

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

PHẠM NGỌC ANH

**NGHIÊN CỨU KỸ THUẬT CÔNG NGHỆ
CHUYỂN HÓA CÁC VẬT LIỆU CHỨA CACBON
TRONG SẢN XUẤT CACBON HOẠT TÍNH**

MÃ SỐ: 62.52.77.01

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT

Người hướng dẫn khoa học

1. PGS.TS. MAI XUÂN KỲ

HÀ NỘI – NĂM 2010

Công trình được hoàn thành tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Người hướng dẫn khoa học:

Phản biện 1:

Phản biện 2:

Phản biện 3:

Luận án được bảo vệ tại Hội đồng cấp nhà nước luận án Tiến sĩ
họp tại trường Đại học Bách khoa Hà Nội
Vào hồi ... ngày ... tháng ... năm 2010

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Quốc gia Việt Nam;
- Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

MỞ ĐẦU

Một trong những sản phẩm quan trọng của quá trình công nghệ chuyển hoá các vật liệu chứa cacbon chính là ***cacbon hoạt tính***.

Chất lượng của cacbon hoạt tính được đặt trưng bởi tổng diện tích bề mặt của thành các lỗ mao quản và còn được đánh giá thông qua các chỉ số Iod và chỉ số Xanh Methylene. Nguyên liệu sản xuất cacbon hoạt tính chủ yếu là các loại vật liệu chứa cacbon có nguồn gốc khác nhau: các loại than hóa thạch và các vật liệu có nguồn gốc sinh học. Công nghệ sản xuất cacbon hoạt tính hiện nay thường là quy trình xử lý 2 cấp: cacbon hóa và khí hoá (*hoạt hoá*) các nguyên liệu chứa cacbon.

Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Viện khoa học công nghệ Việt Nam và Bộ Quốc Phòng việc nghiên cứu về cacbon hoạt tính đã được triển khai từ lâu nhưng kết quả thu được vẫn chưa thực sự thuyết phục. Sự nghiên cứu vẫn chưa có tính hệ thống cao và chưa tạo ra được cơ sở khoa học về tính toán, thiết kế và chế tạo thiết bị đồng bộ để có thể làm chủ hoàn toàn về công nghệ, tính toán, thiết kế và vận hành tối ưu quá trình chuyển hoá các loại vật liệu chứa cacbon để sản xuất cacbon hoạt tính ở qui mô công nghiệp.

Chính vì vậy, mục đích của luận án này là:

- Nghiên cứu thực nghiệm công nghệ chuyển hoá một số vật liệu chứa cacbon của Việt Nam bằng hơi nước và bằng khí CO₂, thu thập và hệ thống hoá các số liệu thực nghiệm thu được;
- Nghiên cứu xử lý các số liệu thực nghiệm, tính toán xác định các thông số động học của các quá trình phản ứng chuyển hoá cacbon bằng hơi nước và bằng khí CO₂;
- Thiết lập các mô tả động học của phản ứng chuyển hoá cacbon bằng hơi nước và bằng khí CO₂;
- Xây dựng cơ sở khoa học cho việc tính toán thiết kế và công nghệ thiết bị chuyển hoá (hoạt hoá) than gáo dừa bằng hơi nước ở qui mô công nghiệp;

Để đạt được mục đích đó, nội dung của luận án tập trung vào giải quyết các vấn đề sau:

- 1) Xây dựng hệ thống thiết bị thí nghiệm nghiên cứu chuyển hoá hoá học một số vật liệu chứa cacbon bằng hơi nước và bằng khí CO₂;
- 2) Tiến hành nghiên cứu thực nghiệm các phản ứng hoá học dị thể không xúc tác chuyển hoá vật liệu chứa cacbon (than gáo dừa đốt hầm) trong các điều kiện phản ứng khác nhau bằng hơi nước và bằng khí CO₂;
- 3) Trên cơ sở các số liệu thực nghiệm đã thu được, lập mô hình tính toán, khai thác các phần mềm hiện hành, giải bài toán xác định các thông số động học của phản ứng chuyển hoá cacbon (than gáo dừa đốt hầm) bằng hơi nước và bằng khí CO₂;
- 4) Thiết lập các mô tả động học của phản ứng chuyển hóa cacbon (than gáo dừa đốt hầm) bằng hơi nước và bằng khí CO₂;
- 5) Xây dựng và giải các phương trình cân bằng chất và cân bằng nhiệt tính toán thiết kế công nghệ và thiết bị chuyển hoá vật liệu chứa cacbon bằng hơi nước ở qui mô công nghiệp;

CHƯƠNG I

GIỚI THIỆU VỀ CACBON HOẠT TÍNH

I.1. GIỚI THIỆU VỀ CACBON HOẠT TÍNH

Cacbon hoạt tính là một chất hấp phụ không cực chứa 85÷97% cacbon tùy theo các điều kiện sản xuất, phần còn lại là tro vô cơ. Chúng đã được sử dụng từ lâu đời nay với mục đích là chất hấp phụ trong quá trình phân tách, các quá trình làm sạch hệ khí và hệ lỏng, đồng thời chúng cũng được dùng như là các chất xúc tác hoặc chất mang xúc tác trong các quá trình hoá học xúc tác dị thể.

Chất lượng của cacbon hoạt tính được đặc trưng bởi tổng diện tích bề mặt của thành các lỗ mao quản, ngoài ra chúng còn được đánh giá thông qua các chỉ số: chỉ số Iod và chỉ số Xanh Methylene.

I.2. CÁC ĐẶC TRƯNG CƠ BẢN CỦA CACBON HOẠT TÍNH

I.2.1. Các đặc trưng cơ học của cacbon hoạt tính

I.2.1.1. Độ cứng: Độ cứng của cacbon hoạt tính được tính bằng lượng cacbon hoạt tính mẫu còn lại trên sàng 0,5 mm so với lượng cacbon hoạt tính mẫu ban đầu.

I.2.1.2. Độ bền chịu mài mòn: Độ bền chịu mài mòn của cacbon hoạt tính được tính bằng lượng cacbon hoạt tính mẫu còn lại ở trên sàng 0,315 mm so với lượng cacbon hoạt tính mẫu ban đầu.

I.2.2. Các đặc trưng hóa lý

I.2.2.1. Cấu trúc tinh thể của cacbon hoạt tính: Cacbon hoạt tính là một loại vật liệu có cấu trúc graphit, các nguyên tử cacbon trên đỉnh các lục giác đều, nằm cách nhau những khoảng nhất định.

I.2.2.2. Chỉ số xanh Metylen: Chỉ số xanh metylen là số millilit dung dịch xanh metylen có nồng độ 1,5g/l (0,15%) bị mất màu bởi 0,1 gam cacbon hoạt tính (đã nghiền mịn).

I.2.2.3. Chỉ số Iod: Chỉ số Iod lượng Iod (tính bằng mg trong một dung dịch loãng 0,2N) được hấp phụ trên 1g cacbon hoạt tính (đã nghiền mịn).

I.2.2.4. Bề mặt riêng BET: Bề mặt riêng của các mẫu cacbon hoạt tính được xác định bằng phép đo hấp phụ nitơ ở nhiệt độ thấp. Trong công trình luận án này bề mặt riêng của các mẫu cacbon hoạt tính thu được trong phòng thí nghiệm được xác định trên máy Quantachrome Autosorb ASORB2PC. Version 1.05.

I.3.3. Cấu trúc xốp của cacbon hoạt tính

Cấu trúc xốp của cacbon hoạt tính được đánh giá bởi thể tích các lỗ xốp tính cho một đơn vị khối lượng (cm^3/g) hay một đơn vị thể tích (cm^3/cm^3).

I.3.4. Cấu trúc hoá học của cacbon hoạt tính

Phân tích cấu trúc bằng nhiễu xạ Ronghen, Hoffmann thấy rằng, cacbon hoạt tính được hợp thành từ những tinh thể nhỏ kiểu grafit $10 \div 30 \text{ \AA}$ ($1 \div 3 \text{ nm}$).

I.3. PHÂN LOẠI CACBON HOẠT TÍNH

I.3.1. Phân loại theo misec gồm có: Cacbon hoạt tính dạng bột (PAC) và Cacbon hoạt tính dạng hạt (GAC);

I.3.2. Phân loại theo Meclenbua gồm có: Cacbon hoạt tính tẩy màu; Cacbon hoạt tính y tế và Cacbon hoạt tính hấp phụ;

I.3.3. Phân loại theo Dubinin gồm có: Cacbon hoạt tính hấp phụ khí; Cacbon hoạt tính thu hồi dung môi và Cacbon hoạt tính tẩy màu;

I.4. MỘT SỐ ỨNG DỤNG CỦA CACBON HOẠT TÍNH

Cacbon hoạt tính có rất nhiều ứng dụng trong công nghiệp hoá chất, công nghiệp thực phẩm, công nghiệp dược phẩm, trong y tế và đặc biệt ngày nay cacbon hoạt tính được ứng dụng rất rộng rãi trong công nghiệp làm sạch nước sinh hoạt và công nghệ xử lý môi trường,... chúng được sử dụng rất rộng rãi để làm chất hấp phụ trong pha khí hay pha lỏng. Tùy thuộc vào các hệ tạp chất cần phải làm sạch mà sử dụng thuần túy cacbon hoạt tính hay cacbon hoạt tính có thấm một hay nhiều chất xúc tác

Trong công nghiệp hóa học, cacbon hoạt tính được sử dụng để thu hồi các dung môi trong công nghiệp hóa học, Khử mùi và các chất độc trong không khí cấp và khí thải như khói lò, khí SO₂, khí H₂S,...

