo thành (màu đỏ gạch), còn ở bản cực âm Pb xốp được tạo thành (màu xám tro). Và accu được phân cực ở trạng thái tích điện.

- Axit H_2SO_4 được tạo thành, còn H_2O bị phân li. Do đó, nồng độ dung dịch khi nạp điện đầy sẽ tăng lên, sức điện động (E) của accu cũng tăng theo và điện trở trong giảm xuống.

Kết hợp hai phản ứng (2) và (3), ta có phương trình tổng hợp khi nạp điện như sau:



(+) (dd điện phân) (-) (+) (-)

Quá trình hoá học kết thúc khi hoạt chất đã biến đổi hết và điện thế trên mỗi ngăn accu đơn là 2.05 volt.

b/ Quá trình phóng điện: (Hình 1b.)

Khi phóng điện, dưới tác dụng của sức điện động riêng của accu thì các điện tử sẽ chuyển động theo hướng ngược lại từ bản cực dương sang bản cực âm, tạo dòng phóng cho mạch ngoài qua phụ tải. Còn ở trong dung dịch thì dòng điện sẽ đi từ cực âm sang cực dương. Do đó, ion H^+ đi theo chiều dòng điện về cực dương, còn ion SO_4^{2-} đi theo chiều ngược lại về cực âm. Khi đó các phản ứng hoá học xảy ra ở các cực như sau:

* Ở bản cực dương:



* Ở bản cực âm:



Kết quả là:

- Hoạt chất ở bản cực dương PbO_2 và bản cực âm Pb bị chuyển dần thành PbSO_4 và do đó sự phân cực của accu giảm. Tuy nhiên, một điều cần chú ý là PbSO_4 ở đây có dạng tinh thể nhỏ, mềm và dễ bị phân li trong quá trình nạp. Khác với hiện tượng sunphat hoá tạo thành những hạt sunphat chì lớn, màu trắng bám trên bề mặt và ở ngay trong chất hoạt tính của các bản cực. Lớp tinh thể này có điện trở lớn, cứng và khó bị phá vỡ trong quá trình nạp, làm giảm hiệu suất của accu.

- Axit H_2SO_4 bị phân li còn H_2O được tạo thành. Do vậy, khi phóng điện thì nồng độ axit sẽ giảm dần và sức điện động giảm, còn điện trở trong tăng lên.

Phương trình phản ứng tổng hợp của quá trình phóng:



(+) (-) (+) (-)

Sự thay đổi nồng độ của dung dịch điện phân trong quá trình phóng và nạp điện là một trong những dấu hiệu để xác định mức phóng điện của accu trong khi sử dụng.

Có thể tóm tắt quá trình phóng nạp điện của accu chì axit trong bảng dưới đây:

QUÁ TRÌNH PHÓNG NẠP ĐIỆN CỦA ACCU CHÌ AXIT

Trạng thái accu	Bản cực dương	Dung dịch điện phân	Bản cực âm
Được nạp đầy	PbO_2 (oxit chì)	$2\text{H}_2\text{SO}_4$	Pb (xốp, nguyên chất)
Đã phóng hết điện	$\uparrow\downarrow$ PbSO_4 (tinh thể nhỏ)	$\uparrow\downarrow$ H_2O	$\uparrow\downarrow$ PbSO_4 (tinh thể nhỏ)

3/ Các thông số chính của accu:

Trong mỗi ngăn của bình accu là một accu đơn. Accu đơn có đầy đủ các đặc tính cho cả bình. Khi nối tiếp nhiều ngăn lại thành bình accu để tăng hiệu thế của bình đến

một giá trị định mức nào đó: 6 Volt, 8 Volt, 12 Volt, 24 Volt. Do vậy, khi nghiên cứu đặc tính của bình accu ta chỉ cần khảo sát một accu đơn là đủ.

a/ Sức điện động: là điện áp không tải trên cực accu, phụ thuộc chủ yếu vào điện thế điện cực, tức phụ thuộc vào bản chất, đặc tính lí hoá của vật liệu làm bản cực, nhiệt độ của môi trường, nồng độ của dung dịch điện phân mà không phụ thuộc vào kích thước bên ngoài của lá cực.

Có thể xác định sức điện động của accu bằng hai phương pháp:

*** Dùng phương trình Gibbs-Hemholm:**

$$E = \frac{4.18 \times Q}{nF} + T \frac{\partial E}{\partial T}$$

Q: là hiệu ứng nhiệt của phản ứng điện cực. Đó là entanpi của quá trình $Q = -\Delta H$

Đối với phản ứng:



$$\Delta H = 2\Delta H_{\text{PbSO}_4} + 2\Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta H_{\text{PbO}_2} - 2\Delta H_{\text{H}_2\text{SO}_4}$$

$$\Delta H = 2(-218.8) + 2(-68.31) - (-65.5) - 2(-207.45) = -93.820 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H = -93820 \text{ cal/mol}$$

$\frac{\partial E}{\partial T}$: hệ số nhiệt độ; thường lấy $\frac{\partial E}{\partial T} = 0.0003 \text{ Volt/độ}$

Vậy:
$$E = \frac{4.18 \times 93820}{2 \times 96500} + (18 + 273) \times 0.0003 = 2.123 \text{ Volt}$$

*** Dùng phương trình thực nghiệm:**

Dùng công thức thực nghiệm:

$$E_0 = 0.85 +$$

E_0 : sức điện động của accu đơn được đo trong trường hợp accu không tải

ρ : nồng độ của dung dịch điện phân ở $+15^\circ\text{C}$ nhưng không lấy theo đơn vị g/cm^3 mà được tính bằng volt qui về 15°C .

