

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC
ĐỒ BÌNH

CÔNG NGHỆ AXIT SUNFURIC



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI
KHOA CÔNG NGHỆ HÓA HỌC
ĐỖ BÌNH

CÔNG NGHỆ **AXIT SUNFURIC**



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI

LỜI NÓI ĐẦU

Cuốn "Công nghệ axit sunfuric" trình bày những cơ sở hoá lý của quá trình sản xuất axit sunfuric, giới thiệu các sơ đồ kỹ thuật và các thiết bị hiện đại trong công nghiệp axit sunfuric. Cuốn sách được dùng làm tài liệu học tập cho sinh viên năm thứ 5 ngành Công nghệ các chất vô cơ, Khoa Công nghệ Hoá học và Khoa Đại học tại chức, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, cũng có thể làm tài liệu tham khảo cho các cán bộ kỹ thuật trong lĩnh vực sản xuất và sử dụng axit sunfuric.

Phân phụ lục kèm theo nhằm giúp cho sinh viên thuận tiện khi làm bài tập lớn và thiết kế đồ án môn học chuyên ngành, đồng thời tạo điều kiện thuận lợi cho bạn đọc khi tra cứu các số liệu liên quan.

Tác giả

CHƯƠNG I

NHỮNG KHÁI NIỆM CHUNG

1- TÍNH CHẤT CỦA AXIT SUNFURIC VÀ OLEUM

1.1- KHÁI NIỆM CHUNG

- Trong hoá học, axit sunfuric được xem là hợp chất của anhydrit sunfuric với nước. Công thức hoá học $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hoặc H_2SO_4 , khối lượng phân tử 98,08.

Trong kỹ thuật thì hỗn hợp theo tỷ lệ bất kỳ của SO_3 với H_2O đều gọi là axit sunfuric. Nếu tỷ lệ $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O} < 1$ gọi là dung dịch axit sunfuric, tỷ lệ $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O} > 1$ gọi là dung dịch của SO_3 trong axit sunfuric hay oleum hoặc axit sunfuric bốc khói

- Thành phần của dung dịch axit sunfuric được đặc trưng bởi phần trăm khối lượng của H_2SO_4 hoặc SO_3 .

Ví dụ: axit sunfuric nồng độ 98% H_2SO_4 hoặc 80% SO_3 .

Nồng độ của oleum tính bằng % SO_3 tự do (trên 100% H_2SO_4) hoặc % SO_3 tổng. Đôi khi còn tính bằng % H_2SO_4 (lượng H_2SO_4 thu được khi thêm nước vào oleum).

Ví dụ: oleum nồng độ 20% SO_3 tự do hoặc 85,3% SO_3 tổng hay 104,5% H_2SO_4

1.2- VÀI TÍNH CHẤT CỦA AXIT SUNFURIC VÀ OLEUM

Axit sunfuric khan là chất lỏng không màu, sánh (khối lượng riêng ở 20°C là 1,8305 g/cm³), kết tinh ở 10,37°C. Ở áp suất thường (760 mmHg) đến 296,2°C axit sunfuric bắt đầu sôi và bị phân huỷ cho tới khi tạo thành hỗn hợp đẳng phí chứa 98,3% H_2SO_4 và 1,7% H_2O . Hỗn hợp đẳng phí này sôi ở 336,5°C.

Axit sunfuric có thể kết hợp với nước và SO_3 theo tỷ lệ bất kỳ, khi đó tạo thành một số hợp chất có những tính chất khác nhau.

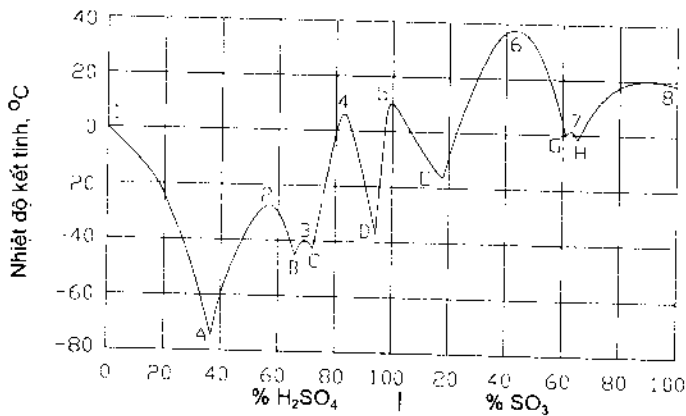
1.2.1- Nhiệt độ kết tinh

Dung dịch có nồng độ bất kỳ của axit sunfuric và oleum đều có thể xem là hỗn hợp của hai trong các hợp chất sau:

Bảng 1-1: Nhiệt độ kết tinh của các hợp chất giữa H_2O và SO_3

TT	Công thức	Hàm lượng, %			Nhiệt độ kết tinh, °C
		H_2SO_4	SO_3 tổng	SO_3 tự do	
1	H_2O	0,0	0,0		0
2	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	57,6	46,9		- 24,40
3	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	73,2	59,8		- 39,60
4	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	84,5	69,0		8,48
5	H_2SO_4	100,0	81,6		10,37
6	$H_2SO_4 \cdot SO_3$	110,1	89,9	44,95	38,15
7	$H_2SO_4 \cdot 2SO_3$	113,9	93,0	62,0	1,20
8	SO_3	122,5	100,0	100,0	16,80

Ví dụ: Dung dịch axit sunfuric nồng độ 80% H_2SO_4 chính là hỗn hợp của hai hợp chất $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ và $H_2SO_4 \cdot H_2O$; dung dịch oleum nồng độ 20% SO_3 tự do là hỗn hợp của hai hợp chất H_2SO_4 và $H_2SO_4 \cdot SO_3$...



Hình 1-1: Đồ thị kết tinh của hệ $H_2O - SO_3$

Ta biết, nhiệt độ kết tinh của hỗn hợp hai chất không tạo thành tinh thể hỗn hợp luôn luôn nhỏ hơn nhiệt độ kết tinh của từng chất. Vì vậy đường cong biểu diễn quan hệ giữa nhiệt độ kết tinh của axit sunfuric và nồng độ (hình 1-1) có các cực đại ứng với các hợp chất ghi trong bảng 1-1, còn các cực tiểu ứng với các thành phần sau:

Điểm	% H_2SO_4	T° kết tinh	Điểm	% SO_3 tự do	T° kết tinh
A	38,0	- 74,5	E	18,10	- 17,0
B	68,3	- 45,7	G	61,80	1,0
C	75,0	- 41,0	H	64,35	- 1,1
D	93,3	- 37,8			

Từ đồ thị ta thấy, nhiệt độ kết tinh của dung dịch axit sunfuric và oleum tương đối cao, thậm chí ngay cả ở nhiệt độ vài chục °C. Vì vậy, người ta thường quy định rất nghiêm ngặt nồng độ các loại axit sunfuric và oleum tiêu chuẩn sao cho chúng không bị kết tinh trong quá trình sản xuất, bảo quản và vận chuyển... Muốn vậy, các loại sản phẩm này phải có thành phần gần với những điểm eutecti, tức các điểm cực tiểu trên đồ thị kết tinh.

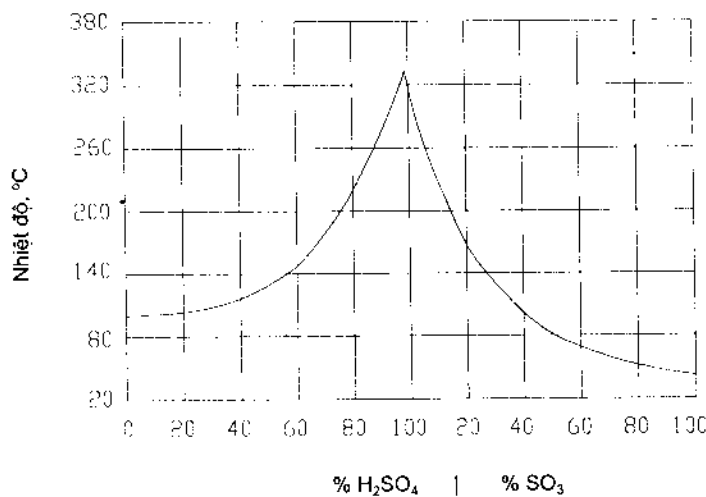
Ví dụ:

Loại axit	% H ₂ SO ₄	% SO ₃ tự do
Axit thấp	75,0	
Axit tiếp xúc	92,5	
Oleum	104,5	20
Oleum đậm đặc	114,6	65

1.2.2- Nhiệt độ sôi và áp suất hơi

Khi tăng nồng độ, nhiệt độ sôi của dung dịch axit tăng, đạt cực đại (336,5°C) ở 98,3% H₂SO₄, sau đó giảm.

Khi tăng hàm lượng SO₃ tự do, nhiệt độ sôi của oleum giảm từ 296,2°C (ở 0% SO₃ tự do) xuống 44,7°C (ở 100% SO₃ - tức nhiệt độ sôi của SO₃).



Hình 1-2: Nhiệt độ sôi của axit sunfuric và oleum ở 760 mmHg.

Khi tăng nồng độ, áp suất hơi trên dung dịch axit giảm, đạt cực tiểu ở 98,3% H₂SO₄, sau đó lại tăng. Áp suất hơi trên oleum tăng khi tăng hàm lượng SO₃ tự do. Có thể tính áp suất hơi trên dung dịch axit sunfuric và oleum theo công thức sau:

$$\lg P = A^{-B/T} \quad (1-1)$$

P: Áp suất hơi, mmHg

A, B: Các hệ số phụ thuộc nồng độ axit và oleum như sau:

% H ₂ SO ₄	20	40	60	80	98,5	100
A	8,922	8,844	8,841	9,293	9,780	9,805
B	2268	2299	2458	3040	4211	3944
% SO ₃ tự do	5	10	20	30	65	100
A	8,51	9,01	9,84	10,44	10,50	9,89
B	2750	2812	2915	2965	2510	2230

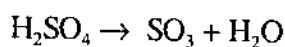
Nói chung, hơi trên dung dịch axit và oleum có thành phần khác với thành phần pha lỏng. Ví dụ: hơi trên dung dịch axit sunfuric loãng chủ yếu là hơi nước, còn hơi trên oleum phần lớn lại là SO₃. Chỉ trên dung dịch axit 98,3% H₂SO₄, thành phần pha hơi mới bằng thành phần pha lỏng.

Như vậy, khi đun nóng dung dịch axit sunfuric loãng hoặc oleum thì sản phẩm cuối cùng là axit 98,3% H₂SO₄ chứ không phải là axit 100% H₂SO₄.

Áp suất hơi riêng phần của H₂SO₄ trên dung dịch axit sunfuric ở nhiệt độ khác nhau cũng có thể tính theo công thức (1-1) nhưng trị số A, B có khác:

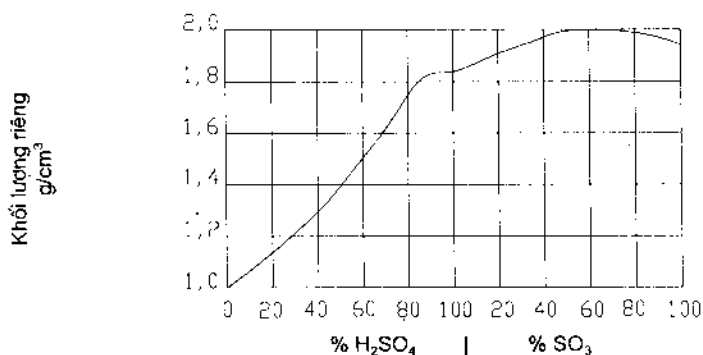
% H ₂ SO ₄	85	90	93	95	98
A	7,751	7,897	8,170	8,316	9,470
B	3742	3685	3656	3637	3593

Chú ý: Các hệ số trên chỉ chính xác ở nhiệt độ dưới 250°C vì ở nhiệt độ cao có quá trình phân huỷ H₂SO₄ theo phản ứng:



1.2.3- Khối lượng riêng

Khi tăng nồng độ, khối lượng riêng của dung dịch axit sunfuric tăng, đạt cực đại ở 98,3% H₂SO₄ sau đó giảm. Khi tăng hàm lượng SO₃ tự do, khối lượng riêng của oleum cũng tăng, đạt cực đại ở 62% SO₃ tự do, sau đó giảm. Khi tăng nhiệt độ, khối lượng riêng của axit sunfuric và oleum giảm.

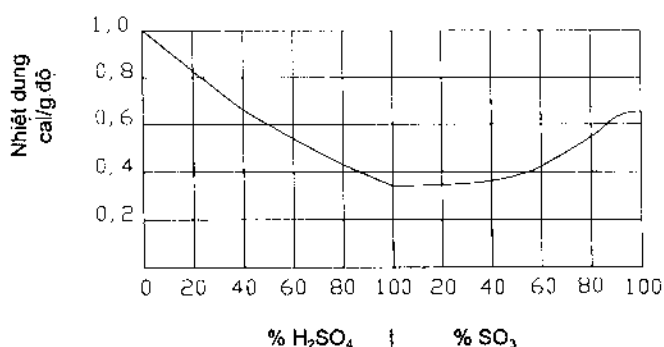


Hình 1-3: **Khối lượng riêng của axit sunfuric và oleum ở 20°C.**

Trong kỹ thuật, người ta thường hay xác định nồng độ axit sunfuric bằng cách đo khối lượng riêng của dung dịch đó. Tất nhiên, nếu trong dung dịch có lẫn nhiều tạp chất hoặc nếu dung dịch có nồng độ lớn hơn 95% H₂SO₄ thì phương pháp trên không chính xác. Khi đó phải xác định nồng độ bằng phương pháp phân tích hoá học.

1.2.4- Nhiệt dung

Khi tăng nồng độ, nhiệt dung của dung dịch axit sunfuric giảm. Ngược lại, khi tăng hàm lượng SO₃, nhiệt dung của oleum lại tăng. Khi tăng nhiệt độ, nhiệt dung của axit sunfuric và oleum tăng.

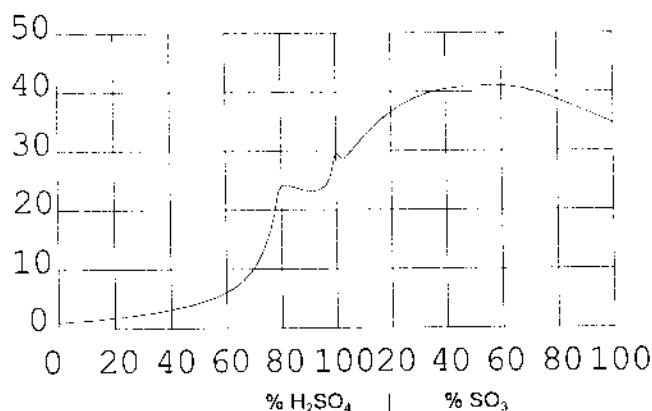


Hình 1-4: **Nhiệt dung của axit sunfuric và oleum ở 20°C.**

1.2.5- Độ nhớt

Độ nhớt có ảnh hưởng rất lớn đến trở lực của axit khi chảy trong đường ống hoặc máng dẫn, đến tốc độ truyền nhiệt khi đun nóng hoặc làm nguội axit, đến tốc độ hoà tan các muối, các kim loại và các chất khác vào axit... Vì vậy nó được sử dụng khá nhiều trong các tính toán kỹ thuật.

Độ nhớt của axit sunfuric và oleum có các giá trị cực đại ở nồng độ 84,5% H₂SO₄; 100% H₂SO₄ và 50-55% SO₃ tự do. Khi tăng nhiệt độ, độ nhớt của axit giảm khá nhanh. Ví dụ: Khi tăng nhiệt độ từ 20°C lên 80°C, độ nhớt của dung dịch 60% H₂SO₄ giảm 3 lần.



Hình 1-5: **Độ nhớt của axit sunfuric và oleum ở 20°C.**

1.2.6- Nhiệt tạo thành

Hiệu ứng nhiệt của phản ứng tạo thành axit sunfuric và các hợp chất trung gian ở 25°C (298°K) có các giá trị sau:

TT	Phản ứng	q, kJ/mol
1	$S_{\text{tinh thể hình thoi}} + O_2 \rightarrow SO_2$	297,322
2	$SO_2 + 0,5 O_2 \rightarrow SO_3 \text{ khí}$	96,144
3	$SO_3 \text{ khí} \rightarrow SO_3 \text{ lỏng}$	39,805
4	$SO_3 \text{ khí} + H_2O \text{ hơi} \rightarrow H_2SO_4 \text{ hơi}$	124,988
5	$H_2SO_4 \text{ hơi} \rightarrow H_2SO_4 \text{ lỏng}$	50,196
6	$H_2O \text{ hơi} \rightarrow H_2O \text{ lỏng}$	44,079

Chú ý: Để xác định hiệu ứng nhiệt của các phản ứng trên ở nhiệt độ khác 298°K, phải tính lượng nhiệt cần thiết để đốt nóng hoặc làm nguội các chất ban đầu và sản phẩm từ 298°K đến nhiệt độ đó.

Nhiệt tạo thành dung dịch axit sunfuric nồng độ khác nhau (tức là lượng nhiệt toả ra khi thêm nước vào 1kg SO_3 để tạo thành dung dịch axit đó) có thể tính gần đúng theo phương trình thực nghiệm sau:

$$H = \frac{2113M}{M + 0,2013} + \frac{2,99M(t - 15)}{M + 0,062} \quad (1-2)$$

H: nhiệt tạo thành axit sunfuric, kJ/kg SO_3 ;

M: lượng nước trong axit, kg/kg SO_3 ,

$$M = \frac{100 - C}{C} \quad (1-3)$$

C: hàm lượng SO_3 trong axit, %.

(Muốn chuyển nhiệt tạo thành từ kJ/kg SO_3 sang kJ/kg H_2SO_4 thì chia kết quả cho 1,225)

1.2.7- Nhiệt pha loãng và nhiệt hỗn hợp

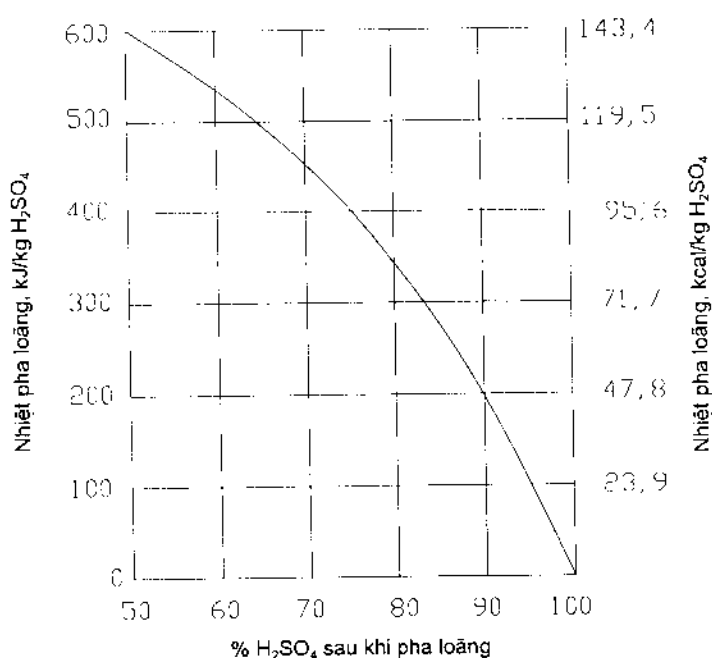
- Nhiệt pha loãng là lượng nhiệt toả ra khi thêm nước vào axit. Nhiệt pha loãng axit sunfuric từ nồng độ ban đầu C_1 xuống nồng độ C_2 có thể tính như hiệu của nhiệt tạo thành các axit đó:

$$Q_l = \Delta H = H_2 - H_1 \quad (1-4)$$

- Khi hỗn hợp các axit có nồng độ khác nhau cũng toả ra một lượng nhiệt gọi là nhiệt hỗn hợp, xác định theo công thức:

$$Q_h = H_3 + 2113 - H_1 - H_2 (\text{kJ/kg SO}_3) \quad (1-5)$$

H_1, H_2, H_3 : Nhiệt tạo thành các axit ban đầu có nồng độ C_1, C_2 và nhiệt tạo thành dung dịch axit cuối có nồng độ C_3 (tính theo phương trình 1-2)



Hình 1-6: Nhiệt pha loãng axit sunfuric ở 15°C.

Dựa vào hình (1-6) có thể xác định được nhiệt pha loãng và nhiệt hỗn hợp các axit có nồng độ khác nhau:

$$Q_h = Q_3 (m_1 + m_2) - Q_1 m_1 - Q_2 m_2 (\text{kJ/kg SO}_3), \quad (1-6)$$

trong đó: Q_1, Q_2, Q_3 : Nhiệt pha loãng vô hạn các axit ban đầu có nồng độ C_1, C_2

và nhiệt pha loãng vô hạn dung dịch axit cuối có nồng độ C_3 (xác định trên hình 1-6);

m_1, m_2 : lượng axit đem hỗn hợp, kg H_2SO_4 .

1.2.8- Nhiệt pha loãng (hoặc cô đặc) vì phản

Là lượng nhiệt toả ra khi thêm một lượng nhỏ H_2O hoặc SO_3 vào axit sunfuric (hoặc oleum) làm nồng độ của chúng thay đổi rất ít. Các số liệu này chủ yếu dùng để tính lượng nhiệt toả ra khi hấp thụ SO_3 trong các tháp hấp thụ oleum và monohydrat hoặc khi hấp thụ hơi nước trong các tháp sấy (nồng độ dung dịch axit sunfuric và oleum sau khi hấp thụ chỉ thay đổi khoảng 0,5 - 1%).

Nhiệt toả ra khi hỗn hợp SO_3 với H_2O để tạo thành oleum có nồng độ bất kỳ xác định theo phương trình:

$$Q_h = Q_{100} - Q_0, \quad (1-7)$$

trong đó: Q_{100} : nhiệt pha loãng vô hạn SO_3 100%, kJ/mol SO_3 ;

Q_0 : nhiệt pha loãng vô hạn oleum tạo thành, kJ/mol SO_3 .

Nhiệt pha loãng oleum:

$$Q_n = Q_1 - Q_2, \quad (1-8)$$

trong đó Q_1, Q_2 : nhiệt pha loãng vô hạn oleum có nồng độ đầu và cuối, kJ/mol SO_3 xác định theo bảng sau:

Bảng 1-2: Nhiệt pha loãng vô hạn của oleum ở 18°C

% SO_3 tự do	kJ/mol SO_3	% SO_3 tự do	kJ/mol SO_3
0	92,2	60	142,7
20	108,5	80	160,9
40	125,3	100	181,1

1.2.9- Nhiệt bay hơi

Nhiệt bay hơi nước từ dung dịch axit sunfuric nồng độ bất kỳ có thể xem như là tổng nhiệt pha loãng axit và nhiệt bay hơi nước ở nhiệt độ đã cho:

$$Q_{bh} = m(Q_1 - Q_2) + Lb, \quad (1-9)$$

trong đó m : lượng H_2SO_4 trong dung dịch axit ban đầu;

Q_1, Q_2 : nhiệt pha loãng axit 100% H_2SO_4 xuống nồng độ đầu C_1 và cuối C_2 , tính theo phương trình (1-4) hoặc tra trên đồ thị (1-6).

L: nhiệt bay hơi nước ở nhiệt độ đã cho, kJ/kg;

b: lượng nước bay hơi, kg.

Tương tự trên, có thể tính nhiệt bay hơi SO_3 từ oleum như sau:

$$Q_{bh} = mQ_1 - (m - m_1)Q_2 - m_1Q_3 + m_1q \quad (1-10)$$

trong đó Q_1, Q_2, Q_3 : nhiệt pha loãng vô hạn oleum đầu, cuối và SO_3 100%,
kJ/mol SO_3 ;

m: lượng SO_3 trong oleum đầu, mol;

m_1 : lượng SO_3 bay hơi;

q: nhiệt bay hơi 1 mol SO_3 lỏng, kJ/mol.

Chú ý: Các phương trình (1-9), (1-10) cũng có thể dùng để tính nhiệt hấp thụ H_2O và SO_3 bằng dung dịch axit sunfuric và oleum

2- TÍNH CHẤT CỦA SO_2 VÀ SO_3

2.1- ANHYDRIT SUNFURƠ SO_2

Anhydrit sunfurơ SO_2 - khối lượng phân tử 64,066 - ở nhiệt độ thường là chất khí không màu, có mùi sốc đặc trưng, kích thích mạnh mắt và cơ quan hô hấp. SO_2 dễ hoá lỏng (ở áp suất thường, nhiệt độ hoá lỏng của SO_2 là $-10,1^\circ\text{C}$)

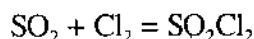
Anhydrit sunfurơ SO_2 hoà tan nhiều trong nước: ở 20°C , một thể tích nước hoà tan 40 thể tích SO_2 . Độ hoà tan của SO_2 trong dung dịch axit sunfuric nhỏ hơn trong nước. Khi tăng nồng độ dung dịch axit sunfuric, đầu tiên độ hoà tan của SO_2 giảm, đạt cực tiểu ở 85% H_2SO_4 sau đó lại tăng.

Khi kết hợp với nước, SO_2 tạo thành axit sunfurơ:



H_2SO_3 chỉ tồn tại trong dung dịch.

Khi tác dụng với clo, SO_2 tạo thành sunfurin clorua:



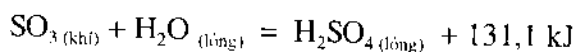
Trong các phản ứng hoá học, SO_2 vừa là chất khử, vừa là chất oxi hoá.

2.2- ANHYDRIT SUNFURIC SO_3

Anhydrit sunfuric SO_3 - khối lượng phân tử 80,056 - ở điều kiện thường là chất khí không màu. Trong không khí, nó phản ứng mạnh với hơi nước tạo nên những giọt axit nhỏ lơ lửng gọi là mù axit. Ở $44,75^\circ\text{C}$ SO_3 khí biến thành chất lỏng không màu.

SO₃ rắn có 3 dạng thù hình: α, β, γ có nhiệt độ nóng chảy tương ứng là 16,8; 31,5 và 62,2°C, trong đó dạng α có thành phần là SO₃, còn các dạng khác chẳng qua là sản phẩm của quá trình trùng hợp SO₃. Các dạng α, β, γ khác nhau về cấu tạo mạng lưới tinh thể, áp suất hơi, hoạt tính hoá học và các tính chất khác. Khi đốt nóng, các dạng β, γ sẽ bị phân ly thành SO₃.

SO₃ phản ứng mãnh liệt với nước và toả rất nhiều nhiệt.



SO₃ là chất oxi hoá và có khả năng hút nước rất mạnh, gây nên hiện tượng cacbon hoá động thực vật. Khi oxi hoá S, P, C_nH_m... SO₃ bị khử đến SO₂. Các dạng cao phân tử của SO₃ (β, γ) thì ngược lại, rất trơ về hoá học, khả năng phản ứng với nước và cacbon hoá rất yếu.

SO₃ lỏng hỗn hợp với SO₂ theo tỷ lệ bất kỳ.

SO₃ rắn hoà tan trong SO₂ lỏng nhưng không tạo thành hợp chất hoá học.

SO₃ khí tác dụng với HCl tạo thành axit closunfonic SO₂(OH)Cl.

3- BẢO QUẢN VÀ VẬN CHUYỂN AXIT SUNFURIC

3.1- BẢO QUẢN

Sản xuất axit sunfuric là một quá trình liên tục, vì vậy sản phẩm phải liên tục đưa về kho. Ở kho, axit sunfuric được chứa trong các thùng lớn có mái che để tránh bụi.

Thùng chứa axit sunfuric là những hình trụ đặt đứng hoặc nằm, làm bằng thép tấm, dung tích tới 3000 m³. Dung tích chung của các thùng phải đảm bảo chứa được lượng axit do phân xưởng sản xuất ra trong mười ngày. Thường mỗi kho có vài thùng để tiện việc sửa chữa, làm vệ sinh...

Các thùng chứa axit đậm đặc và oleum không cần phải xây lót bên trong. Riêng axit sunfuric tinh khiết và axit loãng phải lót gạch chịu axit. Ở kho thường có các thùng trộn để chế tạo axit theo nồng độ yêu cầu.

3.2- VẬN CHUYỂN

Để vận chuyển khối lượng lớn axit đi xa, thường dùng các toa thùng đường sắt, dung trọng tới 60 tấn. Khi vận chuyển lượng nhỏ ở cự ly gần thì dùng ô tô xitec, thùng thép chứa khoảng 0,2 đến 1 tấn, chai thuỷ tinh dung tích 30 - 45 lít. Axit acqui và axit tinh khiết thường đóng chai 1 lít.

4- GIỚI THIỆU VÀI LOẠI VẬT LIỆU CHẾ TẠO THIẾT BỊ TRONG SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

Trong dây chuyền sản xuất, axit sunfuric có nồng độ rất khác nhau, từ axit loãng vài % H_2SO_4 (công đoạn rửa khí) đến axit đậm đặc 98 - 99% H_2SO_4 hoặc oleum 20% SO_3 tự do (công đoạn hấp thụ). Tốc độ ăn mòn thiết bị, đường ống... phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ và nồng độ của nó. Chọn vật liệu thích hợp để chế tạo thiết bị có ảnh hưởng rất lớn đến các chỉ tiêu kinh tế, kỹ thuật.

Khi chọn vật liệu cần chú ý mấy yêu cầu sau:

- Chịu được môi trường ăn mòn và nhiệt độ cao, có độ bền cơ học lớn.
- Dễ gia công, đúc, hàn...
- Rẻ tiền

Sau đây, giới thiệu vài loại vật liệu thường dùng trong công nghiệp sản xuất axit sunfuric.

4.1- KIM LOẠI VÀ HỢP KIM

4.1.1- Thép

Thép khá bền trong môi trường oleum vì trên bề mặt của nó có hình thành một lớp sắt sunfat đặc xít không tan trong oleum. Thép thường được dùng để chế tạo tháp hấp thụ oleum, thùng chứa, giàn làm nguội axit, ống dẫn và các chi tiết trong tháp hấp thụ oleum.

Thép cũng bền trong môi trường axit thấp vì các nitơ oxit hoà tan trong đó đã thụ động hoá bề mặt thép, tạo nên màng oxit bảo vệ. Do đó thép còn được dùng để chế tạo các thiết bị, đường ống trong phân xưởng sản xuất axit sunfuric theo phương pháp thấp. Ngoài ra, thép còn được dùng để làm các thùng chứa và vận chuyển axit đậm đặc ở kho chứa.

4.1.2- Gang

Trong môi trường axit sunfuric, gang bền hơn thép, lại rẻ tiền và dễ gia công nên được dùng nhiều làm các đường ống dẫn axit, giàn làm nguội, van, bơm axit... Khi có thêm một ít kim loại khác vào thì độ bền của gang tăng lên rất nhiều.

Gang không chịu được tác dụng lâu dài của oleum và SO_3 vì trong môi trường đó nó dễ bị rạn nứt.

4.1.3- Chì

Chì bền trong môi trường dung dịch axit sunfuric loãng vì trên bề mặt của nó có

tạo thành lớp chì sunfat không tan. Với axit sunfuric đậm đặc, lớp bảo vệ này sẽ bị hoà tan.

Chì thường được dùng để làm hoặc lót các thiết bị, đường ống có tiếp xúc với dung dịch axit loãng.

Hiện nay đang có xu hướng thay chì bằng các vật liệu khác bền, nhẹ và rẻ tiền hơn.

4.1.4- Hợp kim

Trong sản xuất và cô đặc axit sunfuric, người ta thường dùng loại hợp kim gọi là ferosilic, thành phần của nó gồm 80-85% Fe; 13-17% Si; 2-5% Mn; 2,5% Ni; 1,3% C... Hợp kim loại này bền ở mọi nồng độ axit nhưng không bền trong oleum. Nó thường dùng để làm các đường ống, bơm, van, các chi tiết định hình...

Tuy nhiên, loại hợp kim này có một số nhược điểm như rất cứng và giòn, khó gia công, dễ nứt khi thay đổi nhiệt độ đột ngột... nên việc sử dụng nó cũng bị hạn chế.

4.1.5- Thép không gỉ

Trong sản xuất axit sunfuric còn dùng nhiều loại thép không gỉ có chứa các kim loại Mn, Co, Ni, Cr, Mo, Ti... Các loại thép này chịu được axit sunfuric đặc cả ở nhiệt độ cao. Vì vậy thường dùng để chế tạo các thiết bị làm nguội axit, vòi phun axit... trong các tháp sấy và hấp thụ monohydrat.

4.2- CÁC VẬT LIỆU VÔ CƠ

Từ lâu người ta đã dùng các loại đất đá và khoáng thiên nhiên như đá hoa cương (granit), andezit, thạch anh, amian... để làm các tấm xây lót trong các tháp, bể chứa và các thiết bị khác. Để gắn chặt các tấm lót với nhau và với bề mặt lót, người ta dùng các loại xi măng và vữa chịu axit.

Hiện nay còn dùng bê tông chịu axit để làm các thiết bị và lót bề mặt, có loại chịu được nhiệt độ cao tới 800-1000°C.

Để tăng bề mặt tiếp xúc giữa khí và lỏng, thường dùng các loại đệm gốm, sứ. Ngoài ra, gốm sứ còn dùng làm các đường ống dẫn axit, van và các chi tiết định hình khác...

Gần đây người ta còn dùng các thiết bị tráng men. Nó bền với mọi nồng độ axit và các khí ăn mòn mạnh, có khi chịu được cả ở nhiệt độ sôi của axit.

4.3- CÁC VẬT LIỆU HỮU CƠ

Các vật liệu hữu cơ chống ăn mòn chủ yếu là các chất polyme tổng hợp. Chúng

rất bền trong axit loãng.

Vật liệu hữu cơ có đặc điểm là rất dễ gia công (ép, đúc, dán...), nhẹ và rẻ, thời gian sử dụng lâu... nhưng lại kém bền nhiệt và cơ (chỉ chịu được tới nhiệt độ khoảng 100°C).

4.3.1- Faolit

Chế tạo từ nhựa phenol formaldehit và các chất độn (amian, grafit, cát...). Faolit dùng làm thùng chứa axit, bơm ly tâm, van áp lực, ống dẫn, các chi tiết định hình... Nhiệt độ làm việc cao nhất của nó là $150 - 170^{\circ}\text{C}$ tùy theo nồng độ axit.

4.3.2- Vinylplat

Chế tạo từ PVC (polyvinylclorua) dùng làm các tấm lót, ống dẫn, quạt khí...

4.3.3- Polyisobutylen

Là hợp chất polyme dạng caosu, dùng làm các tấm lót bảo vệ thiết bị, đường ống; làm các tấm đệm ở mặt bích nối đường ống dẫn môi trường ăn mòn mạnh. Phạm vi nhiệt độ sử dụng nó từ -55 đến 100°C .

4.3.4- Antecmit

Chế tạo từ than đá và grafit nhân tạo. Nó chịu ăn mòn và dẫn nhiệt tốt (hệ số dẫn nhiệt $120 - 150 \text{ kJ/m.giờ.độ}$). Antecmit dễ gia công, chịu được axit có hoà tan SO_2 ở nhiệt độ tới 120°C , vì vậy dùng làm thiết bị làm nguội axit rửa rất tốt.

Ngoài ra, gần đây còn dùng các ống bằng polyetylen để dẫn axit loãng. Trong các môi trường ăn mòn rất mạnh (axit sunfuric đậm đặc, oleum, axit closunfonic, "cường thủy"...) polytetrafloetylen có thể chịu được nhiệt độ từ -250 đến 250°C .

CHƯƠNG II

CHẾ TẠO KHÍ ANHYDRIT SUNFURƠ SO_2

1- NGUYÊN LIỆU ĐỂ SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

Nguyên liệu để sản xuất axit sunfuric rất phong phú, bao gồm lưu huỳnh nguyên tố và tất cả các hợp chất có chứa lưu huỳnh, như các muối sunfua, sunfat kim loại, khí thiên nhiên... Tổng hàm lượng lưu huỳnh trong vỏ quả đất khoảng chừng 0,1%.

Sau đây giới thiệu vài dạng nguyên liệu dùng trong sản xuất axit sunfuric.

1.1- QUẶNG PYRIT

1.1.1- Pyrit thường

Thành phần chủ yếu của quặng pyrit là sắt sunfua FeS_2 chứa 53,44% S và 46,56% Fe. FeS_2 thường ở dạng tinh thể pyrit hình lập phương (khối lượng riêng 4,95-5,0 g/cm³), cũng có khi ở dạng tinh thể macazit hình thoi (khối lượng riêng 4,55 g/cm³). Ở 450°C macazit chuyển thành pyrit có toả nhiệt.

Quặng pyrit thường gặp là một loại khoáng màu vàng xám, khối lượng đồ đồng khoảng 2200 đến 2400 kg/m³ tùy theo kích thước hạt quặng. Trong quặng có lẫn nhiều tạp chất như các hợp chất của đồng (chủ yếu là FeCuS_2 , Cu_2S , CuS), chì, kẽm, niken, bạc, vàng, coban, selen, telur, silic; các muối cacbonat, sunfat canxi, magie... Vì vậy hàm lượng thực tế của lưu huỳnh trong quặng dao động trong khoảng 30-52%

Ngoài ra còn thấy loại hợp chất của lưu huỳnh và sắt có thành phần phức tạp hơn như $\text{Fe}_n\text{S}_{n+1}$ ($n \geq 5$) gọi là pyrotin hay pyrit từ.

Quặng pyrit có nhiều ở Nga, Tây Ban Nha, Nhật Bản, Canada, Bồ Đào Nha, Na Uy, Italia...

Ở miền Bắc nước ta mới chỉ phát hiện một số mỏ pyrit, nhưng nói chung hàm lượng lưu huỳnh thấp (khoảng 20-30% S), trữ lượng không lớn lắm.

1.1.2- Pyrit tuyển nổi

Trong quặng pyrit có rất nhiều tạp chất, một trong số tạp chất có giá trị là đồng. Nếu hàm lượng đồng trong quặng pyrit lớn hơn 1% thì đem quặng này sản xuất đồng

có lợi hơn là đốt trực tiếp để sản xuất axit sunfuric.