Trong công nghiệp thực phẩm, cacbon hoạt tính được sử dụng trong công nghiệp đồ uống ví dụ: cacbon hoạt tính được dùng để loại bỏ dầu fusel trong công nghiệp sản xuất và tinh chế rượu, làm sạch nước nấu bia,...

Trong công nghiệp dược phẩm và y học, cacbon hoạt tính được sử dụng làm chất hấp phụ tẩy màu, loại bỏ các polymer, phân tách peniciline, steptomycin,...

CHƯƠNG II

CÔNG NGHỆ CHUYÊN HOÁ CÁC VẬT LIỆU CHỨA CACBON

II.1. NGUYÊN LIỆU VÀ TÌNH HÌNH SẢN XUẤT CACBON HOẠT TÍNH

Cacbon hoạt tính được sản xuất từ các loại vật liệu chứa cacbon như các loại than khoáng, các nguyên liệu có nguồn gốc từ thực vật, các nguyên liệu có

nguồn gốc từ động vật. Chất lượng của cacbon hoạt tính sản xuất ra phụ thuộc vào loại, tính chất của nguyên liệu sử dụng.

II.2. CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CACBON HOẠT TÍNH

Do đặc trưng của các nguồn nguyên liệu là khác nhau nên đã có nhiều loại cacbon hoạt tính khác nhau: về kích thước, về độ bền cơ, về tính chất hấp phụ,... và cũng đã có nhiều phương pháp công nghệ sản xuất khác nhau. Công nghệ của quá trình sản xuất cacbon hoạt tính đi từ nguồn gốc thực vật gồm các giai đoạn sau:

II.2.1. Quá trình cacbon hoá

Nguyên tắc của quá trình sản xuất than gỗ là dùng nhiệt để phân huỷ gỗ trong điều kiện không có không khí. Dưới tác dụng của nhiệt từ nhiệt độ thường đến nhiệt độ 170°C gỗ bị khô dần, từ 170÷280°C gỗ bị phân huỷ theo những quá trình thu nhiệt. Tiếp theo từ nhiệt độ 280÷380°C xảy ra sự phân huỷ tỏa nhiệt, giải phóng metanol, hắc-in. Quá trình cacbon hoá xem như kết thúc ở 600°C.

II.2.2. Quá trình hoạt hoá

Tiếp theo quá trình cacbon hoá là quá trình hoạt hoá. Mục đích của quá trình này là giải phóng độ xốp sơ cấp đã có sẵn trong cacbon, đồng thời tạo thêm lỗ xốp thứ cấp cho cacbon, làm cho cacbon có độ hoạt tính cao.

Phương pháp hoạt hoá hoá học: với phương pháp hoạt hóa hóa học, người ta đưa tác nhân hoạt hoá bao gồm một hay nhiều chất vô cơ như: $ZnCl_2$, H_3PO_4 ,... vào nguyên liệu ban đầu, sau đó cacbon hoá nguyên liệu cacbon đã được tẩm hoá chất ở những nhiệt độ khác nhau và trong những khoảng thời gian thích hợp.

Phương pháp hoạt hoá hoá lý : thật ra ở đây người ta cũng sử dụng các chất oxy hoá như: hơi nước, khí carbonic,... làm tác nhân hoạt hóa tác dụng với cacbon nguyên liệu. Khi mức độ hoạt hoá chưa cao, tác nhân hoạt hoá tác dụng với cacbon vô định hình và cacbon mạch cao nằm trên bề mặt, giải phóng lỗ xốp sơ cấp đã có sẵn trong các phân tử cacbon. Tiếp theo là chúng tác dụng với phần

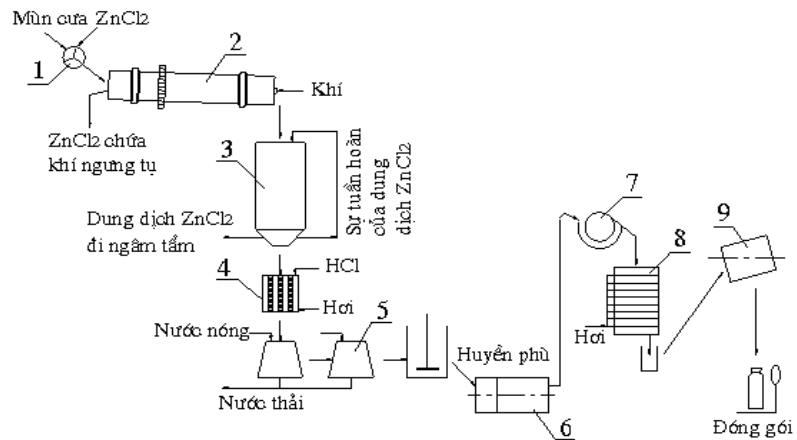
ngoài cùng của cacbon, làm chuyển hóa một phần cacbon tinh thể, tạo ra hệ thống các lỗ xốp cho cacbon.

II.3. MỘT SỐ SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT CACBON HOẠT TÍNH

II.3.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất cacbon hoạt tính theo phương pháp hoạt hóa hóa học bằng $ZnCl_2$

Trong đó:

1. Ngâm tẩm
2. Lò hoạt hóa
3. Lọc
4. Chiết
5. Rửa
6. Nghiền vớt
7. Lọc ép
8. Sấy
9. Phân loại

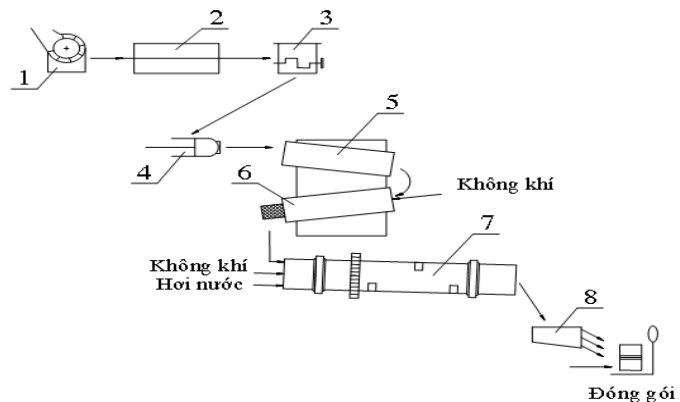


Hình II.1. CNSX cacbon hoạt tính theo phương pháp hoạt hóa hóa học bằng $ZnCl_2$

II.3.2. Sơ đồ công nghệ sản xuất cacbon hoạt tính hoạt hóa bằng hơi nước

Trong đó:

1. Đập nghiền
2. Nghiền mịn
3. Khuấy trộn
4. Đùn ép
5. Thiết bị sấy
6. Thiết bị than hóa
7. Thiết bị hoạt hóa
8. Phân loại

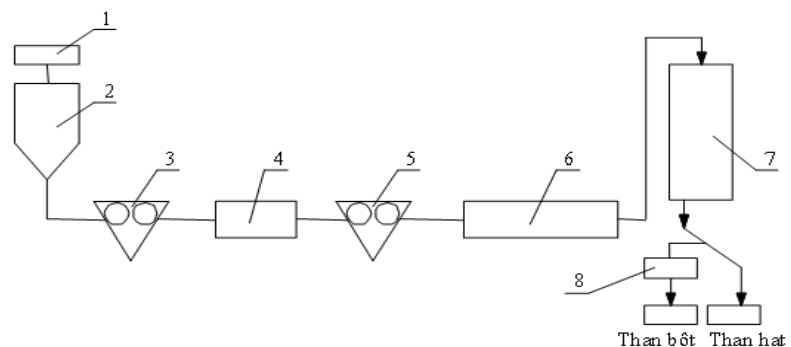


Hình II.2. CNSX cacbon hoạt tính theo phương pháp hoạt hóa bằng hơi nước

II.3.3. Sơ đồ công nghệ sản xuất cacbon hoạt tính từ than antraxit

Trong đó:

1. Than antraxit
2. Bulker chứa
3. Nghiền vụn
4. Thiêu kết
5. Nghiền
6. Thiết bị than hóa
7. Thiết bị hoạt hóa
8. Nghiền mịn



Hình II.3. Công nghệ sản xuất cacbon hoạt tính từ nguyên liệu than antraxit

CHƯƠNG III NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ CACBON BẰNG HƠI NƯỚC VÀ BẰNG KHÍ CO₂

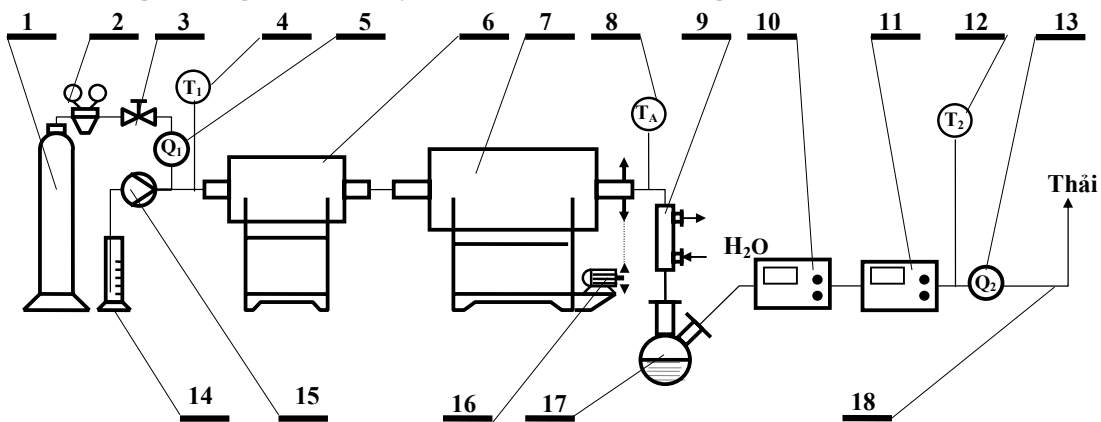
III.1. MÔ TẢ HỆ THỐNG THIẾT BỊ CHUYỂN HOÁ CACBON