Như vậy, nồng độ accu thay đổi trong khoảng $1.12\text{-}1.29 \text{ g/cm}^3$ thì sức điện động của accu thay đổi từ $1.97\text{-}2.14 \text{ Volt}$.

Khi nồng độ của dung dịch điện phân tăng thì sức điện động tĩnh của accu cũng tăng theo, nhưng nồng độ của dung dịch cũng không thể tăng hoặc giảm quá mức như trên. Thực tế cho thấy accu làm việc khá tốt khi nồng độ dung dịch điện phân là $1.27\text{-}1.29 \text{ g/cm}^3$ (ở Nga), còn ở nước ta là $1.23\text{-}1.26 \text{ g/cm}^3$. Ngoài ra, vì nồng độ phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường nên sức điện động phụ thuộc vào nhiệt độ của dung dịch điện phân nữa.

Ví dụ: Khi nhiệt độ thay đổi từ $+20^\circ\text{C}$ đến -40°C thì sức điện động accu giảm từ 2.12 volt đến 2.096 volt .

Người ta qui ước lấy nhiệt độ chất điện li $+15^\circ\text{C}$ để làm chuẩn. Từ đó qui được các trị số hiệu chỉnh khi đo nồng độ điện dịch ở các nhiệt độ khác nhau. Trị số hiệu chỉnh này là 0.0007 g/cm^3 cho 1°C . Trị số này được cộng vào nhiệt độ cao hơn $+15^\circ\text{C}$ và trừ đi khi nhiệt độ môi trường đo thấp hơn $+15^\circ\text{C}$.

b/ Dung lượng accu: là tích số giữa dòng điện phóng và thời gian phóng, kí hiệu C.

$$C = \int_{t=0}^{t_0} I(t) dt$$

t_0 : thời gian lúc accu đạt đến điện thế cuối. Thông thường accu phóng điện với dòng không đổi $I(t) = I$. Vậy:

$$C = I.t \text{ (A.h)}$$

Theo định luật Faraday muốn thu được một điện lượng:

1F = 96500 Coulomb = 26.8 A.h thì cần một đương lượng gam các chất tham gia phản ứng sinh điện.

$$\text{Ta có: 1 đương lượng gam } PbO_2 = \frac{239.2}{2} = 119.6g$$

$$1 \text{ đương lượng gam } Pb = \frac{207.2}{2} = 103.6g$$

$$1 \text{ đương lượng gam } H_2SO_4 = 2 \times \frac{98}{2} = 98g$$

Vậy muốn được 1 A.h cần:

$$PbO_2 : \frac{119.6}{26.8} = 4.46g$$

$$Pb : \frac{103.6}{26.8} = 3.87g$$

$$H_2SO_4 : \frac{98}{26.8} = 3.66g$$

Nhưng dung lượng thực tế chỉ đạt 50% dung lượng lí thuyết.

Dung lượng accu phụ thuộc vào hai yếu tố sau:

* **Chế độ phóng điện**: nếu phóng điện với dòng càng lớn thì dung lượng phóng sẽ càng nhỏ. Ở chế độ phóng 10h accu sẽ cho dung lượng lớn nhất. Nên dung lượng ở chế độ này được coi là dung lượng định mức. (nếu phóng với dòng nhỏ và thời gian phóng lâu thì axit H_2SO_4 sẽ khuếch tán vào lỗ xốp của lá cực làm cho các chất hoạt động đều tham gia phản ứng sinh điện. Tuy nhiên, nếu dòng phóng quá nhỏ thì sẽ gây ra hiện tượng tự phóng lớn)

* **Nhiệt độ môi trường chung quanh**: sự thay đổi nhiệt độ của môi trường chung quanh làm ảnh hưởng đến nồng độ dung dịch cũng như dung lượng của accu. Thường chọn nhiệt độ $+30^\circ C$ làm chuẩn cho việc đo dung lượng. Khi nhiệt độ khác $30^\circ C$ có thể tính dung lượng theo công thức:

$$C_1 = C_{30}[1 + 0.008(t-30)] \text{ (A.h)}$$

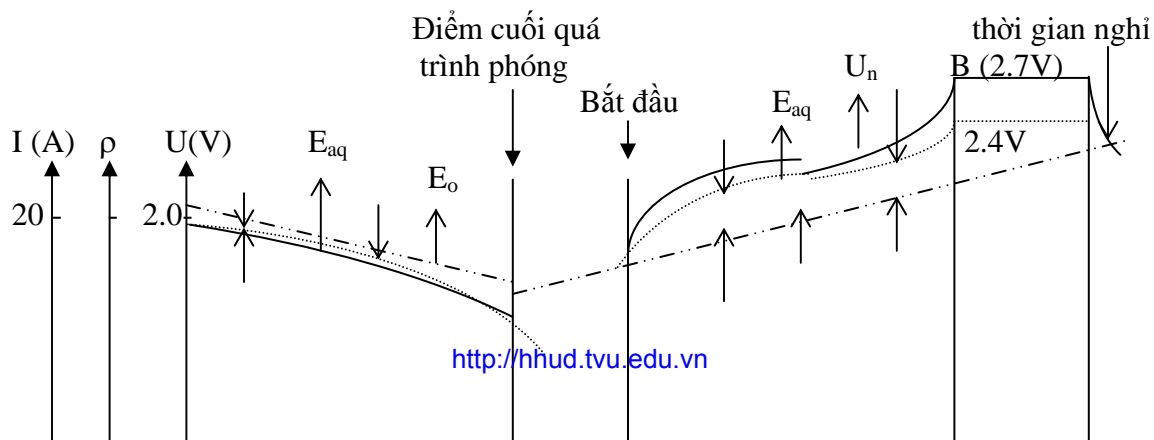
C_1 : dung lượng đo ở nhiệt độ $t^\circ C$

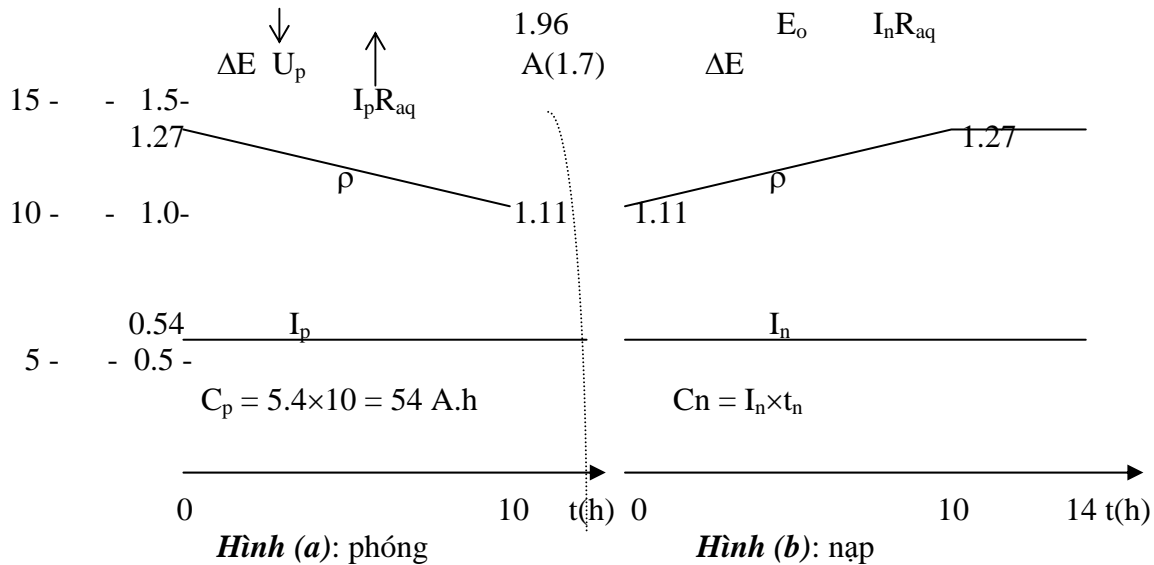
C_{30} : dung lượng đo ở nhiệt độ $30^\circ C$ cho theo lí lịch nơi sản xuất

0.008: hệ số nhiệt độ của dung lượng.

c/ Đặc tính phóng, nạp của accu:

Trong phần này để cụ thể hoá ta chỉ xét đặc tính phóng nạp với dòng điện không đổi ($I = 5.4 \text{ A}$) và chế độ phóng 10h: $C_{dm} = 54 \text{ A.h}$





Giả sử accu được nạp đầy, khi phóng với dòng I_p không đổi thì nồng độ dung dịch sẽ giảm theo chiều đường thẳng vì số lượng chất tham gia phản ứng và axit H_2SO_4 được thay thế bằng nước trong mỗi giây đều bằng nhau. Giả sử nồng độ ban đầu của điện dịch là 1.27 g/cm^3 , còn nồng độ cuối cùng là 1.11 g/cm^3 (phụ thuộc vào trữ lượng dung dịch trong bình và số lượng axit H_2SO_4 tiêu tốn trong khi phóng điện). Sức điện động tĩnh E_o theo công thức thực nghiệm: $E_o = 0.85 + \dots$. Nhưng giá trị thực chỉ là:

$$E_{aq} = U_p - I_p R_{aq}$$

R_{aq} : điện trở trong của accu

I_p : dòng phóng

U_p : hiệu thế accu đo lúc phóng

Như được thể hiện trên đường cong phóng (**Hình. a**) thì E_{aq} nhỏ hơn E_o một đại lượng là ΔE . Với ΔE là mức chênh lệch sức điện động trong lúc phóng hay nạp điện. Tức là:

$$E_o = E_{aq} + \Delta E$$

Sở dĩ có sự chênh lệch giữa E_o và E_{aq} là vì trong quá trình phóng điện nồng độ dung dịch thực tế ở trong lòng lá cực luôn luôn thấp hơn nồng độ dung dịch ở ngoài lá cực. Khi chưa phóng điện do sự khuếch tán đầy đủ, nồng độ dung dịch trong hoạt chất và bên ngoài cân bằng nhau, nên $E_{aq} = E_o$.