Trước khi đem luyện đồng, thường dùng phương pháp tuyển nổi để làm giàu đồng của quặng này lên khoảng 15-20% Cu (gọi là tinh quặng đồng). Phần bã thải của quá trình tuyển nổi chứa khoảng 32-40% S gọi là quặng pyrit tuyển nổi, dùng để sản xuất axit sunfuric. Cứ tuyển 100 tấn quặng thu được 15-20 tấn tinh quặng đồng và 80-85 tấn pyrit tuyển nổi. Nếu tiếp tục tuyển lần hai sẽ thu được tinh quặng pyrit chứa tới 45-50% S.

Quặng pyrit tuyển nổi có kích thước rất nhỏ (khoảng 0,1 mm) và độ ẩm khá lớn (12-15%) gây khó khăn cho quá trình vận chuyển và đốt. Vì vậy trước khi sử dụng phải sấy để giảm hàm ẩm xuống.

1.1.3- Pyrit lẫn than

Than đá ở một số mỏ có lẫn cả quặng pyrit, có loại chứa tới 3-5% S làm giảm chất lượng của than. Vì vậy phải loại bỏ các cục than có lẫn pyrit. Phần than cục loại bỏ này chứa tới 33-42% S và 12-18% C gọi là pyrit lẫn than.

Pyrit lẫn than tuy có hàm lượng S lớn nhưng không thể đốt ngay để sản xuất axit sunfuric vì hàm lượng cacbon trong đó rất lớn, khi cháy:

- Nhiệt lượng toả ra rất lớn, làm nhiệt độ khí tăng cao, có thể làm cho lò đốt mau chóng bị phá huỷ.

- Tiêu tốn nhiều oxi làm giảm nồng độ SO_2 và O_2 trong khí lò, gây khó khăn cho các giai đoạn tiếp theo của quá trình sản xuất.

Vì vậy phải nghiền và rửa quặng lẫn than để giảm hàm lượng cacbon trong quặng xuống 3 - 6% (riêng lò lớp sôi có thể đốt được cả quặng có hàm lượng C cao).

Khi đốt quặng lẫn than, ngoài SO_2 còn tạo ra một ít khí CO_2 , H_2S , CS_2 , COS , S... Những khí này không có ảnh hưởng gì lớn đến quá trình sản xuất. Nếu dùng không khí giàu oxi để đốt quặng, có thể giảm được hàm lượng các khí đó.

Ở miền Bắc nước ta, mỏ than Na Dương (Lạng Sơn) cũng chứa nhiều lưu huỳnh (có mẫu tới 6 - 8% S). Việc nghiền cứu tách được lưu huỳnh khỏi than có ý nghĩa kinh tế kỹ thuật rất lớn vì tăng được chất lượng than, đảm bảo an toàn (tránh hiện tượng than tự bốc cháy) đồng thời tận dụng được lưu huỳnh là loại nguyên liệu ta phải mua của nước ngoài.

1.2- LƯU HUỖNH NGUYÊN TỐ (S)

Lưu huỳnh nguyên tố là một trong những dạng nguyên liệu tốt nhất để sản xuất axit sunfuric vì:

- Khi đốt lưu huỳnh ta thu được hỗn hợp khí có hàm lượng SO_2 và O_2 cao. Điều này rất quan trọng trong việc sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc.

- Lưu huỳnh chứa rất ít tạp chất (đặc biệt là các hợp chất của asen) và khi cháy không có xỉ nên đơn giản được dây chuyền sản xuất đi rất nhiều (bớt được các thiết bị đặc biệt để làm sạch khí).

- Khi sản xuất với quy mô lớn và xa nguồn nguyên liệu thì lưu huỳnh lại là nguyên liệu rẻ tiền.

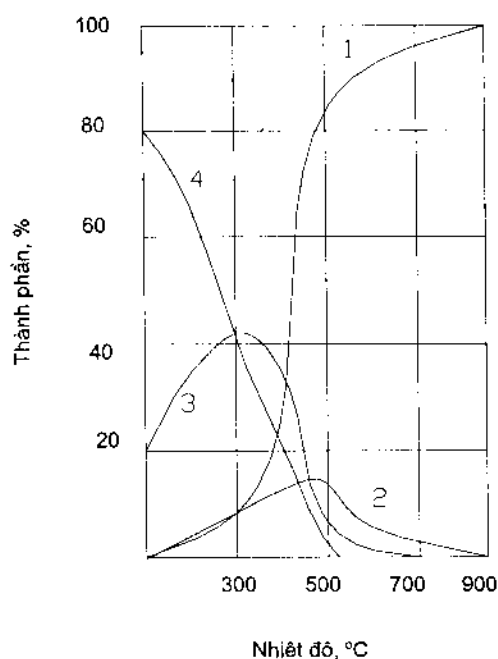
Lưu huỳnh được sử dụng chủ yếu trong các ngành công nghiệp sản xuất axit sunfuric (khoảng 50% tổng lượng S), công nghiệp giấy - xenlulo (khoảng 25%), nông nghiệp (10 - 15%)...

1.2.1- Tính chất của lưu huỳnh

Ở nhiệt độ thường, lưu huỳnh là chất rắn màu vàng. Nó có hai dạng thù hình: hình thoi (khối lượng riêng $2,07 \text{ g/cm}^3$) và đơn tà (khối lượng riêng $1,96 \text{ g/cm}^3$).

Lưu huỳnh dẫn điện và nhiệt rất kém, thực tế không tan trong nước. Khi nóng chảy ($112,8^\circ\text{C}$ đối với dạng hình thoi và $119,3^\circ\text{C}$ đối với dạng đơn tà) lưu huỳnh nở ra khá nhiều (tăng tới 15% thể tích).

Tính chất của lưu huỳnh lỏng phụ thuộc vào cấu tạo phân tử của nó: ở điều kiện bình thường, phân tử lưu huỳnh gồm các vòng 8 nguyên tử khép kín (S_8). Ở 160°C các vòng kín mở ra thành các mạch thẳng làm độ nhớt của nó tăng lên. Tiếp tục đun nóng, các mạch bị đứt ngắn ra, làm độ nhớt giảm. Đến $444,6^\circ\text{C}$ lưu huỳnh bắt đầu



Hình 2-1: Thành phần hơi lưu huỳnh:

- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1- S_2 | 3- S_6 |
| 2- S_4 | 4- S_8 |

sôi. Hơi lưu huỳnh gồm cả S_8 , S_6 , S_4 và S_2 . Ở khoảng 900°C , hơi lưu huỳnh chủ yếu là S_2 . Trên 1600°C hơi lưu huỳnh bắt đầu bị phân huỷ thành nguyên tử S.

1.2.2- Điều chế lưu huỳnh

- Quặng lưu huỳnh thiên nhiên chứa khoảng 15 - 20% S, loại giàu tới 70% S. Nói chung, những quặng chứa trên 20% S đều có thể đem đốt trực tiếp lấy SO_2 sản xuất axit sunfuric, nhưng thường thường người ta đem đi tách S. Có nơi dùng phương pháp tuyển nổi (có nấu chảy lưu huỳnh trong quặng) để tách S; có nơi lấy S trực tiếp từ mỏ bằng cách dùng nước quá nhiệt nấu chảy lưu huỳnh trong quặng ngay tại các giếng khoan, sau đó dùng không khí nén đẩy S lỏng lên. Khai thác theo phương pháp sau rất nhanh, rẻ nhưng hiệu suất lấy S thấp (khoảng 30 - 60%).

- Trong khí thải của các ngành công nghiệp luyện kim màu, gia công dầu mỏ, khí thiên nhiên, khí dầu mỏ... cũng chứa nhiều hợp chất của lưu huỳnh (H_2S , SO_2 , CSO_2 , COS ...). Khí H_2S , SO_2 sau khi tách các tạp chất có thể trực tiếp đem sản xuất axit sunfuric hoặc đem sản xuất lưu huỳnh.

Quá trình sản xuất lưu huỳnh từ H_2S gồm mấy bước chính sau:

Đầu tiên dùng không khí đốt cháy 1/3 tổng lượng H_2S :

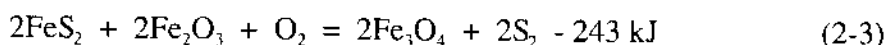


Sau đó trộn lượng H_2S còn lại (2/3) vào hỗn hợp khí thu được ở trên rồi cho đi qua chất xúc tác bauxit, ở $200 - 250^\circ\text{C}$ có phản ứng:

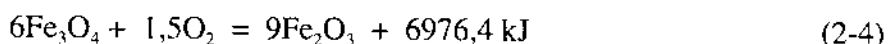


- Hiện nay có rất nhiều công trình nghiên cứu tách lưu huỳnh từ quặng pyrit, vì vận chuyển pyrit đắt gấp đôi lưu huỳnh và đầu tư, tiêu hao... khi sản xuất axit sunfuric từ pyrit cũng lớn hơn nhiều so với từ lưu huỳnh.

Một trong các phương pháp tách lưu huỳnh từ pyrit là dùng không khí đốt hỗn hợp quặng pyrit và xỉ trong lò lớp sôi. Phản ứng tổng quát:



Fe_3O_4 tạo thành lại bị oxi hoá ngay trong lớp sôi thành Fe_2O_3 :



Hơi lưu huỳnh bay ra sẽ ngưng tụ trên bề mặt làm nguội.

1.3- THẠCH CAO

Đây cũng là một nguồn nguyên liệu phong phú để sản xuất axit sunfuric vì nhiều nước trên thế giới có mỏ thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hoặc CaSO_4). Ngoài ra trong

quá trình sản xuất axit photphoric, supe photphat kép, nitrophot, nitrophotka... cũng thải ra một lượng lớn CaSO_4 .

Thường thường, từ thạch cao người ta sản xuất liên hợp cả axit sunfuric và xi măng. Muốn thế, đốt hỗn hợp thạch cao, đất sét và than trong lò quay. Khi đó, CaSO_4 bị khử, cho SO_2 đem đi sản xuất axit sunfuric; phần xỉ còn lại thêm một số phụ gia, đem nghiền để sản xuất xi măng.

1.4- CÁC CHẤT THẢI CÓ CHỨA S

1.4.1- Khí lò luyện kim màu

Khí lò trong quá trình đốt các quặng kim loại màu như quặng đồng, chì, thiếc, kẽm... có chứa nhiều SO_2 . Đây là một nguồn nguyên liệu rẻ tiền để sản xuất axit sunfuric vì cứ sản xuất 1 tấn đồng, có thể thu được 7,3 tấn SO_2 mà không cần lò đốt quặng trong dây chuyền sản xuất axit sunfuric. Ngoài ra, việc thu hồi SO_2 trong khí lò còn tăng cường bảo vệ sức khỏe cho công nhân và nhân dân xung quanh nhà máy.

Để đốt quặng trong lò luyện kim màu có thể dùng các loại lò nung, lò chuyển, lò bọc nước, lò phản xạ, lò lớp sôi...

Thành phần khí lò phụ thuộc vào nguyên liệu, cấu tạo lò và điều kiện đốt. Vì vậy nồng độ SO_2 trong khí lò dao động trong phạm vi khá rộng.

Bảng 2-1: Thành phần khí thải của các nhà máy luyện đồng

Loại lò	Thành phần khí, %		
	SO_2	SO_3	O_2
Lò nung	7 - 10	0,3 - 0,5	8 - 11
Lò bọc nước	4 - 8		9 - 15
Lò chuyển	8	0,5	10
Lò phản xạ	1 - 2,5		0,3 - 1,2
Lò lớp sôi	8 - 14		3 - 10

Riêng ở lò nung và lò lớp sôi, thành phần khí tương tự như khi đốt quặng pyrit nên có thể dùng trực tiếp để sản xuất axit sunfuric. Còn khí các lò khác, có thể dùng khí thiên nhiên (metan) để khử SO_2 thành S.

1.4.2- Khí hydro sunfua

Khi cốc hoá than, khoảng 50% tổng lượng lưu huỳnh có trong than sẽ đi theo khí cốc, chủ yếu ở dạng H_2S (95%). Lượng H_2S trong khí cốc hàng năm trên toàn thế giới tới hàng triệu tấn. Thu hồi lượng H_2S này không những có ý nghĩa kinh tế mà còn đảm bảo điều kiện vệ sinh công nghiệp.

Từ H_2S có thể sản xuất axit sunfuric theo phương pháp xúc tác ướt (xem chương sau) hoặc đem sản xuất lưu huỳnh nguyên tố.

1.4.3- Khói lò

Khi đốt than trong lò của các nồi hơi, lưu huỳnh và các hợp chất của nó có trong than sẽ chuyển thành SO_2 . Hàng năm trên thế giới đốt hàng tỷ tấn than, trong đó khói lò đã thải vào khí quyển hàng chục triệu tấn lưu huỳnh. Đây cũng là nguồn nguyên liệu đáng kể để sản xuất axit sunfuric. Tất nhiên muốn sử dụng được nó còn phải giải quyết vấn đề thu hồi và làm giàu khí SO_2 hoặc thiết lập sơ đồ sản xuất axit sunfuric trực tiếp từ khí SO_2 nghèo.

1.4.4- Axit sunfuric thải

Sau khi dùng axit sunfuric làm tác nhân hút nước, tinh chế dầu mỏ, sunfo hoá các hợp chất hữu cơ... sẽ thu được chất thải chứa nhiều H_2SO_4 (20 - 50%).

Trong công nghệ gia công kim loại và chế tạo máy, sau khi rửa kim loại cũng thu được chất thải chứa 2 - 4% H_2SO_4 và khoảng 25% FeSO_4 . Chất thải khi sản xuất TiO_2 chứa 15 - 20% H_2SO_4 và 45 - 55% FeSO_4 .

Có ba hướng sử dụng chất thải này:

- Tách các tạp chất rồi cô đặc để thu hồi H_2SO_4
- Phân huỷ nhiệt thu hồi SO_2 để sản xuất axit sunfuric
- Dùng trực tiếp vào các mục đích không cần axit sunfuric sạch.

Ở Mỹ mỗi năm sản xuất hàng triệu tấn axit sunfuric đi từ khí thải.

Tóm lại, nguyên liệu để sản xuất axit sunfuric rất phong phú. Tỷ lệ giữa các dạng nguyên liệu dùng trong công nghiệp sản xuất axit sunfuric không ngừng thay đổi theo thời gian và tùy từng nước.

Hiện nay, tính chung trên toàn thế giới thì tỷ lệ các nguyên liệu chính dùng để sản xuất axit sunfuric như sau: Lưu huỳnh chiếm khoảng 2/3, pyrit 1/6, còn lại là các dạng nguyên liệu khác.

Phương hướng sử dụng nguyên liệu trong sản xuất axit sunfuric hiện nay là:

- 1- Tận dụng SO_2 trong khí thải của các lò luyện kim màu, H_2S trong khí cốc, khí thiên nhiên.
- 2- Tận dụng quặng lẫn than, quặng tuyển nổi, axit thải.
- 3- Sản xuất liên hợp axit sunfuric và xi măng từ thạch cao.

2- CHUẨN BỊ NGUYÊN LIỆU TRƯỚC KHI ĐỐT

Như đã trình bày ở phần trên, để tạo ra khí SO_2 có thể đốt lưu huỳnh, pyrit, H_2S ; phân huỷ thạch cao...

Trước khi đốt phải qua giai đoạn gia công cơ, nhiệt tùy theo dạng nguyên liệu

Ví dụ: quặng pyrit thông thường có kích thước 50-200 mm, vì vậy phải đưa qua công đoạn đập, nghiền, sàng để có kích thước nhất định (tùy loại lò đốt); quặng tuyển nổi phải sấy sơ bộ để giảm hàm ẩm; lưu huỳnh đốt trong lò phun phải nấu chảy, lắng tách cặn...

Nói chung, cơ sở lý thuyết và kỹ thuật của các quá trình trên đã được trình bày kỹ ở giáo trình "Quá trình và thiết bị trong công nghiệp hoá học". Bạn đọc cần xem kỹ lại trước khi sang phần tiếp theo.

3- ĐỐT NGUYÊN LIỆU

3.1- CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA QUÁ TRÌNH ĐỐT NGUYÊN LIỆU

3.1.1- Phản ứng cháy của nguyên liệu

3.1.1.1- Khi đốt pyrit, đầu tiên có phản ứng trung gian phân huỷ nhiệt:



Cấu tạo phân tử FeS_2 tương tự cấu tạo phân tử peroxit kim loại hoá trị 2. Vì vậy quá trình phân huỷ FeS_2 cũng giống phân huỷ peroxit thành oxit và oxi.

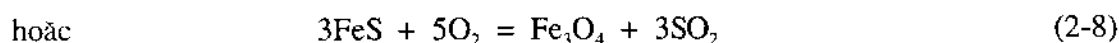
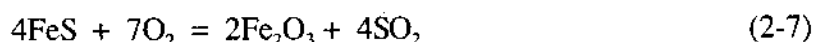
Ví dụ: áp suất riêng phần của hơi lưu huỳnh trên FeS_2 phụ thuộc vào nhiệt độ như sau:

Nhiệt độ, °C	570	600	630	650	700
P_{S_2} , mmHg	0,55	5,5	38,0	113,5	1210

Hơi lưu huỳnh tách ra sẽ cháy giống như khi đốt lưu huỳnh nguyên tố:



Sau khi tách lưu huỳnh, nguyên liệu trở nên xốp, tạo điều kiện tốt cho nó tiếp tục cháy. FeS cũng cháy theo phản ứng:



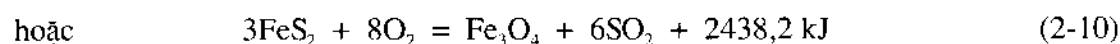
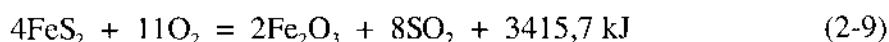
Vì đây là phản ứng giữa nhiều phân tử nên chưa xác định được cơ chế chính xác

của nó. Hiện nay có một số giả thuyết sau:

Thuyết thứ nhất cho rằng giai đoạn đầu tiên của quá trình oxi hoá FeS là tạo thành muối sắt sunfat, sau đó mới phân huỷ thành oxit. Thuyết khác lại cho rằng FeS bị oxi hoá trực tiếp thành các oxit.

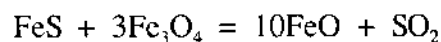
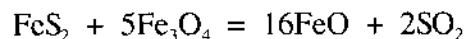
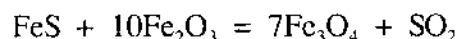
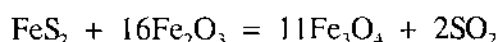
Theo K.M. Malin, quá trình oxi hoá FeS ở nhiệt độ thấp có giai đoạn trung gian tạo thành muối sunfat, còn ở nhiệt độ cao thì trực tiếp thành các oxit.

Dù theo cơ chế nào thì quá trình phản ứng cháy của pyrit cũng xảy ra theo phương trình tổng quát sau:



Điều kiện thuận lợi cho phản ứng (2-10) là nhiệt độ cao, hàm lượng SO_2 trong khí và hàm lượng các tạp chất không cháy trong quặng lớn.

Quá trình cháy của quặng không những chỉ xảy ra giữa pyrit và oxi mà còn xảy ra giữa các pha rắn với nhau:



Các oxit sắt hoá trị thấp tạo thành lại bị oxi trong khí lò oxi hoá thành Fe_2O_3 ; Fe_2O_3 lại phản ứng với FeS_2 , FeS ...

Các muối sunfat có trong quặng (sunfat chì, canxi, bari...) không bị phân huỷ, các muối cacbonat bị nhiệt phân thành CO_2 và các oxit kim loại tương ứng, sau này chúng sẽ chuyển thành muối sunfat.

Tóm lại, sản phẩm của quá trình đốt quặng pyrit gồm hỗn hợp khí lò chứa SO_2 (lẫn một ít SO_3) và xỉ chủ yếu là Fe_2O_3 hoặc Fe_3O_4 . Sở dĩ có SO_3 trong khí lò là vì ở nhiệt độ thấp, một phần muối sunfat trong quặng bị phân huỷ cho SO_3 , mặt khác bản thân Fe_2O_3 trong xỉ đóng vai trò chất xúc tác chuyển hoá SO_2 thành SO_3 . Tất nhiên SO_3 chỉ tồn tại trong khí lò khi nhiệt độ khí ra khỏi lò nhỏ hơn nhiệt độ phân huỷ hoàn toàn SO_3 .

3.1.1.2- Khi đốt pyrit lẫn than, ngoài lưu huỳnh, cacbon có trong quặng cũng cháy theo phản ứng chủ yếu sau:



3.1.1.3- Trong các lò luyện đồng, kẽm... tinh quặng cũng cháy theo các phản ứng:

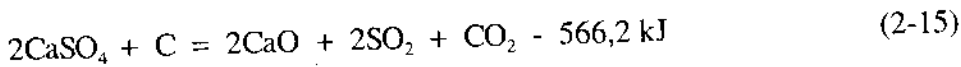


Ngoài ra lượng FeS_2 và FeS lẫn trong tinh quặng cũng cháy như khi đốt pyrit.

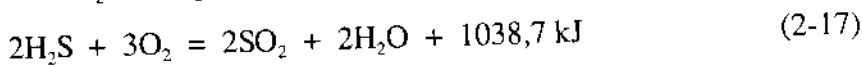
3.1.1.4- Khi phân huỷ thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), đầu tiên nó bị khử nước kết tinh thành CaSO_4 khan, đến $1400 - 1500^\circ\text{C}$ CaSO_4 bị khử theo phản ứng:



Khi có C, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ,... nhiệt độ phân huỷ CaSO_4 sẽ giảm xuống



3.1.1.5- Quá trình đốt S, H_2S tương đối đơn giản vì sản phẩm của quá trình cháy chỉ là khí lò chứa SO_2 .



3.1.2- Thành phần khí lò

Trong quá trình đốt các loại nguyên liệu chứa lưu huỳnh, oxi không chỉ để tạo ra SO_2 mà còn để oxi hoá các thành phần khác chứa trong nguyên liệu, như oxi hoá kim loại thành các oxit (khi đốt pyrit, tinh quặng đồng, kẽm...); hydro thành nước (khi đốt H_2S); cacbon thành CO_2 ; asen, selen, telur... thành các oxit tương ứng... Vì vậy, thành phần khí lò phụ thuộc vào dạng nguyên liệu và hàm lượng oxi trong khí đưa vào lò (không khí, không khí giàu oxi hay oxi nguyên chất...).

3.1.2.1- Thông thường khí lò gồm SO_2 , O_2 , N_2 , hơi nước và một số tạp chất khác như SO_3 , As_2O_3 , SeO_2 , HF, SiF_4 , bụi...

Nồng độ của oxi, SO_2 , SO_3 có liên quan mật thiết với nhau qua phương trình:

$$C_{\text{O}_2} = n - \left(m - \frac{n(m-1)}{100} \right) \cdot C_{\text{SO}_2} - \left(m + 0,5 \frac{n(m-0,5)}{100} \right) \cdot C_{\text{SO}_3}, \quad (2-18)$$

trong đó: C_{O_2} , C_{SO_2} , C_{SO_3} : nồng độ của O_2 , SO_2 , SO_3 trong khí lò, % thể tích;

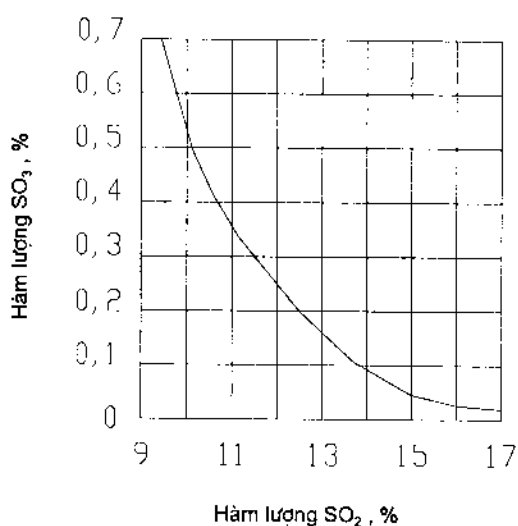
m: tỷ lệ giữa số phân tử O_2 tham gia phản ứng và số phân tử SO_2 tạo thành theo phương trình phản ứng cháy;

n: nồng độ oxi trong không khí thổi vào lò đốt, % thể tích.

Nếu dùng không khí đốt quặng thì	$n = 21\%$
Khi đốt: H_2S, ZnS	$m = 1,5$
S	$m = 1,0$
pyrit (phản ứng 2-9)	$m = 1,375$
(phản ứng 2-10)	$m = 1,333$

3.1.2.2- Hàm lượng SO_3 trong khí lò phụ thuộc vào nhiệt độ đốt, nồng độ oxi trong khí lò, cấu tạo lò và phụ thuộc vào điều kiện xảy ra quá trình oxi hoá SO_2 (thời gian tiếp xúc giữa SO_2 và xỉ, kích thước hạt quặng, cường độ đảo trộn...).

Khi đốt quặng trong lò nhiều tầng thì hàm lượng SO_3 khoảng 5 - 10% lượng SO_2 , trong lò đốt quặng bột thì hàm lượng SO_3 nhỏ hơn (2 - 3% lượng SO_2). Trong lò lớp sôi, do không khí và quặng được đảo trộn mãnh liệt nên tốc độ cháy của quặng rất cao. Vì vậy, nồng độ SO_2 trong khí lò rất lớn (14 - 15%), nồng độ oxi nhỏ (2 - 3%). Mặt khác, nhiệt độ trong lò lại rất cao nên mức oxi hoá SO_2 thành SO_3 rất nhỏ (hình 2-2)



Hình 2-2: Quan hệ giữa nồng độ SO_2 và SO_3 trong hỗn hợp khí lò lớp sôi.

3.1.2.3- Như đã nói ở trên, các tạp chất asen, telur, selen... sẽ bị oxi hoá thành các oxit As_2O_3 , TeO_2 , SeO_2 , ReO_2 , Re_2O_7 ... một phần theo khí lò, một phần nằm lại trong xỉ.

Xỉ của lò lớp sôi có khả năng hấp phụ nhiều As_2O_3 , SeO_2 ; vì vậy khí lò lớp sôi chứa ít As_2O_3 , SeO_2 hơn khí lò khác hàng trăm lần.

Quá trình hấp phụ asen oxit bằng xỉ quặng trong lò lớp sôi gồm ba giai đoạn:

Đầu tiên asen trong quặng bị oxi hoá thành As_2O_3 đi vào pha khí.

Giai đoạn thứ hai: Khí As_2O_3 bị hấp phụ trên bề mặt xỉ và bị oxi hoá tiếp thành As_2O_5 :

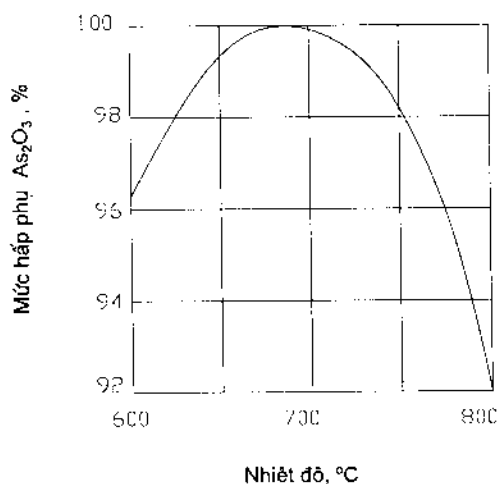


Ở đây sắt oxit đóng vai trò chất xúc tác cho quá trình oxi hoá.

Giai đoạn thứ ba: As_2O_5 tác dụng với sắt oxit tạo thành hợp chất asenat ít bay hơi:



Khi tăng nhiệt độ, đầu tiên mức hấp phụ As_2O_3 tăng, đạt giá trị cực đại, sau đó giảm (hình 2-3).



Hình 2-3: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến mức hấp phụ As_2O_3 trong khí của xỉ lò lớp sôi.

Sở dĩ như vậy là vì khi tăng nhiệt độ, một mặt làm tăng tốc độ oxi hoá As_2O_3 theo phản ứng (2-19) và tốc độ tạo thành sắt asenat theo phản ứng (2-20), mặt khác lại làm tăng mức phân ly As_2O_5 thành As_2O_3 và O_2 , do đó cũng làm tăng mức phân huỷ sắt asenat.

Khi tăng hàm lượng oxi trong khí, mức hấp phụ As_2O_3 tăng vì khi đó giảm quá trình phân ly As_2O_5 và tăng tốc độ phản ứng (2-20) tạo thành sắt asenat. Nếu trong khí lò không có oxi thì sắt oxit hoàn toàn không có khả năng hấp phụ As_2O_3 vì khi đó không tạo thành As_2O_5 và sắt asenat.

Khi tăng nồng độ SO_2 trong khí, mức hấp phụ As_2O_3 giảm vì sắt oxit Fe_2O_3 là chất xúc tác cho quá trình oxi hoá SO_2 thành SO_3 sẽ bị sunfat hoá, làm giảm tốc độ phản ứng tạo thành sắt asenat (2-20).

Khi đốt các tinh quặng đồng, kẽm... trong lò lớp sôi thì quá trình cũng xảy ra tương tự.

3.1.2.4- Flo chứa trong quặng khi cháy sẽ chuyển thành khí HF đi vào khí lò. Do có tác dụng với các hợp chất của silic nên một phần HF chuyển thành SiF_4 .

Trong các lò lót bê tông chịu nhiệt, Na_2SiF_6 (chất làm đông rắn nhanh) sẽ phân huỷ thành SiF_4 và HF đi vào khí lò.

3.1.3- Lượng và thành phần xỉ

Tính chất hoá lý của xỉ và lượng xỉ tạo thành khi đốt quặng phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu, mức độ cháy của lưu huỳnh, kích thước hạt quặng, điều kiện đốt quặng...

Để tính lượng xỉ tạo thành khi đốt quặng có thể dùng một số công thức sau:

- Khi đốt pyrit:

$$X = \frac{160 - C_{S_q}}{160 - C_{S_x}}, \quad (2-21)$$

trong đó: X: hiệu suất tạo xỉ, kg xỉ/kg quặng khô;

C_{S_q} , C_{S_x} : hàm lượng lưu huỳnh trong quặng khô và trong xỉ, %.

- Khi đốt quặng kẽm:

$$X = \frac{200 - C_{S_q}}{200 - C_{S_x}} \quad (2-22)$$

- Khi đốt quặng lẫn than:

$$X = \frac{160 - C_{S_q} - 1,6C_C}{160 - C_{S_x}} \quad (2-23)$$

trong đó: C_C : hàm lượng C trong quặng khô, %.

Khi tính lượng xỉ cần chú ý: lượng xỉ tạo thành gồm lượng xỉ tháo ra ở lò và cả lượng bụi xỉ đi theo khí lò.

Lưu huỳnh không cháy hết còn nằm lại trong xỉ ở dạng hợp chất với đồng, sắt (chủ yếu là FeS) và dạng muối sunfat canxi, bary... Ngoài ra, trong xỉ còn có các muối silicat, các sản phẩm của quá trình oxi hoá các tạp chất trong quặng...

3.1.4- Nhiệt cháy và nhiệt độ bốc cháy của nguyên liệu

3.1.4.1- Nhiệt cháy

Nhiệt toả ra khi cháy nguyên liệu chứa lưu huỳnh (nhiệt cháy) phụ thuộc vào

dạng nguyên liệu và mức cháy của lưu huỳnh trong đó. Có thể tính nhiệt cháy theo phương trình sau:

$$Q = \frac{q \cdot C_{S_{ch}}}{100} \quad (2-24)$$

trong đó q : nhiệt toả ra khi cháy hoàn toàn 1kg S trong nguyên liệu khô, kJ/kg
 $C_{S_{ch}}$: hàm lượng lưu huỳnh thực tế đã cháy, %:

$$C_{S_{ch}} = C_{S_t} - X \cdot C_{S_x}$$

Dưới đây là giá trị q của một vài loại nguyên liệu:

Nguyên liệu	S	ZnS	Pyrit, theo phản ứng	
			(2-9)	(2-10)
q , kJ/kg	9260	14670	13320	12650

Khi đốt quặng lẫn than:

$$Q = 133,20 C_{S_{ch}} + 337,7 C_{C_{ch}} \quad (2-25)$$

trong đó $C_{C_{ch}}$: hàm lượng cacbon cháy, %

3.1.4.2- Nhiệt độ bốc cháy của nguyên liệu

Đối với quặng pyrit, ở nhiệt độ 170 - 260°C đã xảy ra quá trình oxi hoá chậm FeS_2 thành SO_2 . Nhiệt độ bốc cháy của các loại quặng khác nhau phụ thuộc vào thành phần khoáng và độ mịn của quặng, đồng thời phụ thuộc vào tính chất của các tạp chất trong quặng.

Ví dụ: nhiệt độ bốc cháy của quặng pyrit là 402°C, của pyrotin là 420°C. Khi có 20% SiO_2 thì nhiệt độ bốc cháy của quặng pyrit tăng lên 410°C, còn khi có 10% cacbon thì nhiệt độ bốc cháy của nó giảm xuống còn 380°C. Ngoài ra, hạt quặng càng mịn thì nhiệt độ bốc cháy càng giảm.

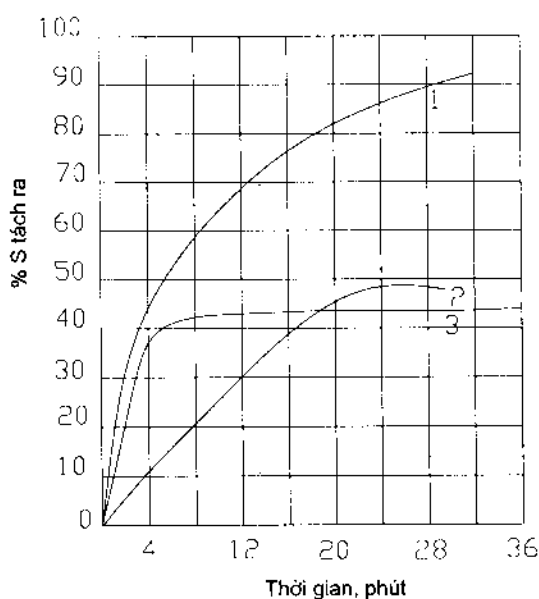
Cần chú ý là, nồng độ oxi trong khí càng lớn thì nhiệt độ bốc cháy của quặng càng cao vì trong quá trình oxi hoá FeS_2 , ở nhiệt độ thấp có hình thành màng sắt sunfat che phủ bề mặt hạt quặng. Nồng độ oxi càng lớn thì màng sắt sunfat càng dày đặc, do đó nhiệt độ bốc cháy của quặng càng cao.

Hỗn hợp của H_2S với oxi hoặc không khí ở tỷ lệ xác định cũng có khả năng tự bốc cháy khi đốt nóng. Với oxi nhiệt độ đó là 220 - 235°C, còn với không khí khoảng 346 - 379°C.

3.1.5- Tốc độ cháy

Như đã biết, khi đốt pyrit, đầu tiên FeS_2 bị phân huỷ thành FeS và S , sau đó FeS và S cháy tạo thành SO_2 . Để nghiên cứu tốc độ cháy của pyrit, trước hết so sánh tốc độ cháy của FeS và S trong không khí với tốc độ phân huỷ FeS_2 trong khí trơ (nitơ):

So sánh đặc trưng của các đường cong trên hình (2-4) ta thấy: tốc độ phân ly FeS_2 lớn hơn tốc độ cháy của FeS , tốc độ cháy của FeS_2 lại lớn hơn tốc độ của các quá trình trên vì khi đốt pyrit trong không khí thì xảy ra đồng thời cả hai quá trình phân ly FeS_2 và cháy FeS , còn S_2 tách ra sẽ cháy ngay trong pha khí.



Hình 2-4: Tốc độ tách lưu huỳnh:

- 1- quá trình cháy của FeS_2 trong không khí;
- 2- quá trình cháy của FeS trong không khí;
- 3- quá trình phân ly của FeS_2 trong khí trơ.

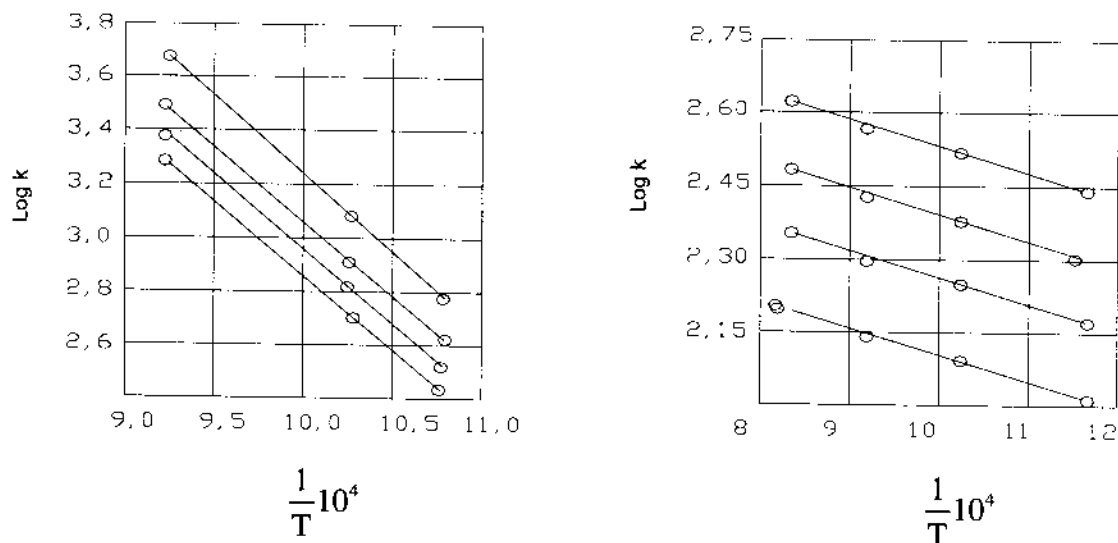
Như đã thấy trên đường cong 3, lượng lưu huỳnh tách ra khi đốt pyrit bao giờ cũng nhỏ hơn so với lý thuyết (<50%) vì:

- Thực tế FeS_2 không phân ly hoàn toàn nên không tách được một nửa lượng S trong FeS_2 .
- Có thể trong quặng, ngoài FeS_2 ngay ban đầu đã có cả FeS .

Ta hãy xét các yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ cháy của pyrit:

3.1.5.1- Nhiệt độ

Nói chung, khi tăng nhiệt độ thì tốc độ phân huỷ FeS_2 và tốc độ cháy của FeS đều tăng (hình 2-5).