III.1.1. Yêu cầu về hệ thống thiết bị thí nghiệm

Để quá trình thực hiện các thí nghiệm được chính xác và có thể xác định được các thông số công nghệ của quá trình, hệ thống thí nghiệm phải đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật chính như: Hệ thống đảm bảo khả năng làm việc lâu dài, tin cậy; đảm bảo được khả năng điều khiển nhiệt độ và quá trình đẳng nhiệt trong suốt thời gian phản ứng; đảm bảo hơi nước hoặc khí CO₂ được cấp vào lò là ổn định và có thể điều chỉnh được theo yêu cầu; Xác định được các thông số công nghệ một cách nhanh chóng và thuận lợi,...

III.1.2. Nguyên lý hoạt động của hệ thống thiết bị thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng hơi nước

a) Hệ thống thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng hơi nước, hình III.1

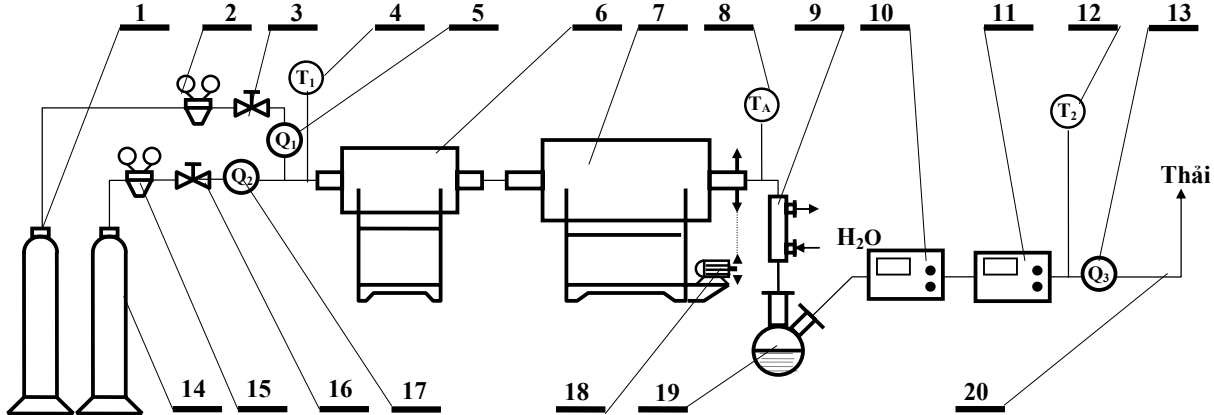


Hình III.1. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng hơi nước

b) **Hoạt động của hệ thống thí nghiệm:** Nước được cung cấp từ bơm vi lượng (15) trộn với ni tơ sạch qua lò gia nhiệt (6) rồi đưa vào lò quay hoạt hóa (7). Dòng khí thoát ra từ hệ thống được ngưng tụ nước dư tại (12) và qua các thiết bị do (10 & 11) để phân tích hàm lượng khí CO và CO₂, lưu lượng dòng khí ra và nhiệt độ được ghi lại và lập thành các bảng số liệu để xử lý (bảng III.2 – III.4).

III.1.3. Nguyên lý hoạt động của thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng khí CO₂

a) Hệ thống thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng khí CO₂, hình III.2



Hình III.2. Sơ đồ hệ thống thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng khí CO₂

b) **Mô tả hoạt động của Hệ thống thí nghiệm:** Hệ thống hoạt động tương tự như trường hợp thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng hơi nước và các số liệu thu được trong quá trình phản ứng sẽ được ghi lại và lập thành các bảng số liệu để xử lý (bảng III.5 - III.7).

III.2. THỰC NGHIỆM CHUYỂN HOÁ VẬT LIỆU CHỨA CACBON

III.2.1. Chuẩn bị mẫu và chuẩn bị hệ thống thí nghiệm

a) **Chuẩn bị mẫu cacbon:** Vật liệu chứa cacbon được dùng trong các thí nghiệm chuyển hoá là than gáo dừa (Bến Tre) với những đặc trưng chính như sau:

Bảng III.1: Các thông số và đặc trưng cơ bản của than gáo dừa

TT	Đặc trưng	ĐVT	Giá trị	TT	Đặc trưng	ĐVT	Giá trị
1	Kích thước hạt	mm	1 ÷ 3,5	7	Khối lượng riêng đồ đông	g/cm ³	0,586
2	Hàm lượng cacbon cố định	%	76,17	8	Độ xốp tổng	mm ³ /g	303,03
3	Chất bốc	%	17,91	9	Khối lượng riêng biểu kiến	g/cm ³	1,105
4	Độ tro	%	1,78 ÷ 2,15	10	Khối lượng riêng thực	g/cm ³	1,600
5	Độ ẩm	%	7,87	11	Chỉ số Xanh methylen	ml	< 1
6	Hàm lượng Hydro	%	2,65	12	Bề mặt riêng BET	m ² /g	43,00

b) **Chuẩn bị hệ thống thí nghiệm:** Trước khi tiến hành thí nghiệm cần phải kiểm tra và đảm bảo toàn bộ hệ thống hoạt động chính xác và tin cậy.

III.2.2. Quá trình tiến hành thực nghiệm

III.2.2.1. Thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng hơi nước

Các thực nghiệm đều được tiến hành trong điều kiện quá trình đẳng nhiệt, lưu lượng và tỷ lệ hỗn hợp Nitơ – Hơi nước cấp vào lò đảm bảo đều đặn. Mẫu vật liệu chứa cacbon đưa vào thí nghiệm là 100 g. Các thông số công nghệ như: nhiệt độ phản ứng, lưu lượng các dòng khí, thành phần hỗn hợp khí phản ứng,... trong suốt thời gian tiến hành thực nghiệm đều được ghi lại. Các thí nghiệm được tiến hành thực nghiệm ở các nhiệt độ khác nhau: 800°C, 850°C và 900°C.

III.2.2.2. Thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng khí CO₂

Quá trình thí nghiệm chuyển hoá cacbon bằng khí CO₂ cũng được tiến hành tương tự. Các thực nghiệm đều được tiến hành trong điều kiện quá trình đẳng nhiệt với lưu lượng và tỷ lệ hỗn hợp N₂ – CO₂ cấp vào lò được khống chế đảm bảo không đổi và đều đặn. Mẫu vật liệu chứa cacbon đưa vào thí nghiệm là 75 g. Các thí nghiệm được tiến hành ở các nhiệt độ phản ứng khác nhau: 820°C, 860°C và 915°C.

III.2.3. Kết quả thực nghiệm

III.2.3.1. Số liệu thực nghiệm

Các kết quả thu được từ các thí nghiệm phản ứng chuyển hóa than gáo dựa bằng hơi nước và bằng khí CO₂ được trình bày trong các bảng III.2 – III.7.

Các đại lượng đã được xác định trong quá trình thực nghiệm:

- t : Thời gian đo, [phút];
- V_{N_2} : Lưu lượng khí Nitơ cấp vào lò hoạt hoá, [l];
- V_{CO_2} : Lưu lượng khí CO₂ cấp vào lò hoạt hoá, [l];
- V_{Rg} : Lưu lượng khí khô ra khỏi lò hoạt hoá, [l];
- H_2O : Thể tích nước còn lại trong ống lờng, [ml];
- x_{CO_2} : Hàm lượng CO₂ trong hỗn hợp khí khô ra khỏi lò hoạt hoá, [%];
- x_{CO} : Hàm lượng CO trong hỗn hợp khí khô ra khỏi lò hoạt hoá, [%];
- T_1 : Nhiệt độ môi trường, [°C];
- T_2 : Nhiệt độ hỗn hợp khí khô ra khỏi lò hoạt hoá, [°C];
- T_A : Nhiệt độ tiến hành phản ứng, [°C];
- P_1 : Áp suất dòng khí Nitơ cấp vào lò hoạt hoá, [mmH₂O];
- P_2 : Áp suất dòng hỗn hợp khí khô ra khỏi lò hoạt hoá, [mmH₂O];

Bảng III.2: Hoạt hóa cacbon bằng hơi nước ở 800°C, Mẫu: AC-W-01-800 :
 Mẫu cacbon ban đầu vào hoạt hóa: $m_C = 100$ g; Sản phẩm rắn còn lại (cacbon hoạt tính): $m = 50,3$ g; Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn: $\eta = 67\%$; Nhiệt độ phản ứng: $T_A = 800^\circ\text{C}$; Diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 1133$ m²/g