* Quá trình phóng điện:

Có thể phân tích quá trình phóng điện ở **Hình. a** như sau:

Sau khi đóng mạch phụ tải cho accu phóng điện, do phản ứng hoá học giữa chất tác dụng ở bản cực và dung dịch, nên nồng độ dung dịch chứa trong các bản cực so với nồng độ chung giảm đi. Sự chênh lệch nồng độ tạo điều kiện cho sự khuếch tán lớp dung dịch mới vào trong các bản cực. Nồng độ dung dịch trong các bản cực càng giảm thì sự khuếch tán càng mạnh. Quá trình tiếp diễn cho đến khi đạt cân bằng với số lượng axit tiêu hao trong phản ứng phóng điện và ΔE là kết quả của sự chênh lệch này.

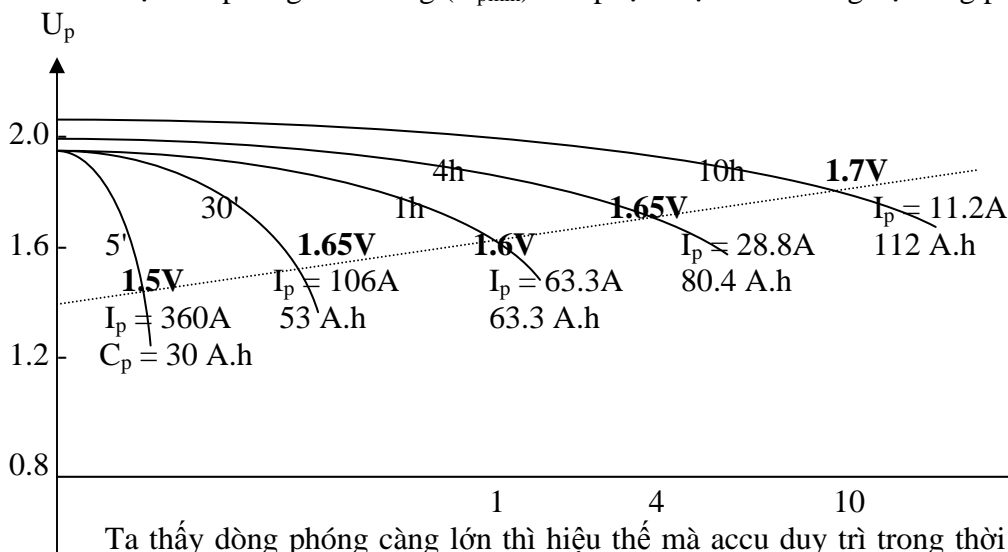
Cùng với sự thay đổi sức điện động E_{aq} , thì hiệu thế của accu U_p cũng thay đổi. Ở thời điểm bắt đầu phóng thì U_p gần như giảm nhanh. Khi đã ở trạng thái cân bằng U_p gần như ổn định và chỉ hơi giảm, nó tỉ lệ với mức giảm nồng độ của accu. Ở cuối quá trình

phóng (gần điểm A), $PbSO_4$ được tạo thành trên bản cực sẽ làm giảm tiết diện thấm dung dịch, điện trở trong tăng và làm chậm quá trình khuếch tán. Vì vậy, trạng thái cân bằng bị phá huỷ và nồng độ dung dịch ở bản cực, cùng với E_{aq} và U_p giảm nhanh.

Về mặt lí thuyết, accu phóng hết toàn bộ dung lượng tức là tất cả các hoạt chất trên bản cực đều chuyển thành $PbSO_4$ và lúc đó $E_{aq} = 0$. Nhưng trong thực tế chỉ phóng đến điểm A mà thôi, không nên phóng tiếp tục quá điểm A vì lúc đó U_p giảm nhanh không thoả mãn điều kiện làm việc của phụ tải, gây tác hại cho accu và sẽ khó khăn cho quá trình nạp phục hồi dung lượng accu. Ngoài ra phóng đến tận cùng hoạt chất sẽ làm việc triệt để gây nên tả hoạt chất trên bản cực. Đây là điều quan trọng cần chú ý, vì nó sẽ làm giảm tuổi thọ của accu.

Hiệu thế ứng với điểm A gọi là hiệu thế phóng cuối cùng và qui định đây là điểm accu đã phóng hết điện.

Hiệu thế phóng cuối cùng (U_{pmin}) còn phụ thuộc vào cường độ dòng phóng:



Ta thấy dòng phóng càng lớn thì hiệu thế mà accu duy trì trong thời gian phóng càng thấp, đồng thời dung lượng và thời gian phóng cũng giảm đi nhiều.