Hình 2-5:

- a- Quá trình phân ly FeS_2 trong nitơ.
- b- Quá trình cháy FeS_2 .

Vì các đường biểu diễn trên đồ thị đều là những đường thẳng nên có thể biểu thị hằng số tốc độ của hai quá trình trên bằng phương trình:

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

Cũng từ đồ thị này có thể tính được năng lượng hoạt hoá biểu kiến của các quá trình. Ví dụ, đối với quá trình phân huỷ FeS_2 :

Ở nhiệt độ $t_1=650^\circ\text{C}$ (923°K) có giá trị hằng số tốc độ $k_1 = 2,4$

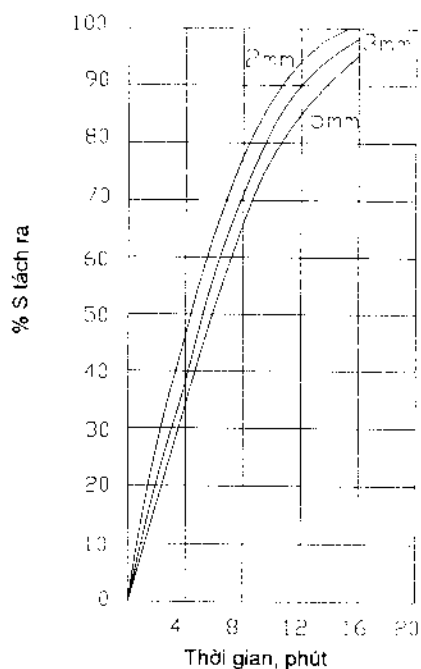
Ở nhiệt độ $t_2=800^\circ\text{C}$ (1073°K) có giá trị hằng số tốc độ $k_2 = 3,4$

Ta có:
$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)}$$

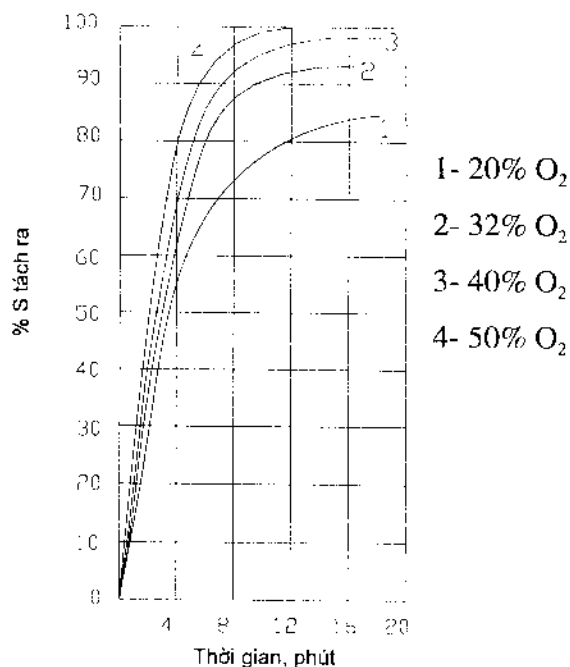
Từ đây rút ra: $E = 127400 \text{ J}$

Tương tự, đối với quá trình cháy của FeS cũng tính được $E = 13400 \text{ J}$

Dựa vào các giá trị của năng lượng hoạt hoá trên, ta có thể kết luận rằng: tốc độ quá trình phân ly FeS_2 do tốc độ phản ứng hoá học quyết định, còn tốc độ cháy FeS lại phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán oxi qua màng oxit bao phủ quanh hạt quặng. Nói cách khác, quá trình phân huỷ FeS_2 nằm trong vùng động học khống chế, còn quá trình cháy FeS nằm trong vùng khuếch tán.



(a)



(b)

Hình 2-6:

a- Ảnh hưởng của kích thước hạt quặng đến tốc độ cháy của FeS.

b- Ảnh hưởng của nồng độ oxi đến tốc độ cháy của FeS₂.

3.1.5.2- Kích thước hạt quặng

Kết luận trên, một lần nữa lại được xác định rõ ràng khi nghiên cứu ảnh hưởng của kích thước hạt quặng đến tốc độ cháy pyrit. Các kết quả nghiên cứu cho thấy: tốc độ phân huỷ FeS₂ không phụ thuộc vào kích thước hạt quặng. Ngược lại, khi tăng độ mịn của hạt quặng, tức là tăng bề mặt tiếp xúc giữa hai pha rắn - khí thì tốc độ cháy của FeS tăng khá nhiều. Có thể viết hằng số tốc độ của quá trình cháy FeS:

$$k = k_0 \cdot F^n,$$

trong đó F: bề mặt tiếp xúc pha;

n: hệ số tỷ lệ.

3.1.5.3- Nồng độ oxi

Tương tự trên, tốc độ cháy của FeS₂ cũng phụ thuộc vào nồng độ oxi theo quan hệ:

$$k = k_0 \cdot C_{O_2}^m,$$

trong đó: C_{O₂}: nồng độ oxi.

Như vậy công thức chung để tính tốc độ cháy của pyrit phải thể hiện được cả hai

quá trình: phân huỷ FeS_2 và cháy FeS , vì rằng năng lượng hoạt hoá của hai quá trình này rất khác nhau, mức độ ảnh hưởng của một số yếu tố (độ mịn của hạt quặng, nồng độ oxi...) đến tốc độ của chúng cũng khác nhau.

Thực tế, ở giai đoạn đầu của quá trình, đốt quặng, hai quá trình trên xảy ra đồng thời và quá trình phân huỷ FeS_2 bao giờ cũng kết thúc nhanh hơn quá trình cháy FeS . Vì vậy, kết hợp với các kết quả đã nghiên cứu ở trên, có thể rút ra công thức chung để tính thời gian cháy của quặng:

$$\tau = \frac{D(1 - \sqrt[3]{1-h})^2}{k_n \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot C_{\text{O}_2}^m \cdot F^n},$$

trong đó: D : đường kính trung bình của hạt quặng;

h : mức độ cháy của lưu huỳnh;

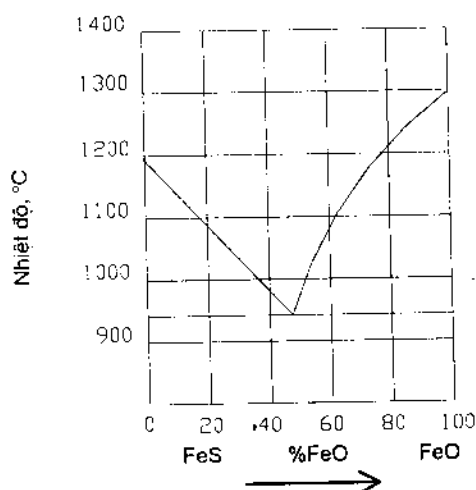
C_{O_2} : nồng độ trung bình của oxi trong vùng cháy;

E : năng lượng hoạt hoá biểu kiến;

F : bề mặt cháy;

n, m : các hệ số phụ thuộc vào điều kiện đốt quặng.

Ngoài ra, tốc độ cháy của quặng còn phụ thuộc vào cấu tạo tinh thể, thành phần hoá học và thành phần khoáng của quặng, vào các tạp chất trong quặng.



Hình 2-7: Biểu đồ nóng chảy hệ $\text{FeS} - \text{FeO}$.

Như đã trình bày ở trên, nói chung khi tăng nhiệt độ thì tốc độ cháy của pyrit sẽ tăng. Nhưng có trường hợp tăng nhiệt độ dẫn đến việc kết khối, làm giảm tốc độ cháy của quặng.

Về nguyên nhân của việc kết khối, có nhiều giả thuyết khác nhau. Theo I.N. Kuzminưc thì:

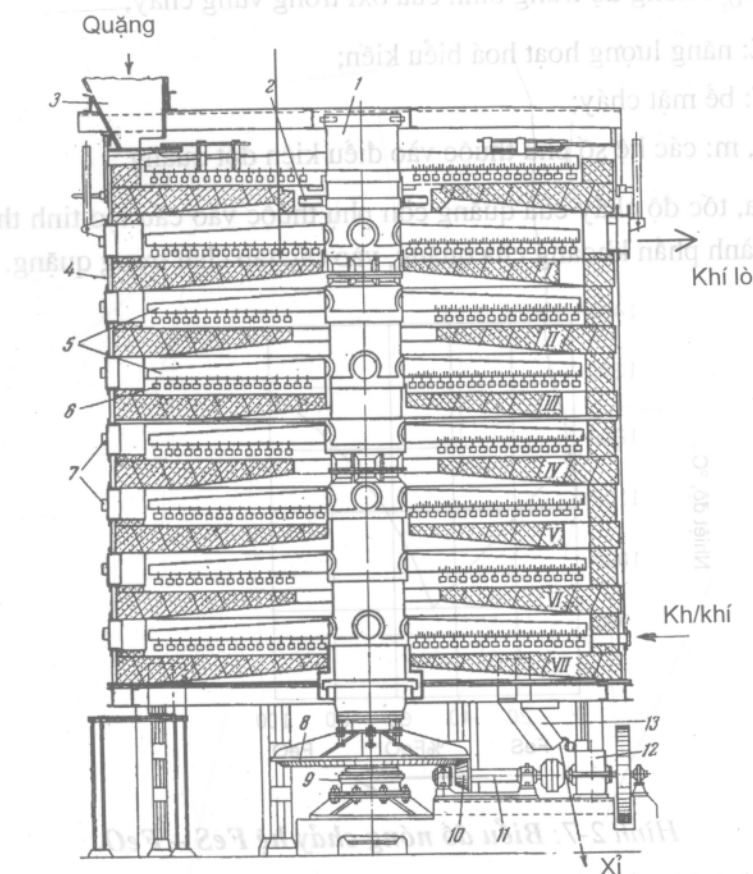
- Điều kiện cần thiết để gây ra kết khối là phải có FeS trong khối vật liệu đang cháy.

- Nguyên nhân trực tiếp gây nên kết khối là do quá nhiệt cục bộ trong khối vật liệu đang cháy hoặc tạo thành hỗn hợp otecti từ FeS và FeO có nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp. Ngoài ra, nếu trong quặng có lẫn SiO_2 thì nhiệt độ kết khối còn thấp hơn.

Đương nhiên, việc kết khối làm giảm tốc độ cháy của quặng, đồng thời gây nhiều khó khăn cho quá trình đốt quặng. Ví dụ: có thể làm gãy đòn cào, răng cào (trong lò đốt quặng nhiều tầng) hoặc phá vỡ chế độ sôi (trong lò lớp sôi), tăng tổn thất lưu huỳnh...

3.2- LÒ ĐỐT NGUYÊN LIỆU

3.2.1- Lò nhiều tầng

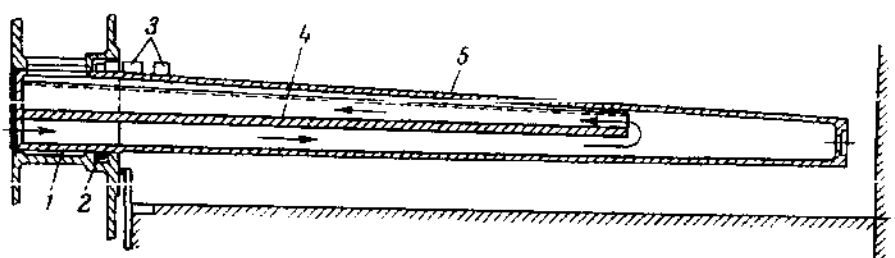


Hình 2-8: Sơ đồ nguyên tắc của lò xỉ nhiều tầng

- 1- trục lò; 2- bộ phận nạp quặng vào lò; 3- bunke quặng; 4- vỏ lò; 5- đòn cào; 6- răng cào; 7- cửa tháo tác; 8- bánh răng lớn; 9- trụ đỡ; 10- bánh răng nhỏ; 11- trục truyền động; 12- hộp giảm tốc; 13- cửa tháo xỉ.

Là loại lò cơ khí, có từ 6 đến 9 tầng, phổ biến là kiểu lò BX3 có 8 tầng: một tầng sấy và bảy tầng làm việc (hình 2-8). Giữa lò có trục, trên trục, ở mỗi tầng gắn hai đòn cào. Răng cào (có độ nghiêng khác nhau tùy theo từng tầng) móc vào đòn cào. Khi trục lò quay (tốc độ khoảng 1 vòng/phút) răng cào sẽ gạt quặng rơi từ tầng trên xuống tầng dưới theo đường ziczac, xỉ tháo ra ở tầng cuối cùng. Không khí qua các cửa ở tầng dưới cùng vào lò, đi từ dưới lên trên ngược chiều với quặng. Khí lò đi ra ở tầng trên, qua hộp khí trước khi vào đường ống chung. Ở mỗi tầng có cửa để quan sát và thao tác khi cần.

Vì nhiệt độ trong lò khá cao, có thể phá huỷ trục lò và đòn cào nên chúng thường được đúc bằng gang có hai ngăn để thổi không khí vào làm nguội (hình 2-9).



Hình 2-9: Sơ đồ không khí làm nguội trục lò và đòn cào:

- 1- ống trong của cửa trục lò; 4- tấm ngăn bên trong đòn cào;
- 2- chốt giữ đòn cào; 5- đòn cào rỗng hình nón.
- 3- gờ để treo răng cào;

Lò cơ khí cấu tạo phức tạp, công kênh, không tận dụng được nhiệt cháy của quặng, năng suất thấp (30 - 35 tấn quặng/ngày), hàm lượng lưu huỳnh trong xỉ cao... Ưu điểm đáng kể của loại lò này là hàm lượng bụi trong khí nhỏ (khoảng vài g/m³).

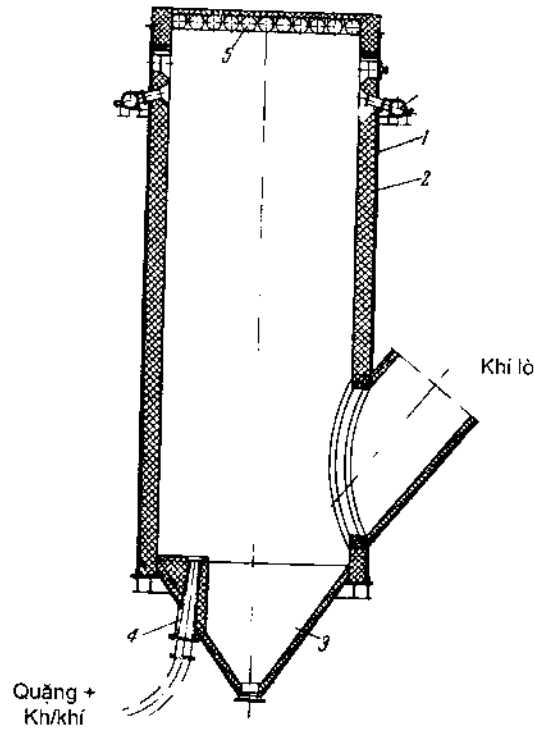
Bảng 2-2: Một số chỉ tiêu làm việc của lò BX3

Chế độ làm việc khi cường độ của lò, kg/m ² .ngày:	200	245
Độ chân không ở cửa ra của khí lò, mm H ₂ O	1,2	0,6
Nồng độ SO ₂ trong khí lò, %	8,5	13
Nhiệt độ khí, °C - Ở cửa ra	650	840
- Ở tầng 1	700	840
2	750	910
3	765	915
4	795	860
5	670	770

Bảng 2-2 (tiếp theo)

Chế độ làm việc khi cường độ của lò, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{ngày}$:	200	245
6	615	755
7	350	650
Nhiệt độ xỉ, $^{\circ}\text{C}$	450	-
Hàm lượng lưu huỳnh trong xỉ, %	1,8	2,5
Nhiệt độ không khí ra khỏi làm nguội trực lò, $^{\circ}\text{C}$	200	185

3.2.2- Lò đốt quặng bột



Hình 2-10: Lò đốt quặng tuyển nổi:

- 1- vỏ lò hình trụ; 4- vòi phun hỗn hợp "không khí - quặng";
- 2- lớp lót chịu nhiệt; 5- giàn ống nước làm nguội.
- 3- phễu xỉ;

Cấu tạo rất đơn giản: là một hình trụ bằng thép (đường kính khoảng 4m, chiều cao hơn 10m) trong lót gạch chịu lửa. Phần dưới lò có phễu xỉ, phần trên đặt một giàn các ống thép dẫn nước làm nguội để quặng khỏi dính vào vòm lò (nhiệt độ nước sau khi làm nguội khoảng 45 - 50 $^{\circ}\text{C}$).

Hỗn hợp không khí và quặng tuyển nổi khô được thổi vào lò qua vòi phun

(ngiên 7 độ so với phương thẳng đứng). Để quặng cháy triệt để, không khí bổ sung được thổi vào phần trên của lò (chiếm 60 - 80% lượng không khí chính).

Nhiệt độ khí lò khoảng 900 - 950°C, nhiệt độ xỉ 600 - 700°C, hàm lượng lưu huỳnh trong xỉ nhỏ hơn 2%.

Quặng tuyển nổi rất mịn nên cháy rất nhanh (chỉ sau 1 giây), vì vậy lượng quặng trong lò không nhiều nên rất dễ tự động hoá quá trình đốt quặng, đồng thời dễ dàng khắc phục được những khó khăn khi dừng lò đột ngột. Nhưng cũng do tốc độ cháy của quặng rất lớn nên khi lượng quặng hoặc hàm lượng lưu huỳnh trong quặng thay đổi một chút là nồng độ SO_2 trong khí lò thay đổi khá nhiều.

Khuyết điểm chủ yếu của loại lò này là hàm lượng bụi trong khí lò rất lớn (đến 100 g/m³), chế độ làm việc không ổn định, nồng độ SO_2 thay đổi trong phạm vi khá rộng.

Cường độ của lò đốt quặng tuyển nổi khoảng 700 kg/m³.ngày (năng suất khoảng 100 tấn/ngày).

3.2.3- Lò lớp sôi

Hiện nay, kỹ thuật lớp sôi được dùng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực công nghệ khác nhau: hoá học, luyện kim, gia công dầu mỏ, thực phẩm, y học, sản xuất vật liệu xây dựng, năng lượng hạt nhân...

Theo thống kê sơ bộ, tới nay đã có trên một trăm quá trình sản xuất sử dụng kỹ thuật lớp sôi. Sở dĩ như vậy vì thiết bị lớp sôi có những ưu điểm nổi bật sau:

- Pha rắn bị đảo trộn mãnh liệt, do đó nhiệt độ và nồng độ trong lớp sôi đồng đều, tránh cho các hạt rắn bị quá nhiệt cục bộ.

- Hệ số truyền nhiệt, dẫn nhiệt từ lớp sôi đến bề mặt trao đổi nhiệt (và ngược lại) rất lớn. Vì vậy không những giảm được bề mặt truyền nhiệt và thể tích làm việc của thiết bị mà còn có thể thực hiện được các quá trình toả nhiệt song lại yêu cầu ít thay đổi nhiệt độ.

- Có khả năng sử dụng các hạt nhỏ (tức pha rắn có bề mặt riêng lớn), do đó giảm được khuếch tán khống chế, nâng cao năng suất thiết bị...

Cần chú ý là trong thiết bị có lớp vật liệu cố định thì nhiệt độ dọc theo chiều cao và theo tiết diện ngang của lớp không đồng đều, trở lực lớn, hệ số truyền nhiệt nhỏ, bề mặt hoạt động (bề mặt tiếp xúc pha) rất nhỏ so với tổng bề mặt của các hạt rắn (ở lớp sôi thì hai đại lượng này xấp xỉ nhau).

- Do lớp sôi rất "linh động" nên có thể liên tục cho vật liệu rắn mới vào và liên tục lấy sản phẩm rắn ra.

- Trở lực của lớp sôi không lớn lắm và trong giới hạn tồn tại lớp sôi thì không phụ thuộc vào tốc độ thổi khí.

- Sử dụng được các loại hạt có tính chất rất khác nhau, kể cả các vật liệu ở dạng bột nhão hoặc huyền phù.

- Cấu tạo thiết bị tương đối đơn giản, dễ cơ khí hoá và tự động hoá.

Tuy nhiên, thiết bị lớp sôi cũng có một số nhược điểm sau:

- Do cường độ đảo trộn các hạt rắn rất lớn nên nồng độ làm việc của các chất tham gia phản ứng sẽ giảm, dẫn đến việc giảm động lực của các quá trình.

- Thời gian lưu lại trong lớp sôi của các hạt rắn và khí không đồng đều.

- Tính chất vật lý của các hạt rắn bị thay đổi (bị bào mòn, nứt, kết dính, kết khối...)

- Hàm lượng bụi trong khí đi ra rất lớn, nhất là khi dùng các hạt có kích thước không đồng đều.

- Thành lò vùng lớp sôi bị bào mòn rất mạnh.

- Tốc độ thổi khí bị giới hạn trong khoảng từ tốc độ bắt đầu sôi đến tốc độ bay hạt ra khỏi lớp sôi.

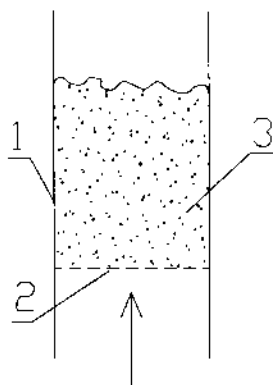
- Khi dùng các hạt vật liệu điện môi sẽ gây nên điện tích tĩnh điện trong lớp sôi, dẫn đến nguy hiểm nổ.

Một số nhược điểm trên của lớp sôi không phải là cố định, có thể khắc phục được một phần hoặc hoàn toàn, thậm chí đối với một số quá trình cụ thể, nó lại trở thành ưu điểm.

Trước khi tìm hiểu các thiết bị cụ thể, hãy lướt qua một chút về trạng thái sôi của lớp vật liệu rắn và cách biểu diễn quá trình sôi trên đồ thị.

3.2.3.1- Trạng thái sôi

Trước hết xét trường hợp đơn giản nhất (hình 2-11):



Hình 2-11: Sơ đồ thiết bị lớp sôi:

1- thành thiết bị;

2- bảng phân phối khí;

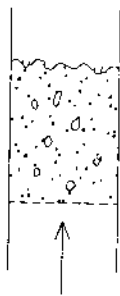
3- lớp hạt rắn.

Khi thổi dòng khí (hoặc lỏng) từ dưới lên với tốc độ nhỏ thì lớp hạt rắn không chuyển động. Tăng dần tốc độ khí, đến một giá trị tại đó trọng lượng hạt rắn cân bằng với áp suất thủy động của dòng khí (hạt rắn ở trạng thái cân bằng động) thì lớp hạt rắn trở nên "linh động", có một vài tính chất giống như chất lỏng (nên gọi là lớp giả lỏng), người ta nói lớp hạt đó "sôi".

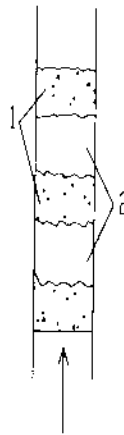
Nếu tiếp tục tăng tốc độ khí, lớp hạt rắn sẽ nở ra, cường độ chuyển động của các hạt rắn tăng nhưng không phá vỡ cân bằng thủy động. Cuối cùng, khi tốc độ khí đạt tới một giá trị mà tại đó, áp suất thủy động của dòng khí lớn hơn trọng lượng của hạt thì các hạt rắn sẽ bị dòng khí cuốn ra khỏi lớp sôi.

Tốc độ khí, tại đó lớp hạt rắn cố định bắt đầu chuyển sang trạng thái sôi gọi là tốc độ sôi (tốc độ tới hạn thứ nhất), còn tốc độ khí, tại đó các hạt rắn bị thổi bay ra khỏi lớp sôi gọi là tốc độ bay (tốc độ tới hạn thứ hai). Như vậy khoảng sôi nằm giữa giới hạn của hai tốc độ đó.

Khi nồng độ thể tích tương đối của pha rắn trong lớp sôi $\geq 0,3$ - người ta gọi là sôi trong pha đặc, còn khi $< 0,3$ gọi là sôi trong pha loãng. Ngoài ra còn chia lớp sôi thành sôi gián đoạn (nếu cho vật liệu vào theo từng chu kỳ) và sôi liên tục (nếu liên tục cho vật liệu vào và lấy sản phẩm ra)



1- "Pittông";
2- "Nút" khí.



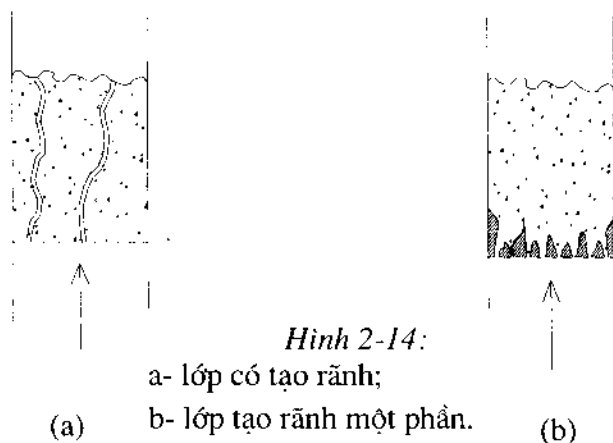
Hình 2-12: Lớp sôi có sủi bọt.

Hình 2-13: Lớp sôi tạo thành "pittông".

Khi tăng tốc độ khí, đầu tiên xuất hiện các bọt khí nhỏ làm tăng cường đảo trộn các hạt rắn. Tiếp tục tăng tốc độ khí thì kích thước các bọt cũng tăng. Chúng bay lên với tốc độ lớn hơn phần khí khác, gây xáo trộn mạnh trong hệ thống. Trường hợp này, người ta gọi là lớp sôi có sủi bọt (hình 2-12).

Trong các lớp cao và hẹp, các bọt khí bay lên sẽ tụ hợp lại thành các bọt lớn, có khi chiếm hết tiết diện ngang của lớp, chia lớp thành những "nút" khí và những "pittông" hạt sôi. Hiện tượng này phá huỷ rất nhanh tính đồng nhất của lớp sôi và gây khó khăn cho việc chuyển dịch pha rắn theo phương thẳng đứng (hình 2-13).

Nói chung, các hạt lớn có kích thước đồng đều tạo thành lớp sôi có sỏi bọt lớn. Nếu thêm một phần hạt nhỏ hơn vào lớp đó thì tính đồng nhất sẽ tăng và các bọt khí sẽ nhỏ đi.



Hình 2-14:

a- lớp có tạo rãnh;

(a) b- lớp tạo rãnh một phần.

(b)

Hình 2-15: Lớp phun.

Các hạt rắn cũng có xu hướng kết dính (nhất là với các hạt ẩm) hoặc kết khối (với những hạt rất nhỏ, kích thước cỡ vài μm) và tạo nên ở vùng sắp sôi những lớp sôi có rãnh. Khí sẽ đi theo các rãnh này, còn lớp hạt rắn thực tế là không chuyển động (hình 2-14a).

Nếu tiếp tục tăng tốc độ khí thì các rãnh sẽ biến mất hoặc chỉ còn lại một phần trên lưới phân phối khí (hình 2-14b)

Quá trình sôi trong các thiết bị hình nón hoặc hình trụ nón có đường kính đáy nhỏ và góc mở lớn có thể tạo thành lớp phun (hình 2-15). Khi đó khí sẽ đi theo trục thiết bị, kéo theo các hạt rắn lên trên và tung chúng ra xung quanh. Sau đó các hạt rắn rơi theo dọc thành thiết bị xuống dưới...

Hình 2-16 giới thiệu sơ đồ biểu diễn các pha của quá trình sôi do P. Reboux lập nên.

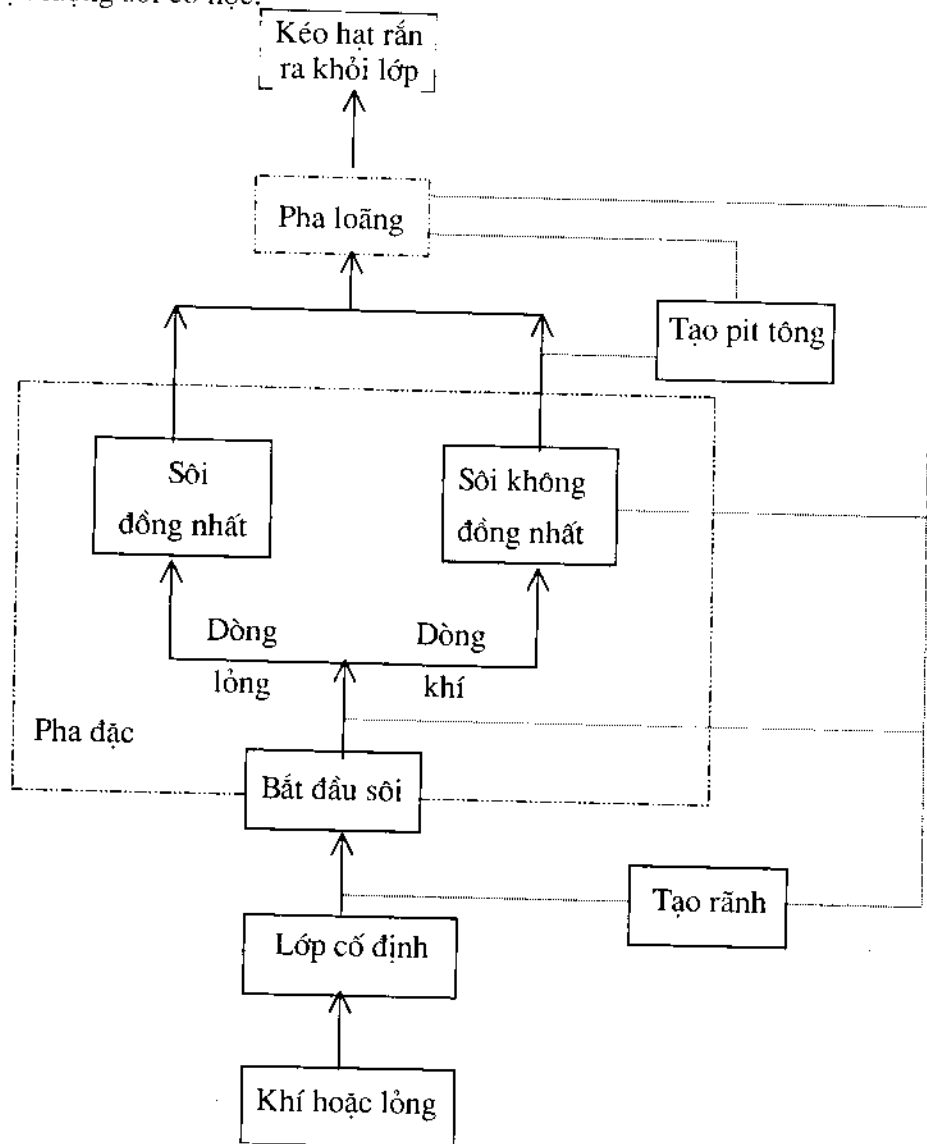
Chú ý:

* Nếu tác nhân thổi là chất lỏng thì không có hiện tượng lớp sôi sỏi bọt hoặc lớp sôi tạo "pittông" nhưng có thể có sự phân lớp các hạt rắn theo kích thước và khối lượng riêng của chúng.

* Hiện tượng sôi của lớp hạt không chỉ xảy ra trong trọng trường mà cả trong từ trường và trường của lực ly tâm.

Trong trường của lực ly tâm, tốc độ bắt đầu sôi và tốc độ bay rất lớn vì lực ly tâm cân bằng với áp suất thủy động của dòng khí có trị số lớn gấp trăm lần so với trọng lực. Vì vậy năng suất thiết bị, cường độ các quá trình khuếch tán, truyền nhiệt... rất cao.

* Quá trình sôi của lớp hạt rắn không phải chỉ xảy ra khi thổi khí hoặc lỏng qua nó mà còn có thể do kích thích cơ học của các thiết bị (ví dụ: khuấy, rung...) khi đó gọi là hiện tượng sôi cơ học.

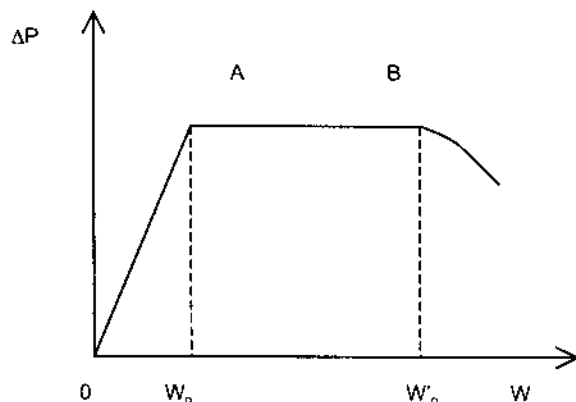


Hình 2-16: Sơ đồ xuất hiện và phát triển trạng thái sôi.

3.2.3.2- Biểu diễn quá trình sôi trên đồ thị

Trạng thái của hệ hai pha dùng cho lớp sôi biểu diễn ở dạng đường cong sôi. Đường cong sôi biểu thị quan hệ giữa độ giảm áp chung ΔP (hoặc độ giảm áp riêng $\Delta P/H_0$; H_0 : chiều cao lớp hạt cố định) và tốc độ thổi khí (hoặc lỏng) trong tiết diện tự do của thiết bị.

Hình 2-17 trình bày đường cong sôi của lớp hạt rắn kích thước đồng đều trong thiết bị có tiết diện không đổi theo chiều cao.

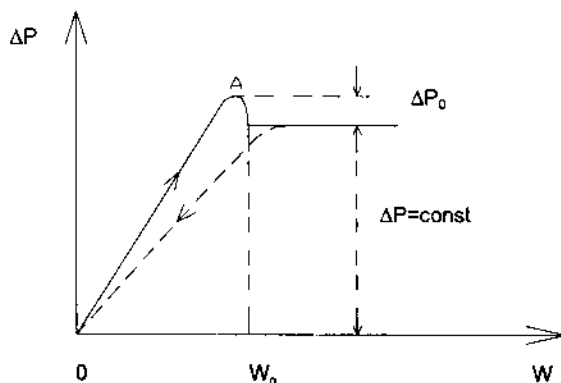


Hình 2-17: Đường cong sôi lý tưởng

Đoạn OA tương ứng với chuyển động của khí qua lớp hạt cố định. Dạng của đoạn OA tùy theo chế độ chuyển động của khí. Nếu kích thước hạt nhỏ và tốc độ khí thấp thì chế độ chuyển động của khí trước lúc sôi là chảy dòng và đoạn OA là đoạn thẳng. Đối với các hạt lớn thì tốc độ thổi khí phải lớn hơn, tương ứng với chế độ quá độ hoặc chảy xoáy và đoạn OA trở thành đường cong.

Điểm gãy A tương ứng với điểm chuyển lớp cố định sang trạng thái sôi. Hoàn độ của điểm A biểu thị tốc độ bắt đầu sôi W_0 . Từ lúc bắt đầu sôi áp suất thủy động của dòng khí cân bằng với trọng lượng của các hạt trong lớp. Vì khi tăng tốc độ khí thì trọng lượng các hạt không thay đổi cho nên năng lượng tiêu tốn để duy trì các hạt ở trạng thái sôi cũng không thay đổi. Trạng thái này được biểu thị bằng đoạn nằm ngang AB. Hoàn độ của điểm B ứng với tốc độ bắt đầu thổi các hạt rắn ra khỏi lớp W'_0 .

Khi tốc độ khí lớn hơn W'_0 , các hạt bay ra khỏi lớp làm trọng lượng hạt trong lớp giảm, do đó năng lượng cần thiết để duy trì pha rắn ở trạng thái sôi giảm và độ giảm áp ΔP về phía phải điểm B giảm.



Hình 2-18: Đường cong sôi thực tế.

Đường cong thực tế của lớp sôi có khác đường cong lý tưởng một chút:

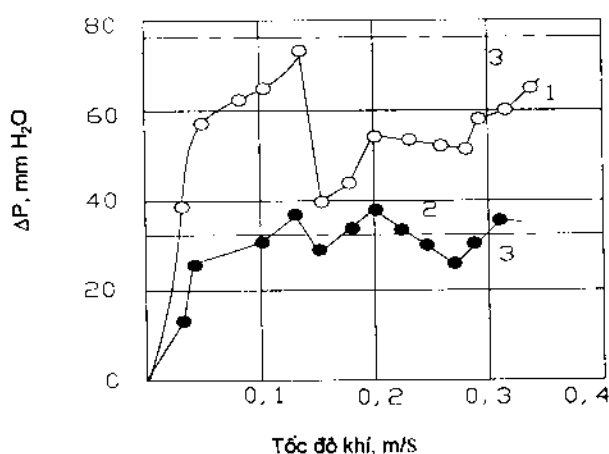
Trước hết, lúc chuyển lớp từ trạng thái cố định sang trạng thái sôi thì đường cong thực tế có đỉnh áp suất ΔP_0 . Sở dĩ như vậy vì cần phải tiêu tốn thêm năng lượng để khắc phục lực ỳ của các hạt. Trong các điều kiện như nhau thì giá trị ΔP_0 phụ thuộc vào hình dạng và trạng thái bề mặt của các hạt. Lớp hạt càng xốp thì đoạn OA càng ít dốc, do đó ΔP_0 càng nhỏ.

Thứ hai, đường cong thực tế của lớp sôi có hiện tượng trễ: đường cong thuận và đường cong nghịch (vẽ được khi tăng hoặc giảm từ từ tốc độ khí) ở gần điểm A không trùng nhau. Hơn nữa, đường cong nghịch không có đỉnh áp suất và nằm dưới đường cong thuận.

Cuối cùng, trong điều kiện thực tế, đoạn AB thường không phải là một đường thật nằm ngang mà ΔP tăng dần dần đến giá trị không đổi, đôi khi nó lại dao động quanh vị trí đó.

Dạng đường cong sôi phụ thuộc vào trạng thái của lớp. Ví dụ: Nếu lớp sôi có tạo rãnh thì đường cong có dạng như hình 2-19.

Trên đồ thị ta thấy: ΔP có những bước nhảy đột ngột. Chỉ khi nào tốc độ khí đủ lớn thì ΔP mới dần dần đạt hoặc dao động quanh giá trị lý thuyết.