Số TT	t [ph]	V_{N_2} [l]	P_1 [mmH ₂ O]	T_1 [°C]	H_2O [ml]	V_{Rg} [l]	T_2 [°C]	x_{CO_2} [%]	x_{CO} [%]	T_A [°C]
1	-	7270	315	24,5	229	6325	25	8	11	800
2	30	7290	355	25	210	6361	25	8	9,5	800
3	60	7310	365	26	196	6394	25	7	8	803
4	90	7333	370	26,5	178	6431	26	8,2	8	802
5	120	7355	370	28	161	6466	27	8	7	800
6	150	7380	395	29	144	6504	27	7,7	6,2	800
7	180	7402	405	29	128	6538	27	8	6	800
8	210	7425	415	30	110	6574	28	8,5	6	800
9	240	7447	415	30,5	96	6607	28	8,5	6	800
10	260	7460	310	31	84	6629	28	9,5	6	800

Bảng III.3: Hoạt hóa cacbon bằng hơi nước ở 850°C, Mẫu: AC-W-02-850
 Mẫu cacbon ban đầu vào hoạt hóa: $m_C = 100$ g; Sản phẩm rắn còn lại (cacbon hoạt tính): $m = 54,0$ g; Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn: $\eta = 72\%$; Nhiệt độ phản ứng: $T_A = 850^\circ\text{C}$; Diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 1185$ m²/g

Số TT	t [ph]	V_{N_2} [l]	P_1 [mmH ₂ O]	T_1 [°C]	H_2O [ml]	V_{Rg} [l]	T_2 [°C]	x_{CO_2} [%]	x_{CO} [%]	T_A [°C]
1	-	312	100	19	250	4785	20	0	2	850
2	15	325	110	19	242	4801	19,5	1,75	8	852
3	30	341	125	20	233	4822	19	3,2	9,5	855
4	37	347	110	20	228	4834	19	8	15	853
5	45	356	110	20	224	4847	19	5,2	10,5	852
6	62	372	125	20,5	214	4872	19	5,5	10,5	852
7	75	385	120	20,5	206	4893	19	6,5	10,5	852
8	90	399	120	21	198	4917	19	6,8	10,5	852
9	105	413	130	21	190	4939	19	7,3	10	852
10	120	426	130	21	181	4961	19	8	10,5	852
11	135	442	125	21	171	4986	19	7,5	9,5	852
12	150	456	125	21,5	164	5009	19	9	10	852

Bảng III.4: Hoạt hóa cacbon bằng hơi nước ở 900°C, Mẫu: AC-W-03-900
 Mẫu cacbon ban đầu vào hoạt hóa: $m_C = 100$ g; Sản phẩm rắn còn lại (cacbon hoạt tính): $m = 54,0$ g; Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn: $\eta = 72\%$; Nhiệt độ phản ứng: $T_A = 900^\circ\text{C}$; Diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 1510$ m²/g

Số TT	t [ph]	V_{N_2} [l]	P_1 [mmH ₂ O]	T_1 [°C]	H_2O [ml]	V_{Rg} [l]	T_2 [°C]	x_{CO_2} [%]	x_{CO} [%]	T_A [°C]
1	-	4284	104	18,5	250	5201,5	18	0	1	900
2	20	4309	115	19	238	5232	18	2,5	10	900
3	35	4322	144	19	229	5254	18	5,5	14	902

4	50	4336,5	144	19,5	220	5281	18	7	14	900
5	67	4353,5	144	20	210	5314	19	7	12	900
6	80	4379	160	21	193	5362	20	7	12	904
7	96	4395,5	160	21,5	183	5393	20	8	14	903
8	112	4409,5	170	22	174	5419	20	7,4	12,5	900
9	126	4422	170	22	166	5443	20	7,8	13	900
10	141	4434	180	22,5	158	5467	21	8,3	13,5	900
11	156	4444,5	190	22,5	150	5491	21	8,7	15	900
12	176	4461	210	23	138	5524	21	8,2	14	902

Bảng III.5: Hoạt hóa carbon bằng khí CO₂ ở 820°C, Mẫu: AC-C-01-820

Mẫu carbon ban đầu vào hoạt hóa: $m_C = 73,53$ g; Sản phẩm rắn còn lại (carbon hoạt tính): $m = 49,5$ g; Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn: $\eta = 90,5\%$; Nhiệt độ phản ứng: $T_A = 820^\circ\text{C}$; Diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 624$ m²/g

Số TT	t [ph]	V_{N_2} [l]	P_1 [mmH ₂ O]	P_2 [mmH ₂ O]	CO ₂ [ml]	V_{Rg} [l]	T_2 [°C]	x_{CO_2} [%]	x_{CO} [%]	T_A [°C]
1	-	100	450	320	9,0	292,5	25	7,4	20,0	820
2	5	100	450	320	9,0	299,5	25	6,1	20,0	820
3	15	100	450	320	9,0	319,0	25	7,4	18,1	820
4	40	100	450	320	9,0	355,0	25	7,8	18,0	820
5	70	100	420	320	9,0	320,0	26	7,9	17,0	820
6	94	100	420	320	9,0	451,0	27	7,8	16,5	820
7	118	100	430	320	9,0	484,5	27	7,6	17,1	820

Bảng III.6: Hoạt hóa carbon bằng khí CO₂ ở 860°C, Mẫu: AC-C-02-860

Mẫu carbon ban đầu vào hoạt hóa: $m_C = 74,43$ g; Sản phẩm rắn còn lại (carbon hoạt tính): $m = 43,0$ g; Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn: $\eta = 77,3\%$; Nhiệt độ phản ứng: $T_A = 860^\circ\text{C}$; Diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 720$ m²/g

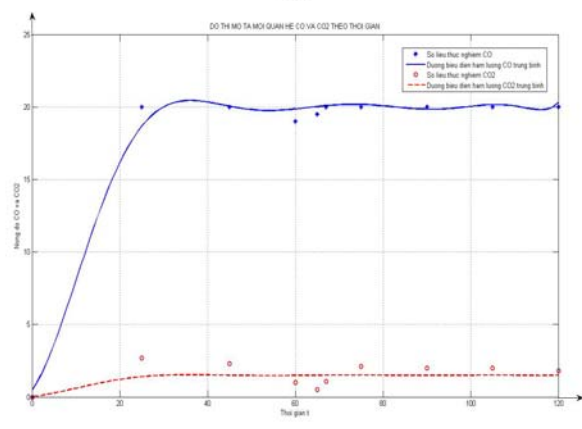
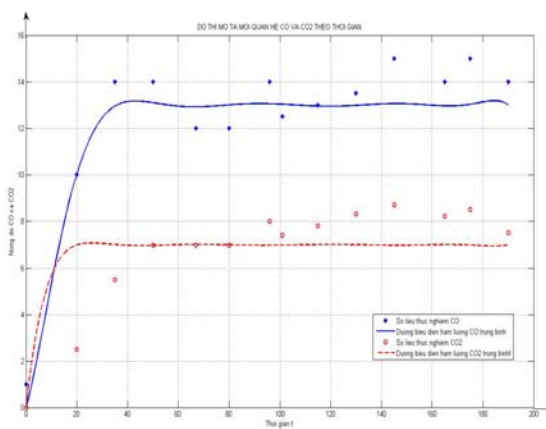
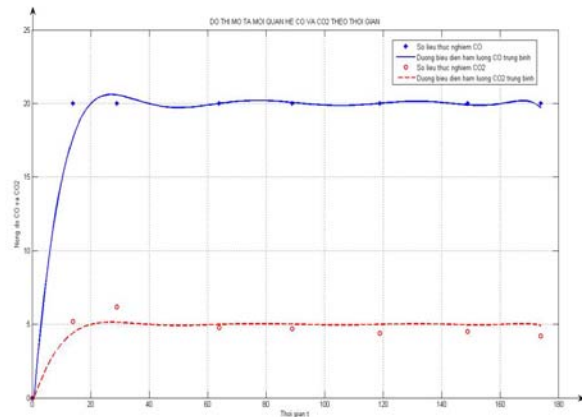
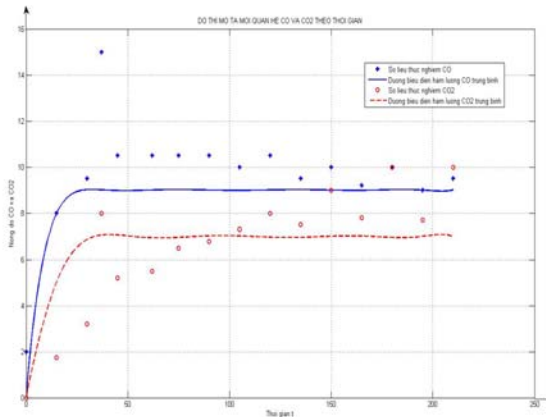
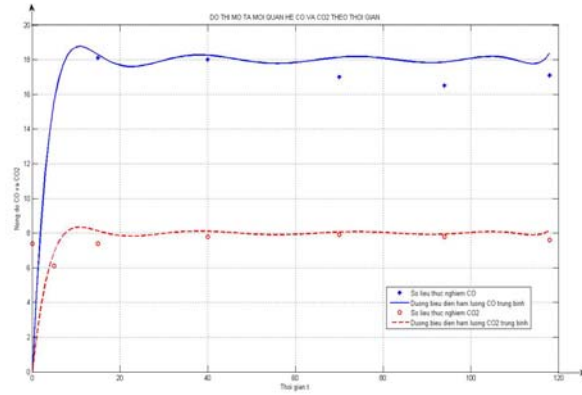
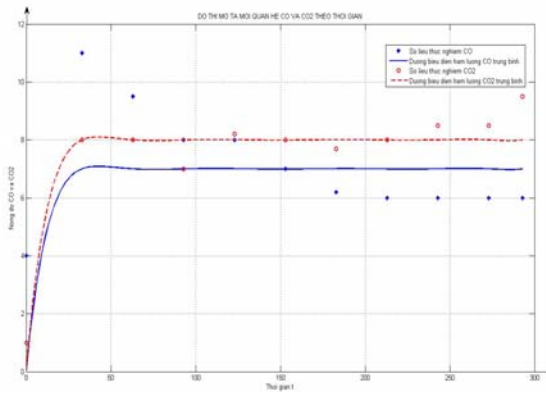
Số TT	t [ph]	V_{N_2} [l]	P_1 [mmH ₂ O]	P_2 [mmH ₂ O]	CO ₂ [ml]	V_{Rg} [l]	T_2 [°C]	x_{CO_2} [%]	x_{CO} [%]	T_A [°C]
1	-	100	420	320	9,0	742,0	25	5,4	20,0	850
2	14	100	410	300	9,0	761,0	25	5,2	20,0	840
3	29	100	410	300	9,0	785,0	25	6,2	20,0	845
4	64	100	410	320	9,0	832,5	25	4,8	20,0	865
5	89	100	430	320	9,0	868,5	26	4,7	20,0	865
6	119	100	440	320	9,5	915,0	27	4,4	20,0	870
7	149	100	450	320	9,5	957	27	4,5	20,0	870
8	174	100	460	340	9,0	1023	27	4,2	20,0	860