*** Quá trình nạp điện: (Hình. b)**

Khi nạp điện trong các mao quản của lá cực tạo thành axit H_2SO_4 làm cho nồng độ điện dịch tại đó tăng đáng kể. Vì vậy, E_{aq} khi nạp lớn hơn E_o một đại lượng ΔE .

$$E_{nap} = E_{aq} + I_n R_{aq}$$

Ở cuối quá trình nạp sức điện động và điện thế tăng lên nhanh tạo các bọt khí trong điện dịch. Do khi quá trình nạp kết thúc hoạt chất được hoàn nguyên thì dòng điện nạp I_n chỉ còn có tác dụng điện giải H_2O thành O_2 và H_2 (tạo bọt khí nhiều) và lượng nước mất dần, làm cho mức điện dịch thấp dần và lúc này chỉ bổ sung thêm nước chứ không thêm axit. Mặt khác, trong khi điện phân nước, ion H^+ đi tới bản cực âm, chúng bị trung hoà một phần (tức nhận e^- tạo thành H_2), còn phần lớn tụ tập quanh cực âm tạo thành một lớp điện thế phụ khoảng 0.33 Volt. Đó là nguyên nhân sự tăng thế cuối quá trình nạp (điện thế của accu lúc này lên đến 2.7 Volt).

Sau khi ngắt dòng điện nạp, hiệu thế của accu sụt hẳn xuống bằng E_{aq} và sau một thời gian nghỉ sẽ xảy ra sự cân bằng nồng độ và đã thoát hết bọt khí thì sức điện động tĩnh của accu sẽ đạt đến giá trị 2.11 - 2.12 Volt, ứng với trạng thái accu được nạp đầy.

d/ Hiệu suất của accu:

Hiệu suất của accu đặc trưng cho tính kinh tế của nó trong sử dụng. Có hai loại hiệu suất:

- Hiệu suất theo dung lượng, tính bằng $[A.h]$ là tỉ số dung lượng phóng và dung lượng nạp, tính bằng %. Giá trị tốt nhất hiện nay 94-98%.
- Hiệu suất theo năng lượng, tính bằng $[w.h]$ là tỉ số năng lượng phóng và năng lượng nạp (%). Giá trị tốt nhất hiện nay 75-85%.

II. Cấu tạo và đặc tính của accu chì axit:

1/ Cấu tạo của bình accu:

Bình accu axit gồm vỏ bình chịu axit gồm có các ngăn riêng thường từ 3-6 ngăn tùy theo điện thế của bình. Mỗi ngăn điện thế là 2 volt. Đó là accu đơn. Trong accu đơn có các tấm cực dương và cực âm xếp xen kẽ nhau giữa là lá cách. Mỗi accu đơn được xếp vào một ngăn và nối liền nhau qua thanh hợp kim Pb-Sb tạo thành bình accu hoàn chỉnh. Ngăn đầu cực dương, ngăn cuối cực âm để nối với phụ tải tiêu thụ. Điện dịch cho vào mỗi ngăn với mức qui định, thường ngập cạnh trên của lá cực từ 10-15mm.

* **Vỏ bình:** được chế tạo bằng loại nhựa êbonít, axphantôpec, cao su cứng. Trong đó êbonít bền axit và bền cơ. Trong vỏ bình chia thành các ngăn riêng biệt. Mỗi ngăn là một accu đơn. Mỗi ngăn có bốn sông đỡ tạo khoảng không gian trống giữa đáy bình và khối bản cực, nhờ đó tránh được hiện tượng chập mạch giữa các bản cực do chất kết tủa rơi xuống đáy bình gây nên. Ngoài ra tác dụng của sông đỡ này là đối lưu dung dịch.

* **Tấm bản cực và khối bản cực:**

- Tấm bản cực gồm một cốt hình hình mắt cáo, chế tạo bằng hợp kim Pb-Sb (gồm 87-96% Pb, 5-13% Sb: mục đích tăng độ cứng, vững, làm giảm ăn mòn và đúc tốt hơn). Trên đó trát đầy hoạt chất phản ứng. Nhiệm vụ của sườn cực là giữ các chất tác dụng và sẽ có dòng điện phân bố đều khắp bề mặt bản cực. *Điều này quan trọng đối với bản cực dương vì điện trở của chất tác dụng PbO_2 lớn gấp 10000 lần điện trở Pb nguyên chất ở khối bản cực âm.* Do đó, càng tăng chiều dày của cốt bản cực dương, càng giảm nội trở của accu (*chiều dày lá cực khoảng 2.5-4.5mm; máy bay 1.5-2mm*). Như vậy, điện dẫn của cốt bản cực âm không phải là yếu tố quyết định và lại chúng ít bị han gỉ, nên thường chế tạo mỏng hơn cốt bản cực dương. Đặc biệt hai tấm ngoài biên của khối bản cực âm lại càng mỏng hơn vì chúng chỉ làm việc một phía chỗ giáp với bản cực dương (*dung lượng phụ thuộc vào độ xốp của PbO_2 và dung lượng của accu thường được xác định bằng dung lượng của PbO_2*).