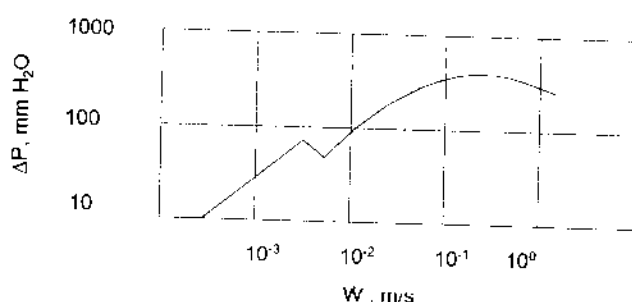
Hình 2-19:

Đường cong sôi khi có tạo rãnh:

1, 2 - đường biểu diễn của các loại hạt khác nhau;

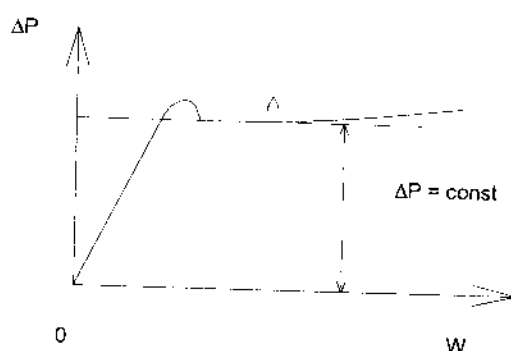
3- giá trị ΔP lý thuyết.

Nếu lớp sôi chỉ tạo rãnh một phần thì khi bắt đầu sôi ΔP giảm một chút, sau đó tăng dần đến trị số lý thuyết (hình 2-20).



Hình 2-20: Đường cong sôi khi tạo rãnh một phần.

Trong trường hợp lớp sôi có tạo "pittông" thì từ lúc xuất hiện "pittông" và "nút" khí, ΔP sẽ lớn hơn giá trị lý thuyết vì phải tốn thêm năng lượng để thắng lực ma sát giữa "pittông" hạt rắn với thành thiết bị (hình 2-21).



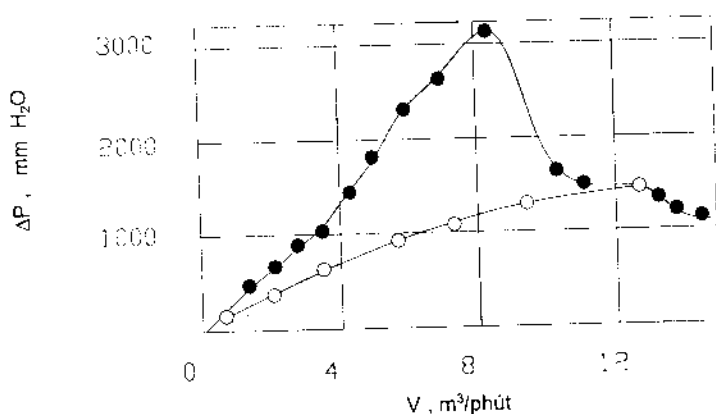
Hình 2-21: Đường cong sôi khi có tạo "pittông"

Chú ý: Trong trường hợp lớp sôi sủi bọt mạnh (xảy ra trước lúc tạo "pittông") cũng có hiện tượng tăng ΔP như trường hợp tạo "pittông".

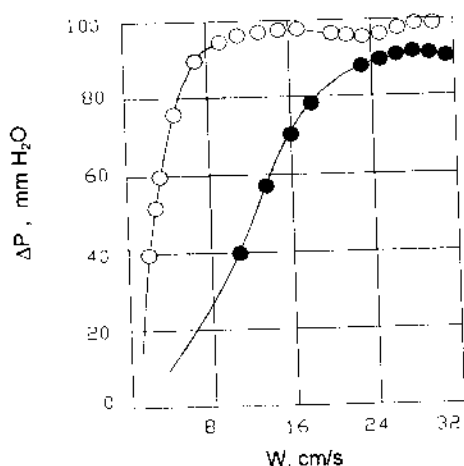
Khi sôi có tạo lớp phun thì đỉnh áp suất ΔP_0 lớn hơn giá trị ΔP lý thuyết rất nhiều, có khi tới 2 - 3 lần (hình 2-22). Sở dĩ như vậy là vì, muốn cho các hạt ở tiết diện trên sôi được thì tốc độ khí ở đó ít nhất phải bằng W_0 . Khi đó tốc độ khí ở tiết diện dưới (nhỏ hơn tiết diện trên) lại lớn hơn W_0 rất nhiều. Nếu các hạt ở trên chưa sôi thì các hạt ở dưới cũng chưa thể sôi được. Do đó sức cản của lớp hạt cố định đối với dòng khí ở tiết diện dưới rất lớn. Chính điều này đã gây nên việc tăng đỉnh áp suất trước khi sôi.

Đối với quá trình sôi của các hạt kích thước không đồng đều, tốc độ bắt đầu sôi không phải là một điểm mà là một vài khoảng, lớp vật liệu rắn dần dần chuyển sang trạng thái sôi, đầu tiên là các hạt nhỏ, sau đó đến các hạt lớn hơn (hình 2-23). Trong trường hợp này, đỉnh áp suất thường không thể hiện một cách rõ rệt.

Hiện tượng tạo nên khoảng tốc độ bắt đầu sôi cũng xảy ra trong quá trình sôi của lớp hạt trong trường của lực ly tâm.



Hình 2-22: Đường cong sôi khi có tạo lớp phun.



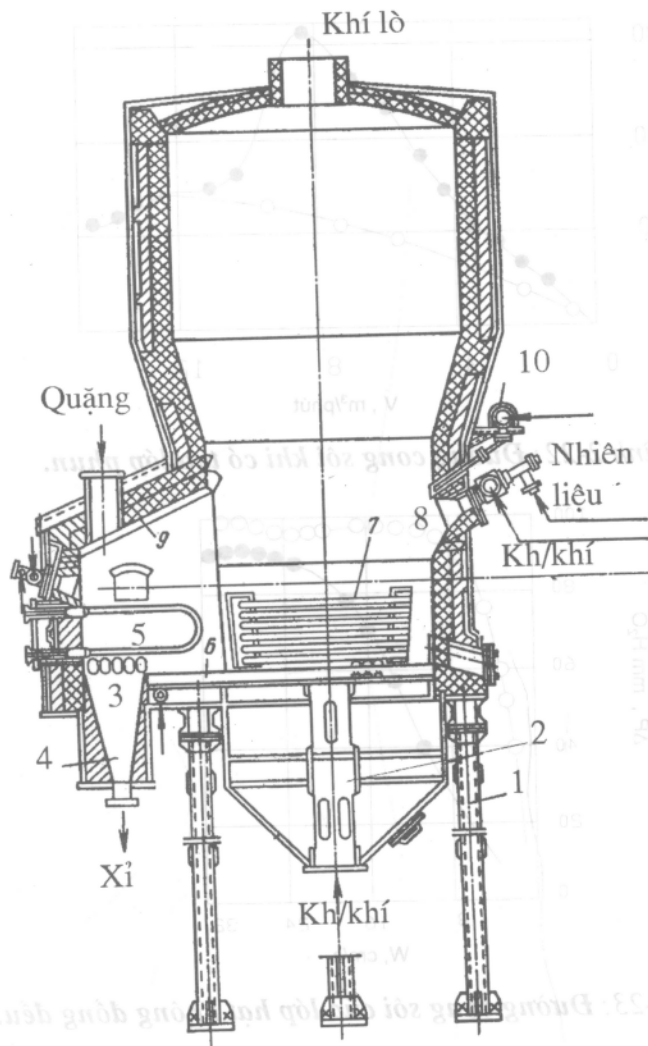
Hình 2-23: Đường cong sôi của lớp hạt không đồng đều.

Trên đây đã giới thiệu sơ lược vài nét về quá trình sôi của lớp vật liệu rắn và cách biểu diễn các trạng thái sôi trên đồ thị. Bây giờ xét cụ thể loại lò lớp sôi dùng để đốt quặng.

Cấu tạo lò (hình 2-24) gồm một hình trụ bằng thép, bên trong lót lớp vật liệu chịu lửa. Ở phần dưới của lò đặt một bảng để phân phối không khí đều trên toàn tiết diện của lò.

Vì nhiệt tổn thất ra môi trường xung quanh rất nhỏ (1 - 2%) nên để duy trì nhiệt độ trong lò ổn định, người ta đặt các ống nước làm nguội ở buồng nạp quặng và trong lớp sôi. Hệ số truyền nhiệt trong lớp sôi khoảng 1000kJ/m².giờ.độ.

Quặng tuyển nổi hoặc quặng cục sau khi đập nghiền đến kích thước quy định, nhờ bộ phận tiếp liệu đưa vào buồng nạp quặng. Không khí qua các lỗ ở ghi ống thổi quặng vào lò. Không khí chính qua các mũ gió trên bảng phân phối khí giữ cho lớp quặng ở trạng thái sôi. Thời gian quặng lưu lại trong lò từ 6 - 9 giây.



Hình 2-24: Lò lớp sôi đốt quặng:

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------|
| 1. giá đỡ; | 6. bảng phân phối khí; |
| 2. ống phân phối khí; | 8. vòi phun mazut để nhóm lò; |
| 3. giàn ống đục lỗ; | 9. buồng nạp quặng; |
| 4. bun ke xỉ dưới buồng nạp quặng; | 10. ống không khí bổ sung. |
| 5;7. giàn ống nước làm nguội; | |

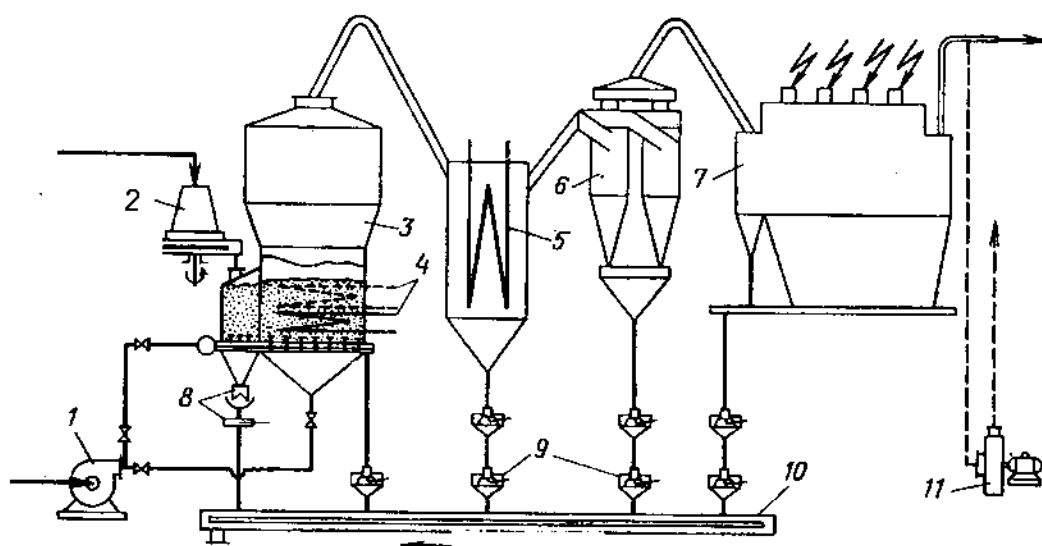
Để quặng cháy triệt để, người ta bổ sung không khí vào trên lớp sôi (khoảng 20% tổng lượng không khí). Ống tháo xỉ đặt ở ngang mức lớp sôi. Khí lò trước khi sang công đoạn tiếp theo được đưa qua làm nguội ở nồi hơi tận dụng nhiệt thừa và qua xyclon, lọc điện khô để tách bụi.

Ghi ống ở buồng nạp quặng gồm một giàn ống có đục lỗ (hình 2-26), ngoài việc thổi quặng vào buồng đốt còn để tách các cục quặng lớn hoặc vật khác lẫn vào quặng. Thường thường trên 1 m² bảng phân phối khí lắp từ 30 đến 50 chiếc mũ gió. Tốc độ

không khí qua lỗ mũi gió khoảng 8 - 10 m/giây. Tổng diện tích lỗ của tất cả các mũi gió chỉ chiếm chừng 2% diện tích bảng phân phối khí.

Khi đốt quặng tuyển nổi, tốc độ khí trong lò 1 - 1,1 m/giây, cường độ lò 8 - 10 tấn quặng 45% S/m². ngày. Nếu đốt quặng pyrit (kích thước hạt 4 - 6mm) thì tốc độ khí lớn hơn (1,9 - 2m/giây) và do đó cường độ lò cũng cao hơn (16 - 20 tấn quặng/m².ngày).

Khuyết điểm lớn nhất của lò lớp sôi là lượng bụi theo khí lò rất lớn (trên 90% tổng lượng xỉ), vì vậy việc tách bụi rất khó khăn.

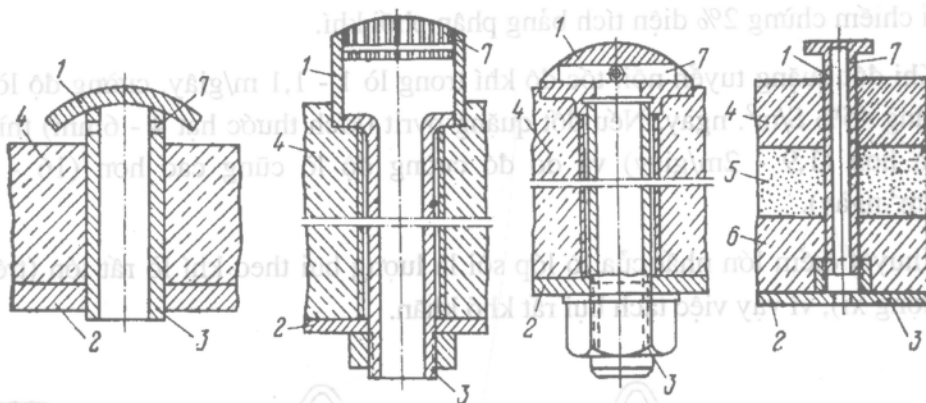


Hình 2-25: Sơ đồ công đoạn đốt quặng trong lò lớp sôi:

- | | |
|----------------------------|--------------------|
| 1- quạt không khí; | 6- xyclon; |
| 2- đĩa tiếp liệu; | 7- lọc điện khô; |
| 3- lò lớp sôi; | 8, 9- van tháo xỉ; |
| 4- ống làm nguội; | 10- ống thải xỉ; |
| 5- nồi hơi tận dụng nhiệt; | 11- quạt khí thải. |

Mặt khác, bụi xỉ là chất xúc tác cho quá trình oxi hoá SO₂ thành SO₃. Vì vậy trong nồi hơi, khí lò phải được làm nguội thật nhanh (chỉ sau 0,3 - 0,5 giây, nhiệt độ phải hạ từ 800 - 900°C xuống 400 - 450°C) để tránh tạo thành SO₃. Do đó nồi hơi rất công kênh.

Khi dùng lò lớp sôi để đốt tinh quặng đồng, kẽm thì chế độ làm việc của lò khác đôi chút so với khi đốt pyrit, vì mục đích của luyện kim là tạo được xỉ có chất lượng cao và dễ chế biến tiếp theo. Ví dụ: có thể đốt ở nhiệt độ và nồng độ oxi cao hơn để dễ tách kim loại màu khỏi xỉ (bảng 2-3).



Hình 2-26: Vài loại mũ gió:

- 1- mũ gió; 5- gạch cách nhiệt;
- 2- lưới gắn mũ gió; 6- gạch chịu nhiệt;
- 3- đường ren; 7- lỗ không khí ra;
- 4- bê tông chịu nhiệt; 8- ống đục lỗ.

Năng suất của lò lớp sôi dùng trong công nghệ axit sunfuric khoảng 100 - 400 tấn quặng tiêu chuẩn/ngày. Do có nhiều ưu điểm nổi bật nên lò lớp sôi đang thay thế loại lò cơ khí và tiếp tục được nghiên cứu để có năng suất cao hơn và nhiều tính ưu việt hơn.

Gần đây, A.M.Maletx đã đề nghị dùng lò hai lớp sôi để đốt quặng vôi, như đã nói ở trên, khoảng 50% lượng nhiệt phản ứng được rút ra ở trong lò với hệ số truyền nhiệt rất lớn; còn lượng nhiệt rút ra từ khí lò với hệ số truyền nhiệt nhỏ (khoảng 100 kJ/m².giờ.độ), lại yêu cầu hạ nhiệt độ khí xuống rất nhanh. Do đó kích thước nồi hơi rất lớn. Nếu dùng lò hai lớp sôi (lớp đầu là quặng, lớp sau là xỉ) thì ở lớp thứ hai vừa đốt nốt lượng S còn lại, vừa làm nguội khí đồng thời thực hiện quá trình sunfat hoá xỉ (tức là chuyển các kim loại màu trong xỉ thành các muối sunfat hoà tan, dễ tách ra đem thuỷ luyện kim).

Quá trình sunfat hoá xảy ra ở nhiệt độ thấp, điều này không thể thực hiện được trong lò một lớp sôi bình thường.

Bảng 2-3: Chỉ tiêu làm việc của một số lò lớp sôi

Chỉ tiêu	Quặng pyrit		C: Tinh quặng kẽm
	A	B	
Năng suất, tấn quặng khô/ngày	200	63	150
Cường độ, tấn/m ² .ngày	10	20	4,5
Đường kính, m	5	2	6,5
Chiều cao, m	13	7	7,4
Chiều cao lớp sôi, m	1	-	1
Diện tích bảng phân phối khí, m ²	27	3	33
Diện tích giàn làm nguội ở lớp sôi, m ²	-	10	13
Nồng độ SO ₂ , % thể tích	14-15	10-15	9-10
Nhiệt độ lớp sôi, °C	750	700-800	900-920
Thể tích không khí thổi vào lò, m ³ /h	20000	61000	11000
Trở lực của lò, mmH ₂ O	-	800-850	1500-1700
Áp suất hơi nước, atm	40	40	
Hàm lượng S + trong quặng, %	45	46,8	30,8
+ trong xỉ, %	1	-	0,3

A: Lò của Viện nghiên cứu Hoá học công nghiệp Nga.

B: Lò của Công ty Lurgi.

C: Lò của Nhà máy Điện phân kẽm.

Ta đã biết, khi đốt quặng trong lò lớp sôi, khoảng 90% lượng xỉ (mang nhiệt) theo khí ra ngoài. Muốn tạo thành lớp sôi thứ hai này phải có một lưới phân chia để tạo nên giới hạn nhiệt độ giữa vùng cháy và vùng làm nguội (phân chia thành hai vùng chỉ có tính tương đối vì ở mỗi vùng đều có cả quá trình cháy và quá trình làm nguội). Áp suất động học của khí thổi vào các lỗ của lưới này phải lớn hơn áp suất của lớp sôi thứ hai trên diện tích của các lỗ đó để xỉ khỏi lọt qua lỗ rơi xuống dưới và không có truyền nhiệt giữa hai lớp.

Để tạo nên lớp sôi thứ hai ổn định, ngoài việc ngăn không cho xỉ lọt xuống dưới, còn phải tránh không cho chúng bay ra ngoài. Muốn thế, phải giảm tốc độ khí ở lớp thứ hai. Theo tính toán, để đạt yêu cầu trên, tiết diện lớp thứ hai phải gấp đôi lớp thứ nhất. Vì vậy, thực tế người ta đã giải quyết bằng cách đặt một xyclon sau lò cho tuần hoàn lượng xỉ bay lên. Như vậy xỉ liên tục thổi từ dưới lên và liên tục rơi từ xyclon tuần hoàn xuống (trừ những hạt rất nhỏ bay theo khí). Do đó, hàm lượng bụi trong khí tăng dần, tới một nồng độ xác định nào đó, các hạt xỉ bắt đầu rơi xuống, tách khỏi dòng khí bụi, tạo nên lớp sôi thứ hai.

Bảng 2-3: Chỉ tiêu làm việc của một số lò sôi

Chỉ tiêu	Quặng pyrit	
	A	B
Năng suất, tấn quặng khô/ngày	150	63
Cường độ, tấn/m ² .ngày	4,2	20
Dường kính, m	0,2	2
Chiều cao, m	7,4	7
Chiều cao lớp sôi, m	1	
Diện tích bề mặt phân phối khí, m ²	33	3
Diện tích giàn làm nguội ở lớp sôi, m ²	13	10
Nồng độ SO ₂ , % thể tích	9-10	10-12
Nhiệt độ lớp sôi, °C	900-920	700-800
Thể tích không khí thổi vào lò, m ³ /h	11000	61000
Tốc lực của lò, mmH ₂ O	1200-1700	800-820
Áp suất hơi nước, atm	40	40
Hàm lượng S + trong quặng, %	30,8	46,8
+ trong xỉ, %	0,3	-

Hình 2-27: Lò hai lớp sôi:

- 1- bộ phận tiếp liệu;
- 2- mô tơ;
- 3- buồng nạp quặng;
- 4- hộp không khí;
- 5- lò;
- 6- ống làm nguội;
- 7- lưới phân phối khí;
- 8- xyclon tuần hoàn;
- 9- xyclon;
- 10- ống thải xỉ tầng trên.

Để duy trì cân bằng chất trong hệ thống, người ta đặt ống liên tục tháo xỉ ra.

Qua thực tế sử dụng lò hai lớp sôi, người ta đã rút được những kết luận:

- Đốt quặng trong lò hai lớp sôi có thể sử dụng tổng hợp được quặng pyrit: thu được đồng thời cả SO₂, hơi nước, xỉ (dùng trực tiếp để thủy luyện kim)

- Có thể sản xuất được hơi nước quá nhiệt 40 atm mà không cần nồi hơi (hệ số truyền nhiệt ở lớp thứ hai gần 1000kJ/m².giờ.độ).

- Mức sunfat hoá các kim loại màu trong xỉ đạt trên 90%.

- Trong hỗn hợp khí hầu như không có asen và SO₃ nên sản xuất axit sunfuric theo sơ đồ tinh chế khô (xem chương sau) rất thích hợp.

Đã có một số lò hai lớp sôi hoạt động, năng suất gần 150 tấn/ngày (cường độ lò khoảng 10 tấn/m².ngày) và đang thiết kế cho công nghiệp axit sunfuric những lò hai lớp sôi năng suất 200 tấn/ngày.

3.2.4- Lò xyclon

Lò xyclon cấu tạo rất đơn giản, chỉ là một hình trụ rỗng lót vật liệu chịu lửa. Không khí nóng (khoảng 200 - 300°C) thổi quặng vào lò theo phương tiếp tuyến với thành lò, với tốc độ lớn (100 - 200 m/giây). Vì vậy cường độ cháy của quặng rất lớn, nhiệt độ trong lò lên tới 1200 - 1400°C làm xỉ chảy lỏng, hàm lượng bụi trong khí rất nhỏ.

Tất nhiên việc sử dụng lò xyclon còn nhiều vấn đề cần phải giải quyết như vật liệu (chịu ăn mòn, bào mòn ở nhiệt độ cao), trở lực của lò...

3.2.5- Lò đốt lưu huỳnh

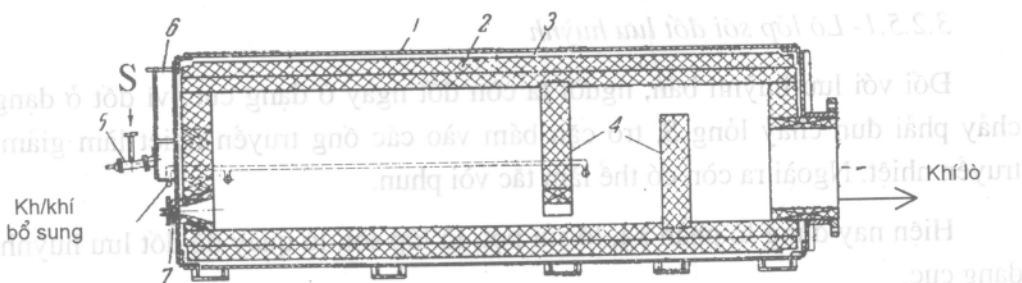
Để đốt lưu huỳnh, trong công nghiệp axit sunfuric và công nghiệp giấy-xenulozơ người ta dùng nhiều loại lò khác nhau: lò phun, lò quay, lò phản xạ, lò lớp sôi, lò xyclon, lò sỏi bọt...

Sau đây giới thiệu vài loại lò chủ yếu:

3.2.5.1- Lò phun đốt lưu huỳnh

- *Loại nằm ngang*: Là một ống thép (đường kính 3,4m chiều dài 10,5m) trong lót gạch chịu lửa. Lưu huỳnh sau khi nấu chảy và tách cặn được không khí thổi vào lò qua các vòi phun. Để lưu huỳnh cháy hết, trong lò xây các tường ngăn và có bổ sung không khí vào ngăn thứ hai.

Loại lò này chỉ đốt được lưu huỳnh tinh khiết vì nếu có cặn sẽ gây tắc vòi phun.



Hình 2-28: Sơ đồ lò phun S nằm ngang:

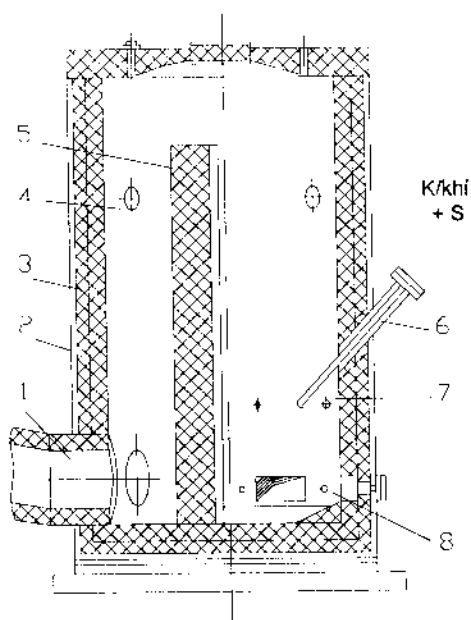
- | | |
|-------------------------|------------------------------|
| 1- vỏ thép; | 5- vòi phun S lỏng; |
| 2- lớp gạch chịu nhiệt; | 6- hộp đưa không khí vào lò; |
| 3- lớp amian; | 7- vòi phun nhiên liệu. |
| 4- vách ngăn; | |

- *Loại đứng*: có thể đốt được cả lưu huỳnh lẫn nhiều cặn. Lưu huỳnh có thể phun từ trên xuống hoặc dưới lên.

Lưu huỳnh điều chế theo phương pháp tuyển nổi quặng lưu huỳnh, có chứa một

lượng tạp chất hữu cơ (tác nhân tuyển nổi), khi đốt có thể tạo thành những mảng bitum gây khó khăn cho quá trình cháy S ở đáy lò. Để phá các mảng bitum này, người ta thổi không khí (sủi bọt) vào phần dưới lò qua lỗ 8.

Ngoài ra để đốt lưu huỳnh bản ở dạng nóng chảy, người ta còn dùng lò xyclon nằm ngang.



Hình 2-29: Sơ đồ lò phun đứng, tiếp liệu dưới:

- 1- ống dẫn khí;
- 2- vỏ lò;
- 3- gạch chịu lửa;
- 4- lỗ bổ sung không khí lần 2;
- 5- tường ngăn;
- 6- vòi phun S;
- 7- lỗ bổ sung không khí lần 1;
- 8- lỗ thổi không khí vào đáy lò.

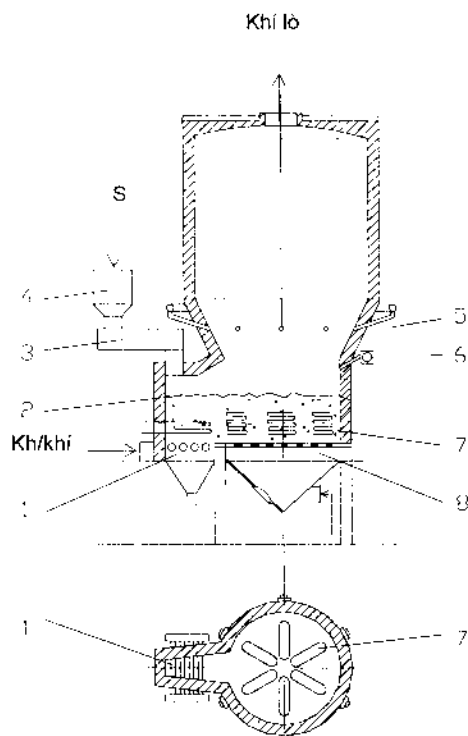
3.2.5.1- Lò lớp sôi đốt lưu huỳnh

Đối với lưu huỳnh bản, người ta còn đốt ngay ở dạng cục, vì đốt ở dạng nóng chảy phải đun chảy lỏng S, tro cặn bám vào các ống truyền nhiệt làm giảm hệ số truyền nhiệt. Ngoài ra còn có thể làm tắc vòi phun.

Hiện nay dùng lò phản xạ, lò sủi bọt, lò lớp sôi, lò quay để đốt lưu huỳnh bản ở dạng cục.

Cấu tạo và nguyên lý làm việc của lò lớp sôi đốt lưu huỳnh cũng tương tự khi đốt pyrit. Chỉ khác là để tạo lớp sôi phải dùng lớp vật liệu trơ (thường dùng hạt samot có kích thước 0,5 - 1 mm). Do có bào mòn trong lớp sôi nên 2 - 3 tháng phải bổ sung thêm hạt samot để giữ cho lớp sôi ổn định.

Năng suất của loại này khoảng 42 - 45 tấn S/ngày. Nồng độ SO_2 trong khí lò lên tới 15%.

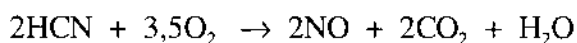


Hình 2-30: Sơ đồ lò lớp sôi đốt lưu huỳnh:

- | | |
|---------------------------|--|
| 1- lưới đục lỗ (ghì ống); | 5- ống không khí bổ sung; |
| 2- buồng nạp liệu; | 6- vòi phun nhiên liệu (khi nhóm lò); |
| 3- tiếp liệu; | 7- giàn làm nguội; |
| 4- bunke lưu huỳnh; | 8- lưới phân phối khí (có gắn mũ gió). |

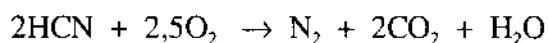
3.2.6- Lò đốt hydro sunfua H_2S

H_2S cùng không khí được thổi vào từ đáy lò. Quá trình cháy của H_2S chia làm hai giai đoạn: giai đoạn đầu cháy thiếu không khí, sau đó mới cháy hết ở buồng đốt bổ sung. Sở dĩ phải chia như vậy vì trong khí hydro sunfua thường có tạp chất HCN. Ở nhiệt độ cao (khoảng 1000°C) nếu dư không khí, HCN sẽ cháy theo phương trình phản ứng:



NO tạo thành sẽ bị oxi hoá thành N_2O_3 gây ăn mòn mạnh và làm bẩn sản phẩm.

Nếu đầu tiên đốt H_2S ở nhiệt độ thấp và thiếu oxi thì HCN sẽ cháy tạo thành N_2 theo phản ứng:

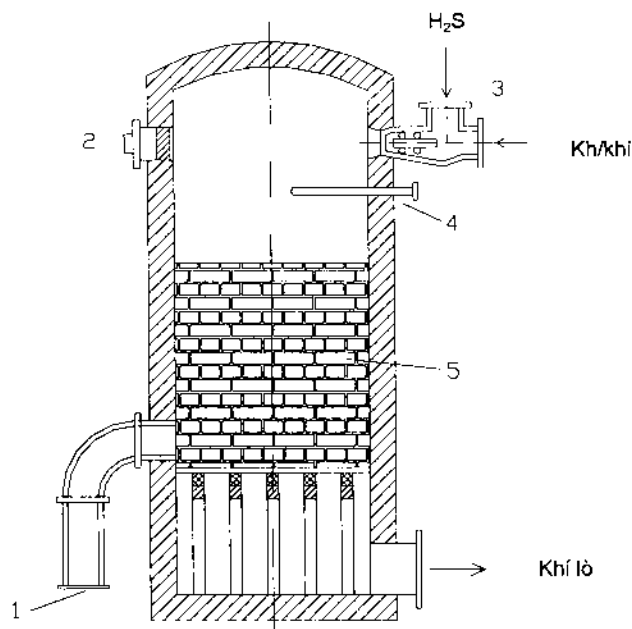


Để giảm nhiệt độ trong lò, người ta đặt màn ống nước của nồi hơi, nhiệt độ trong lò 800-850°C. Với năng suất lò khoảng 1,5 tấn H₂S/giờ có thể thu được 6 tấn

hơi nước bão hoà 13 atm.

Để đốt H_2S còn dùng lò tiếp liệu từ trên. Trong lò không đặt màn ống nước mà xếp gạch samot để tăng cường hỗn hợp dòng khí và trữ nhiệt khi dừng lò đột ngột. Khí lò (nhiệt độ $900^\circ C$) được làm nguội ở nồi hơi bên ngoài.

Hỗn hợp H_2S - không khí với nồng độ xác định có thể nổ. Vì vậy các lò đều phải đặt van chống nổ.



Hình 2-31: Lò đốt hydro sunfua:

- | | |
|---------------------|--------------------|
| 1- van an toàn; | 4- cặp nhiệt điện; |
| 2- cửa quan sát; | 5- gạch samot. |
| 3- vòi đốt H_2S ; | |

3.3- SỬ DỤNG XỈ VÀ NHIỆT KHÍ ĐỐT NGUYÊN LIỆU

3.3.1- Sử dụng xỉ

Khi đốt quặng pyrit, có thải một lượng xỉ khá lớn (trên 70% lượng quặng khô). Thành phần xỉ chủ yếu là sắt oxit (gần 50% Fe), ngoài ra còn có một số kim loại màu và quý như đồng, coban, kẽm, vàng, bạc, tali...

Vì xỉ có hàm lượng sắt cao nên nó là một loại nguyên liệu quý cho công nghiệp luyện kim. Nhưng trước khi đem nấu gang phải tách hết lưu huỳnh còn lại trong xỉ và các kim loại màu. Một lượng nhỏ Fe_2O_3 trong xỉ (thường lấy ở lọc điện khô) dùng để điều chế chất màu vô cơ: cho nó tác dụng với dung dịch axit sunfuric rồi nung sắt

sunfat tạo thành. Tùy nhiệt độ nung, có thể thu được các dạng sắt oxit có màu sắc khác nhau. Ngoài ra, Fe_2O_3 còn dùng làm phụ gia trong sản xuất xi măng pooc lăng.

Để tách các kim loại màu trong xỉ, có nhiều phương pháp khác nhau. Ví dụ có thể sunfat hoá hoặc clo hoá chúng rồi tách ra đem thủy luyện (điện phân tách kim loại).

Nếu sử dụng tổng hợp được xỉ thì cứ 1000 tấn xỉ có thể thu được 800 tấn tinh quặng sắt (với hàm lượng 55 - 63% Fe); 3,3 - 4 tấn đồng; 3,3 - 4,3 tấn kẽm; 0,8 - 1 kg vàng; 10 kg bạc; 80 kg coban; 70 tấn natri sunfat...

3.3.2- Sử dụng nhiệt

Trong quá trình sản xuất axit sunfuric, khi đốt nguyên liệu và khi oxi hoá SO_2 thành H_2SO_4 (trực tiếp theo phương pháp tháp hoặc gián tiếp qua SO_3 rồi hấp thụ - theo phương pháp tiếp xúc) đều toả ra rất nhiều nhiệt (bảng 2-4).

Bảng 2-4: Lượng nhiệt toả ra khi sản xuất 1 tấn H_2SO_4 từ các nguyên liệu khác nhau, triệu kJ

Quá trình	Pyrit	S	H_2S
Đốt nguyên liệu	4,358	3,017	5,279
Chuyển hoá SO_2 thành H_2SO_4	2,765	2,765	2,765
Cộng :	7,123	5,782	8,044

Từ bảng trên ta thấy, lượng nhiệt toả ra khi đốt nguyên liệu chiếm từ 52 - 65% tổng lượng nhiệt. Vì vậy, đầu tiên phải nghĩ đến việc tận dụng nhiệt ở công đoạn lò đốt.

Để sản xuất 1 tấn H_2SO_4 phải tiêu tốn 50 - 100 kWh điện (tính chuyển ra là 0,18 - 0,36 triệu kJ). Như vậy chỉ cần sử dụng được một phần lượng nhiệt toả ra là nhà máy sản xuất axit sunfuric có thể tự cung cấp điện cho mình (tất nhiên phải tính đến hiệu suất nhiệt của nhà máy điện).

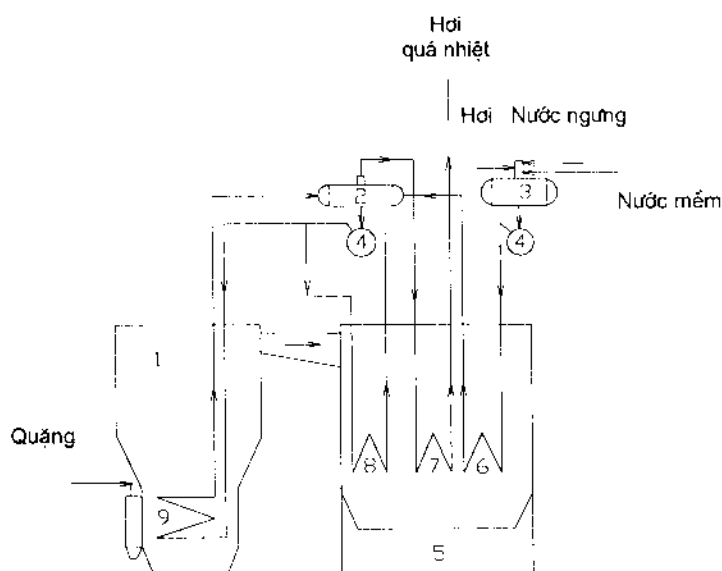
Trong lò lớp sôi, cứ đốt 1 tấn quặng có thể thu được gần 1,5 tấn hơi nước quá nhiệt 450°C và 40 atm, tức là đã sử dụng gần một nửa lượng nhiệt toả ra. Như vậy nhà máy axit sunfuric còn có thể trở thành nơi cung cấp năng lượng nữa (nhất là khi sử dụng được cả nhiệt chuyển hoá SO_2 thành H_2SO_4) và do đó giá thành axit sunfuric sẽ giảm đi rất nhiều.

Việc sử dụng nhiệt cháy của nguyên liệu không chỉ ở lò lớp sôi mà cả ở lò đốt quặng bột, lò đốt lưu huỳnh, lò đốt H_2S ... Ngay ở lò nhiều tầng, tuy nhiệt độ khí thấp cũng có thể tận dụng (cả nhiệt làm nguội trực lò) để đun nước và không khí...