Bảng III.7: Hoạt hóa carbon bằng khí CO₂ ở 915°C, Mẫu: AC-C-03-915

Mẫu carbon ban đầu vào hoạt hóa: $m_C = 75,0$ g; Sản phẩm rắn còn lại (carbon hoạt tính): $m = 47,2$ g; Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn: $\eta = 84,5\%$; Nhiệt độ phản ứng: $T_A = 915^\circ\text{C}$; Diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 1163$ m²/g

Số TT	t [ph]	V_{N_2} [l]	P_1 [mmH ₂ O]	P_2 [mmH ₂ O]	CO ₂ [ml]	V_{Rg} [l]	T_2 [°C]	x_{CO_2} [%]	x_{CO} [%]	T_A [°C]
-------	----------	---------------	----------------------------	----------------------------	----------------------	--------------	------------	----------------	--------------	------------

1	-	100	480	390	12	480,0	25	3,0	20,0	895
2	25	100	500	390	10	500,0	25	2,7	20,0	920
3	45	100	535	410	10	539,0	25	2,3	20,0	915
4	60	100	535	410	10	565,0	25	1,0	17,0	920
5	65	100	535	410	10	578,0	26	0,5	10,0	915
6	67	100	450	340	10	581,0	27	1,1	20,0	915
7	75	100	440	320	10	594,0	27	2,1	20,0	915
8	90	100	440	340	10	618,0	27	2,0	20,0	915
9	105	100	450	340	10	644,5	27	2,0	20,0	915
10	120	100	450	340	10	668,0	27	1,8	20,0	910



Hình III.3÷III.5. Biến thiên hàm lượng khí CO₂ và CO trong thí nghiệm chuyển hóa cacbon bằng hơi nước ở 800°C, 850°C, 900°C

Hình III.6÷III.8. Biến thiên hàm lượng khí CO₂ và CO trong thí nghiệm chuyển hóa cacbon bằng khí CO₂ ở 820°C, 860°C, 915°C

Bảng III.8: Các đặc trưng của các mẫu carbon hoạt tính thu được

Ký hiệu mẫu	T_A [°C]	η [%]	ρ_{dd} [g/cm ³]	ρ_{wc} [g/cm ³]	St.H [%]	Abb.F [%]	MBT [ml/0,1g]	IZ [mgI ₂ /g]	ρ_w [g/cm ³]	ρ_s [g/cm ³]	P_{Vgs} [mm ² /g]	S_{BET} [m ² /g]
AC-W-01-800	800	67	0,442	0,486	82,60	97,50	22	1208	0,852	1,986	670,18	1133
AC-W-02-850	850	72	0,457	0,473	75,70	98,50	12	1244	0,891	2,035	630,93	1185
AC-W-03-900	900	72	0,402	0,418	76,00	98,20	32	1573	0,726	2,093	899,63	1510
AC-W-04-800	800	65	0,490	0,500	83,70	97,50	19	1158	0,864	1,960	647,20	1014
AC-W-05-850	850	84	0,505	0,523	83,30	97,70	14,5	886	0,932	1,994	581,46	950
AC-W-06-850	850	67	0,382	0,396	76,72	96,60	29	1432	0,754	2,039	835,89	1494
AC-W-07-850	850	68	0,461	0,476	78,00	97,67	20	1226	0,876	2,019	646,26	1039
AC-W-08-850	850	72	0,457	0,473	75,70	98,50	12	1244	0,891	2,035	630,93	1185
AC-W-09-850	850	68	0,388	0,402	74,65	96,94	28	1472	0,757	2,031	828,64	1432
AC-W-10-900	900	65,2	0,471	0,481	89,10	97,60	21	1182	0,846	2,018	686,49	1085
AC-W-11-900	900	70,6	0,423	0,438	79,3	97,67	23,5	1367	0,836	2,048	707,89	1232
AC-C-01-820	820	90,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	624
AC-C-02-860	860	77,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	720
AC-C-03-915	915	84,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1163

- T_A : Nhiệt độ hoạt hóa
- η : Hiệu suất sản phẩm
- ρ_{dd} : Khối lượng riêng đồ đồng
- ρ_{wc} : Khối lượng riêng lát
- St.H : Độ cứng
- Abb.F : Độ bền mài mòn
- MBT : Chỉ số Xanh metylen
- IZ : Chỉ số Iod
- ρ_w : Khối lượng riêng biểu kiến
- ρ_s : Khối lượng riêng thực
- P_{Vgs} : Tổng thể tích xốp
- S_{BET} : Tổng diện tích bề mặt riêng

Từ các kết quả thực nghiệm và kết quả nghiên cứu chất lượng các mẫu cacbon hoạt tính đã thu được (hình III.3÷III.8 và bảng III.8) cho thấy:

- 1) Sau 30 ÷ 40 phút kể từ khi cấp hơi nước hoặc khí CO₂ vào vùng phản ứng, hàm lượng khí CO và CO₂ trong dòng khí phản ứng gần như không thay đổi, cũng có nghĩa là phản ứng đạt trạng thái gần như ổn định và cho thấy có thể đặc trưng quá trình bằng một vận tốc phản ứng hiệu dụng trung bình.
- 2) Độ bền cơ của tất cả các mẫu cacbon hoạt tính thu được rất cao, ví dụ như mẫu AC-W-03-900 có bề mặt riêng $S_{\text{BET}} = 1510 \text{ m}^2/\text{g}$, độ xốp rất cao $P_{\text{Vges}} = 899,63 \text{ mm}^3/\text{g}$ nhưng độ bền mài mòn vẫn đạt 98,2%.
- 3) Chỉ số Iod của các mẫu cacbon hoạt tính (mgI_2/g) có số đo xấp xỉ bề mặt riêng theo BET (m^2/g) cho thấy với cacbon hoạt tính gáo dừa, khi kiểm tra chỉ số Iod để có thể biết được gần đúng bề mặt riêng BET của cacbon hoạt tính (khi không có điều kiện xác định bề mặt riêng bằng phương pháp BET).
- 4) Các mẫu cacbon hoạt tính thu được có diện tích bề mặt riêng (xác định theo BET) từ 620 ÷ 1500 m^2/g với thời gian hoạt hóa từ 250 ÷ 280 phút.
- 5) Hiệu suất thu hồi sản phẩm rắn (cacbon hoạt tính) là khá lớn thường và khoảng 70% so với lượng các bon đưa vào hoạt hóa. Đây sẽ là một cơ sở rất tốt và thuận lợi cho việc tạo ra khả năng lựa chọn một độ chuyển hóa cần thiết để đảm bảo chất lượng sản phẩm cacbon hoạt tính chế tạo được đồng thời vẫn đảm bảo hiệu suất thu hồi sản phẩm đạt được yêu cầu kinh tế trong triển khai sản xuất cacbon hoạt tính ở quy mô công nghiệp.
- 6) Kết quả nghiên cứu thực nghiệm thu được cho thấy các mẫu cacbon hoạt tính thu được từ phản ứng chuyển hóa cacbon bằng khí CO₂ có chất lượng kém hơn mẫu cacbon hoạt tính thu được từ phản ứng chuyển hóa cacbon bằng hơi nước ở cùng một điều kiện nhiệt độ;

CHƯƠNG IV TÍNH TOÁN THÔNG SỐ MÔ HÌNH HOÁ ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ CACBON

IV.1. MÔ HÌNH HOÁ ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ CACBON BẰNG HƠI NƯỚC

IV.1.1. Mô tả phương pháp và mô hình tính toán xử lý các kết quả thực nghiệm

Thiết lập mô hình động học cho phản ứng dị thể chuyển hoá cacbon bằng hơi nước: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$

Sau khi đạt nhiệt độ phản ứng và cấp hơi nước vào không gian phản ứng (khoảng 30 ÷ 40 phút), hàm lượng khí CO và CO₂ đi ra khỏi thiết bị phản ứng gần như không thay đổi theo thời gian nghĩa là có thể xem phản ứng đạt trạng thái ổn định và do đó ta có thể xử lý các số liệu thực nghiệm thu được ở trên như là đối với một hệ “**giả đồng thể ổn định**” để tính toán các thông số và thiết lập mô tả động học của phản ứng chuyển hoá cacbon bằng hơi nước.