Ví dụ: Accu 3-CT-70 của Nga thì bản cực dương dày 2.8mm, bản cực âm dày 2.5mm

- Cốt có khung bao quanh, có vấu để hàn nối với các bản cực cùng loại (dương hoặc âm) để tạo thành khối bản cực có hai chân để tì lên sông đỡ ở đáy bình accu. Phải sắp xếp sao cho khối bản cực dương tì lên một đôi sông đỡ này của bình, còn khối bản cực âm tì lên đôi sông đỡ kia để tránh hiện tượng chập mạch.

- Ở lá cực âm chất tác dụng được điều chế từ bột chì, dung dịch axit H_2SO_4 và khoảng 3% bột nở. Con ở lá cực dương chất tác dụng là PbO ($PbO + Pb_3O_4$) và dung dịch axit H_2SO_4 . Chất nở ở bản cực âm làm tăng độ xốp và giảm khả năng mau hoá cứng của cực âm. Như đã phân tích, dung lượng accu tăng khi lá cực có độ xốp và độ bền cao. Do đó, bản cực dương PbO_2 vốn đã xốp nên không cần thêm bột nở vào nữa. Trong mỗi ngăn của accu đơn số bản cực âm nhiều hơn số bản cực dương một lá, mục đích nhằm sử dụng các bản cực dương triệt để và nhằm tránh sự cong vênh của lá cực dương khi có dòng cao (dòng nạp).

* **Lá cách:** có tác dụng chống chập mạch giữa bản cực dương và bản cực âm và giữ cho hoạt chất ít bị bong rơi trong quá trình làm việc.

Yêu cầu kĩ thuật của lá cách:

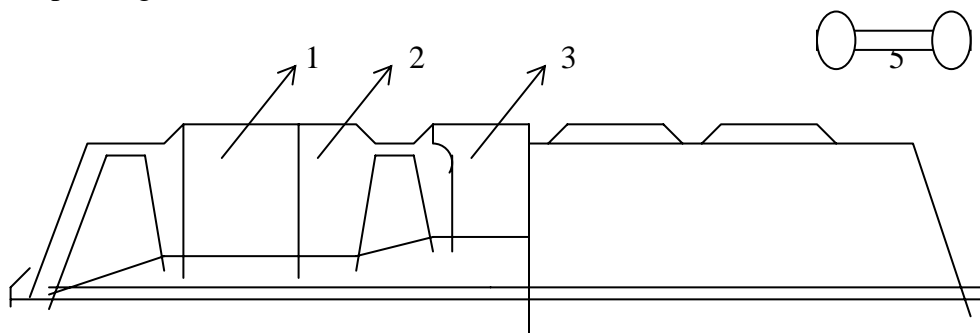
- Cách điện tốt
- Có độ xốp thích hợp, không cản trở dung dịch đổi lưu
- Bền axit và bền cơ
- Không chứa các tạp chất có hại, đặc biệt là Fe

Lá cách thường được chế tạo từ mipô (êbonit mịn); niplat (PVC xốp mịn); bông thuỷ tinh ghép với miplat hoặc gỗ; ..., nhưng hiện nay sử dụng rộng rãi nhất là PVC ở dạng tấm. Lá cách có hình chữ nhật (hình của lá cực) và có kích thước lớn hơn lá cực một ít để hoàn toàn cách điện.

Cấu tạo của lá cách gồm các gân để tăng độ chịu lực và gân phía lá cực dương cao hơn gân phía cực âm với mục đích tạo không gian anốt lớn hơn không gian catốt, vì ở bản cực dương dễ tả và cần nhiều điện dịch hơn.

* **Nắp, nút, cầu nối:**

- Nắp chế tạo từ vật liệu cùng với bình, có hai loại nắp: từng nắp riêng cho mỗi ngăn, và nắp chung cho cả bình.



1. Lỗ bên; 2. Ống chì; 3. Lỗ đổ dung dịch; 4. Nút; 5. Cầu nối

* **Dung dịch điện phân:** là dung dịch H_2SO_4 được pha chế từ axit H_2SO_4 nguyên chất. Để axit có nồng độ thích hợp tùy từng khí hậu, nhiệt độ môi trường và vật liệu tấm ngăn. Nồng độ điện giải có thể từ $1.21-1.31 \text{ g/cm}^3$ tương đương với 23-34 độ Bomme. Nếu nồng độ cao dễ làm hỏng tấm cách, rửa hoạt chất, dễ bị sunphat hoá làm giảm tuổi thọ của accu. Nếu nồng độ dung dịch thấp quá thì dung lượng và điện thế giảm.