Hiện nay, để sử dụng nhiệt của khí lò, thường dùng các loại nồi hơi tận dụng nhiệt có cấu tạo và năng suất khác nhau, phổ biến nhất là loại nồi hơi ống nước có tuần hoàn cưỡng bức. Loại này tuy phải cần bơm và tiêu hao năng lượng bơm nhưng chắc chắn, tiêu hao ít kim loại, làm việc được với hỗn hợp khí bụi, dùng cả khi sản xuất hoặc không sản xuất hơi quá nhiệt.

Khí lò từ lò lớp sôi có nhiệt độ khoảng 800 - 900°C đi vào nồi hơi và được làm nguội đến 400 - 450°C rồi sang xyclon, lọc điện khô để tách bụi (khoảng 15 - 20% lượng bụi được tách ở nồi hơi).

Nước đã làm mềm và nước ngưng đưa vào thiết bị 3, dùng hơi đun nóng đến 101 - 103°C để khử các khí hoà tan, sau đó được bơm vào 6, tận dụng nhiệt của khí trước khi ra khỏi nồi hơi để đun nóng (không đun sôi). Nước từ thùng 2 được bơm song song vào bộ phận làm nguội trong lò lớp sôi và bộ phận bốc hơi 8. Hỗn hợp nước - hơi từ hai bộ phận trên quay về thùng 2 để phân ly tách hơi. Hơi bão hoà tách từ thùng 2 đến bộ phận 7 để đốt thành hơi quá nhiệt.



Hình 2-32: Sơ đồ tuần hoàn nước và hỗn hợp nước - hơi trong nồi hơi và trong lò lớp sôi:

- | | |
|----------------------|--|
| 1- lò lớp sôi; | 6- bộ phận đun nước; |
| 2- thùng phân ly; | 7- bộ phận đốt hơi quá nhiệt; |
| 3- thiết bị khử khí; | 8- bộ phận bốc hơi; |
| 4- bơm; | 9- bộ phận làm nguội trong lò lớp sôi. |
| 5- nồi hơi; | |

4- TÁCH BỤI KHỎI HỖN HỢP KHÍ

Khi đốt quặng, khí lò thường kéo theo các hạt bụi xỉ. Lượng bụi trong hỗn hợp khí phụ thuộc vào loại quặng, kích thước các hạt xỉ, cấu tạo lò đốt... Hàm lượng bụi trong khí khi đốt quặng trong lò nhiều tầng khoảng $1-10 \text{ g/m}^3$, trong lò đốt quặng bột $20-100 \text{ g/m}^3$, trong lò lớp sôi đến 300 g/m^3 (thể tích khí tính ở điều kiện tiêu chuẩn).

Khi đốt quặng tuyến nổi trong lò lớp sôi, hàm lượng bụi:

Sau lò khoảng	300 g/m^3
Sau nổi hơi	200 -
Sau xyclon	20 -
Sau lọc điện khô	0,05 -

Đường kính trung bình của các hạt bụi từ vài cho đến vài chục micromet. Các hạt bụi này gây nhiều khó khăn cho quá trình sản xuất vì chúng:

- Lắng trong các thiết bị, đường ống làm tăng trở lực của hệ thống, có thể làm tắc van, ống dẫn axit...

- Theo axit tuần hoàn lắng trên bề mặt các ống làm nguội, làm giảm hệ số truyền nhiệt.

- Làm bẩn axit sản phẩm.

- Che phủ bề mặt xúc tác, làm giảm hoạt tính của nó.

Vì vậy phải làm sạch bụi khỏi hỗn hợp khí trước khi đưa sang công đoạn tiếp theo của quá trình sản xuất. Đối với nhà máy sản xuất axit sunfuric theo phương pháp thấp, hàm lượng bụi trong khí không được vượt quá $0,2 \text{ g/m}^3$, còn theo phương pháp tiếp xúc thì từ $0,05 - 0,1 \text{ g/m}^3$.

Để tách bụi khỏi hỗn hợp khí, hiện nay trong công nghiệp axit sunfuric người ta sử dụng hai phương pháp sau:

4.1- PHƯƠNG PHÁP CƠ HỌC

Theo phương pháp này, quá trình tách bụi khỏi dòng khí dựa vào lực trọng trường và lực ly tâm của hạt bụi.

- Những thiết bị trong đó hạt bụi lắng dưới tác dụng của trọng lực gọi là phòng lắng. Phòng lắng rất công kênh, chỉ lắng được những hạt bụi lớn. Vì vậy rất ít sử dụng.

Trong nhà máy sản xuất axit sunfuric, nổi hơi tận dụng nhiệt đặt sau lò đốt có thể lắng được 15 - 20% tổng lượng bụi nên có thể xem nó đã làm thêm nhiệm vụ một

phòng lắng bụi.

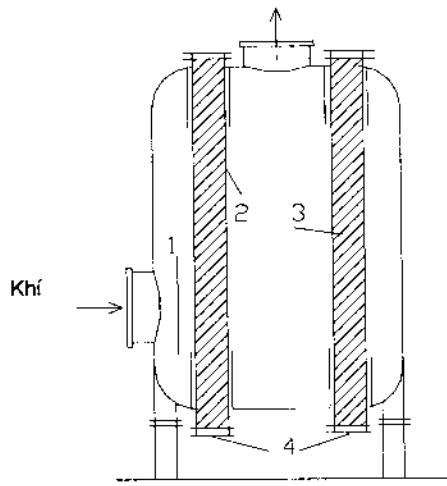
- Thiết bị lắng bụi kiểu cơ học được dùng phổ biến là xyclon. Có thể dùng đơn chiếc hoặc một tổ vài chiếc đặt song song. Ở đây bụi lắng được là do tác dụng của lực ly tâm. Hiệu suất khử bụi của xyclon có thể đạt trên 90% (bảng 2-5).

Tốc độ khí đi trong xyclon khoảng 7 - 20 m/giây, khi đó trở lực của xyclon đến 400 N/m² (khoảng 40 mm H₂O).

Bảng 2-5: Hiệu suất lọc bụi của một số loại xyclon

Đường kính xyclon D cực đại	Hiệu suất lọc bụi (%) khi đường kính hạt bụi		
	5 μm	10 μm	20 μm
800	50	85	97,2
600	55	87	98,0
400	69	89	98,5
200	77	93	99,0
100	83	95	99,5

Khi đốt lưu huỳnh, để tách bụi khỏi hỗn hợp khí trước khi vào tháp tiếp xúc, người ta thường dùng thiết bị như hình 2-33:



Hình 2-33: Lọc bụi bằng lớp vật liệu hạt:

- 1- tấm phân phối khí;
- 2- lưới;
- 3- lớp vật liệu hạt;
- 4- cửa nạp và tháo vật liệu.

Lớp vật liệu hạt (đá bột, cát...) được đặt vào khoảng không gian hình vành khăn giữa hai tấm lưới. Ưu điểm nổi bật của loại này là tháo vật liệu bẩn ra và nạp vật liệu mới vào rất nhanh.

Nói chung, các thiết bị lắng bụi kiểu cơ học có cấu tạo đơn giản nhưng hiệu suất lắng bụi thấp. Vì vậy trong sản xuất axit sunfuric chỉ dùng để lắng sơ bộ khi hàm lượng bụi trong khí khá lớn.

4.2- PHƯƠNG PHÁP LỌC ĐIỆN

Được dùng phổ biến trong công nghiệp nói chung và trong nhà máy axit sunfuric nói riêng vì nó có những ưu điểm sau:

- Có thể tách được những hạt bụi rất nhỏ, hiệu suất tách bụi đạt tới trên 99%, thậm chí tới 99,9%.

- Tiêu hao điện năng để tách bụi khoảng 0,1 - 0,8 kWh/1000 m³ khí, trở lực của lọc điện chỉ 3 - 15 mm H₂O. Vì vậy, tổng năng lượng tiêu hao nhỏ.

- Làm việc được ở nhiệt độ cao và trong môi trường ăn mòn hoá học.

- Có thể tự động hoá hoàn toàn quá trình làm sạch khí.

Nói chung, cơ sở lý thuyết và cấu tạo thiết bị làm sạch bụi khỏi hỗn hợp khí theo phương pháp cơ học và phương pháp lọc điện (phòng lắng, xyclon, lọc điện...) đã được trình bày trong giáo trình "Quá trình và thiết bị trong công nghiệp hoá học", bạn đọc cần xem kỹ trước khi sang phần tiếp theo.

Chú ý:

- * Trong nhà máy sản xuất axit sunfuric thường dùng hai loại lọc điện: lọc điện khô (cực lắng hình tấm) để tách bụi, lọc điện ướt (cực lắng hình tổ ong bằng chì) để tách mù axit loãng (hoặc bằng ferosilic để tách mù axit đặc).

- * Thời gian khí đi giữa các điện cực khoảng 3 - 5 giây, tốc độ khí trong lọc điện 0,5 - 1 m/giây.

- * Điện thế một chiều giữa hai điện cực từ 50 - 100 kV. Muốn đạt yêu cầu này phải đưa dòng điện xoay chiều từ lưới điện 220V hoặc 380V qua biến áp, rồi qua nắn dòng kiểu cơ khí hoặc bán dẫn.

5- ĐIỀU CHẾ KHÍ SUNFUƠ NỒNG ĐỘ CAO

Như đã nói ở phần nguyên liệu, khí thải của một số nhà máy có chứa SO₂. Nếu thải trực tiếp khí này ra ngoài trời sẽ:

- Lãng phí một lượng lớn nguyên liệu.

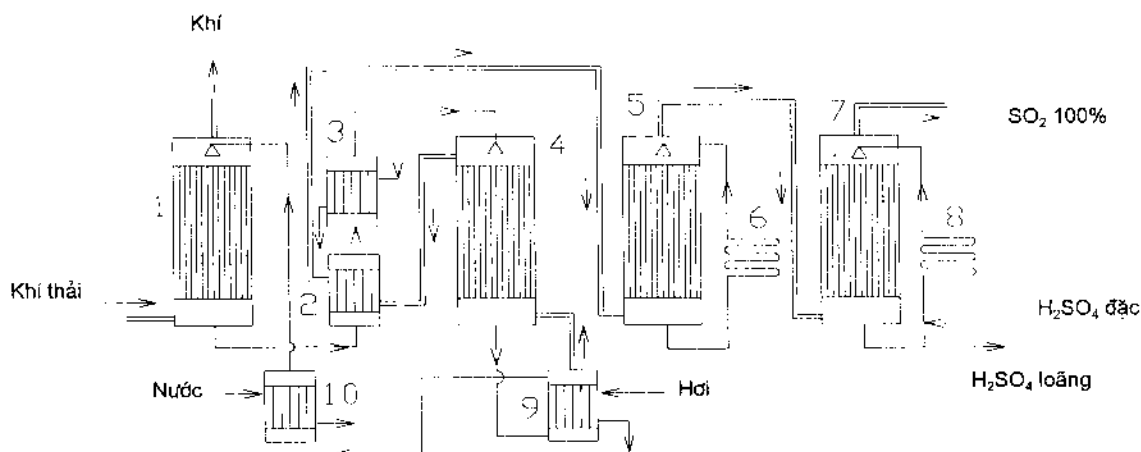
- Gây ăn mòn mạnh các vật liệu, thiết bị, công trình bằng kim loại.

- Ảnh hưởng đến sức khoẻ và đời sống của con người và sinh vật...

Vì vậy phải tìm cách tách SO₂ khỏi hỗn hợp khí trước khi thải ra ngoài trời. Có nhiều phương pháp tách SO₂ khỏi khí thải, phổ biến nhất là dùng dung dịch hấp thụ theo sơ đồ tuần hoàn. Theo phương pháp này có thể thu được SO₂ 100%. Chất hấp thụ

dùng ở đây có thể là nước, dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, huyền phù MgO , dimetylphenylamin $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$...

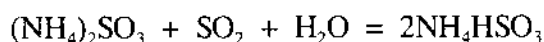
Thường dùng nhất là phương pháp tuần hoàn amoniac, chất hấp thụ là dung dịch amoni sunfit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$



Hình 2-34: Sơ đồ tuần hoàn tách SO_2 theo phương pháp amoniac:

- | | |
|----------------------------|----------------------|
| 1- tháp hấp thụ; | 4, 5, 7- tháp đậm; |
| 2, 9- truyền nhiệt; | 6, 8, 10- làm nguội. |
| 3- đốt nóng bằng hơi nước; | |

Khí thải chứa khoảng 0,3% SO_2 , sau khi làm nguội và tách bụi, đi vào tháp 1 có tưới dung dịch $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$. Khi đó xảy ra phản ứng:

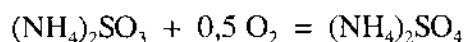
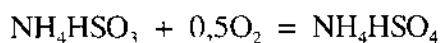


Do đó SO_2 tách khỏi dòng khí, hỗn hợp khí (còn khoảng 0,03% SO_2) thải ra ngoài trời.

Dung dịch chảy từ tháp 1 được đốt nóng ở 2 và 3 rồi tưới vào tháp 4. Ở đây, SO_2 và hơi nước tách khỏi dung dịch, đi qua truyền nhiệt 2 rồi vào tháp 5 để làm nguội ngưng tụ phần lớn hơi nước trong hỗn hợp SO_2 - hơi nước. Lượng hơi nước còn lại sẽ được tách nốt ở tháp sấy 7 có tưới axit sunfuric đặc.

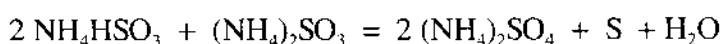
Dung dịch chảy ra từ tháp 4 sau khi qua truyền nhiệt 9 để tách nốt SO_2 và qua 10 để làm nguội, lại tưới vào tháp 1 để hấp thụ SO_2 ...

Khuyết điểm của phương pháp này là: khi có oxi, các amoni sunfit sẽ bị oxi hoá thành các sunfat:



Khi có các tạp chất sắt, mangan thì tốc độ oxi hoá sẽ tăng, ngược lại phenol và các dẫn xuất của nó sẽ làm giảm tốc độ oxi hoá các sunfit.

Amoni sunfit kém bền nhiệt, nó có thể bị phân huỷ - đầu tiên thành các hợp chất thio, sau đó thành sunfat và S:



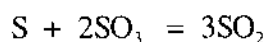
Phản ứng trên xảy ra khi có các hợp chất của selen, telur (đi theo khí thải) bị hấp thụ.

Lượng amoni sunfat trong dung dịch tăng dần, làm giảm khả năng hấp thụ của dung dịch. Vì vậy phải tách $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ và bổ sung amoniac mới vào. Sau khi kết tinh và ly tâm sẽ thu được $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ tinh thể dùng làm phân bón.

Theo phương pháp này, để thu được 1 tấn SO_2 từ khí thải cần khoảng 25 triệu kJ hơi nước, 500 kWh điện, 40 kg amoniac.

Tất nhiên, nếu hàm lượng SO_2 trong khí càng lớn (khí lò luyện kim màu, khí lò đốt pyrit...) thì hiệu suất tách SO_2 càng cao và các tiêu hao trên càng giảm.

Ngoài ra, để thu được khí SO_2 100%, còn cho S tác dụng với SO_3 theo phản ứng:



SO_3 lấy trong oleum tuần hoàn của nhà máy sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc.

CHƯƠNG III

SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC THEO PHƯƠNG PHÁP TIẾP XÚC

Quá trình sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc gồm 4 giai đoạn:

- Chế tạo khí sunfuro SO_2 ;
- Làm sạch tạp chất khỏi hỗn hợp khí;
- Oxi hoá SO_2 thành SO_3 trên chất xúc tác;
- Hấp thụ SO_3 thành axit sunfuric.

Trong quá trình phát triển, các chi tiết, các thiết bị của nhà máy sản xuất axit sunfuric ngày càng hoàn thiện, công suất hệ thống không ngừng tăng lên, nhưng sơ đồ nguyên tắc của quá trình vẫn không thay đổi. Sơ đồ này không chỉ sử dụng khi đốt quặng pyrit mà còn dùng cả cho khí thải của các lò luyện kim màu.

Khi sản xuất axit sunfuric từ lưu huỳnh không có arsen hoặc từ H_2S thì sơ đồ đơn giản đi nhiều vì không cần công đoạn làm sạch khí.

Cần chú ý là công đoạn làm sạch khí trong nhà máy sản xuất axit chiếm lượng thiết bị, diện tích xây dựng và tiêu hao điện, nước... khá lớn. Sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ SO_2 đậm đặc còn đơn giản hơn nữa. Nó chỉ gồm hai giai đoạn: oxi hoá SO_2 và hấp thụ SO_3 .

Sau đây giới thiệu sơ đồ phổ biến nhất (sơ đồ cổ điển) của quá trình sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc đi từ quặng pyrit (hình 3-1).

Khí lò từ lò đốt quặng 2 được làm nguội trong nồi hơi tận dụng nhiệt 3, tách bụi trong xyclon 4 và lọc điện khô 5, có nhiệt độ 300-400 °C đi vào công đoạn làm sạch khí để tách các tạp chất có hại đối với chất xúc tác.

Ở tháp rửa 6 và 7 tưới dung dịch axit sunfuric nồng độ tương đối thấp, các tạp chất trong khí phần lớn chuyển vào hạt mù axit. Chỉ một phần rất nhỏ mù axit được tách ở các tháp rửa, phần còn lại tách ở các lọc điện ướt 8 và tầng ẩm 9.

Do làm nguội hỗn hợp khí, nhiệt độ axit sunfuric sau khi tưới vào các tháp rửa và tầng ẩm sẽ tăng. Vì vậy trước khi được tưới tuần hoàn lại các tháp, các dung dịch axit phải được làm nguội trong các giàn làm nguội axit 18.

Hỗn hợp khí sau khi qua tháp sấy 10 để tách hơi nước và tháp 11 để tách các

giọt axit cuốn theo dòng khí, nhờ quạt khí chung của hệ thống 12 thổi qua truyền nhiệt ngoài 13 và các truyền nhiệt trung gian trong tháp tiếp xúc để tăng nhiệt độ đến nhiệt độ hoạt tính của xúc tác rồi vào lớp xúc tác thứ nhất.

Vì quá trình oxi hoá SO_2 toả rất nhiều nhiệt, nên hỗn hợp khí chứa SO_3 sau khi chuyển hoá sẽ nhường lượng nhiệt đó cho hỗn hợp khí SO_2 mới, tiếp tục được làm nguội ở thiết bị làm nguội SO_3 15 trước khi vào các tháp hấp thụ 16 và 17.

Quá trình hấp thụ SO_3 (ở các tháp hấp thụ) và hấp thụ hơi nước (ở các tháp sấy) toả nhiều nhiệt làm axit tươi bị nóng lên. Vì vậy axit chảy ra từ các tháp đó phải được làm nguội trước khi tưới tuần hoàn trở lại.

Do hấp thụ SO_3 nên nồng độ axit tươi ở các tháp hấp thụ sẽ tăng. Để giữ nồng độ axit tươi không đổi, phải bổ sung axit sấy vào thùng chứa axit monohydrat, bổ sung axit monohydrat vào thùng chứa oleum. Oleum dư liên tục đưa về kho chứa oleum.

Ở tháp sấy, do hấp thụ hơi nước nên nồng độ axit tươi giảm. Vì vậy phải bổ sung axit từ tháp monohydrat sang. Lượng axit sấy dư liên tục đưa về kho chứa axit monohydrat.

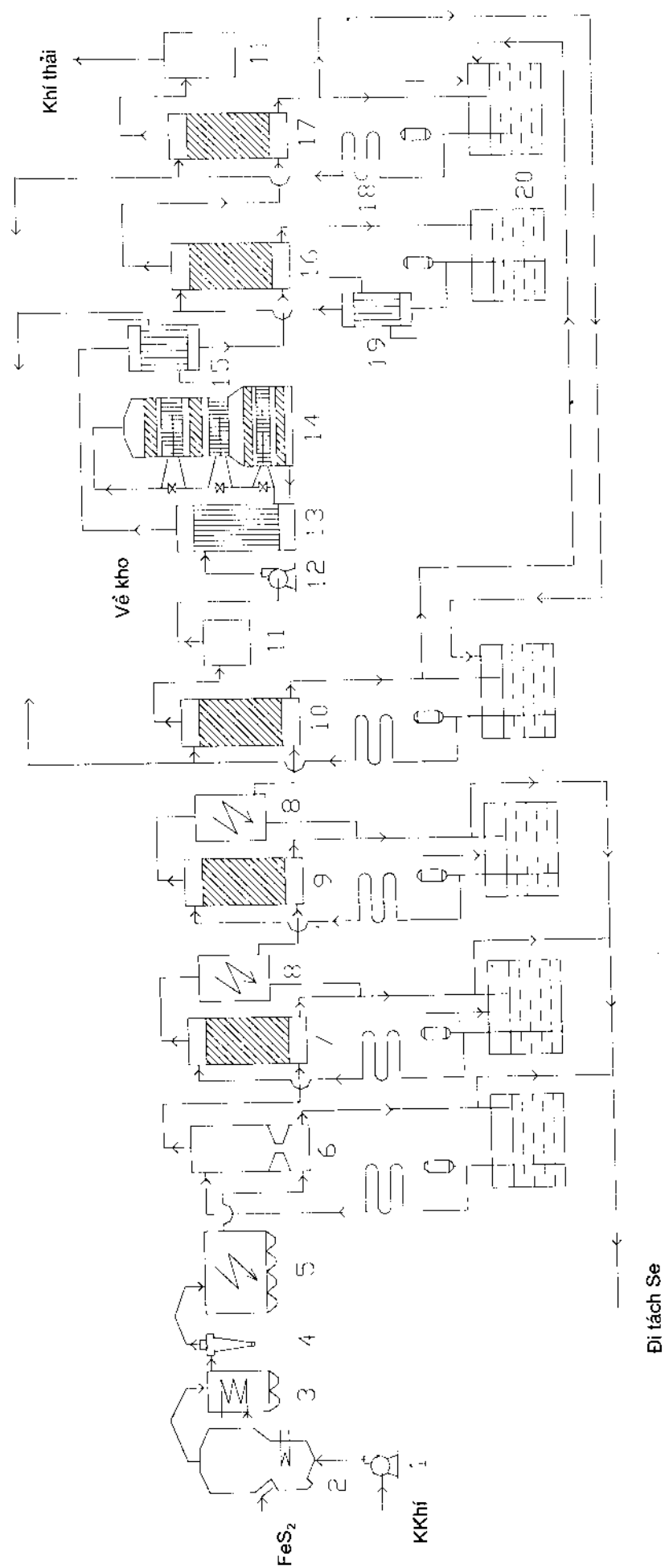
Ở công đoạn rửa, do hấp thụ mù axit nên nồng độ axit chảy ra từ tháp tăng ẩm tăng, phải bổ sung nước để giữ cho nồng độ ổn định. Lượng axit dư đưa sang tháp rửa II. Lượng dư ở tháp rửa II đưa sang tháp rửa I. Lượng dư ở tháp rửa I liên tục đưa về kho chứa axit loãng.

Như vậy, ở nhà máy sản xuất axit sunfuric thường có 3 dạng sản phẩm: oleum 20% SO_3 tự do (từ tháp hấp thụ oleum), axit tiếp xúc 92,5% (từ tháp sấy) và axit loãng (từ tháp rửa-sau khi đã tách selen).

Qua giới thiệu ở trên, ta thấy: sản xuất axit sunfuric theo sơ đồ cổ điển có nhiều điểm mâu thuẫn:

- Hỗn hợp khí lò nóng được làm nguội ở công đoạn làm sạch khí, sau đó lại phải đốt nóng ở công đoạn oxi hoá SO_2 .
- Hỗn hợp khí lò được làm ẩm gần như bão hoà hơi nước ở tháp tăng ẩm, sau đó lại phải sấy khô ở tháp sấy (tuy hơi nước không ảnh hưởng gì đến hoạt tính của xúc tác).
- Các tạp chất trong khí được chuyển thành dạng mù axit ở các tháp rửa, sau đó lại phải tách hết mù ở các lọc điện ướt.

Chính vì vậy mà dây chuyền sản xuất axit sunfuric trở nên phức tạp. Để hiểu rõ thực chất các mâu thuẫn trên, cần đi sâu nghiên cứu cơ sở hoá lý của từng giai đoạn trong quá trình sản xuất axit sunfuric.



Hình 3-1 : Sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ quặng pyrit theo phương pháp tiếp xúc.

Chú thích cho hình 3.1:

- | | |
|------------------|------------------------------------|
| 1,12- quạt khí; | 10- tháp sấy; |
| 2- lò đốt quặng; | 11- tách giọt axit; |
| 3- nồi hơi; | 13- truyền nhiệt; |
| 4- xyclon; | 14- tháp tiếp xúc; |
| 5- lọc điện khô; | 15- làm nguội SO_3 ; |
| 6- tháp rửa I; | 16- tháp hấp thụ oleum; |
| 7- tháp rửa II; | 17- tháp hấp thụ monohydrat; |
| 8- lọc điện ướt; | 18- giàn làm nguội axit; |
| 9- tháp tăng ẩm; | 19- làm nguội oleum kiểu ống chùm; |
| | 20- thùng chứa axit. |

1- LÀM SẠCH CÁC TẠP CHẤT KHỎI HỖN HỢP KHÍ

1.1- CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA QUÁ TRÌNH LÀM SẠCH KHÍ

Trong khí lò thu được khi đốt quặng pyrit thường có lẫn một số tạp chất có hại cho quá trình sản xuất axit sunfuric, ví dụ:

- Bụi: khí lò tuy đã qua hệ thống khử bụi (xyclon, lọc điện khô) nhưng hàm lượng bụi trong khí sau lọc điện khô còn lớn ($0,1 \text{ g/m}^3$). Dù có tăng cường quá trình khử bụi thì hàm lượng bụi sau khi khử cũng không thể nhỏ hơn $0,05 \text{ g/m}^3$. Với nhà máy năng suất khoảng 500 tấn H_2SO_4 /ngày thì lượng bụi mang vào tháp rửa trong một tháng cũng lên tới 1500 kg. Lượng bụi này có thể làm tăng trở lực của thiết bị và đường ống, làm giảm hệ số truyền nhiệt, chuyển chất...

- As_2O_3 : đi theo khí lò ở dạng khí, hàm lượng tuy nhỏ (tùy theo loại quặng, trung bình khoảng 50 mg/m^3) nhưng tác hại rất lớn: làm chất xúc tác bị ngộ độc vĩnh viễn, hiệu suất chuyển hoá SO_2 giảm.

- SeO_2 , TeO_2 , Re_2O_7 : hàm lượng trung bình khoảng $20 - 30 \text{ mg/m}^3$. Chúng hoà tan vào các axit tươi làm bẩn sản phẩm. Mặt khác, chúng còn là nguyên liệu quý cho các ngành công nghiệp bán dẫn, thuỷ tinh màu...

- Flo (ở dạng HF và SiF_4): hàm lượng khoảng $10 - 20 \text{ mg/m}^3$, gây ăn mòn các vật liệu có chứa silic, trong điều kiện thuận lợi có thể làm giảm hoạt tính của chất xúc tác (xem phần sau).

- Ngoài ra, trong khí lò còn có một lượng SO_3 và hơi nước. Khi làm nguội, chúng tác dụng với nhau thành hơi H_2SO_4 . Ở tháp rửa I, hơi axit sẽ ngưng tụ ở dạng mù. Phần lớn SeO_2 , As_2O_3 và các tạp chất khác hoà tan trong các hạt mù đó. Vì tổng bề mặt của các hạt mù rất lớn nên rất khó tách chúng ra khỏi dòng khí. Mù axit có thể gây ăn mòn các chi tiết kim loại và sản phẩm của quá trình ăn mòn sẽ làm giảm hệ số truyền nhiệt, làm bẩn đệm, bồn axit sản phẩm, nếu rơi vào tháp tiếp xúc còn làm giảm hoạt tính của chất xúc tác...

Vì thế cần phải làm sạch các tạp chất khỏi hỗn hợp khí trước khi đưa sang các công đoạn tiếp theo.

Như đã trình bày ở phần sơ đồ sản xuất, để làm sạch hỗn hợp khí, người ta cho khí đi qua hàng loạt các tháp rửa, lọc điện, sấy... Khi đó, khí được làm nguội và các tạp chất trong đó - đặc biệt là asen oxit - bị ngưng tụ, đồng thời với quá trình tạo mù axit. Khi tách mù axit (ở các lọc điện ướt) đồng thời cũng tách phần lớn các tạp chất nằm trong đó.

Để hiểu rõ quá trình tách tạp chất ở dạng mù, ta hãy xem xét một chút về cơ sở lý thuyết của quá trình tạo mù và tách mù.

1.1.1- Quá trình tạo mù và tách mù

1.1.1.1- Hơi quá bão hoà

Trong không gian kín, ở mỗi một nhiệt độ, trên bề mặt của chất lỏng sẽ có một áp suất hơi cân bằng nhất định gọi là áp suất hơi bão hoà. Nếu thay đổi dù một lượng rất nhỏ áp suất hơi trên bề mặt sẽ dẫn đến việc ngưng tụ hơi lên bề mặt hoặc bay hơi chất lỏng từ bề mặt đó. Áp suất hơi bão hoà không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ mà còn phụ thuộc vào dạng bề mặt của chất lỏng đó. Ví dụ: áp suất hơi bão hoà của cùng một chất lỏng trên mặt phẳng thì lớn hơn trên mặt cong lõm và nhỏ hơn trên mặt cong lồi.

Trong điều kiện nào đó, nếu áp suất hơi trong pha khí lớn hơn áp suất hơi bão hoà thì hơi đó gọi là hơi quá bão hoà. Độ quá bão hoà của hơi được biểu thị bằng công thức:

$$S = \frac{P}{P_T}, \quad (3-1)$$

trong đó P: áp suất hơi trong pha khí;

P_T : áp suất hơi bão hoà của chất lỏng trên mặt phẳng ở nhiệt độ T °K.

Quan hệ giữa áp suất hơi bão hoà và nhiệt độ của các chất lỏng có thể biểu thị bằng nhiều phương trình lý thuyết và thực nghiệm khác nhau. Để đơn giản và thuận tiện khi tính toán thực tế, có thể dùng phương trình Clausius-Clapeyron:

$$\ln P_T = C - \frac{E}{T} \quad \rightarrow \quad P_T = e^{C - \frac{E}{T}} \quad (3-2)$$

$$\lg P_T = A - \frac{B}{T} \quad \rightarrow \quad P_T = 10^{A - \frac{B}{T}} \quad (3-3)$$

trong đó:

C, E, A, B là các hệ số.

$$E = \frac{Q}{R} = \frac{M.L}{8,314} = 0,12 M.L \text{ ,} \quad (3-4)$$

trong đó: Q: nhiệt bay hơi phân tử, J/mol;

M: khối lượng phân tử ;

L: nhiệt bay hơi riêng, J/g;

R: hằng số khí, J/mol.độ.

Giá trị của các hệ số A, B thường cho trong các sổ tay, vì vậy có thể tính các hệ số C, E qua A, B (chuyển từ lg sang ln)

Thay các giá trị trên vào phương trình (3-2) ta có:

$$S = \frac{P}{P_r} = \frac{P}{e^{C - \frac{E}{T}}} \quad (3-5)$$

Trong tự nhiên cũng như trong quá trình sản xuất, áp suất hơi và nhiệt độ khí thường thay đổi theo thời gian, do đó độ quá bão hoà của hơi cũng thay đổi cả theo thời gian. Lấy vi phân phương trình (3-5) sẽ được phương trình tổng quát biểu thị sự phụ thuộc của độ quá bão hoà vào thời gian và nhiệt độ:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\tau} &= \frac{dP}{P_r d\tau} - \frac{P.E.dT}{T^2.P_r d\tau} \\ \frac{dS}{dT} &= \frac{dP}{P_r dT} - \frac{P.E}{T^2.P_r} \end{aligned} \quad (3-6)$$

1.1.1.2- Tạo thành giọt chất lỏng trong thể tích khí

Quá trình ngưng tụ có thể xảy ra:

- Trên bề mặt chất lỏng có áp suất hơi bão hoà nhỏ hơn áp suất hơi trong pha khí, hoặc:

- Trong thể tích, tức trên các trung tâm ngưng tụ có sẵn trong hỗn hợp khí hoặc tự tạo nên trong đó. Khi đó hình thành các giọt chất lỏng nhỏ lơ lửng trong khí gọi là mù.

Phân chia quá trình ngưng tụ hơi trên bề mặt và trong thể tích chỉ là tương đối vì, suy cho cùng, thực chất cả hai quá trình trên đều là ngưng tụ trên bề mặt: trường hợp thứ nhất là ngưng tụ trên thành thiết bị hoặc trên màng chất lỏng, còn trường hợp thứ hai là ngưng tụ trên bề mặt các trung tâm ngưng tụ có trong hỗn hợp khí (các tạp chất, các ion khí hoặc các mầm ngưng tụ tự tạo nên).

Trên mặt cong lồi của các giọt lỏng nhỏ (hoặc các trung tâm ngưng tụ nói chung) áp suất hơi bão hoà lớn hơn trên mặt phẳng. Đường kính giọt lỏng càng nhỏ

(bán kính cong càng nhỏ) thì áp suất hơi bão hoà càng lớn. Vì vậy, điều kiện cần thiết để ngưng tụ hơi trong thể tích và tạo mù là phải có hơi quá bão hoà.

Quá trình tạo mù do ngưng tụ hơi trên các nhân ngưng tụ (các tạp chất) hoặc các ion khí gọi là ngưng tụ dị thể. Còn quá trình tạo mù do ngưng tụ hơi trên các mầm ngưng tụ tự tạo nên gọi là ngưng tụ đồng thể.

Quá trình ngưng tụ dị thể có thể chia làm hai giai đoạn: tạo hơi quá bão hoà và ngưng tụ hơi trên nhân ngưng tụ hay trên các ion khí rồi lớn dần thành hạt mù.

Quá trình ngưng tụ đồng thể gồm ba giai đoạn: tạo hơi quá bão hoà, tạo mầm, ngưng tụ hơi trên bề mặt mầm rồi lớn dần thành hạt mù.

Quá trình ngưng tụ hơi trong thể tích (tạo mù) bắt đầu ở một độ quá bão hoà nhất định gọi là độ quá bão hoà tới hạn S_t .

Quá trình chuyển hơi thành mù (tức là quá trình chuyển vật chất từ trạng thái này sang trạng thái khác) xảy ra một cách đột biến, bắt đầu ở điều kiện tới hạn, khi độ quá bão hoà của hơi bằng độ quá bão hoà tới hạn:

$$S = S_t.$$

1.1.1.3- Cơ chế của quá trình tạo mù

Từ công thức (3-5) ta thấy điều kiện cần thiết để tạo mù là phải có quá trình làm tăng độ quá bão hoà của hơi, tức là phải làm nguội hỗn hợp khí ($dT/d\tau < 0$) hoặc làm tăng áp suất hơi trong pha khí ($dP/d\tau > 0$).

Quá trình làm nguội khí và tạo hơi quá bão hoà có thể xảy ra do:

- Dẫn nở đoạn nhiệt
- Bổ sung khí nguội (trơ) vào hỗn hợp khí
- Cho hỗn hợp khí tiếp xúc với bề mặt nguội hơn...

Quá trình tăng áp suất hơi trong pha khí và tạo hơi quá bão hoà có thể do:

- Có phản ứng hoá học giữa các chất khí khi hỗn hợp hai dòng khí
- Có tác động kích thích gây phản ứng giữa các chất trong pha khí (khi chiếu sáng, phóng xạ...)

Về cơ chế của quá trình tạo mù có thể xét hai trường hợp:

1.1.1.3.1- Ngưng tụ đồng thể

Trong hỗn hợp khí không có ion và nhân ngưng tụ, nếu độ quá bão hoà của hơi lớn hơn độ quá bão hoà tới hạn thì đầu tiên xuất hiện các mầm ngưng tụ. Độ quá bão hoà càng lớn thì tốc độ tạo mầm càng lớn. Do ngưng tụ hơi vào nên các mầm ngưng

tụ lớn dần. Khi kích thước và nồng độ các hạt đủ lớn (gây nên hiệu ứng quang học) ta sẽ thấy mù. Khi tạo mù, áp suất hơi giảm (do ngưng tụ) và áp suất hơi bão hoà tăng (do toả nhiệt làm nhiệt độ tăng). Vì vậy độ quá bão hoà của hơi giảm.

- Đường kính của hạt mù phụ thuộc vào áp suất hơi trong pha khí. Ở điều kiện như nhau, khi tăng áp suất hơi trong pha khí, đường kính hạt mù sẽ tăng vì khi ngưng tụ đồng thể, áp suất hơi trong pha khí lớn hơn áp suất hơi bão hoà vài ba lần. Ví dụ: khi cho hỗn hợp hai dòng khí có chứa SO_3 và hơi nước, nếu tăng áp suất của SO_3 và hơi nước thì đường kính hạt mù sẽ tăng như sau:

Áp suất hơi axit trong khí sau khi hỗn hợp $\text{P}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, mmHg	Đường kính trung bình của hạt mù $r \cdot 10^6$ cm
0,04	1,4
0,15	2,4
0,48	2,9
0,77	3,1

Cũng có thể tính quan hệ phụ thuộc trên theo phương trình:

$$\lg r = 0,25 \cdot \lg P_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad (3-8)$$

1.1.1.3.2- Ngưng tụ dị thể

Đầu tiên xét trường hợp đơn giản nhất: nhân ngưng tụ là những giọt chất lỏng rất nhỏ.

Khi độ bão hoà của hơi trong hỗn hợp khí lớn hơn độ bão hoà của hơi trên giọt chất lỏng thì hơi sẽ ngưng tụ trên bề mặt các giọt lỏng đó và đường kính của giọt sẽ tăng. Ngược lại, nếu độ quá bão hoà của hơi trong khí lại nhỏ hơn trên các giọt thì sẽ có bay hơi từ bề mặt các giọt và đường kính giọt giảm. Cuối cùng, nếu hai độ quá bão hoà đó bằng nhau thì quá trình bay hơi và ngưng tụ như nhau.

Nếu các giọt có tích điện thì áp suất hơi bão hoà trên các giọt đó và độ quá bão hoà của hơi tương ứng với áp suất đó sẽ nhỏ hơn so với các giọt không tích điện có cùng kích thước.