Phản ứng chuyển hoá cacbon bằng hơi nước được tiến hành với lượng hơi nước đưa vào đủ lớn so với lượng hơi nước cần thiết để chuyển hoá lượng cacbon. Từ phương trình cân bằng chất tổng quát, ta có phương trình cân bằng chất cho một cấu tử thứ i trong dòng liên tục:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(C_i \vec{\omega}) + \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad} C_i) + \sum_j v_{ij} r_j \quad (4.1)$$

Với cấu tử chìa khoá là H₂O, (tức là i = H₂O) ta có:

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -\text{div}(C_{H_2O} \vec{\omega}) + \text{div}(D_{\text{eff}} \text{grad} C_{H_2O}) + \sum_j v_{H_2Oj} r_j \quad (4.2)$$

Với lò phản ứng kiểu quay “*không có gradient*” ta có:

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial x} = \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial y} = \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} = 0 \quad (4.3)$$

Khi hệ đạt trạng thái ổn định: $\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = 0 \quad (4.4)$

Khi đó cân bằng chất tổng quát của cấu tử H₂O là:

$$- \operatorname{div} . (C_{H_2O} \vec{\omega}) + \sum_j v_{H_2Oj} r_j = 0 \quad (4.5)$$

$$\text{Với } v_{H_2O} = -1, \text{ ta có: } - \operatorname{div} . (C_{H_2O} \vec{\omega}) - r_{H_2O} = 0 \quad (4.6)$$

Tích phân phương trình (4.6) cho toàn không gian phản ứng của thiết bị:

$$\int_{V_R} \operatorname{div} (C_{H_2O} \vec{\omega}) \cdot dV_R + \int_{V_R} R_{H_2O} \cdot dV_R = 0 \quad (4.7)$$

$$\text{Ta có: } \dot{V}^o \cdot C_{H_2O}^o - \dot{V}^E \cdot C_{H_2O}^E - V_R \cdot R_{H_2O} = 0 \quad (4.8) \text{ Hay: } \dot{n}_{H_2O}^o - \dot{n}_{H_2O}^E - V_R \cdot R_{H_2O} = 0 \quad (4.9)$$

Do vùng phản ứng cacbon – hơi nước (H₂O) chỉ xảy ra trong nội bộ các phần tử của pha rắn mà thôi (phần tử cacbon), nghĩa là:

$$V_R \cdot R_{H_2O} = V_R \cdot (R_{\text{eff}})_{V_{R_{H_2O}}} = m_C \cdot (R_{\text{eff}})_{m_{S_{H_2O}}} \quad (4.10)$$

$$\text{Vậy phương trình (4.9) sẽ viết thành: } \dot{n}_{H_2O}^o - \dot{n}_{H_2O}^E - m_C \cdot (R_{\text{eff}})_{m_{S_{H_2O}}} = 0 \quad (4.11)$$

$$\text{Gọi: } S = \frac{\Delta n_{H_2O}}{\Delta n_C} = \frac{R_{H_2O}}{R_C} \quad \text{Từ (4.11) thu được: } \dot{n}_{H_2O}^o \cdot U_{H_2O} - m_C \cdot S \cdot R_C = 0 \quad (4.12)$$

$$\text{Vi phân phương trình (4.12) ta có: } \dot{n}_{H_2O}^o \cdot dU_{H_2O} - S \cdot R_C \cdot dm_C = 0 \quad (4.13)$$

Sử dụng mô hình giả đồng thể, xem tốc độ phản ứng là hàm lũy thừa của nồng độ hơi nước, ta có:

$$R_C = \sum_j v_{H_2Oj} r_j = k \cdot C_{H_2O}^\alpha \quad (4.14)$$

$$\text{Vì: } C_{H_2O} = C_{H_2O}^o (1 - U_{H_2O}) \quad \text{Nên: } R_C = k \cdot [C_{H_2O}^o (1 - U_{H_2O})]^\alpha \quad (4.15)$$

Thay (4.15) vào (4.13) rồi tích phân theo độ chuyển hoá U_{H_2O} với điều kiện

$$\text{biên } U_{H_2O}^o = 0, \text{ cuối cùng ta có: } \left(\frac{1}{C_{H_2O}^o} \right)^\alpha \frac{(1 - U_{H_2O})^{1-\alpha} - 1}{\alpha - 1} = \frac{k \cdot S \cdot m_C}{\dot{n}_{H_2O}^o} \quad (4.16)$$

$$\text{Hay: } k = \left(\frac{1}{C_{H_2O}^o} \right)^\alpha \frac{\dot{n}_{H_2O}^o [(1 - U_{H_2O})^{1-\alpha} - 1]}{S \cdot m_C \cdot (\alpha - 1)} = f(\alpha) \quad (4.17)$$

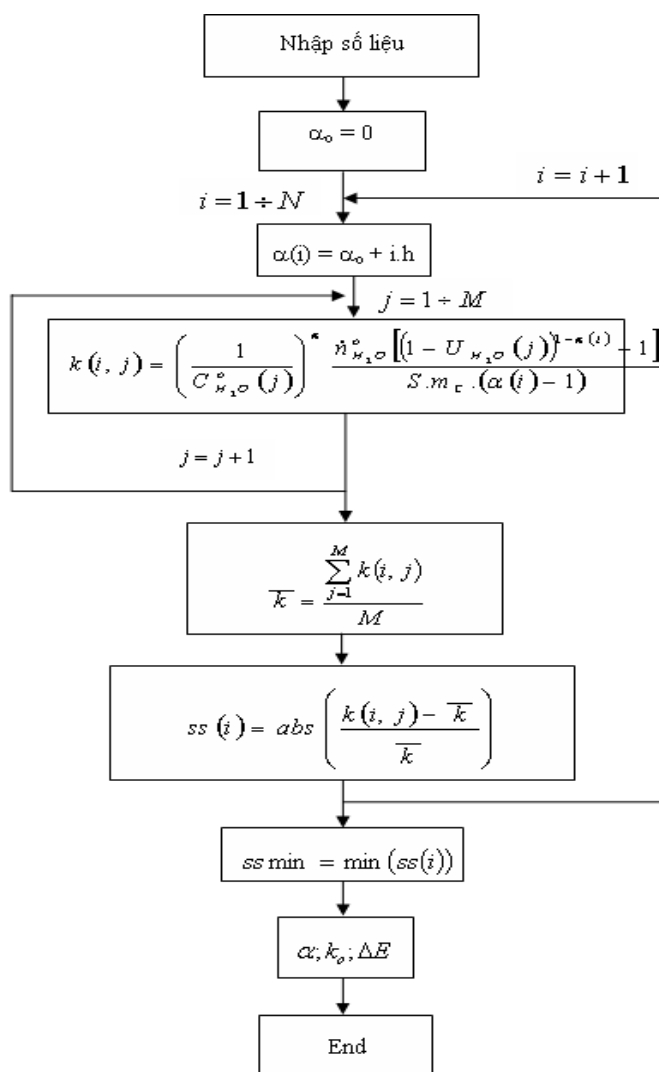
Như vậy, giải phương trình (4.17) từ các số liệu thực nghiệm bằng phương pháp đồng nhất thức, sẽ xác định được hằng số tốc độ phản ứng k_T và bậc của phản ứng α tại các nhiệt độ đã cho.

IV.1.2. Phương pháp tính toán các đại lượng thực nghiệm

Bậc phản ứng được chấp nhận là trị số α sao cho giá trị hằng số vận tốc phản ứng k ở mọi điểm đo sai khác nhau là nhỏ nhất, trong đó từ các số liệu thực nghiệm, để giải phương trình (4.17) rõ ràng phải tính toán và xác định được các đại lượng sau đây:

- $\dot{n}_{H_2O}^o$ - lượng hơi nước được cấp vào lò phản ứng, [mol/phút]
- $\dot{n}_{H_2O}^E$ - lượng hơi nước đi ra khỏi lò phản ứng, [mol/phút]
- m_C - khối lượng pha rắn (cacbon) trong không gian phản ứng, [g]
- S - tỷ số giữa lượng hơi nước và lượng C đã chuyển hoá, [mol H_2O /mol C]
- U_{H_2O} - độ chuyển hoá của cấu tử hơi nước

IV.1.3. Sơ đồ thuật toán xác định bậc phản ứng α và hằng số k_o



IV.1.4. Kết quả tính toán

Trên cơ sở khai thác phần mềm MATLAB và lập chương trình tính toán theo sơ đồ thuật toán trên, đã thu được các thông số động học của phản ứng:

1. Bậc của phản ứng α : $\alpha = 0,56$
2. Yếu tố va chạm k_0 : $k_0 = 72,0 \left(\frac{\text{molC}}{\text{g}_c \cdot \text{ph}} \cdot \left(\frac{\text{molH}_2\text{O}}{\text{l}} \right)^{-0,56} \right)$
3. Năng lượng hoạt hóa ΔE : $\Delta E = 11642 \cdot R = 96792, \left(\frac{\text{J}}{\text{mol}} \right)$
4. Phương trình đường thẳng arrhenius: $y = -11642 \cdot x + 4,11$
5. Mô hình động học: $R_c = 72,0 \cdot \exp\left(-\frac{96792}{R \cdot T}\right) C_{\text{H}_2\text{O}}^{0,56}$

IV.2. MÔ HÌNH HÓA ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ CACBON BẰNG KHÍ CO₂

IV.2.1. Mô tả phương pháp tính toán, xử lý các số liệu thực nghiệm xác định các thông số động học của phản ứng

Như vậy có thể đặc trưng quá trình chuyển hóa cacbon bằng khí CO₂ ở trong hệ bằng một vận tốc hiệu dụng trung bình \bar{R}_c . Điều đó cũng có nghĩa là xem thiết bị phản ứng là thiết bị kiểu vi phân.