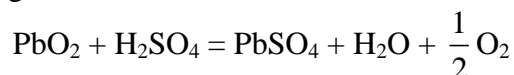
Nồng độ dung dịch luôn luôn thay đổi theo mức phóng và nạp của accu và phụ thuộc vào nhiệt độ. Qui ước lấy nhiệt độ điện dịch ở $+15^\circ\text{C}$ làm qui chuẩn và để xác định nồng độ dung dịch dùng tỉ trọng kế và thêm hệ số hiệu chỉnh 0.0007 g/cm^3 , dấu (+) hay (-) tùy nhiệt độ lớn hay nhỏ. Theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 164-64 thì nồng độ qui định ở cuối lần nạp đầu tiên là $1.260 + 0.005 \text{ g/cm}^3$ ở $30 \pm 2^\circ\text{C}$.

2/ Những đặc tính của accu chì axit:

a/ Hiện tượng tự phóng điện:

Accu nạp điện xong chưa dùng để sau một ngày đêm mất từ 0.5-2% dung lượng, do hiện tượng tự phóng điện. Tự phóng điện do:

- PbO_2 tác dụng với H_2SO_4 :



Nồng độ H_2SO_4 lớn thì tự phóng lớn do O_2 thoát ra nên những chất Sb, Ag có quá thể oxy bé làm tăng tốc độ phản ứng.

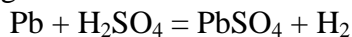
- PbO₂ tiếp xúc với sườn cực:



- PbO₂ tác dụng với H₂ ở âm cực khuếch tán sang:

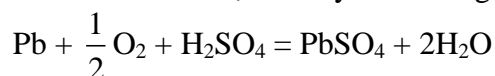


- Pb tác dụng với H₂SO₄:

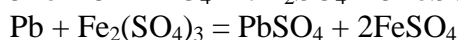
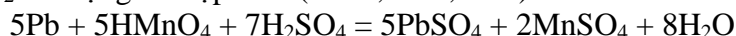


Nồng độ axit H₂SO₄ đặc, nhiệt độ cao, Pb xốp thì phản ứng xảy ra càng mạnh.

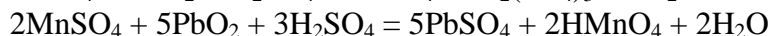
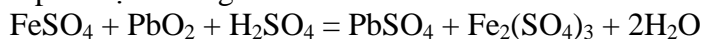
- Pb tác dụng với O₂ từ PbO₂ hoặc từ oxy của không khí:



- Pb hoặc PbO₂ tác dụng với tạp chất (Mn²⁺; Fe²⁺; Fe³⁺):



Mn²⁺, Fe²⁺ đi về phía cực dương:



Hệ số tự phóng điện K được xác định theo công thức sau:

$$K = \frac{1}{C_0} \times \frac{\Delta C}{\Delta t}$$

C₀: dung lượng đầu

ΔC: độ giảm dung lượng trong thời gian Δt.

$$K = 0.4 \div 10^{-3} \text{h}^{-1}$$

b/ Hiện tượng tự sunphat hoá: (khác với hiện tượng tạo PbSO₄ trong quá trình phóng, nạp)

Hiện tượng sunphat hoá do:

- Accu để lâu ngày không làm việc nên lá cực bị sunphat hoá. Lớp này dày, sít, khó tan làm cho dung lượng và điện thế giảm và accu mau hỏng.

- Hoá thành lá cực chưa chín (tạo ra lớp vỏ cứng, trắng, sần sùi) làm cho quá trình tự phóng lớn.

- Thường xuyên nạp điện thiếu, chưa đủ no.

- Phòng điện quá sâu (<1.7V).

Khắc phục hiện tượng sunphat hoá:

+) Ít nhất một tháng nạp, phóng điện một lần.

+) Thay điện dịch, rửa lá cực, cho nước cất vào (hoặc axit loãng) nạp với dòng bé đến khi nào tỉ trọng không tăng lên nữa (thời gian nạp 30-80h, nghỉ 1h sau đó phóng theo chế độ 10h. Sau đó đổ điện dịch ra, thay điện dịch đúng qui định, nạp theo chế độ lần đầu và đem sử dụng.

c/ Hiện tượng thụ động lá cực và cách khắc phục thụ động:

Hiện tượng thụ động có thể do:

- Tinh thể PbSO₄ nhỏ, mịn và sít chặt

- Nồng độ axit H₂SO₄ lớn gây ra độ hoà tan PbSO₄ giảm, làm cho tốc độ khuếch tán PbSO₄ giảm.

- Nhiệt độ thấp thì độ nhớt tăng làm cho tinh thể lớn chậm và sẽ tạo ra tinh thể nhỏ, mịn, sít chặt dễ bị thụ động.

Khắc phục hiện tượng thụ động:

* **Cực âm:** thêm H_2SO_4 , $BaSO_4$, natrilignhin sunphat, than nâu. $BaSO_4$ là muối đồng hình của $PbSO_4$ có cấu trúc mạng hình thoi. Vì có kích thước gần giống nhau nhưng $BaSO_4$ có độ phân tán cao khi trộn đều vào cực âm chì. Sau khi phóng điện nó sẽ trở thành các trung tâm kết tinh của $PbSO_4$ và $PbSO_4$ lớn lên trên $BaSO_4$ sẽ lâu bị thụ động hơn. Khi nạp $PbSO_4$ trên $BaSO_4$ bị khử thành Pb xốp, có độ phân tán lớn, làm tăng bề mặt thực tế của điện cực và làm tăng khả năng làm việc của nó. H_2SO_4 có tác dụng xi măng hoá.