Trong trường hợp nhân ngưng tụ là các ion khí và các hạt rắn: cơ chế tạo mù cũng tương tự trên, nhưng độ quá bão hoà của hơi có khác vì áp suất hơi bão hoà khi đó còn phụ thuộc vào bản chất và hình dạng các hạt. Ví dụ: nếu nhân ngưng tụ là chất có hoạt tính hoá học với hơi ngưng tụ thì điều kiện cân bằng sẽ thay đổi đi rất nhiều hoặc nếu nhân ngưng tụ có cấu tạo xốp thì lực mao dẫn sẽ ảnh hưởng đến quá trình ngưng tụ...

Tóm lại, cơ chế của quá trình tạo mù khi ngưng tụ dị thể cũng tương tự khi ngưng tụ đồng thể nhưng việc tạo giọt lỏng bắt đầu ở độ quá bão hoà nhỏ hơn, tức là chỉ cần độ quá bão hoà lớn hơn áp suất cân bằng của hơi trên các nhân ngưng tụ lơ lửng trong khí.

Tốc độ quá trình ngưng tụ hơi trên bề mặt nhân ngưng tụ do quá trình khuếch tán hơi đến bề mặt đó quyết định (vì tốc độ quá trình này tương đối nhỏ). Do đó đối với những quá trình có tốc độ tăng độ quá bão hoà lớn (dS/dt lớn) hoặc có nồng độ nhân ngưng tụ nhỏ thì tốc độ khuếch tán sẽ không đủ lớn để san đều áp suất hơi trong toàn bộ thể tích của hệ thống. Khi đó ở một số nơi, áp suất hơi trong pha khí lớn hơn áp suất hơi trên bề mặt nhân ngưng tụ rất nhiều. Vì vậy độ quá bão hoà rất lớn và khi độ quá bão hoà S bằng độ quá bão hoà tới hạn S_i thì bắt đầu có ngưng tụ đồng thể. Điều này giải thích tại sao trong nhiều quá trình sản xuất, tuy trong khí luôn luôn có các nhân ngưng tụ và các ion khí nhưng vẫn có ngưng tụ đồng thể.

Như vậy, tùy theo tỷ lệ giữa dS/dt và số nhân ngưng tụ, có thể chia làm hai trường hợp:

- Nếu tốc độ khuếch tán hơi đến bề mặt nhân ngưng tụ rất lớn thì độ quá bão hoà của hơi trong khí nhỏ hơn độ quá bão hoà tới hạn và sẽ không tạo mầm ngưng tụ.
- Nếu tốc độ khuếch tán hơi đến bề mặt nhân ngưng tụ nhỏ thì độ quá bão của hơi ở xa nhân có thể bằng độ quá bão hoà tới hạn, do đó sẽ tạo mầm và ngưng tụ hơi đồng thể.

Trên cơ sở những hiểu biết sơ bộ ở trên về lý thuyết tạo mù, lần lượt chúng ta sẽ xét quá trình tạo mù trong dây chuyền sản xuất axit sunfuric (ở tháp rửa, tháp sấy, tháp hấp thụ...)

1.1.1.4- Tách các tạp chất ở dạng mù

Khí lò từ lọc điện khô sang có nhiệt độ khoảng $350-400^{\circ}\text{C}$, khi tiếp xúc với axit tươi ở các tháp rửa (nồng độ axit ở tháp rửa I khoảng $60-75\% \text{H}_2\text{SO}_4$, ở rửa II $25-35\% \text{H}_2\text{SO}_4$) sẽ được làm nguội xuống khoảng $60-80^{\circ}\text{C}$.

Ta biết, trong khí lò luôn luôn có một lượng nhỏ SO_3 và hơi nước. Khi hạ nhiệt độ, chúng sẽ tác dụng với nhau tạo thành hơi axit sunfuric (ở nhiệt độ cao, hơi H_2SO_4 bị phân ly thành SO_3 và H_2O). Vì nhiệt độ axit tươi tương đối thấp, nên khi tiếp xúc với nó, độ quá bão hoà của hơi axit sunfuric trong khí lò rất lớn, vượt quá độ quá bão hoà tới hạn, dẫn đến việc tạo mù. Mù axit sunfuric tạo thành, chỉ một phần (khoảng $30-50\%$) được hấp thụ trong tháp rửa, phần còn lại được tách ở các lọc điện ướt.

Để tách mù axit trong các tháp rửa tốt, phải giảm nồng độ và nhiệt độ axit tươi ở tháp rửa II và tháp tăng ẩm. Khi đó độ ẩm tương đối của khí lò tăng và các hạt mù sẽ

hấp thụ thêm hơi nước vào, làm tăng kích thước của chúng.

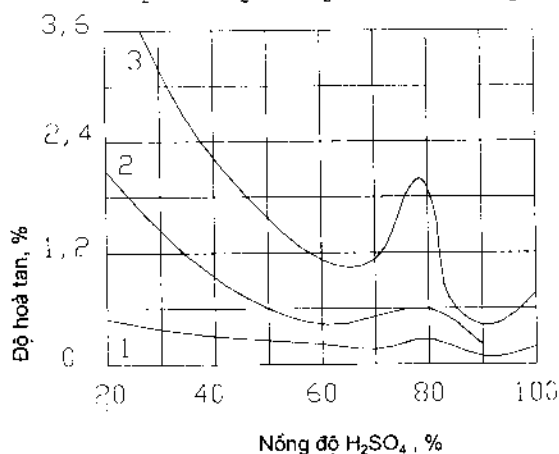
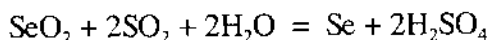
Ví dụ: khi giảm nồng độ axit tươi từ 75% H_2SO_4 ở tháp rửa I xuống 5% H_2SO_4 ở tháp tăng ẩm thì đường kính hạt mù sẽ tăng khoảng 3 lần. Do đó khả năng tích điện và lượng điện tích được của hạt mù sẽ lớn hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho nó về lắng ở các điện cực.

Ở các lọc điện ướt và tháp tăng ẩm, ngoài mù axit các tạp chất khác như arsen, selen, telur, bụi xỉ... cũng được tách khỏi dòng khí. Axit cùng các tạp chất chảy vào thùng chứa của tháp rửa II, sau đó chuyển sang thùng chứa của tháp rửa I

Ở giai đoạn đầu của quá trình tạo mù trong tháp rửa I (nhiệt độ khoảng $150^{\circ}C$), nồng độ axit trong các hạt mù khá cao (95-98% H_2SO_4) sau giảm dần vì mù hấp thụ thêm hơi nước. Nhưng quá trình hấp thụ hơi nước không thể đạt tới trạng thái cân bằng hoàn toàn và do đó mù axit đi ra khỏi các tháp rửa và tăng ẩm bao giờ cũng có nồng độ cao hơn (khoảng 4-7%) nồng độ axit tươi vào các tháp tương ứng.

Thường thường axit chảy ra từ tháp rửa I chứa tới 1% As_2O_3 . Khi làm nguội axit đó, độ hoà tan của As_2O_3 sẽ giảm (Hình 3-2) và nó sẽ kết tủa, lắng trên đường ống dẫn axit, thành thùng chứa, ống xoắn của thiết bị làm nguội... Với những loại quặng có nhiều arsen thì hàm lượng As_2O_3 trong khí lò có thể tới $300-400\text{ mg/m}^3$, trong axit rửa tới 1,5-2%.

Selen bị tách hoàn toàn khỏi hỗn hợp khí lò, hoà tan trong axit tươi và các hạt mù. Độ hoà tan của SeO_2 trong axit khá lớn. Khi tăng nhiệt độ, độ hoà tan của nó tăng (ở $200^{\circ}C$, dung dịch axit 97,7% H_2SO_4 có thể hoà tan tới 20% SeO_2). Khi tan trong axit rửa, SO_2 bị khử theo phản ứng:

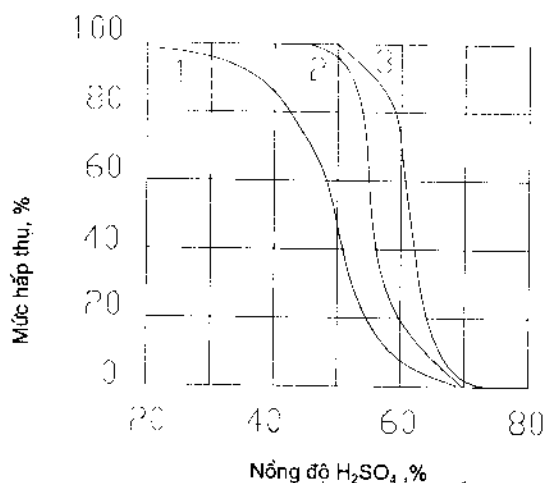


Hình 3-2: Độ tan của As_2O_3 trong axit sunfuric:

1.- ở $10^{\circ}C$ 2.- ở $50^{\circ}C$ 3.- ở $96^{\circ}C$.

Se nguyên tố kết tủa ở thùng lắng, thiết bị làm nguội, bề mặt đệm và đặc biệt là ở lọc điện ướt vì ở đây tách phần lớn lượng mù axit.

HF rất khó tách khỏi hỗn hợp khí vì độ hoà tan của nó trong dung dịch axit sunfuric rất nhỏ. Muốn tách nó phải tăng nồng độ axit tươi lên trên 95% và hạ thấp nhiệt độ. Điều này không thể thực hiện được ở bộ phận rửa khí. Ngược lại, SiF_4 lại hoà tan rất nhiều trong axit loãng (hình 3-3), vì vậy tách flo ở dạng SiF_4 dễ dàng hơn.



Hình 3-3: Mức hấp thụ SiF_4 bằng axit sunfuric:

1- ở 80 °C; 2- ở 50 °C; 3- 20 °C.

Ngoài ra, ở bộ phận rửa khí còn tách hoàn toàn lượng bụi xỉ còn lại trong khí lò sau lọc điện khô. Lượng bụi này theo axit chảy ra từ tháp rửa, đi vào các thùng lắng và tách ra ở dạng bùn.

1.1.2- Sấy khí

Hỗn hợp khí từ tháp tăng ẩm ra thực tế là bão hoà hơi nước. Nhiệt độ càng cao thì hàm lượng hơi nước trong khí càng lớn.

Ở điều kiện làm việc bình thường thì hơi nước không ảnh hưởng gì đến xúc tác vanadi nhưng nó có thể gây nên ngưng tụ hơi axit ở thiết bị truyền nhiệt (công đoạn tiếp xúc) hoặc ở thiết bị làm nguội SO_3 và tạo mù axit (công đoạn hấp thụ)... Vì vậy phải sấy khô hỗn hợp khí trước khi đưa sang công đoạn tiếp theo.

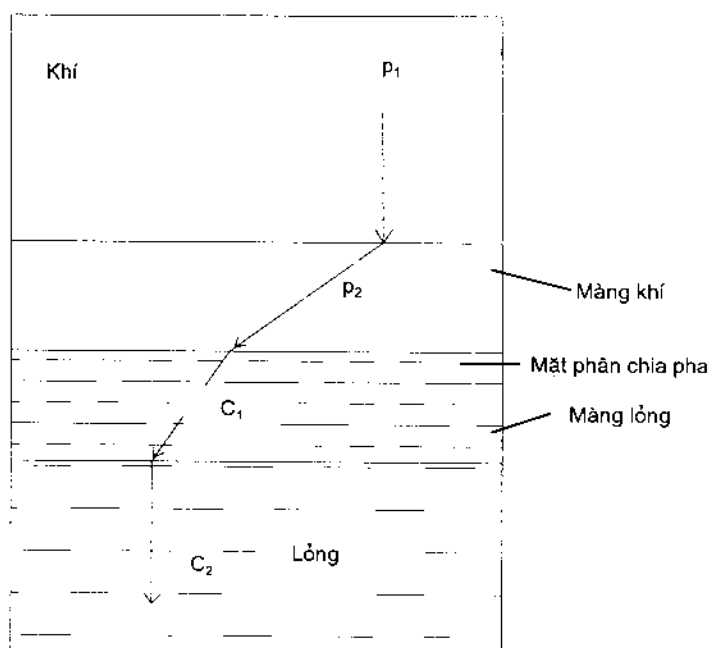
Hiện nay, để sấy khô hỗn hợp khí, người ta thường dùng dung dịch axit sunfuric đậm đặc để hấp thụ hơi nước. Hàm lượng hơi nước trong hỗn hợp khí ra khỏi tháp sấy không được lớn hơn 0,01% thể tích ($0,08\text{g H}_2\text{O}/\text{m}^3$ khí)

1.1.2.1- Điều kiện sấy khí

Sấy khí bằng dung dịch axit sunfuric nói riêng và hấp thụ khí bằng chất lỏng nói

chung là quá trình chuyển chất từ pha khí vào pha lỏng.

Có thể giải thích cơ chế quá trình này như sau:



Hình 3-4: Sơ đồ quá trình hấp thụ:

p_1, p_2 : nồng độ khí bị hấp thụ trong pha khí và ở màng khí;

C_1, C_2 : nồng độ khí bị hấp thụ trong pha lỏng và ở màng lỏng.

Ở bề mặt phân chia giữa hai pha luôn luôn hình thành hai màng không chuyển động: màng khí và màng lỏng. Các phân tử khí bị hấp thụ sẽ khuếch tán từ pha khí qua màng khí đến bề mặt phân chia pha, sau đó lại khuếch tán từ bề mặt phân chia pha qua màng lỏng vào pha lỏng.

Như vậy có thể xem quá trình hấp thụ là quá trình khuếch tán của khí qua màng lỏng và màng khí. Tốc độ hấp thụ phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán của khí qua hai màng đó hoặc chỉ do tốc độ khuếch tán của khí qua màng khí quyết định - nếu tốc độ khuếch tán của khí qua màng lỏng rất lớn và ngược lại.

Ngoài ra, nếu khí bị hấp thụ có phản ứng hoá học với chất lỏng thì tốc độ hấp thụ khí còn phụ thuộc cả vào tốc độ phản ứng hoá học trong pha lỏng nữa.

Khi sấy khí bằng axit sunfuric thì tốc độ hấp thụ hơi nước do tốc độ khuếch tán nó qua màng khí quyết định. Lượng hơi nước khuếch tán qua màng khí (tức lượng hơi nước hấp thụ được) xác định theo công thức:

$$Q = K.F.\Delta P, \text{ kg/h} , \quad (3-9)$$

trong đó: K : hệ số hấp thụ, kg/h.N ;
 F : bề mặt tiếp xúc pha (bề mặt đệm), m^2 ;
 ΔP : động lực quá trình hấp thụ, N/m^2 .

Động lực quá trình hấp thụ tính theo công thức:

$$\Delta P = \frac{(P_k - P_l') - (P_k' - P_l)}{\ln \frac{P_k - P_l'}{P_k' - P_l}} \quad (3-10)$$

trong đó: P_k, P_l' : áp suất riêng phần của hơi nước trong pha khí trước và sau khi sấy, N/m^2 ;
 P_l, P_k' : áp suất bão hoà của hơi nước trên dung dịch axit sunfuric trước và sau khi sấy, N/m^2 .

Nếu áp suất bão hoà của hơi nước (còn gọi áp suất cân bằng của hơi nước) rất nhỏ so với áp suất riêng phần của hơi nước trong pha khí (trường hợp sấy khí bằng dung dịch axit sunfuric đậm đặc, nồng độ trên 95% H_2SO_4) thì xác định thời gian tiếp xúc cần thiết của khí với đệm theo phương trình:

$$\tau = \frac{\rho}{K'} \ln \frac{P_k}{P_k'} \quad (3-11)$$

trong đó: $\rho = \frac{V}{S}$: bán kính thủy lực của đệm, m ;

V : thể tích tự do của đệm, m^3/m^3 ;

S : bề mặt riêng của đệm, m^2/m^3 ;

K' : hệ số hấp thụ, m/s ;

P_k, P_k' : áp suất riêng phần của hơi nước trước và sau khi hấp thụ, N/m^2 .

Từ phương trình (3-9) và (3-11) ta thấy: Để quá trình sấy khí nhanh và hoàn toàn có thể áp dụng một số biện pháp sau:

- Thường thường người ta sấy khô khí trong các tháp đệm tưới dung dịch axit sunfuric đậm đặc. Vì vậy bề mặt đệm (bề mặt tiếp xúc pha) càng lớn thì tốc độ và hiệu suất sấy càng cao. Tất nhiên không thể tăng vô hạn bề mặt đệm vì như vậy sẽ tăng kích thước tháp sấy, tăng trở lực và đầu tư xây dựng...

- Để tăng hiệu sấy khi bề mặt đệm nhỏ nhất, có thể tăng hệ số hấp thụ K :

$$K = K_0 W^m \quad (3-12)$$

trong đó K_0 : hằng số, về trị số thì bằng hệ số hấp thụ khi tốc độ khí là 1m/s

W : tốc độ giả của khí (tốc độ khí đi trong tháp rỗng), m/s

m : hệ số phụ thuộc chế độ chuyển động của dòng khí.

Khi chảy dòng $m = 0,5$ còn khi chảy xoáy $m = 0,8$.

Từ phương trình (3-12) ta thấy có thể tăng hệ số hấp thụ bằng hai cách:

Tăng tốc độ khí: Khi tăng lượng khí đi qua tháp sấy thì tốc độ khí tăng, do đó năng suất của tháp cũng tăng.

Ví dụ, khi tăng tốc độ khí lên 2 lần thì năng suất của tháp tăng 1,75 lần. Nhưng khi tăng tốc độ khí thì trở lực của tháp cũng tăng và lượng axit do khí kéo theo (tia bắn) cũng tăng. Cần chú ý là trở lực của tháp tăng theo tỷ lệ bình phương tốc độ khí:

$$\Delta P_2 = \Delta P_1 \left(\frac{W_2}{W_1} \right)^2$$

Như vậy khi tốc độ khí tăng 2 lần thì trở lực tháp tăng 4 lần.

Tăng hằng số K_o : Khi sấy khí bằng dung dịch axit sunfuric, hằng số K_o phụ thuộc vào nồng độ axit (ở 50°C) như sau:

Nồng độ axit, % H₂SO₄:	80	85	90	93	95	97	98	
K_o.10⁴	:	1,9	2,2	2,5	2,6	2,8	2,9	3,0

Theo một số tài liệu khác, khi nồng độ axit sunfuric từ 93-96% thì giá trị $K_o = 1,7 \cdot 10^{-4}$ - nếu áp suất tính bằng N/m^2 hoặc $K_o = 2,3 \cdot 10^{-2}$ - nếu áp suất tính bằng mmHg.

Khi tăng nồng độ axit tươi, hằng số hấp thụ tăng, mặt khác áp suất hơi nước bão hoà trên axit giảm, do đó động lực hấp thụ tăng. Như vậy, nồng độ axit sunfuric càng lớn thì bề mặt đệm trong tháp sấy càng nhỏ. Nhưng theo tính toán, khi nồng độ axit sunfuric đã lớn hơn 93%, nếu tăng nồng độ axit thì bề mặt đệm giảm rất ít, trong khi đó lượng axit bổ sung từ tháp hấp thụ monohydrat sang tháp sấy sẽ tăng rất nhiều, dẫn đến tăng tổn thất SO_2 theo axit tươi và tốn thêm điện năng bơm axit.

1.1.2.2- Tổn thất SO_2 theo axit sấy

Khi sấy hỗn hợp khí lò bằng dung dịch axit sunfuric, đồng thời cũng xảy ra quá trình hấp thụ SO_2 .

Thường thường, trong điều kiện sản xuất, axit chảy ra từ tháp sấy (nồng độ khoảng 95% H_2SO_4 , nhiệt độ 40-50°C) hoà tan tới 0,15% SO_2 . Axit này dùng để pha loãng axit tươi vào tháp hấp thụ monohydrat. Khi pha loãng, nhiệt độ axit tăng và SO_2 sẽ tách khỏi axit và đi vào khí quyển gây tổn thất SO_2 . Nồng độ axit càng lớn, nhiệt độ càng thấp thì tổn thất SO_2 càng cao (bảng 3-1).

Bảng 3-1: Tổn thất SO₂ trong tháp sấy (% tổng lượng SO₂)

Nhiệt độ, °C	Nồng độ axit sấy, % H ₂ SO ₄		
	93	95	97
40	0,55	1,0	3,3
50	0,51	0,92	3,92
60	0,37	0,64	2,22

Để giảm tổn thất SO₂ có thể đặt thêm tháp phụ (tháp thổi không khí). Axit sấy trước khi bổ sung sang tháp hấp thụ được tưới vào tháp này. Dùng không khí thổi từ dưới lên để đuổi SO₂ hoà tan trong axit sấy ra; lượng không khí (có chứa SO₂) đi ra từ tháp phụ đem bổ sung vào đường ống khí trước tháp sấy để pha loãng khí lò đến nồng độ quy định.

1.1.2.3- Tạo mù trong tháp sấy

Khi sấy khí bằng dung dịch axit sunfuric, lượng nhiệt toả ra rất lớn. Vì vậy axit bị đun nóng và bay hơi một phần. Hơi axit bay lên đi theo dòng khí nguội hơn và ngưng tụ trong thể tích (tạo mù axit). Cơ chế của quá trình tạo mù axit trong tháp sấy như sau:

Vì hàm lượng hơi nước trong khí lò khá lớn (35-40 g/m³) nên nồng độ axit sunfuric trong pha khí rất nhỏ. Ta biết áp suất cân bằng (áp suất hơi bão hoà) của H₂SO₄ trên dung dịch axit sunfuric loãng không đáng kể. Vì vậy độ quá bão hoà của hơi axit rất lớn, vượt quá độ quá bão hoà tối hạn, dẫn đến việc tạo mù.

Nồng độ dung dịch axit và nhiệt độ càng cao thì lượng axit bay hơi càng nhiều, lượng mù axit tạo thành càng lớn (bảng 3-2).

Bảng 3-2: Hàm lượng mù axit trong khí sau tháp sấy (mg/m³)

Nồng độ axit sấy % H ₂ SO ₄	Nhiệt độ, °C			
	40	60	80	100
90	0,6	2	6	23
95	3	11	33	115
98	9	19	56	204

Để giảm lượng mù axit khi sấy khí, thường người ta đặt hai tháp sấy trong dây chuyền sản xuất. Tháp sấy I tưới dung dịch axit sunfuric nồng độ 90-93% H₂SO₄. Ở nồng độ này, lượng H₂SO₄ bay hơi không đáng kể, do đó ở tháp sấy I thực tế là không tạo mù. Tháp sấy II tưới dung dịch axit sunfuric nồng độ 93-95% H₂SO₄. Vì lượng hơi nước còn lại trong khí đi vào tháp này nhỏ, nên lượng nhiệt toả ra cũng

ít, do đó lượng mù axit tạo thành ở tháp sấy II giảm đi rất nhiều.

Tóm lại, để chọn điều kiện thích hợp cho quá trình sấy khí, cần phải chú ý đến hàng loạt yếu tố có liên quan đến nhau.

Ví dụ: khi tăng nồng độ axit sấy thì giảm được bề mặt đệm nhưng lại phải tăng lượng axit monohydrat bổ sung sang tháp sấy (làm tăng tổn thất SO_2) đồng thời tăng lượng mù axit tạo thành trong tháp sấy... Khi tăng nhiệt độ axit tưới thì giảm được tổn thất SO_2 , giảm bề mặt làm nguội axit nhưng lại phải tăng bề mặt đệm, tăng tốc độ ăn mòn các ống làm nguội axit, tăng quá trình tạo mù axit...

Sau khi tính toán ảnh hưởng của tất cả các yếu tố kể trên, người ta rút ra nồng độ thích hợp cho quá trình sấy khí là: tháp sấy I tưới dung dịch axit sunfuric nồng độ 90-93% H_2SO_4 , tháp sấy II tưới dung dịch 93-95% H_2SO_4 . Nhiệt độ axit tưới khoảng 45-55°C.

1.1.3- Làm sạch khí không tạo mù

Sơ đồ làm sạch khí ở trên khá phức tạp vì các tạp chất chủ yếu trong khí lò chuyển thành dạng mù axit, sau đó lại phải tách chúng trong các lọc điện ướt. Do đó có nhiều đề nghị làm sạch khí khỏi tạp chất mà không chuyển chúng sang trạng thái mù axit. Hiện có hai hướng giải quyết:

- Làm nguội khí bằng dung dịch axit sunfuric có nồng độ và nhiệt độ sao cho các tạp chất trong khí (ở dạng hơi) bị hấp thụ trên bề mặt axit tưới mà không tạo mù (phương pháp hấp thụ).

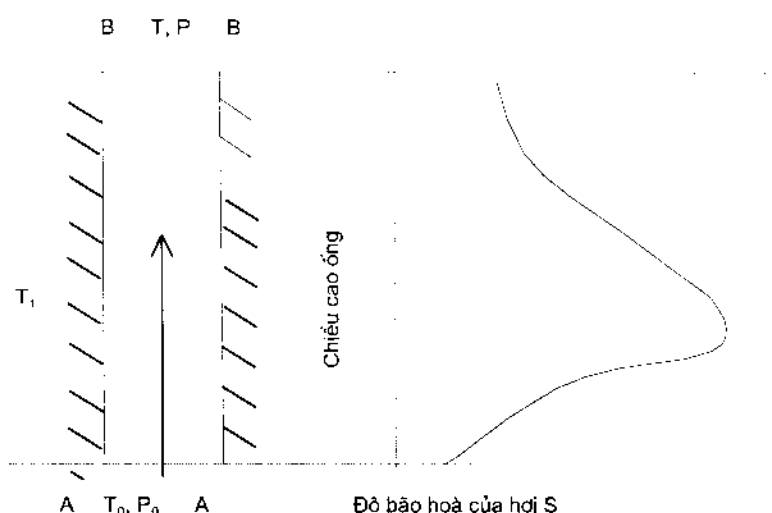
- Dùng chất rắn hấp phụ tạp chất ở nhiệt độ cao mà không cần phải làm nguội và rửa hỗn hợp khí (phương pháp hấp phụ).

1.1.3.1- Phương pháp hấp thụ

Để hiểu rõ bản chất của phương pháp này, ta hãy xét trường hợp sau:

Cho hỗn hợp khí (nhiệt độ T_0) có chứa hơi của một chất (áp suất P_0) chuyển động dọc theo một bề mặt nguội hơn (nhiệt độ T_1). Do làm nguội nên đến tiết diện BB nhiệt độ khí giảm xuống T và một phần hơi sẽ ngưng tụ, áp suất hơi giảm xuống P . Như vậy, ở đây đã xảy ra 2 quá trình tự nhiên: truyền nhiệt (làm nguội khí) và chuyển chất (ngưng tụ hơi).

Theo tính toán và qua thực nghiệm, người ta thấy: đầu tiên quá trình ngưng tụ hơi chậm hơn quá trình làm nguội khí nên độ quá bão hoà của hơi S lúc đầu tăng, đến một tiết diện nào đó của ống sẽ đạt giá trị cực đại, sau đó giảm. Nếu giá trị cực đại $S_{\max} \geq S_1$ (độ quá bão hoà tới hạn) thì hơi sẽ ngưng tụ trong thể tích (tạo mù).



Hình 3-5: Quá trình ngưng tụ hơi trong ống.

Quá trình làm nguội càng nhanh (tức nhiệt độ bề mặt nguội T_1 càng thấp) thì độ quá bão hoà của hơi càng lớn. Từ đó ta thấy rằng, điều kiện tạo mù phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ làm nguội T_1 . Như vậy ta có thể khống chế nhiệt độ làm nguội T_1 như thế nào đó để độ quá bão hoà của hơi luôn luôn nhỏ hơn độ quá bão hoà tới hạn, do đó hơi sẽ ngưng tụ trên bề mặt mà không tạo mù.

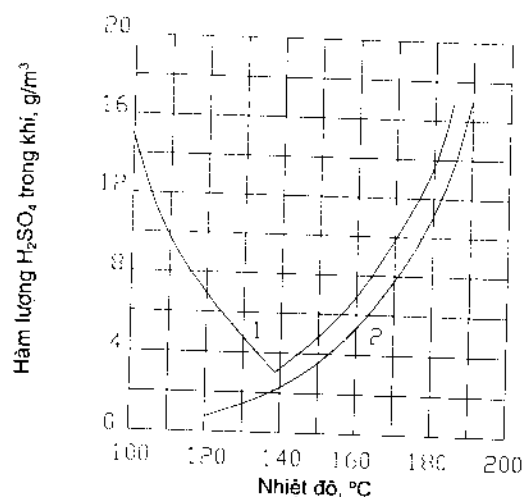
Để xác định nhiệt độ làm nguội T_1 không tạo mù, người ta đã làm thí nghiệm sau:

Cho hỗn hợp khí chứa 0,5% H_2SO_4 (khoảng $22g/m^3$) đi qua tháp đệm tưới dung dịch axit sunfuric nồng độ 95% H_2SO_4 . Khi thay đổi nhiệt độ axit tưới thì hàm lượng H_2SO_4 trong khí ra khỏi tháp cũng thay đổi (bảng 3-3).

Bảng 3-3: Ảnh hưởng của nhiệt độ axit tưới đến hàm lượng mù axit trong tháp

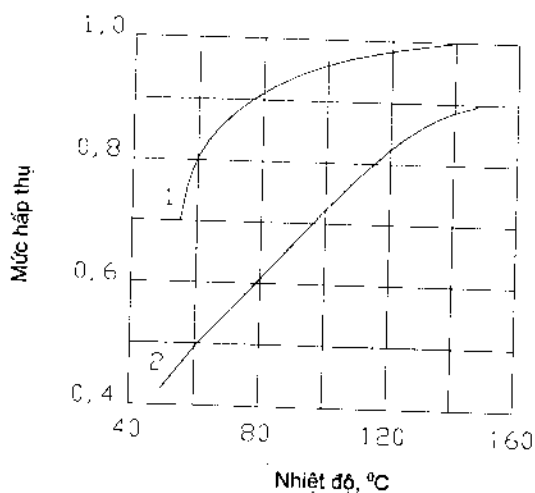
Nhiệt độ °C	Hàm lượng H_2SO_4 trong khí vào tháp, g/m^3	Hàm lượng H_2SO_4 trong khí ra tháp, g/m^3		
		Dạng hơi	Dạng mù	Tổng cộng
100	22	0,4	13,6	14
120	22	1,2	5,8	7
130	22	3,0	0	3

Như vậy, khi tăng nhiệt độ axit tưới thì áp suất hơi bão hoà của H_2SO_4 tăng nhưng hàm lượng mù axit giảm. Ở $139^\circ C$ hàm lượng H_2SO_4 trong khí đi ra khỏi tháp là nhỏ nhất. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ axit tưới thì hàm lượng H_2SO_4 trong khí ra tháp sẽ tăng vì áp suất hơi bão hoà của H_2SO_4 tăng (hình 3-6).



Hình 3-6: Hàm lượng H_2SO_4 trong khí sau tháp tưới axit 95% H_2SO_4 :

1- số liệu thí nghiệm; 2- áp suất hơi bão hoà của H_2SO_4 ;



Hình 3-7: Mức hấp thụ SeO_2 (1) và As_2O_3 (2).

Trường hợp làm nguội khí trong các ống truyền nhiệt thì quá trình cũng tương tự: Hơi sẽ ngưng tụ trên màng chất lỏng đã ngưng bao quanh thành ống.

Nếu trong khí lò, ngoài hơi H_2SO_4 còn có cả hơi SeO_2 và As_2O_3 thì khi tăng nhiệt độ axit tưới, hiệu suất tách SeO_2 và As_2O_3 khỏi khí lò cũng tăng (hình 3-7). Sở dĩ như vậy vì SeO_2 và As_2O_3 hoà tan trong cả axit tưới và mù axit. Khi tăng nhiệt độ, lượng mù sẽ giảm, do đó lượng SeO_2 và As_2O_3 trong mù theo khí cũng giảm.

Tóm lại, khi tăng nhiệt độ axit tưới vào tháp rửa (còn gọi chế độ rửa nóng) có thể tách hoàn toàn các tạp chất SeO_2 và As_2O_3 ở dạng hoà tan trong axit rửa mà không tạo mù.

1.1.3.2- Phương pháp hấp phụ

Khí lò từ lọc điện khô có nhiệt độ 350-400°C cho đi qua chất hấp phụ xốp để hấp phụ các tạp chất trong khí (chủ yếu là As_2O_3 còn các tạp chất khác như SeO_2 , hơi H_2SO_4 ... dù còn lại nhiều trong khí cũng không ảnh hưởng gì lớn đến quá trình tiếp theo).

Chất hấp phụ As_2O_3 tương đối tốt là silicagel. Thực tế, nó có thể hấp phụ hoàn toàn As_2O_3 khỏi khí lò và khi lượng As_2O_3 bị hấp phụ chiếm khoảng 5% khối lượng silicagel thì silicagel mới bị bão hoà. Chất hấp phụ có khả năng hấp phụ cao hơn và rẻ tiền hơn là zeolit nhân tạo (thành phần gần đúng $10\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{Al}_2\text{O}_3$). Nó có thể hấp phụ được lượng As_2O_3 bằng 5-7% khối lượng nó.

Hiện nay người ta đang cố gắng tìm kiếm những chất rắn có khả năng hấp phụ cả arsen, selen, flo và các tạp chất khác...

Khí lò sau khi qua chất hấp phụ, nhiệt độ vẫn còn khá cao (350-400°C). Vì vậy chỉ cần đốt nóng sơ bộ rồi đưa thẳng vào tháp tiếp xúc. Đây chính là ưu điểm nổi bật của phương pháp hấp phụ để làm sạch khí.

1.2- SƠ ĐỒ VÀ THIẾT BỊ LÀM SẠCH HỖN HỢP KHÍ LÒ

1.2.1- Sơ đồ

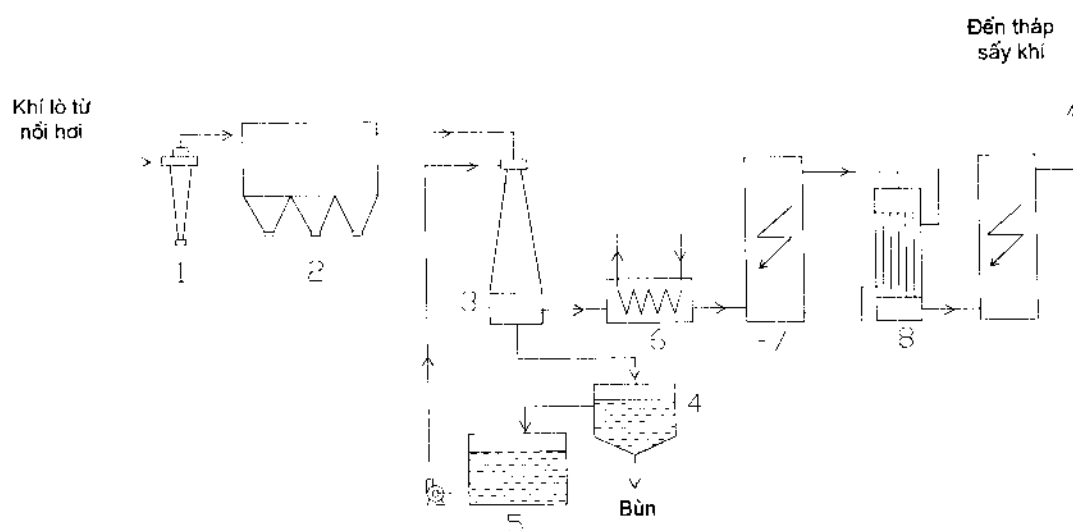
Nói chung sơ đồ công đoạn làm sạch hỗn hợp khí lò trong các nhà máy sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc không khác nhau nhiều lắm. Nếu có, chỉ là do cách bố trí hoặc thay đổi một vài thiết bị mà thôi.

Ngoài sơ đồ cổ điển (đầy đủ nhất) đã giới thiệu ở đầu chương III (hình 3-1), ở đây giới thiệu thêm vài sơ đồ khác.

1.2.1.1- Sơ đồ làm sạch khí của Công ty Lurgi

Ở sơ đồ này, người ta thay tháp rửa I rỗng bằng tháp rửa kiểu venturi, còn tháp rửa II và tháp tăng ẩm thì thay bằng các thiết bị làm nguội khí gián tiếp (truyền nhiệt qua thành ống).

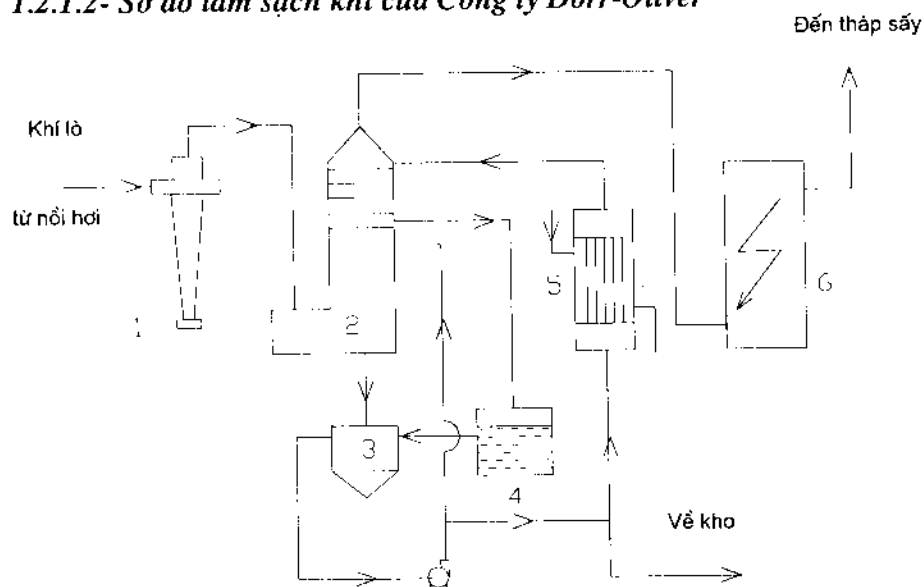
Quá trình làm nguội khí trong tháp rửa kiểu venturi và các thiết bị làm nguội gián tiếp cũng tương tự như ở các tháp mà chúng thay thế, chỉ khác nhau về cường độ làm việc mà thôi.