Từ thực nghiệm cũng có thể thấy rằng, hệ số đầy của thiết bị phản ứng là không lớn và lò quay pha rắn được khuấy trộn mạnh có thể xem là đồng đều. Pha liên tục (hỗn hợp khí CO₂ và N₂) đã được hòa trộn với nhau trên một quãng đường ống dài ở nhiệt độ cao, vận tốc dòng đủ lớn, sẽ phân bố như đều trong không gian phản ứng và có thể xem thiết bị phản ứng là thiết bị không gradient – Thiết bị phản ứng kiểu vi phân, với dòng tác nhân ôxy hóa (hỗn hợp khí CO₂ và N₂) là liên tục thì vận tốc của phản ứng không phụ thuộc vào thời gian và không gian.

Gọi lượng cacbon có trong vùng phản ứng tại thời điểm ban đầu $t = 0$ là w_0 , có vận tốc chuyển hóa cấu tử cacbon sẽ là: $R_c = -\frac{dw(t)}{w(t) \cdot dt} \left(\frac{\text{molC}}{\text{g}_c \cdot \text{phut}} \right)$ (4.31)

Tích phân (4.31) từ w_0 đến $w(t)$, ta có: $-\ln\left(\frac{w_t}{w_0}\right) = R_C \cdot t$ (4.32)

Khi độ chuyển hóa của cacbon là thấp, ta chấp nhận: $-\ln\left(\frac{w_t}{w_0}\right) \approx \frac{w_0 - w_t}{w_0}$ (4.33)

Vì vậy: $\overline{R}_C = \frac{w_0 - w_t}{w_0 \cdot t} \cdot \left(\frac{g_C}{g_C \cdot phut}\right)$ (4.34); Hoặc: $\overline{R}_C = \frac{n_0 - n_t}{w_0 \cdot t} \cdot \left(\frac{molC}{g_C \cdot phut}\right)$ (4.35)

Ở mỗi một nhiệt độ thí nghiệm, luôn xác định được các giá trị \overline{R}_C tại các điểm đo và đó là một hàm số lũy thừa của nồng độ khí CO₂: $\overline{R}_C = k(T) \cdot C_{CO_2}^\alpha$ (4.36)

Thay $k(T) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$ vào (4.38) ta có: $\overline{R}_C = k(T) \cdot C_{CO_2}^\alpha = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot C_{CO_2}^\alpha$

Biến đổi 2 vế của phương trình trên ta được: $\ln\left(\frac{\overline{R}_C}{C_{CO_2}^\alpha}\right) = \ln(k_0) - \frac{\Delta E}{RT}$ (4.39)

Với các kết quả thực nghiệm tiến hành phản ứng ở 3 nhiệt độ khác nhau (820, 860 và 915°C) thiết lập đường thẳng Arrhenius ta có được hằng số k_0 và năng lượng hoạt hóa ΔE của phản ứng.

IV.2.2. Tính toán và xử lý các đại lượng từ các số liệu thực nghiệm

1) Vận tốc trung bình của phản ứng: $\overline{R}_C = \frac{n_0 - n_t}{w_0 \cdot t} \cdot \left(\frac{molC}{g_C \cdot phut}\right)$ (4.40)

2) Tính lượng cacbon đã chuyển hóa, theo phản ứng: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$
Hàm lượng khí cacbon monoxyd trong dòng khí lấy trung bình giữa 2 điểm đo, do đó tại mỗi điểm đo ta có: $n_{C_{i+1}} = n_{C_i} - \frac{(n_{CO_i} + n_{CO_{i+1}})}{2}$ (4.42)

3) Xây dựng quan hệ hàm số: $\frac{(n_{C_i} - n_{C_{i+1}})}{w_0} = f(t)$ (4.43)

IV.2.3. Sơ đồ thuật toán và thủ tục tính toán xác định bậc phản ứng và hằng số vận tốc phản ứng k_0

Trên cơ sở xác định vận tốc chuyển hóa cacbon trung bình bằng thực nghiệm như đã trình bày ở trên, tiêm cận các giá trị đo được ấy với mô tả vận tốc phản ứng dạng hàm lũy thừa: $R_{C_{tinh}} = k_T \cdot C_{CO_2}^\alpha$. Lập chương trình thuật toán tính

hằng số vận tốc phản ứng tại mỗi nhiệt độ (k_T) và bậc phản ứng α bằng phương pháp bình phương nhỏ nhất theo các bước sau đây:

- 1) Tính giá trị $\overline{R}_c(T)$ là hệ số góc của đường thẳng $\frac{n_0 - n_t}{w_0} = f(t)$
 - 2) Giả thiết một giá trị bậc phản ứng α
 - 3) Từ giá trị thực nghiệm $\overline{R}_c(T)$ đã tính được ở bước 1, tính $k(T)$ theo phương trình: $k(T) = \frac{\overline{R}_c(T)}{\overline{C}_{CO_2}^\alpha}$;
- Với:** $\overline{C}_{CO_2}^\alpha$: nồng độ trung bình của khí CO_2 tại các điểm đo
- 4) Với ít nhất 3 giá trị $k(T)$ ở 3 nhiệt độ khác nhau, xây dựng đường thẳng Arrhenius, tính yếu tố va chạm k_0 và năng lượng hoạt hóa của phản ứng chuyển hóa ΔE ;
 - 5) Thiết lập mô hình động học: $\overline{R}_c(tinh) = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) \cdot C_{CO_2}^\alpha$;
 - 6) So sánh $\overline{R}_c(tinh)$ với các $\overline{R}_c(do\ duoc)$ ở tất cả các điểm đo
 - 7) $\overline{R}_c^i(do\ duoc) = \frac{n_i - n_{t_{i+1}}}{w_0 \cdot (t_{i+1} - t_i)}$ và tính $\sum [\overline{R}_c(tinh) - \overline{R}_c(do\ duoc)]^2$

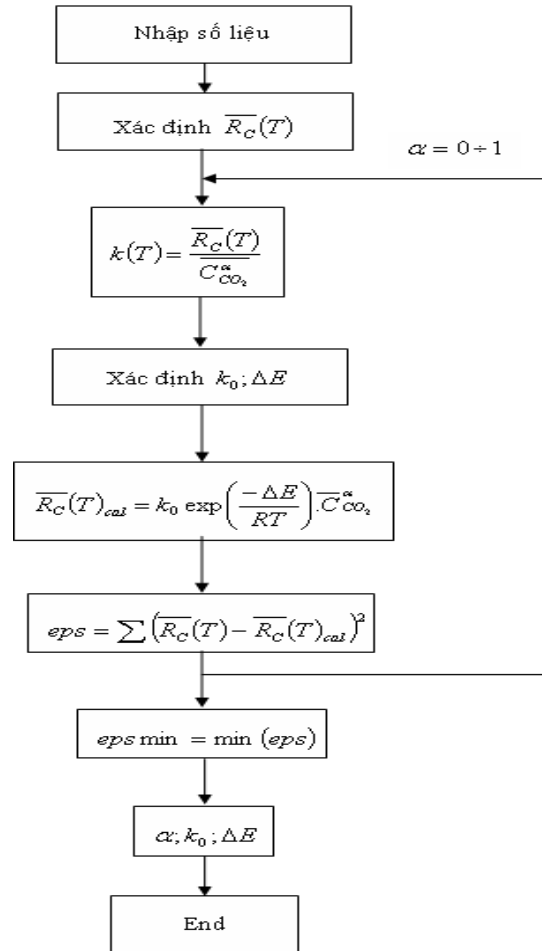
Quay trở lại bước 2, giả thiết giá trị α , tính lại tất cả các bước sao cho: $\sum [\overline{R}_c(tinh) - \overline{R}_c(do\ duoc)]^2$ đạt giá trị nhỏ nhất, khi đó giá trị α được chấp nhận.