Còn các chất hữu cơ là các chất hoạt động bề mặt. Nó hấp phụ lên bề mặt chì làm tăng khả năng tạo thành những trung tâm kết tinh mới của $PbSO_4$ và $PbSO_4$ cũ sẽ lớn lên sẽ kém gắn chặt với bề mặt chì và lâu bị thụ động hơn. Lignhin có tác dụng làm tăng khả năng khởi động ở nhiệt độ âm. Than nâu làm tăng độ dẫn điện.

Tóm lại dùng bột nở để: → làm tăng thời gian phóng điện lên 2-3 lần.
→ Giảm tự phóng điện

* **Cực dương:** không dùng bột nở vì sẽ dễ bong ra. Tránh thụ động cực dương bằng cách tăng độ xốp của chất hoạt động và chọn chế độ phòng thích hợp. Tuy nhiên, để tăng độ bền của cực dương, người ta có thể cho thêm Cacboxyl Metyl Celluloza (CMC). Chất hoạt động bề mặt này tạo tinh thể PbO_2 lớn, liên kết chặt chẽ với nhau và với bề mặt chất hoạt động.

Tóm lại nguyên nhân làm giảm tuổi thọ của accu:

- Ăn mòn sườn cực chiếm 31%
- Biến đổi cực âm 25%
- Do nạp điện sai 14%
- Làm biến chất cực âm 6%
- Hồng lá cách 5%
- Tơi dương cực 4%
- Hồng vỏ 15%

3/ Sử dụng và bảo quản accu:

a/ Sử dụng:

* **Nạp điện lần đầu:**

- Kiểm tra accu, lau chùi, đánh sạch cực.
- Đồ axit $\rho = 1.21 \text{ g/cm}^3$ cao hơn mép lá cực 10-15mm, để 6-10h rồi mới nạp điện.

- Nạp điện với $I = \text{const}$; $U = \text{const}$; $P(\text{công suất}) = \text{const}$; thay đổi luân phiên. Thường thì nạp với dòng theo từng bậc.

- Nhiệt độ điện dịch tăng lên 40°C thì giảm đi một nửa dòng nạp. Nhiệt độ tăng lên 45°C thì ngừng nạp, và khi nhiệt độ hạ xuống còn 35°C thì tiếp tục nạp.

- Thời gian nạp lần đầu 60-70h (không kể thời gian nghỉ khi nhiệt độ cao).

- Khi nạp đầy, điều chỉnh tỉ trọng, sau đó nạp thêm vài giờ nữa đến khi $U = 2.5-2.7\text{Volt}$.

* **Nạp điện lần sau:**

- Nạp lần sau thì: → dòng nạp $I_n = \frac{1}{10} C_{dm}$

→ thời gian nạp $t_n = 12-16\text{h}$

Chú ý: Khi nạp thì mở nút để thoát khí. Sau khi nạp đầy thì đậy kín nút lại.

b/ Bảo quản:

- Kiểm tra mức điện dịch trong accu thường xuyên. Nếu thấp hơn qui định thì phải bổ sung nước cất khi no điện, tuyệt đối không nên cho axit H_2SO_4 vào.

- Accu dùng rồi mà không sử dụng nữa thì phải nạp no điện và hàng tháng phải nạp điện bổ sung theo chế độ bình thường, nhưng thời gian nạp ngắn hơn và cứ 3 tháng phải phóng nạp điện luyện tập (theo chế độ 10h).

- Khi nạp điện thì cần phải kiểm tra thể nạp thường xuyên. Nếu U lớn thì sẽ sinh khí nhiều, cần phải điều chỉnh lại cho thích hợp.

- Nếu bề mặt bị sunphat hoá thì nạp với dòng bé bằng $\frac{1}{10}$ dòng chuẩn. Nếu bị sunphat hoá nặng thì cho nước cất vào nạp với dòng bé khoảng 1h, sau đó đổ nước ra thay điện dịch ($d = 1.21 \text{ g/cm}^3$) vào, nạp theo chế độ nạp đầu. Đây cũng là phương pháp cất giữ accu đã sử dụng rồi.

- Nếu accu bị tự phóng điện lớn thì phải kiểm tra mìn, lá cách. Sau đó súc accu, thay lá cách.

- Đối accu chưa sử dụng thì phải bảo quản nơi khô ráo, thoáng gió, $t^\circ = 0-25^\circ C$. Không được chồng chéo lên nhau. Accu phải đậy nút kín, phải có miếng đệm.

♣2. Quy trình công nghệ sản xuất accu chì axit:

($PbO:60\%; Pb_3O_4+Pb:40\%$)

$Pb99.99\% \rightarrow$ Máy nghiền \rightarrow Bột chì \rightarrow Suồng cực \leftarrow Nấu Pb trộn hkim \leftarrow Pb tái sinh + Pb 99.97% + Sb