Hình 3-8: Sơ đồ làm sạch khí của Công ty Lurgi:

- | | |
|---------------------------|---------------------|
| 1- xyclon; | 5- thùng chứa; |
| 2- lọc điện khô; | 6;8- làm nguội khí; |
| 3- tháp rửa kiểu venturi; | 7- lọc điện ướt. |
| 4- thùng lắng; | |

1.2.1.2- Sơ đồ làm sạch khí của Công ty Dorr-Oliver



Hình 3-9: Sơ đồ làm sạch khí của Công ty Dorr-Oliver:

- | | |
|-----------------|--------------------|
| 1- xyclon; | 4- thùng chứa; |
| 2- tháp Pibodi; | 5- làm nguội axit; |
| 3- thùng lắng; | 6- lọc điện ướt. |

Ở sơ đồ này, khí sau khi lọc bụi cẩn thận ở xyclon được đưa ngay vào tháp Pibodi (không có lọc điện khô). Tháp Pibodi làm nhiệm vụ của cả lọc điện khô, tháp rửa I, tháp rửa II và tháp tăng ẩm. Do đó trong sơ đồ chỉ có một tháp lọc điện ướt.

Như vậy nếu dùng tháp Pibodi thì sơ đồ kỹ thuật rất đơn giản. Nhưng nó cũng có khuyết điểm là không tách được selen trong axit rửa và việc tách bùn cũng rất khó khăn vì hàm lượng bụi sau xyclon còn khá lớn (20-40 kg cho 1 tấn sản phẩm)

Tóm lại, các sơ đồ trên chỉ khác nhau một vài chi tiết, còn các quá trình xảy ra trong đó đều như nhau.

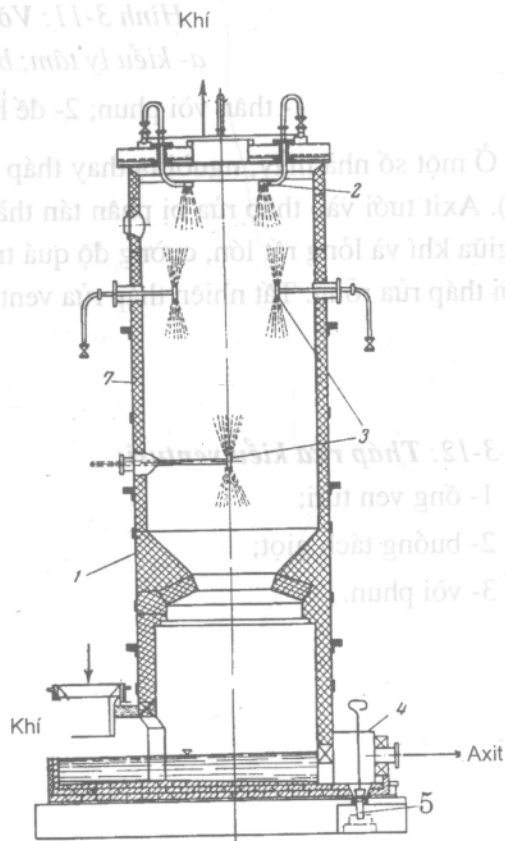
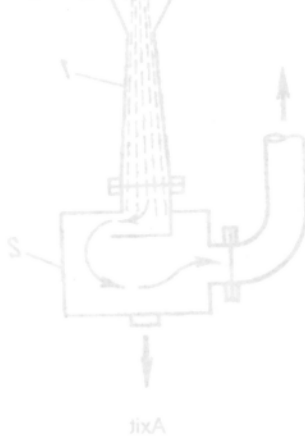
1.2.2- Thiết bị

1.2.2.1- Tháp rửa I

- Nhiệm vụ:
- Làm nguội hỗn hợp khí từ 350-400°C xuống 80-90°C.
 - Tách hầu hết lượng bụi còn lại trong khí sau lọc điện khô.
 - Tách một phần As_2O_3 , SeO_2 và các tạp chất khác.
 - Hấp thụ một phần mù axit tạo thành trong tháp.

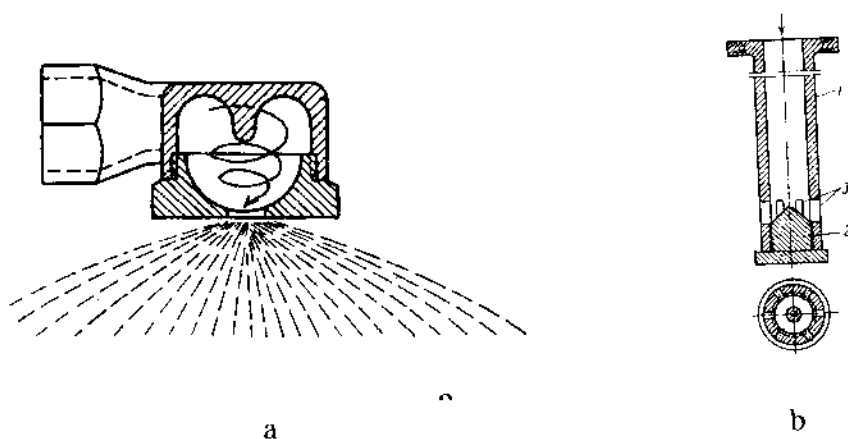
Hình 3-10: Tháp rửa I:

- 1- vỏ tháp;
- 2- vòi phun axit một chiều;
- 3- vòi phun axit hai chiều;
- 4- hộp dẫn axit ra;
- 5- máng tháo bùn;
- 6- hộp dẫn khí vào;
- 7- lớp lót.



Tháp rửa I là một hình trụ rỗng bằng thép, bên trong lót các vật liệu chịu axit như gạch chịu axit, chì lá hoặc polyisobutylen, faolit... Để phân phối khí đều khắp tiết diện tháp và để tiếp xúc tốt giữa khí và axit tưới, ở phần dưới tháp người ta làm thất lại.

Axit tưới vào tháp qua các vòi phun kiểu ly tâm hoặc va đập (hình 3-11) thành những giọt rất nhỏ. Vì vậy bề mặt làm nguội và rửa khí rất lớn. Asen và selen tách khỏi dòng khí một phần tan trong axit tưới, một phần kết tủa nằm trong bùn ở thùng lắng.



Hình 3-11: Vòi phun axit:

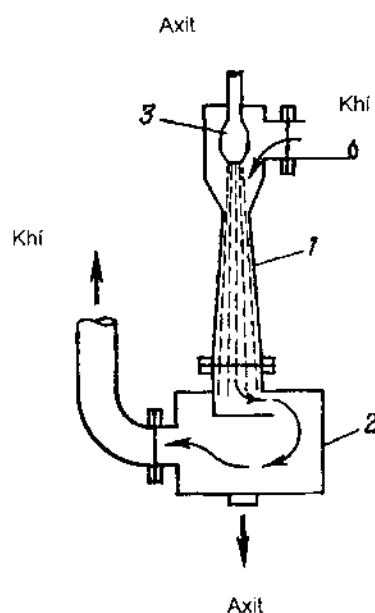
a- kiểu ly tâm; b- kiểu va đập;

1- thân vòi phun; 2- đế hình nón; 3- lỗ axit ra.

Ở một số nhà máy, người ta thay tháp rửa rỗng bằng tháp rửa kiểu venturi (hình 3-12). Axit tưới vào tháp rửa bị phân tán thành những giọt rất nhỏ, vì vậy bề mặt tiếp xúc giữa khí và lỏng rất lớn, cường độ quá trình truyền nhiệt và rửa khí cao hơn nhiều so với tháp rửa rỗng. Tất nhiên tháp rửa venturi có trở lực lớn hơn.

Hình 3-12: Tháp rửa kiểu venturi:

- 1- ống ven turi;
- 2- buồng tách giọt;
- 3- vòi phun.



1.2.2.2- Tháp rửa II

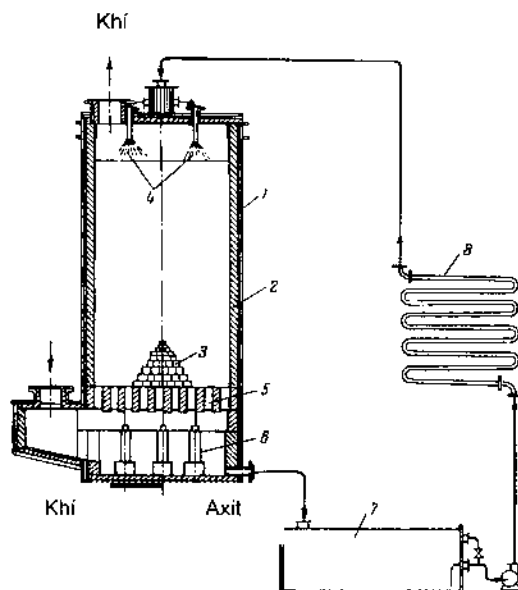
Nhiệm vụ: Làm nguội hỗn hợp khí từ 80-90°C xuống 30-40°C.

Hấp thụ một phần mù axit trong khí sau tháp rửa I.

Tách một phần các tạp chất (asen, telur...) khỏi hỗn hợp khí.

Hình 3-13: Tháp rửa II:

- 1- vỏ tháp;
- 2- lớp lót;
- 3- đệm ;
- 4- vòi phun axit;
- 5- lưới đỡ đệm;
- 6- cột đỡ lưới;
- 7- thùng chứa axit;
- 8- giàn làm nguội axit.

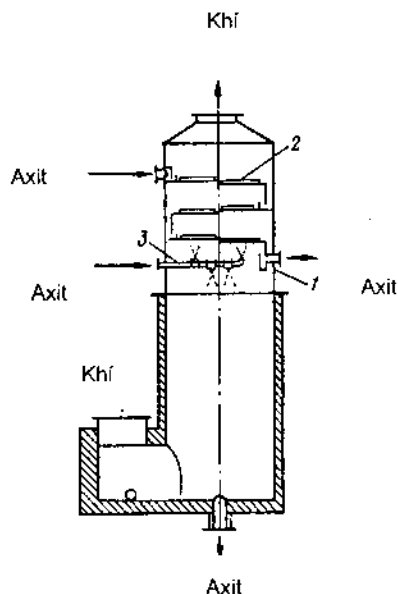


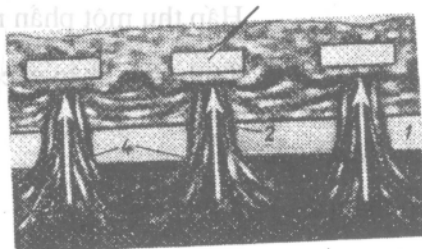
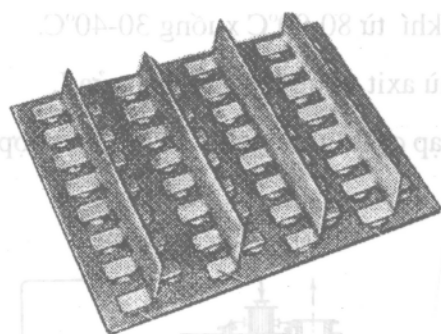
Tháp rửa II là một hình trụ bằng thép trong lót chì hoặc các vật liệu chịu axit khác, trong cùng xây gạch chịu axit. Vì hầu hết bụi trong khí đã được rửa ở tháp rửa I nên ở tháp rửa II người ta xếp đệm để tăng bề mặt tiếp xúc giữa khí và lỏng.

Như đã giới thiệu trước, ở một số nhà máy người ta thay tháp rửa bằng tháp Pibodi (hình 3-14)

Hình 3-14: Tháp Pibodi:

- 1- van thủy lực;
- 2- đĩa;
- 3- ống phun axit.





(a)

(b)

Hình 3-15: Cấu tạo (a) và sơ đồ làm việc (b) của đĩa lỗ trong tháp Pibodi:

- | | |
|---------|----------------------|
| 1- đĩa; | 3- tấm chắn; |
| 2- lỗ; | 4- dòng khí và lỏng. |

Khí đi vào hộp khí và thổi từ dưới lên. Axit được phun từ trên xuống thành những giọt rất nhỏ. Sau đó khí sẽ đi qua một vài đĩa lỗ, trên lỗ có các tấm chắn (hình 3-15), mù axit (tạo thành khi làm nguội khí) trên đường đi sẽ đập vào các tấm chắn và một phần bị lắng tại đó.

Khi tăng số đĩa và giảm đường kính lỗ thì hiệu suất tách mù sẽ tăng nhưng đồng thời trở lực của tháp cũng tăng.

Phần trên của tháp làm bằng hợp kim, phần dưới bằng thép có xây lót bên trong và đóng vai trò như một thiết bị phụ để thổi SO_2 hoà tan trong axit tươi ra.

1.2.2.3- Tháp tăng ẩm

Nhiệm vụ:

Tăng hàm ẩm của hỗn hợp khí để tăng kích thước hạt mù axit (hỗn hợp khí sau tháp tăng ẩm thực tế là bão hoà hơi nước)

Tiếp tục làm nguội hỗn hợp khí xuống vài độ nữa ($3-5^\circ\text{C}$)

Tùy theo thành phần nguyên liệu mà tháp tăng ẩm có thể có cấu tạo giống tháp rửa I (rỗng) - nếu quặng có nhiều flo, hoặc giống tháp rửa II (tháp đệm) - nếu quặng không chứa flo.

Ngoài ra, nếu trong hỗn hợp khí có flo thì ở tháp tăng ẩm người ta còn cho thêm Na_2SO_4 vào axit tươi để tách chúng:



Cần lưu ý là, nếu trong hỗn hợp khí có nhiều flo thì lớp xây lót bên trong các tháp rửa cũng như các vòng đệm phải làm bằng các vật liệu không chứa silic (như grafit) để tránh ăn mòn của flo

1.2.2.4- Lọc điện ướt

Nguyên lý làm việc của lọc điện ướt cũng giống lọc điện khô, chỉ khác nhau về cấu tạo điện cực và vật liệu (phần này sinh viên cần xem lại giáo trình "Quá trình và thiết bị trong công nghiệp hoá học")

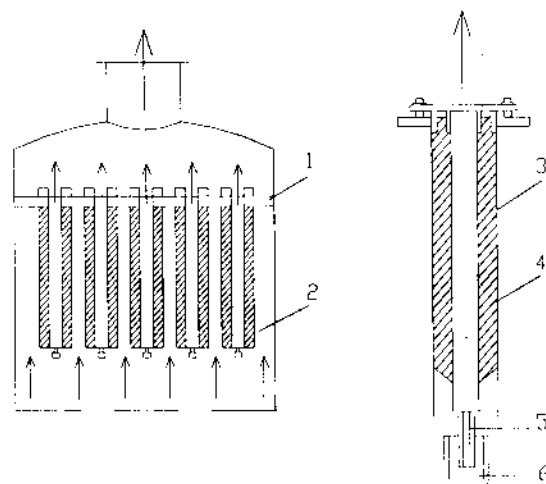
Để lọc sạch mù axit ở công đoạn làm sạch khí, người ta thường dùng lọc điện ướt có cực lắng hình tổ ong. Vật liệu dùng ở đây là chì để tránh ăn mòn của axit sunfuric loãng.

Bùn lắng ở các lọc điện ướt chứa tới 50% selen nên cần tập trung lại để thu hồi selen (xem phần sau).

Hiện nay để lọc mù axit, người ta còn dùng loại lọc cơ khí: lọc sợi.

Nguyên tắc làm việc của loại này là cho hỗn hợp khí có mù axit đi qua lớp sợi mảnh chịu axit, khí va chạm với các sợi, do lực ỳ các hạt mù axit sẽ bị giữ lại trên đó. Đường kính hạt mù càng lớn, tốc độ dòng khí càng cao thì hiệu suất tách mù càng lớn. Trong quá trình lọc mù, lượng axit bị giữ lại trong lớp sợi tăng dần, khi bão hoà thì chảy xuống và tách ra ngoài. Do đó trở lực của lớp sợi đầu tiên tăng, đạt giá trị cực đại (khi bão hoà) sau đó không đổi.

Hình 3-16 giới thiệu một loại lọc mù axit bằng sợi thuỷ tinh kiểu thẳng đứng.



Hình 3-16: Lọc sợi kiểu thẳng đứng:

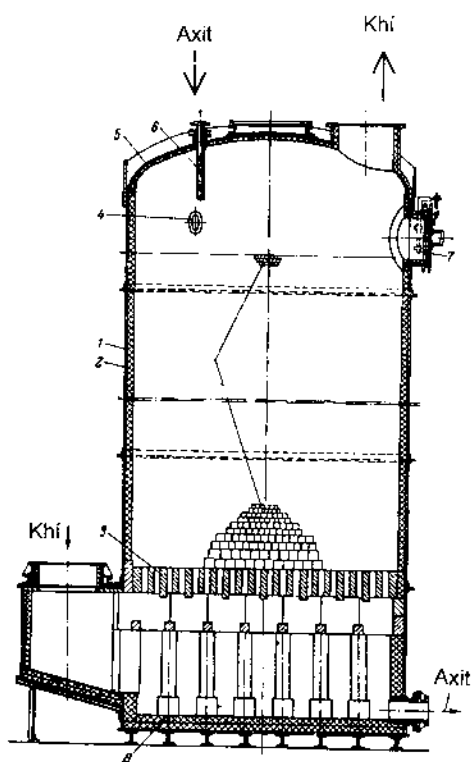
- | | | |
|-------------|-------------|-------------------|
| 1- ghi lô; | 3- lưới lỗ | 5- ống tháo axit; |
| 2- ống lọc; | 4- lớp sợi; | 6- van thuỷ lực. |

Nói chung, loại lọc sợi có cấu tạo đơn giản, dễ sửa chữa, thay thế nhưng hiệu suất tách mù thấp (chỉ tách được những hạt mù lớn) và trở lực lớn.

1.2.2.5- Tháp sấy

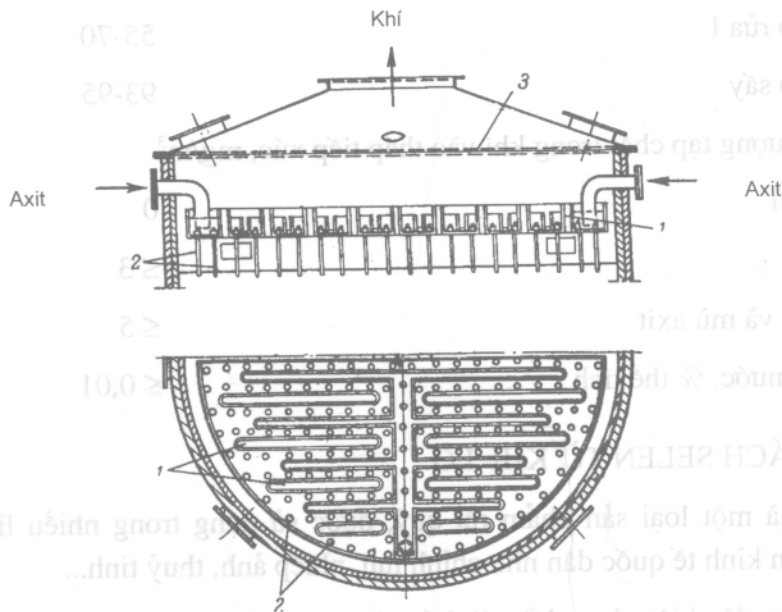
Thực ra chỉ cần một tháp sấy cũng đủ tách hoàn toàn lượng hơi nước trong hỗn hợp khí, nhưng để đề phòng một trong hai tháp có hư hỏng và để tăng lượng olem sản xuất được, nhất là để giảm lượng mù axit khi sấy nên ở một số nhà máy người ta đặt hai tháp sấy nối tiếp nhau.

Tháp sấy làm bằng thép lót gạch chịu axit, bên trong xếp đầy đệm sành hoặc sứ. Để đưa axit vào tháp, người ta thường dùng các loại vòi phun axit giống như ở tháp rửa (hình 3-11). Loại này có nhược điểm là axit bị phun thành những giọt nhỏ nên lượng axit bị kéo theo khí nhiều. Vì vậy ở nhiều nhà máy, người ta đặt băng phân phối để axit chảy xuống đệm chứ không phun (hình 3-18).



Hình 3-17: Tháp sấy

- | | |
|------------------|--------------------------|
| 1- vỏ thép; | 5- nắp tháp; |
| 2- lớp lót; | 6- vòi phun axit; |
| 3- lưới đỡ đệm; | 7- cửa chất và tháo đệm; |
| 4- cửa quan sát; | 8- đáy tháp. |



Hình 3-18: Bảng phân phối axit:

1- rãnh cho khí đi; 2- ống phân phối axit.

* Để giảm trở lực của các thiết bị người ta thường giữ cho nồng độ SO_2 trong khí ở công đoạn rửa cao. Nhưng nồng độ thích hợp của SO_2 trong quá trình oxy hoá chỉ từ 7-7,5%. Vì vậy phải pha loãng hỗn hợp khí xuống. Muốn thế chỉ cần mở van trên đường ống dẫn khí trước khi vào tháp sấy để không khí lọt vào (vì ở đây áp suất âm). Việc đặt van bổ sung không khí vào trước tháp sấy còn nhằm mục đích: tách lượng hơi nước do không khí mang vào tháp sấy.

* Để giai đoạn tiếp theo làm việc bình thường, công đoạn làm sạch khí phải đảm bảo một số chỉ tiêu sau:

Hàm lượng bụi trong khí sau lọc điện khô, $\text{g/m}^3 \leq 0,1$

Nồng độ SO_2 trong hỗn hợp khí, % thể tích $\geq 8,5$

trước tháp sấy (sau khi pha loãng) 7-7,5

Nhiệt độ khí, $^\circ\text{C}$

sau tháp rửa I 60-90

sau tháp rửa II ≤ 40

sau lọc điện ướt ≤ 32

sau tháp sấy ≤ 50

Nồng độ axit tươi, % H_2SO_4

tháp rửa I 55-70

tháp sấy 93-95

Hàm lượng tạp chất trong khí vào tháp tiếp xúc, mg/m^3

Asen 0

Flo ≤ 3

Giọt và mù axit ≤ 5

Hơi nước, % thể tích $\leq 0,01$

1.3- TÁCH SELEN TỪ KHÍ LÒ

Selen là một loại sản phẩm rất quý, được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau của nền kinh tế quốc dân như chỉnh lưu, nhiếp ảnh, thủy tinh...

Vì selen đặc biệt nhạy đối với ánh sáng nên nó còn là vật liệu không thể thay thế được trong vô tuyến truyền hình, trong chế tạo các tế bào quang điện, các dụng cụ quang học và đèn báo, dùng để đo năng lượng các tia sáng...

Selen là một nguyên tố phân tán, hàm lượng của nó trong vỏ trái đất khoảng 80 phần triệu. Trong thiên nhiên, selen thường ở dạng selenua kim loại; trong pyrit, pyrotin, cancopyrit, helanit và các quặng chứa nhiều kim loại khác...

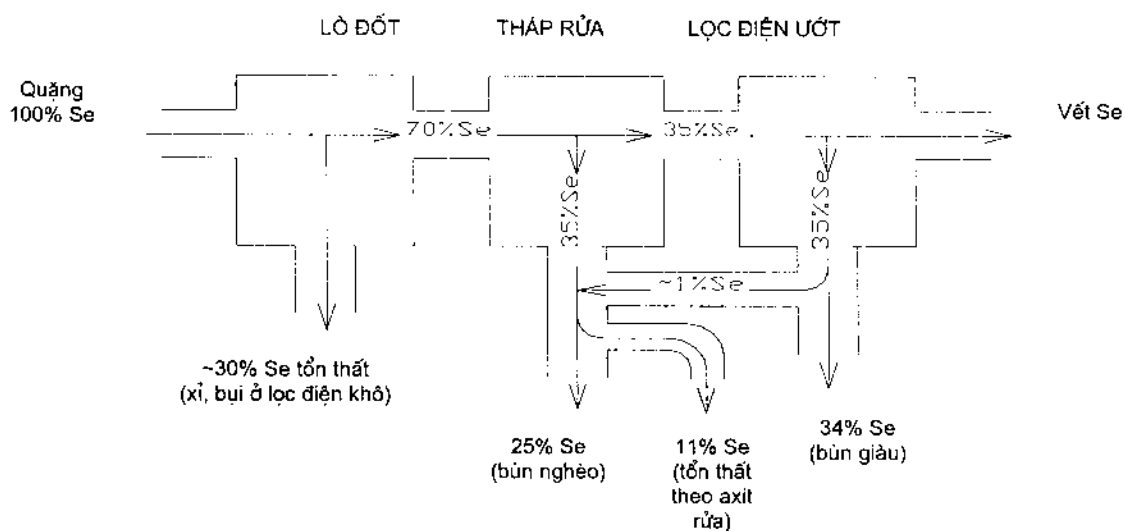
Trong quặng dùng để sản xuất axit sunfuric có chứa 0,002-0,02% selen. Vì vậy, các chất thải khi chế biến quặng là nguồn nguyên liệu chủ yếu để điều chế selen. Ví dụ bùn của nhà máy sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc, nhà máy xenlulozơ, bùn ở anot khi điện phân đồng, bụi của nhà máy sản xuất chì...

Hiệu suất tách selen từ quặng dao động trong phạm vi khá rộng (từ 30-60%) tùy theo cấu tạo và chế độ làm việc của lò. Hình 3-19 giới thiệu cân bằng selen trong một phân xưởng sản xuất axit sunfuric đốt quặng bằng lò nhiều tầng (khi đốt quặng trong lò lớp sôi thì hàm lượng selen giảm đi nhiều).

Quá trình tách selen trong sản xuất axit sunfuric gồm ba giai đoạn:

- Dùng axit sunfuric tươi để hấp thụ SeO_2 trong khí lò
- Khử SeO_2 thành Se nguyên tố
- Tách Se nguyên tố khỏi dung dịch axit

Hai quá trình đầu tiến hành đồng thời với quá trình làm sạch khí. Tuy nhiên, nhiều khi quá trình khử SeO_2 không hoàn toàn làm giảm hiệu suất tách selen.



Hình 3-19: Cân bằng selen trong phân xưởng sản xuất axit sunfuric.

Thời gian khử SeO_2 theo phản ứng (3-8) có thể tính theo phương trình:

$$\tau = \frac{1}{k \cdot a} \lg \frac{C_0}{C}, \text{ s},$$

trong đó k : hằng số tốc độ phản ứng, $1/\text{s}$

a : nồng độ SO_2 trong axit tươi, g/l

C_0, C : nồng độ SeO_2 trước và sau khi khử.

Khi tăng nhiệt độ và giảm nồng độ axit tươi thì hằng số tốc độ phản ứng k sẽ tăng (bảng 3-4)

Bảng 3-4: Giá trị k khi hoà tan SeO_2 trong axit sunfuric ($k \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$)

Nhiệt độ, °C	Nồng độ axit tươi, % H_2SO_4		
	60	70	85
60	23,4	1,8	0,063
80	79,5	5,6	0,21
100	151,0	12,5	0,5
150	1580,0	107,0	4,0

Se nguyên tố kết tủa cùng với bụi (trong các thùng lắng, thùng chứa, thiết bị làm nguội) ở dạng bùn nghèo selen.

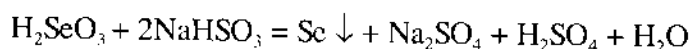
Trong các lọc điện uốt, selen nguyên tố lắng cùng với lượng bụi còn lại trong khí. Vì lượng bụi trong mù axit rất nhỏ nên hàm lượng selen trong bùn này khá lớn, gọi là bùn giàu selen.

Lượng selen trong bùn phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng selen trong quặng và lượng bụi còn lại trong khí sau lọc điện khô. Bùn nghèo chứa 5% còn bùn giàu chứa tới 50% selen. Thường thường, lượng selen nằm trong hai loại bùn trên xấp xỉ nhau.

Từ bùn selen có thể tách selen bằng nhiều phương pháp khác nhau. Sau đây giới thiệu một vài phương pháp chính để thu được selen kỹ thuật:

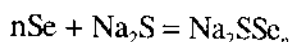
1.3.1- Phương pháp nung

Đem bùn selen (10-12% Se) đã rửa và sấy khô nung ở 700-800°C. Khi đó selen sẽ bị oxi hoá thành SeO_2 bay theo khí lò. Hấp thụ SeO_2 trong khí lò bằng nước được axit selenic H_2SeO_3 . Cuối cùng khử H_2SeO_3 bằng NaHSO_3 được selen:



1.3.2- Phương pháp sunfua

Đổ dung dịch natri sunfua (nồng độ 12-15% Na_2S) vào bùn selen (tỷ lệ dung dịch/bùn là 4/1). Đun nóng đến 60-80°C và khuấy mạnh trong 1 giờ. Khi đó sẽ có phản ứng:



Lọc tách cặn, đem dung dịch đi thổi bằng không khí nén ở 40-50°C trong 6-8 giờ. Selen tách ra đem lọc, rửa và sấy khô.

Phương pháp này, ngoài selen còn tách được cả telur

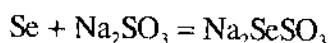
1.3.2- Điều chế selen tinh khiết

Nguyên liệu để điều chế selen tinh khiết là selen kỹ thuật chứa khoảng 2,5% tạp chất (S, Hg, Te, As, Fe, Pb... ở dạng hợp chất sunfua, sunfat, oxit, selenua...).

Phương pháp thường dùng nhất là phương pháp sunfit-tuần hoàn:

Đổ dung dịch selenosunfit (nước cái tuần hoàn sau khi kết tinh tách selen) có nồng độ selen 55-65 g/l và dung dịch natri sunfit 220-245 g/l vào thùng phản ứng rồi đun nóng đến 100°C. Sau đó thêm một lượng selen kỹ thuật và natri sunfit sao cho nồng độ dung dịch trong thùng phản ứng đạt 90 g/l Se và 250 g/l Na_2SO_3 . Khuấy trong 2 giờ rồi dừng 1,5 giờ để lắng cặn.

Phản ứng trong thùng:



Lọc kỹ dung dịch rồi đem kết tinh ở 20°C để tách selen (ngược với phản ứng hoà tan). Rửa selen thu được bằng nước cất, sấy chân không rồi đun nóng chảy và chưng selen ở 400-420°C, độ chân không 3-6 mmHg, làm nguội ngưng tụ hơi selen ở 300-320°C.

2- OXI HOÁ SO₂ THÀNH SO₃

2.1- CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA QUÁ TRÌNH OXI HOÁ SO₂ TRÊN CHẤT XÚC TÁC

2.1.1- Phản ứng oxi hoá SO₂

2.1.1.1- Cân bằng phản ứng

Phản ứng oxi hoá SO₂: $\text{SO}_2 + 0,5 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3 + Q$ là phản ứng toả nhiệt, giảm thể tích.

Hằng số cân bằng phản ứng:

$$K_{cb} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}} \quad (3-14)$$

trong đó P_{SO_3} , P_{SO_2} , P_{O_2} : áp suất riêng phần của các cấu tử ở trạng thái cân bằng, atm.

Lẽ ra phải dùng đại lượng fugat thay cho áp suất riêng phần, nhưng thực tế, trong điều kiện công nghiệp (quá trình oxi hoá SO₂ tiến hành ở trên 400°C và 1 atm) sự sai khác đó không đáng kể, do đó vẫn sử dụng phương trình trên.

Bảng 3-5: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến nhiệt phản ứng (kJ/mol) oxi hoá SO₂

Nhiệt độ, °C	Q _p	Nhiệt độ, °C	Q _p
25	96,05	500	94,23
100	96,20	550	93,18
200	96,09	600	93,13
300	95,79	650	92,80
400	95,04	700	92,27
450	94,65		

Quan hệ phụ thuộc giữa hằng số cân bằng và nhiệt độ biểu thị bằng phương trình Van't-Hoff:

$$\frac{d \ln K_{cb}}{dT} = -\frac{Q_p}{RT^2} \quad (3-15)$$

trong đó Q_p : nhiệt phản ứng ở áp suất không đổi;

R: hằng số khí.

Nhiệt phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ theo định luật Kirchhoff:

$$\frac{dQ_p}{dT} = -\Delta C_p \quad (3-16)$$

trong đó ΔC_p : hiệu nhiệt dung của sản phẩm và các chất ban đầu:

$$\Delta C_p = \Delta C_{SO_3} - \Delta C_{SO_2} - 0,5 \Delta C_{O_2}$$

Tích phân phương trình (3-15) và (3-16) ta được:

$$Q_p = Q_p^0 - \int_0^T \Delta C_p dT \quad (3-17)$$

$$\ln K_{cb} = \frac{Q_p^0}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \Delta C_p dT + i \quad (3-18)$$

i: hằng số tích phân.

Tính toán theo các phương trình trên rất phức tạp. Vì vậy để đơn giản, trong khoảng nhiệt độ từ 400-700°C có thể tính Q_p và K_{cb} theo các phương trình sau với sai số nhỏ hơn 1%:

$$Q_p = 101.420 - 9,26T \text{ (J/mol)} \quad (3-19)$$

$$\lg K_{cb} = \frac{4905,5}{T} - 4,6455 \quad (3-20)$$

Bảng 3-6: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số cân bằng phản ứng oxi hoá SO_2

Nhiệt độ, °C	K_{cb}	Nhiệt độ, °C	K_{cb}
390	566	525	31,5
400	442,4	575	13,6
425	241,0	600	9,37
450	137,3	625	6,75
475	81,2	650	4,68
500	50,0		

2.1.1.2- Mức chuyển hoá

Mức chuyển hoá là tỷ lệ giữa lượng SO_2 đã bị oxi hoá thành SO_3 và tổng lượng SO_2 ban đầu:

$$x = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_3} + P_{SO_2}}$$

Khi phản ứng đạt trạng thái cân bằng thì mức chuyển hoá đạt giá trị cực đại, gọi là mức chuyển hoá cân bằng:

$$x_{cb} = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_3} + P_{SO_2}} \quad \left| \begin{array}{l} \text{cân bằng} \end{array} \right. \quad (3-21)$$

Đặt P : áp suất chung của hỗn hợp khí;

a, b : nồng độ ban đầu của SO_2 và O_2 , % thể tích.

Kết hợp (3-14) và (3-21) ta có:

$$x_{\text{ch}} = \frac{K_{\text{ch}}}{K_{\text{ch}} + \sqrt{P(b - 0,5ax_{\text{ch}})}} \quad (3-22)$$

Vì phản ứng oxi hoá SO_2 là phản ứng toả nhiệt, giảm thể tích nên khi giảm nhiệt độ và tăng áp suất, mức chuyển hoá cân bằng sẽ tăng (bảng 3-7).

Bảng 3-7: Ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đến mức chuyển hoá cân bằng
(Hỗn hợp khí chứa 7% SO_2 , 11% O_2 và 82% N_2)

Nhiệt độ, °C	$x_{\text{ch}} \cdot 100$ ở áp suất		
	1atm	10atm	100atm
400	99,2	99,7	99,9
450	97,5	99,2	99,7
500	93,4	97,8	99,3
550	85,5	94,9	98,3
600	73,4	89,5	96,4

Ngoài ra mức chuyển hoá cân bằng còn phụ thuộc vào tỷ lệ SO_2 và O_2 trong khí lò, tức là phụ thuộc vào dạng nguyên liệu và lượng không khí đưa vào lò đốt. Cùng một loại nguyên liệu, lượng không khí đưa vào lò càng nhiều thì nồng độ SO_2 càng thấp và nồng độ O_2 trong khí lò càng cao, do đó mức chuyển hoá cân bằng càng lớn (bảng 3-8)

Bảng 3-8: Ảnh hưởng của thành phần khí đến mức chuyển hoá cân bằng
(Nhiệt độ 475°C, áp suất 1atm)

Hàm lượng khí, % thể tích		$x_{\text{ch}} \cdot 100$
SO_2	O_2	
2	18,14	97,1
4	15,28	96,8
6	12,43	96,2
7	11,00	95,8
8	9,58	95,2
10	6,72	92,3

2.1.1.3- Tốc độ phản ứng

Trong điều kiện sản xuất, tốc độ oxi hoá có ý nghĩa rất lớn vì nó quyết định lượng SO_2 oxi hoá được trong một đơn vị thời gian, trên một đơn vị thể tích xúc tác và do đó quyết định lượng xúc tác cần dùng, kích thước tháp chuyển hoá, các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật khác (vốn đầu tư, tiêu hao điện nước...)

Tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 được đặc trưng bằng hằng số tốc độ:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

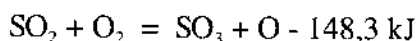
k_0 : hệ số thực nghiệm, đặc trưng cho chất xúc tác, không phụ thuộc nhiệt độ;

E: năng lượng hoạt hoá của phản ứng, J/mol.

Theo thuyết động học của các chất khí thì biểu thức $e^{-\frac{E}{RT}}$ biểu thị phân tử có năng lượng lớn hơn và bằng E, tức là phân tử va chạm có hiệu quả dẫn đến việc tạo thành phân tử SO_3 .

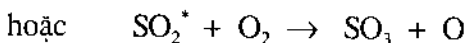
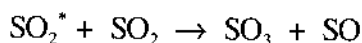
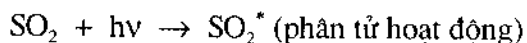
Khi tăng nhiệt độ và giảm năng lượng hoạt hoá thì hằng số tốc độ tăng.

Phản ứng oxi hoá SO_2 trong hệ đồng thể không xúc tác có năng lượng hoạt hoá rất lớn (khoảng 120kJ/mol). Vì vậy tốc độ phản ứng vô cùng chậm, thực tế có thể xem như không xảy ra ngay cả ở nhiệt độ cao. Sở dĩ khi không có xúc tác, phản ứng oxi hoá SO_2 có năng lượng hoạt hoá lớn là vì phải tiêu tốn năng lượng để phá vỡ liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử oxi, sau đó nguyên tử oxi mới phản ứng với phân tử SO_2 . Quá trình đó xảy ra theo phản ứng sau:



Cuối thế kỷ XIX, Cohen và Becker đã tiến hành oxi hoá SO_2 trong hệ đồng thể có chiếu tia tử ngoại. Dưới tác dụng của các tia có bước sóng từ 2000 đến 2200Å phản ứng oxi hoá SO_2 xảy ra theo sơ đồ:

Đầu tiên:



Sau đó SO hoặc O tạo thành sẽ phản ứng với phân tử SO_2 và O_2 ... Do đó tốc độ phản ứng tăng lên rất nhiều so với khi không chiếu sáng.

Vì tiêu tốn điện năng quá nhiều (khoảng vài chục ngàn kWh cho 1 tấn axit sunfuric) nên quá trình oxi hoá SO_2 nhờ tia tử ngoại không thể áp dụng vào điều kiện sản xuất được.