Sơ đồ thuật toán – xem hình IV.2

IV.2.4. Kết quả tính toán

Trên cơ sở khai thác phần mềm MATLAB và lập chương trình tính toán theo sơ đồ thuật toán trên, đã thu được các thông số động học của phản ứng:

1. Bậc của phản ứng α : $\alpha = 0,47$
2. Yếu tố va chạm k_0 : $k_0 = 1048,8 \left(\frac{molC}{gC \cdot ph} \cdot \left(\frac{molCO_2}{l} \right)^{-0,47} \right)$
3. Năng lượng hoạt hóa ΔE : $\Delta E = 15109.R = 125616 \left(\frac{J}{mol} \right)$
4. Phương trình đường thẳng Arrhenius: $y = -15109.x + 6,955$
Mô hình động học: $R_c = 1048,8 \cdot \exp\left(-\frac{125616}{RT}\right) C_{CO_2}^{0,47}$



Hình IV.2. Sơ đồ thuật toán xác định bậc phản ứng α và hằng số k_0

CHƯƠNG V TÍNH TOÁN THIẾT BỊ PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ CACBON BẰNG HƠI NƯỚC

Tính toán cũng như thiết kế thiết bị phản ứng hóa học là thực hiện nhiệm vụ thực tiễn hóa quá trình chuyển hóa hóa học với những điều kiện cụ thể đã có vào qui mô công nghiệp nhằm sản xuất được sản phẩm với năng suất yêu cầu, chất lượng cao nhất và giá thành thấp nhất có thể. Nhiệm vụ đó cũng đồng nghĩa với việc chuyển qui mô của một phản ứng hóa học từ qui mô phòng thí nghiệm vào qui mô công nghiệp một cách chắc chắn và tin cậy.

Sử dụng các kết quả nghiên cứu động học ở trên để tính toán thiết bị chuyển hóa cacbon bằng hơi nước theo các bước như sau:

- Lập và giải phương trình cân bằng chất cho thiết bị phản ứng lò quay, tính toán các kích thước cơ bản (qui mô) của thiết bị nhằm đạt được một năng suất yêu cầu;
- Lập và giải phương trình cân bằng năng lượng đảm bảo cấp năng lượng cho hệ gồm các phản ứng thu nhiệt;
- Đưa ra các thông số công nghệ cần thiết cho hoạt động ổn định của lò quay;

V.1. PHƯƠNG TRÌNH CÂN BẰNG CHẤT CHO CẤU TỬ cacbon TRONG LÒ QUAY

Để tiến hành tính toán, sử dụng phương trình cân bằng chất cho cấu tử cacbon trong hệ tọa độ trụ:

$$\frac{\partial \rho_C}{\partial t} = - \left[\frac{\partial(\rho_C \cdot \omega_z)}{\partial z} + \frac{\partial(\rho_C \cdot \omega_R)}{\partial R} \right] + D_R \cdot \left[\frac{\partial^2 \rho_C}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{\partial \rho_C}{\partial R} \right] + D_z \cdot \frac{\partial^2 \rho_C}{\partial z^2} + \sum_j v_{Cj} \cdot \rho_C \cdot R_{j\text{eff}} \cdot M_C \quad (*)$$

V.2. GIẢI PHƯƠNG TRÌNH CÂN BẰNG CHẤT CHO CẤU TỬ cacbon TRONG LÒ QUAY LÀM VIỆC LIÊN TỤC

Để giải phương trình cân bằng chất (*) đối với cấu tử cacbon trong lò quay liên tục ta chấp nhận những giả thiết sau:

- 1) Thiết bị làm việc ổn định (quá trình phản ứng là ổn định) $\frac{\partial \rho_C}{\partial t} = 0$
- 2) Vật liệu rắn (cacbon) chỉ chuyển động theo hướng trục: $\omega_R = 0$
- 3) Bỏ qua hiệu ứng khuếch tán ngược (dọc trục) và hiệu ứng khuếch tán theo hướng kính, nghĩa là: $D_Z = D_R = 0$.

4) Trong lò hoạt hóa chỉ xảy ra một phản ứng sau: $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$
 Như vậy, phương trình cân bằng chất cho cấu tử cacbon chỉ còn lại đơn giản như sau :

$$0 = - \frac{d(\rho_C \cdot \omega_z)}{dz} - R_{C\text{eff}} \cdot \rho_C \cdot M_C$$

Trong đó: ρ_C – Mật độ của cấu tử cacbon trong không gian phản ứng, [kg/m³];
 ω_z – Vận tốc dịch chuyển của cacbon dọc theo trục lò, [m/phút];
 $R_{C\text{eff}}$ – Vận tốc chuyển hóa cấu tử cacbon, [kmolC/kgC.phút];
 M_C – Khối lượng mol cacbon, [kgC/kmol];
 z – Tọa độ chiều trục thiết bị chuyển hóa, [m];

V.3. TÍNH THỜI GIAN CẦN THIẾT ĐỂ ĐẠT ĐỘ CHUYỂN HÓA U_C QUI ĐỊNH

Sau khi tính toán xác định được các thông số cơ bản của lò như sau:

- 1) Thời gian chuyển hóa cacbon: $\tau_{ch} \approx 6$ giờ ;
- 2) Chiều dài vùng chuyển hoá của lò: $L = 23,50$ m;
- 3) Đường kính trong của lò: $D = 1,10$ m;
- 4) Thể tích vùng chuyển hoá: $V = 22,287$ m³;
- 5) Số vòng quay thích hợp của lò: $n = 1,78$ vòng/ phút;

V.4. TÍNH TOÁN CÂN BẰNG NHIỆT CHO THIẾT BỊ PHẢN ỨNG CHUYỂN HOÁ CACBON BẰNG HƠI NƯỚC

Lập và giải bài toán cân bằng nhiệt cho lò quay hoạt hóa với các thông số như trên xác định được năng lượng tiêu hao cần thiết là: 61 kg DO/ giờ.

KẾT LUẬN

Thông qua công trình của luận án, xin được phép rút ra các kết luận sau đây:

1. Các nghiên cứu thực nghiệm phản ứng chuyển hoá cacbon trong than gáo dừa đốt hàm bằng hơi nước ở các nhiệt độ: 800, 850 và 900°C đã cho sản phẩm cacbon hoạt tính có diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 950 \div 1510$ m²/g; chỉ số Iod = 886 ÷ 1573 mgI₂/g; hiệu suất thu hồi cacbon hoạt tính đến 65% so với phần cacbon cố định trong than nguyên liệu;
2. Các nghiên cứu thực nghiệm phản ứng chuyển hoá cacbon trong than gáo dừa đốt hàm bằng khí CO₂ ở các nhiệt độ: 820, 860 và 915°C đã cho sản phẩm là cacbon hoạt tính có diện tích bề mặt riêng: $S_{BET} = 624 \div 1163$ m²/g; hiệu suất thu hồi cacbon hoạt tính đến 75% so với phần cacbon cố định trong than nguyên liệu;
3. Sau khoảng 40 phút kể từ khi đưa tác nhân hoạt hóa vào vùng phản ứng, hệ phản ứng đạt trạng thái ổn định và có thể đặc trưng quá trình bằng một vận tốc phản ứng hiệu dụng trung bình;

4. Các mẫu cacbon hoạt tính thu được từ phản ứng chuyển hóa cacbon bằng khí CO₂ có diện tích bề mặt riêng thấp hơn mẫu cacbon hoạt tính thu được từ phản ứng chuyển hóa cacbon bằng hơi nước ở cùng một điều kiện nhiệt độ;
5. Trên cơ sở sử dụng mô hình giả đồng thể và xem vận tốc tổng thể của quá trình có thể mô tả bằng một hàm lũy thừa đơn giản, đã thiết lập và giải bài toán cân bằng chất cho cấu tử H₂O đối với thiết bị phản ứng thí nghiệm và đã xác định được các thông số động học của phản ứng chuyển hoá cacbon bằng hơi nước từ đó, đã thiết lập được mô hình động học hệ phản ứng chuyển hoá cacbon bằng hơi nước theo vận tốc chuyển hóa của cấu tử cacbon như sau:

$$R_C = 72. \exp\left(-\frac{96792}{R.T}\right). C_{H_2O}^{0,56} ;$$

6. Trên cơ sở xác định vận tốc phản ứng trung bình chuyển hóa cacbon bằng khí CO₂ và xem vận tốc đó có thể được mô tả bằng một hàm lũy thừa đơn giản, đã xử lý các số liệu thực nghiệm, tính toán xác định được các thông số động học của phản ứng từ đó thiết lập được mô hình động học hệ phản ứng chuyển hoá cacbon bằng khí CO₂ theo vận tốc chuyển hóa của cấu tử cacbon như sau:

$$R_C = 1048,8. \exp\left(-\frac{125616}{R.T}\right). C_{CO_2}^{0,47} ;$$

7. Đã thiết lập và giải các phương trình cân bằng chất và cân bằng năng lượng đối với một thiết bị phản ứng kiểu lò quay chuyển hóa than gáo dừa bằng hơi nước ở nhiệt độ $T \approx 1123^\circ\text{K}$ (850°C), năng suất 1500 (tấn sản phẩm/năm) và với độ chuyển hoá cacbon yêu cầu là $U_C = 0,3$, và đã tính toán xác định được các thông số cơ bản của lò như sau:

- Thời gian chuyển hóa cacbon: $\tau_{ch} \approx 6$ giờ ;
- Chiều dài vùng chuyển hoá của lò: $L = 23,50$ m;
- Đường kính trong của lò: $D = 1,10$ m;
- Thể tích vùng chuyển hoá: $V = 22,287$ m³;
- Số vòng quay thích hợp của lò: $n = 1,78$ vòng/ phút;
- Lượng dầu DO cần thiết: 61 kg DO/ giờ;