L.A. Colodkina và N.N. Netraeva đã nghiên cứu oxi hoá SO_2 bằng cách cho hỗn hợp khí chứa SO_2 và O_2 đi qua tia hồ quang giữa hai điện cực sắt. Kết quả là, với tốc độ khí 1000 ml/phút, mức chuyển hoá cực đại có thể đạt 0,65-0,70. Khi giảm tốc độ khí xuống 250 ml/phút, mức chuyển hoá đạt tới trên 0,90. Nồng độ SO_2 trong hỗn hợp khí càng nhỏ thì mức chuyển hoá càng cao.

Người ta thấy hỗn hợp khí sau khi oxi hoá SO_2 có rất nhiều nitơ oxit và vì vậy cho rằng quá trình oxi hoá SO_2 chủ yếu là do có phản ứng giữa phân tử SO_2 với các nitơ oxit. Ở đây, các nitơ oxit đóng vai trò là chất xúc tác. Trước kia, người ta cho rằng đây là phản ứng xúc tác đồng thể, nhưng thực ra là phản ứng dị thể vì nó chỉ xảy ra khi có mặt hơi nước hoặc trên bề mặt thấm nước. Nói một cách chính xác hơn, tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 nhờ xúc tác nitơ oxit khi không có hơi nước cũng rất nhỏ.

Tóm lại, tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 trong hệ đồng thể rất nhỏ. Khi có mặt chất xúc tác rắn (oxi hoá dị thể) năng lượng hoạt hoá giảm và do đó tốc độ phản ứng tăng lên rất nhiều. Có rất nhiều chất có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hoá SO_2 .

Dưới đây giới thiệu một vài chất xúc tác quen biết cho phản ứng oxi hoá SO_2 và đôi nét sơ lược về lý thuyết xúc tác đối với quá trình này.

2.1.2- Chất xúc tác oxi hoá SO_2

2.1.2.1- Giới thiệu vài loại chất xúc tác cho phản ứng oxi hoá SO_2

Có thể tạm chia các chất xúc tác cho quá trình oxi hoá SO_2 thành hai loại: xúc tác kim loại và phi kim loại (các oxit, muối, gốm sứ...)

2.1.2.1.1- Xúc tác kim loại

Có rất nhiều kim loại có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hoá SO_2 .

Xúc tác kim loại được sử dụng đầu tiên trong công nghiệp axit sunfuric là platin (1831) do Philips đề xướng. Xúc tác platin có hoạt tính rất cao, nhiệt độ hoạt tính thấp (khoảng 375-400°C) nhưng rất dễ bị nhiễm độc (đặc biệt đối với hợp chất của asen) và rất đắt tiền.

Để tăng hoạt tính của xúc tác và giảm giá thành, người ta đem platin (có thể thêm 20-40% paladi) rải trên các chất mang khác nhau như amian, magie sunfat, silicagel...

Các kim loại khác nhau trong nhóm platin cũng có khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hoá SO_2 nhưng hoạt tính thấp hơn: $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Pd}$

Ngoài ra, hợp kim của bạc, vàng với platin, molipden... cũng có hoạt tính cao.

2.1.2.1.2- Xúc tác phi kim loại

Xúc tác oxit kim loại

Loại xúc tác oxit kim loại được phát hiện sớm nhất (1849) là xúc tác sắt oxit được chế tạo từ xỉ quặng. Ưu điểm nổi bật của nó là rẻ tiền, dễ kiếm và ít nhạy độc với các tạp chất có trong khí lò.

Song vì xúc tác sắt oxit có nhiệt độ hoạt tính khá cao (dưới 625°C nó dễ bị chuyển thành sắt sunfat kém hoạt động) nên mức chuyển hoá SO_2 trên xúc tác này không vượt quá 0,5. Vì vậy chỉ dùng chất xúc tác sắt oxit khi không yêu cầu mức chuyển hoá cao (chuyển hoá sơ bộ)

Xúc tác crom oxit có hoạt tính ban đầu tương đối cao, nhưng sau một thời gian làm việc, nó bị chuyển thành dạng crom sunfat nên hoạt tính giảm.

Ví dụ, ở nhiệt độ 525°C và tốc độ thể tích 750 giờ^{-1} (tốc độ thể tích tính bằng thể tích hỗn hợp khí ở điều kiện tiêu chuẩn đi qua một đơn vị thể tích chất xúc tác trong một đơn vị thời gian) mức chuyển hoá ban đầu đạt trên 0,90. Nhưng sau 26, 50, 100 và 130 giờ thì mức chuyển hoá tương ứng chỉ còn 0,80 - 0,58 - 0,40 và 0,27.

Các oxit của đồng, mangan, thiếc, titan, molipden, xeri, thori... ở nhiệt độ cao (khoảng 700°C) cũng có hoạt tính đối với phản ứng oxi hoá SO_2 .

Khả năng xúc tác cho phản ứng oxi hoá SO_2 của vanadi oxit được phát hiện từ năm 1895. Sau đó nhiều người đã tập trung vào nghiên cứu chất xúc tác này. Các công trình nghiên cứu đã đi đến một số kết luận sau:

1- Vanadi oxit V_2O_5 , nguyên chất có hoạt tính không cao đối với phản ứng oxi hoá SO_2 .

2- Xúc tác vanadi có hoạt tính cao, ngoài thành phần chính là vanadi oxit V_2O_5 , phải chứa cả hợp chất của kim loại kiềm Me_2O và silic đioxit SiO_2 . Tổ hợp của ba thành phần trên là điều kiện cần thiết để chế tạo chất xúc tác vanadi có hoạt tính cao.

3- Silic đioxit SiO_2 (ở dạng tự do hoặc liên kết với các chất khác) chiếm phần chủ yếu trong xúc tác và quyết định cấu trúc bên trong của hạt xúc tác (độ xốp, bề mặt bên trong...). Tùy theo thành phần và phương pháp chế tạo xúc tác, cấu trúc đó thay đổi và do đó ảnh hưởng đến hoạt tính xúc tác. Vì vậy xúc tác vanadi bao giờ cũng chứa các thành phần chính sau:

* V_2O_5 là thành phần hoạt tính của xúc tác, hàm lượng của nó trong chất xúc tác khoảng 5-12%.

* Muối của kim loại kiềm (K, Na, Li, Rb, Cs) là chất kích động, làm tăng hoạt tính xúc tác lên hàng trăm lần. Tỷ lệ kim loại kiềm và vanadi (biểu thị bằng tỷ lệ $\text{Me}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5$) dao động trong phạm vi khá rộng, từ 1:1 đến 6:1. Khi tăng tỷ lệ $\text{Me}_2\text{O}:\text{V}_2\text{O}_5$, nhiệt độ hoạt tính của xúc tác sẽ giảm và độ bền nhiệt sẽ tăng. Ngoài nhóm kim loại kiềm, các nguyên tố nhóm lantan (La, Ce, Pr, Nd...) cũng là chất kích

động tốt cho xúc tác vanadi.

Tác dụng kích động của nhóm kim loại kiềm và nhóm lantan tăng theo chiều tăng của khối lượng nguyên tử.

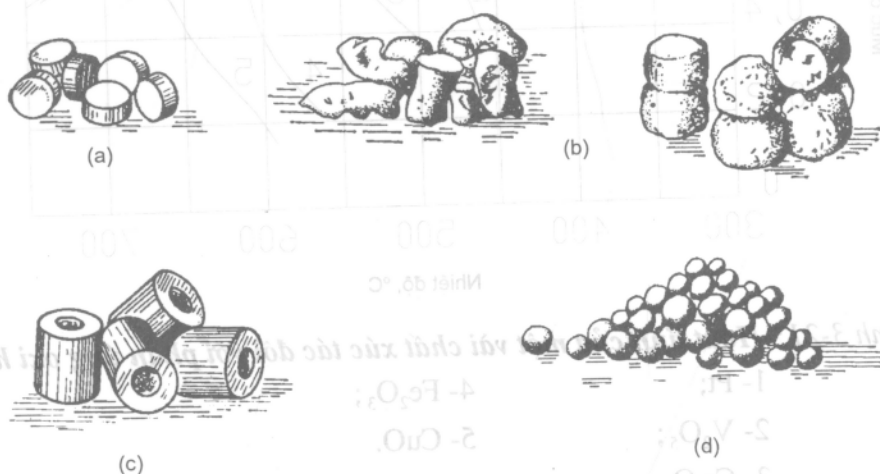
* Silic dioxit SiO_2 ở dạng xốp (như đá diatomit, kizengua, silicagel, zeolit, kali silicat...) đóng vai trò chất mang.

Ngoài ra, người ta đã nghiên cứu đưa hầu hết các nguyên tố trong "Bảng tuần hoàn các nguyên tố" vào xúc tác vanadi nhằm tăng hoạt tính, tăng độ bền cơ và nhiệt... của chất xúc tác.

Ví dụ, khi đưa P_2O_5 vào xúc tác (ở dạng amoni photphat) thì nhiệt độ hoạt tính của chất xúc tác giảm đi $20-25^\circ\text{C}$, hoặc khi thêm B_2O_3 , WO_3 , MoO_3 vào xúc tác cũng cho kết quả tương tự. Một số chất xúc tác của Anh, Mỹ, Đức, Trung Quốc có nhiệt độ hoạt tính khoảng $370-380^\circ\text{C}$

Hàm lượng V_2O_5 trong một số mẫu xúc tác của Nhật Bản khoảng 7-7,5%; của CHLB Đức 7-8%; của Nga 7,2-8%...

Chất xúc tác thường được chế tạo dưới dạng viên, hạt, vòng hoặc hình cầu.



Hình 3-20: Một vài dạng xúc tác:

- a- dạng viên; c- dạng vòng;
b- dạng hạt; d- dạng hình cầu.

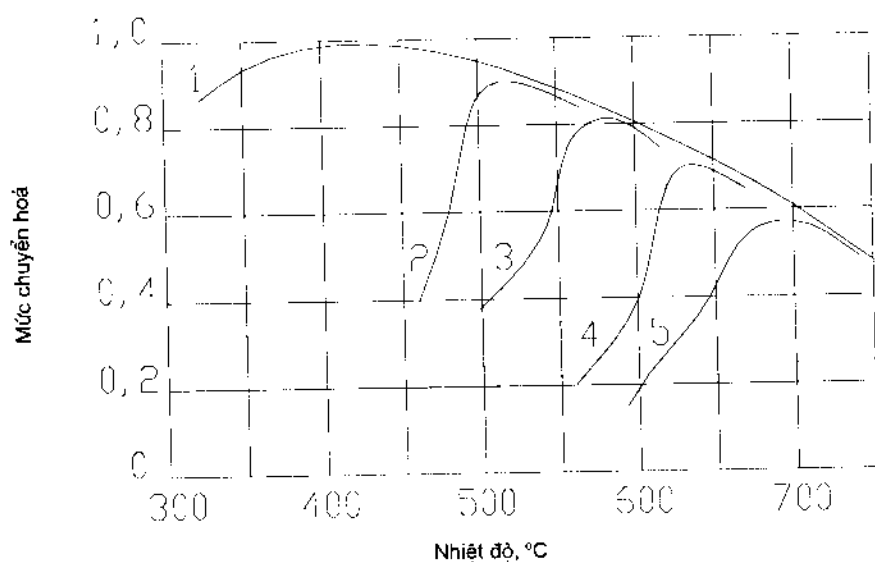
Xúc tác dạng viên hoặc dạng hạt có đường kính khoảng 4-5mm, dài 7-10mm; dạng vòng đường kính trong 3-5mm, đường kính ngoài 8-12mm, cao 8-12mm; dạng hình cầu đường kính 1,5mm.

Tổng bề mặt bên trong của chất xúc tác vanadi khá lớn, dao động từ $4-10 \text{ m}^2/\text{g}$, đường kính trung bình của các mao quản khoảng 2.10^{-5} cm , khối lượng đồ đồng của

xúc tác 500-600g/l.

Ngoài xúc tác oxit kim loại, một số muối, vật liệu silicat (gốm, sứ...) cũng có tác dụng xúc tác cho phản ứng oxi hoá SO_2 nhưng ở nhiệt độ rất cao (khoảng 700°C), vì vậy mức chuyển hoá rất thấp.

Tóm lại, có rất nhiều chất có tác dụng làm tăng tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 nhưng cho đến nay, chỉ xúc tác vanadi là được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp và ngày càng được hoàn thiện. Tuy hoạt tính của nó thấp hơn so với xúc tác platin (hình 3-21) nhưng lại rẻ hơn từ 2-4 lần. Mặt khác ta vẫn không thể không hy vọng là tới đây, công nghiệp axit sunfuric sẽ có những chất xúc tác vanadi có nhiệt độ hoạt tính xấp xỉ nhiệt độ hoạt tính của xúc tác platin.



Hình 3-21: **Hoạt tính của một vài chất xúc tác đối với phản ứng oxi hoá SO_2 :**

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| 1- Pt; | 4- Fe_2O_3 ; |
| 2- V_2O_5 ; | 5- CuO. |
| 3- Cr_2O_3 ; | |

2.1.2.2- Sơ lược lý thuyết về xúc tác cho phản ứng oxi hoá SO_2

2.1.2.2.1- Cơ chế của phản ứng oxi hoá SO_2 trên xúc tác

Phản ứng giữa các chất khí trên bề mặt chất xúc tác rắn thường gồm mấy bước sau:

- Các chất phản ứng từ pha khí khuếch tán đến bề mặt ngoài của xúc tác, sau đó tiếp tục khuếch tán vào bề mặt bên trong (các mao quản) của xúc tác.
- Tiến hành phản ứng giữa các chất ban đầu trên bề mặt chất xúc tác.

- Sản phẩm phản ứng khuếch tán từ bề mặt bên trong ra bề mặt ngoài của xúc tác, sau đó nhả khỏi xúc tác đi vào pha khí.

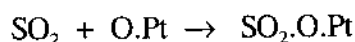
Các bước đầu và cuối là quá trình vật lý nên nằm trong khu vực khuếch tán. Bước giữa là quá trình hoá học nên nằm trong khu vực động học. Tốc độ chung của quá trình phụ thuộc vào tốc độ các bước trên hoặc chỉ phụ thuộc vào bước nào có tốc độ rất nhỏ so với tốc độ các bước khác.

Như đã nói ở trên, khi không có xúc tác, tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 rất nhỏ vì phải tiêu tốn một năng lượng rất lớn nhằm phá vỡ liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử oxi để một trong các nguyên tử đó kết hợp với phân tử SO_2 tạo thành SO_3 . Khi có xúc tác, năng lượng hoạt hoá của phản ứng giảm, do đó tốc độ phản ứng tăng.

Về cơ chế của phản ứng giữa oxi và SO_2 trên bề mặt chất xúc tác rắn, có nhiều thuyết khác nhau, song nói chung đều tập trung vào hai hướng sau:

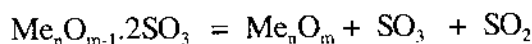
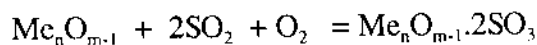
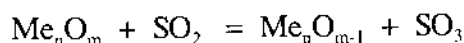
Hướng thứ nhất tiến hành nghiên cứu phản ứng oxi hoá SO_2 trên chất xúc tác kim loại (platin) và đưa ra thuyết "Hấp phụ bề mặt" để giải thích cơ chế của phản ứng:

- Đầu tiên các nguyên tử platin ở bề mặt xúc tác hấp phụ oxi làm yếu liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử oxi.
- Tiếp tục hấp phụ SO_2 lên bề mặt đã có màng oxi bao phủ:



- Chuyển nhóm electron và tạo thành SO_3 trên bề mặt xúc tác platin
- Nhả SO_3 ra khỏi bề mặt xúc tác platin

Hướng thứ hai tiến hành nghiên cứu phản ứng oxi hoá SO_2 trên chất xúc tác oxit kim loại và đưa ra thuyết "Hợp chất trung gian": đầu tiên các chất tham gia phản ứng tác dụng với chất xúc tác tạo thành hợp chất trung gian, sau đó hợp chất trung gian phân huỷ thành sản phẩm và hoàn nguyên xúc tác



Dựa trên các thuyết hiện đại về xúc tác dị thể, người ta giải thích một cách thống nhất cơ chế của phản ứng oxi hoá SO_2 trên cả xúc tác kim loại và xúc tác oxit kim loại như sau:

* Tác dụng của chất xúc tác rắn khi oxi hoá SO_2 (cũng như trong các trường hợp

xúc tác dị thể khác) là làm giảm năng lượng hoạt hoá so với năng lượng hoạt hoá của phản ứng trong pha khí.

Ví dụ, đối với phản ứng:

đồng thể: $E = 209,5 \text{ kJ/mol}$

có xúc tác platin: $E = 71,2 \text{ kJ/mol}$

có xúc tác vanadi: $E = 96,5 \text{ kJ/mol}$

có xúc tác sắt oxit: $E = 159,2 \text{ kJ/mol}$

* Việc giảm năng lượng hoạt hoá là do phản ứng xảy ra theo một con đường mới nhờ có tác dụng hoá học trung gian giữa các chất tham gia phản ứng với chất xúc tác.

* Hợp chất trung gian xuất hiện trong quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác là hợp chất bề mặt và khi tạo thành hợp chất đó thì cấu trúc tinh thể của xúc tác không bị thay đổi (sản phẩm trung gian do tác dụng của các chất khí với chất xúc tác không tạo thành pha riêng biệt). Chỉ những phân tử trên bề mặt xúc tác mới có phản ứng với các chất khí. Nếu vì một điều kiện nào đó (nhiệt độ, thành phần khí...) mà cấu trúc tinh thể hoặc thành phần hoá học của xúc tác bị thay đổi thì hoạt tính của xúc tác cũng bị thay đổi.

* Một trong các giai đoạn của phản ứng xúc tác là có tác dụng giữa oxi với chất xúc tác dẫn đến việc hình thành hợp chất bề mặt. Phản ứng giữa hợp chất bề mặt với SO_2 cần năng lượng hoạt hoá nhỏ hơn so với khi cho tác dụng trực tiếp SO_2 và oxi phân tử.

Cần chú ý, trong trường hợp xúc tác là oxit kim loại thì SO_2 tác dụng với oxi nguyên tử (có trong thành phần xúc tác) nằm ngay trên bề mặt xúc tác. Như vậy, phản ứng gồm bốn giai đoạn:

- 1- Hấp phụ SO_2 lên bề mặt xúc tác.
- 2- Oxi hoá SO_2 bằng oxi trong các phân tử oxit kim loại (chất xúc tác) nằm ngay trên bề mặt xúc tác.
- 3- Nhả SO_3 ra khỏi bề mặt xúc tác.
- 4- Hấp phụ oxi trong pha khí vào chất xúc tác và hoàn nguyên xúc tác.

Trường hợp xúc tác là kim loại (platin) thì hợp chất trung gian chính là oxi bị hấp phụ. Liên kết giữa oxi và platin trên bề mặt xúc tác là lực liên kết hoá học.

Như vậy, ở xúc tác platin, oxi không có trong thành phần của mạng lưới tinh thể như ở xúc tác oxit kim loại. Song trong các quá trình xúc tác, chỉ những nguyên tử

trên bề mặt xúc tác mới tham gia phản ứng nên sự khác nhau đó không ảnh hưởng đến cơ chế xúc tác do các lực có cùng bản chất hoá học gây nên.

* Nhiệt tạo thành hợp chất trung gian không được lớn hơn tổng nhiệt của phản ứng quá nhiều.

Sở dĩ như vậy là vì, muốn cho phản ứng đạt tốc độ cao thì tất cả các giai đoạn của quá trình xảy ra khi có xúc tác tham gia phải có năng lượng hoạt hoá nhỏ, do đó mỗi một giai đoạn của phản ứng xúc tác không thể có hiệu ứng nhiệt lớn.

Kết luận này cho phép loại trừ các trường hợp không thể có khi giả thiết các sơ đồ để nghiên cứu cơ chế phản ứng.

* Xúc tác oxit kim loại đối với phản ứng oxi hoá SO_2 có giới hạn nhiệt độ dưới. Tại nhiệt độ đó chúng biến thành hợp chất (sunfat) có hoạt tính xúc tác thấp.

Điều này giải thích tại sao nhiều chất xúc tác rất tốt đối với các phản ứng oxi hoá khác, nhưng chỉ sử dụng cho phản ứng oxi hoá SO_2 ở nhiệt độ cao, tuy tại đó mức chuyển hoá cân bằng nhỏ.

2.1.2.2.2- *Xúc tác vanadi có phụ gia (chất kích động) kim loại kiềm trên chất mang silic đioxit*

Cơ cấu của xúc tác:

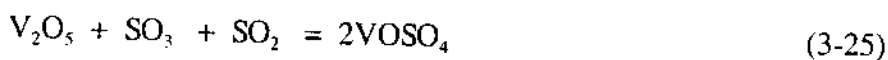
Bằng nghiên cứu quang phổ hồng ngoại, người ta đã xác minh được là, trong chất xúc tác vanadi phụ gia kim loại kiềm, chất mang silic đioxit có hình thành hợp chất kali sunfovanadat $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$) hoặc kali pyrosunfovanadat $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{SO}_3$ ($\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$).

Ở nhiệt độ làm việc của quá trình (trên 380°C), các hợp chất này ở dạng nóng chảy trên bề mặt chất mang. Đó chính là thành phần hoạt tính của xúc tác. Oxi, SO_2 bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác và hoà tan vào chất nóng chảy đó, sẽ tác dụng với V_2O_5 theo phương trình:



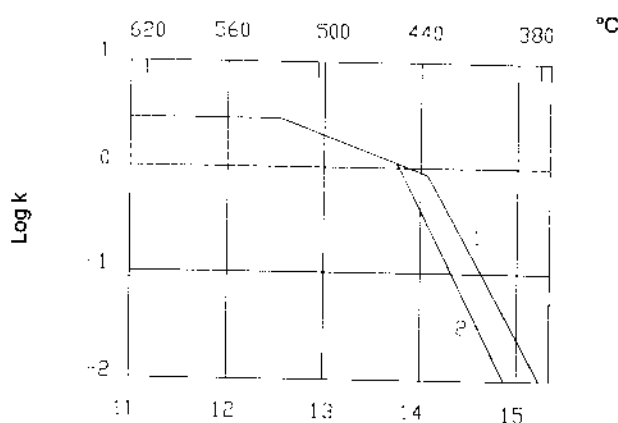
Còn SiO_2 làm nhiệm vụ chất mang, có tác dụng tăng bề mặt tiếp xúc pha của chất xúc tác và ổn định chất hoạt tính trên bề mặt xúc tác.

Ở nhiệt độ thấp và khi nồng độ SO_2 trong hỗn hợp khí cao (giai đoạn đầu của quá trình chuyển hoá) sẽ tạo thành hợp chất vanadyl sunfat:



Vanadyl sunfat có hoạt tính xúc tác thấp (năng lượng hoạt hoá $E=167,5 \text{ kJ/mol}$).

Vì vậy, ngay trong vùng động học, đường biểu diễn quan hệ giữa hằng số tốc độ và nhiệt độ có điểm gãy ở nhiệt độ khoảng 400°C (hình 3-22)



$$\frac{1}{T} \cdot 10^4, ^\circ\text{K}$$

Hình 3-22: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hằng số tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi:

1- khi $x > 0,6$; 2- khi $x < 0,6$.

Ở giai đoạn cuối của quá trình chuyển hoá, lượng SO_2 còn lại ít nên tốc độ phản ứng (3-24) chậm. Do đó xúc tác có hoạt tính cao (ở dạng V_2O_5), hằng số tốc độ k lớn - ngay cả ở nhiệt độ dưới 440°C.

Như vậy, khi thay đổi thành phần khí có thể làm thay đổi hoạt tính của xúc tác (do chuyển cấu tử hoạt tính trong xúc tác sang dạng khác). Cho nên giai đoạn đầu của quá trình oxi hoá SO_2 thường tiến hành ở nhiệt độ cao để tránh tạo thành VOSO_4 , đến cuối quá trình có thể hạ thấp nhiệt độ khí để đạt mức chuyển hoá cao.

Khi tính toán thực tế cho quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi có thể lấy các giá trị năng lượng hoạt hoá E và hệ số k_0 theo bảng (3-9):

Bảng 3-9: Giá trị E (kJ/mol) và k_0 của xúc tác vanadi

Nhiệt độ	x	E	k_0
<i>Vùng khuếch tán trong</i>			
< 440°C	> 0,6	267	$3,74 \cdot 10^{19}$
440 - 530	-	59,9	$2,25 \cdot 10^4$
> 530	-	0	2,79
<i>Vùng khuếch tán ngoài</i>			
< 460	< 0,6	259,8	$2,5 \cdot 10^{18}$

Thực tế, quá trình oxi hoá SO_2 trên các hạt xúc tác dùng trong công nghiệp xảy ra ở vùng khuếch tán trong. Vì vậy, khi tính toán có thể lấy các giá trị hằng số tốc độ như sau:

Bảng 3-10: *Giá trị k (giây⁻¹.atm⁻¹) của xúc tác vanadi công nghiệp*

Nhiệt độ, °C	k	Nhiệt độ, °C	k
400	0,063	480	1,53
410	0,124	485	1,64
420	0,246	490	1,74
430	0,476	500	1,97
440	0,902	510	2,21
450	1,034	520	2,50
460	1,19	≥ 530	2,79
470	1,37		

Động học quá trình oxi hoá SO_2 trên chất xúc tác vanadi:

Tuy xúc tác vanadi đã được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp nhưng các công trình nghiên cứu động học quá trình oxi hoá SO_2 trên chất xúc tác này còn ít.

Ta biết, có hiểu rõ được động học quá trình mới giải quyết được các vấn đề thực tế sản xuất như, xác định được đường nhiệt độ thích hợp, nồng độ SO_2 thích hợp, thiết lập được phương pháp hợp lý để tính toán các thiết bị sản xuất...

Đầu tiên, đối với xúc tác vanadi người ta cũng dùng phương trình tính toán cho quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác platin:

$$\frac{dC_{\text{SO}_3}}{d\tau} = k_1 \frac{C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2}^*}{C_{\text{SO}_2}}$$

- trong đó k_1 : hằng số tốc độ phản ứng;
 C_{SO_2} , C_{SO_3} : nồng độ SO_2 , SO_3 trong hỗn hợp khí;
 $C_{\text{SO}_2}^*$: nồng độ SO_2 ở trạng thái cân bằng.

Phương trình này hoàn toàn không đề cập đến ảnh hưởng của nồng độ ban đầu của SO_2 và oxi đến tốc độ phản ứng.

Để giải quyết vấn đề này, G.K. Borexkov và T.I. Xokolova, bỏ qua tốc độ phản ứng nghịch và giả thiết tốc độ tạo thành SO_3 phụ thuộc vào nồng độ của tất cả các cấu tử, đã rút ra phương trình động học đối với quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi ở dạng tổng quát sau:

$$\frac{dC_{SO_3}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{SO_2}^n \cdot C_{O_2}^m \cdot C_{SO_3}^l \quad (3-26)$$

Bằng thực nghiệm, đã xác định được $n = -1 = 0,8$; $m = 1$

Thay các giá trị nồng độ ban đầu của SO_2 (a) và oxi (b) vào (3-26) ta có:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,8} \cdot \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta \quad (3-27)$$

β : Hệ số hiệu chỉnh việc tăng nồng độ do giảm thể tích chung của hỗn hợp khí sau phản ứng

$$\beta = \frac{1}{1 - x \frac{a}{2 \cdot 100}}$$

Vì bỏ qua tốc độ phản ứng nghịch nên phương trình (3-27) chỉ đúng ở vùng nhiệt độ thấp. Ở nhiệt độ cao phải dùng phương trình động học đối với phản ứng thuận nghịch:

$$\frac{dC_{SO_3}}{d\tau} = k_1 \cdot C_{O_2} \beta \frac{C_{SO_2}^{0,8}}{C_{SO_3}^{0,8}} - k_2 \frac{C_{SO_3}^{1,2}}{C_{SO_2}^{1,2}} \quad (3-28)$$

Thay nồng độ ban đầu và mức chuyển hoá vào (3-28) ta có:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{1-x}{x} \right)^{0,8} \cdot \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta \cdot \left[1 - \frac{1}{K_{cb}^2} \frac{x^2}{(1-x)^2 \left(b - \frac{ax}{2} \right) \beta} \right] \quad (3-29)$$

Để thuận tiện cho tính toán, có thể dùng phương trình gần đúng dạng đơn giản:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{k_1}{a} \left(\frac{x_{cb} - x}{x} \right)^{0,8} \cdot \left(b - \frac{ax}{2} \right) \quad (3-30)$$

trong đó x_{cb} : mức chuyển hoá cân bằng ở điều kiện đã cho;

k_1 : hằng số tốc độ phản ứng thuận.

Mới đây G.K. Borexkov, M.G. Xlinko, V.X. Bexkov đã đưa ra một phương trình động học của quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi dùng trong tính toán thực tế có độ chính xác khá cao:

$$W = kP_{O_2} \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_2} + A \cdot P_{SO_3}} \left[1 - \left(\frac{P_{SO_3}}{K_{cb} \cdot P_{SO_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}} \right)^2 \right] \quad (3-31)$$

trong đó W : tốc độ phản ứng, $m^3 SO_3$ (đktc)/ m^3 xúc tác.s;

P_i : áp suất riêng phần của các cấu tử, atm;

k : hằng số tốc độ phản ứng, $s^{-1} \cdot atm^{-1}$;

K_{cb} : hằng số cân bằng, $atm^{-0,5}$;

A : hằng số.

Thay nồng độ ban đầu và mức chuyển hoá vào (3-31) ta có:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{kP}{a} \cdot \frac{b - \frac{ax}{2}}{1 - \frac{ax}{2}} \cdot \frac{1-x}{1-0,2x} \cdot \left[1 - \left(\frac{x}{K_{cb} \cdot (1-x)} \right)^2 \cdot \frac{1 - \frac{ax}{2}}{b - \frac{ax}{2}} \right] \quad (3-32)$$

P : áp suất chung của hỗn hợp khí

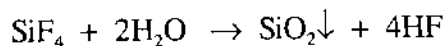
Phương trình (3-29) thiết lập khi nghiên cứu quá trình oxi hoá SO_2 ở mức chuyển hoá trên 0,6; còn phương trình (3-32) được nghiên cứu trong giới hạn thay đổi mức chuyển hoá rộng hơn (từ 0,1 đến 0,95). Vì vậy, chỉ khi nào mức chuyển hoá lớn hơn 0,6 thì kết quả tính toán theo các phương trình trên mới trùng nhau.

Chất độc đối với xúc tác vanadi:

Dưới tác dụng của một số tạp chất có trong hỗn hợp khí, hoạt tính của chất xúc tác bị giảm nhanh, người ta nói xúc tác bị ngộ độc. Nguyên nhân của sự ngộ độc xúc tác có thể do chất độc bao phủ bề mặt hoạt động của xúc tác hoặc do chất độc tạo thành với xúc tác một hợp chất không hoạt động hay hợp chất bay hơi... làm thay đổi thành phần xúc tác.

* Chất độc nguy hiểm nhất đối với xúc tác vanadi là asen. Tuy so với xúc tác platin độ nhạy độc của nó giảm đi vài ngàn lần, nhưng chỉ vài miligam asen oxit trong $1 m^3$ hỗn hợp khí cũng đã đủ làm xúc tác bị ngộ độc. Ở nhiệt độ dưới $550^\circ C$ asen bị hấp phụ trên bề mặt xúc tác ở dạng As_2O_3 và $KAsO_3$, tạo thành một lớp mỏng che phủ bề mặt hạt xúc tác. Ở nhiệt độ trên $550^\circ C$ asen lại tạo thành với xúc tác hợp chất bay hơi $As_2O_3 \cdot V_2O_5$ tách khỏi xúc tác, đi theo dòng khí xuống các lớp xúc tác phía dưới, tạo thành vỏ bao bọc hạt xúc tác.

* Các hợp chất của flo (SiF_4 , HF ...) cũng gây tác hại đáng kể cho xúc tác: SiF_4 phản ứng với hơi nước còn lại trong khí sau khi sấy theo phương trình:



SiO_2 kết tủa thành lớp vỏ bao bọc hạt xúc tác. Lượng SiF_4 càng nhiều, hàm lượng SiF_4 càng nhỏ thì hoạt tính xúc tác càng giảm nhanh.

Nếu trong khí có nhiều HF thì có thể có phản ứng giữa HF và SiO_2 (chất mang trong xúc tác) làm giảm bề mặt xúc tác.

* Ở nhiệt độ trên nhiệt độ ngưng tụ axit thì hơi nước không ảnh hưởng gì đến hoạt tính xúc tác. Nhưng ở nhiệt độ thấp (khi sửa chữa, dùng xường...) hơi nước trong khí tác dụng với SO_3 còn lại trong các mao quản tạo thành hơi axit và ngưng tụ trong các mao quản làm hỏng xúc tác.

* Ở nhiệt độ làm việc bình thường của tháp chuyển hoá, các tạp chất CO , CO_2 , H_2S , CS_2 , NH_3 , NO_x , Se , C_nH_m ... không ảnh hưởng gì đáng kể đến hoạt tính xúc tác vanadi. Ở nhiệt độ thấp, chúng có thể khử V_2O_5 thành hợp chất hoá trị thấp làm thay đổi thành phần hoạt tính của xúc tác.

* Khi làm sạch khí không cẩn thận, mù và giọt axit đi theo khí gây ăn mòn bề mặt bên trong các thiết bị, đường ống... tạo thành sắt sunfat. Bị khí kéo vào tháp tiếp xúc, sắt sunfat sẽ lắng trên bề mặt hạt xúc tác thành lớp vỏ bao phủ nó.

* Ngoài ra, khi tăng nhiệt độ quá cao (trên 620°C) hoạt tính xúc tác cũng bị giảm nhanh. Nguyên nhân của hiện tượng này chưa rõ. Có thể do có phản ứng giữa kali (nằm trong thành phần xúc tác) với chất mang làm giảm hàm lượng kali trong cấu tử hoạt động $\text{V}_2\text{O}_5\cdot\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Khi đó cấu tử này bị phá huỷ, các tinh thể V_2O_5 tách ra và hoạt tính xúc tác giảm. Nếu dùng chất mang trơ đối với K_2SO_4 và $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (ví dụ cacborun) thì xúc tác không bị mất hoạt tính ngay cả ở 700°C .

2.1.3- Điều kiện oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi

Quá trình oxi hoá SO_2 là một giai đoạn quan trọng trong sản xuất axit sunfuric. Vì vậy cần phải nghiên cứu những điều kiện thích hợp (tối ưu) tiến hành quá trình đó để đạt năng suất cao, giá thành hạ...

Trước hết hãy xét tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 vì nó quyết định thời gian tiếp xúc cần thiết giữa hỗn hợp khí và chất xúc tác, do đó quyết định lượng xúc tác cần dùng, kích thước thiết bị cũng như các chỉ tiêu kinh tế, kỹ thuật khác...

Như đã trình bày ở phần động học quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi, tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 thường được tính theo phương trình (3-30) hoặc (3-32). Ví dụ, từ phương trình (3-32) ta thấy: tốc độ phản ứng phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: nồng độ ban đầu của SO_2 (a) và oxi (b), mức chuyển hoá (x), áp suất chung của hỗn hợp khí (P), hằng số vận tốc (k) và hằng số cân bằng (K_{cb}).

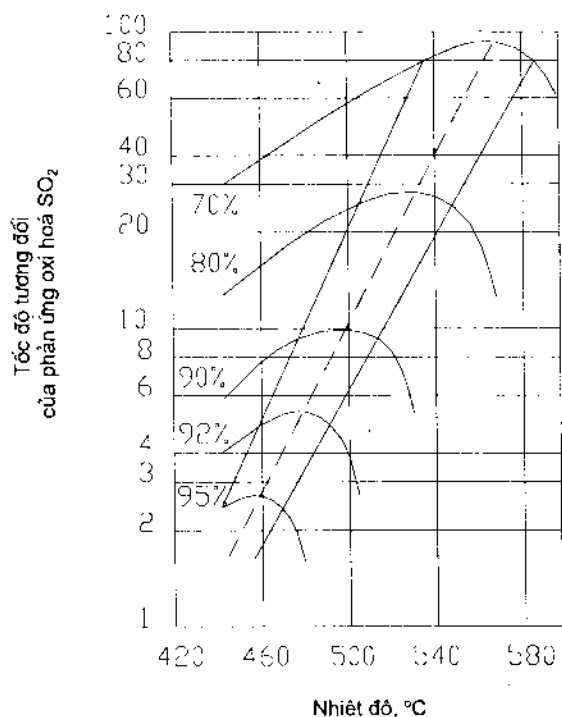
Trong điều kiện sản xuất, áp suất làm việc và nồng độ ban đầu của hỗn hợp khí đã được quy định trước và xem như không đổi. Như vậy, tại một mức chuyển hoá nào đấy, tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 chỉ phụ thuộc vào hằng số tốc độ phản ứng k và hằng số cân bằng K_{cb} .

Như đã nói ở trên, k và K_{cb} đều phụ thuộc vào nhiệt độ. Khi tăng nhiệt độ, hằng số tốc độ k tăng còn hằng số cân bằng K_{cb} giảm.

Bây giờ hãy xét sự thay đổi của tốc độ phản ứng theo nhiệt độ:

Bằng các kết quả tính toán và thực nghiệm, người ta nhận thấy: lúc đầu ở nhiệt độ thấp, khi tăng nhiệt độ, tuy hằng số cân bằng K_{eq} có giảm một chút nhưng hằng số tốc độ phản ứng k tăng rất nhanh (từ 400°C lên 500°C hằng số tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 tăng trên 30 lần), vì vậy tốc độ phản ứng tăng nhanh.

Về sau, khi nhiệt độ đã khá cao, nếu tiếp tục tăng nhiệt độ, hằng số tốc độ tăng không bao nhiêu (hoặc không đổi), trong khi đó hằng số cân bằng lại giảm nhanh, vì vậy tốc độ phản ứng tăng chậm, đạt giá trị cực đại rồi giảm dần (hình 3-23). Khi hệ đạt trạng thái cân bằng thì tốc độ phản ứng bằng không.



Hình 3-23: Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 .

Như vậy, khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng từ khi tăng đến lúc bằng không phải qua giá trị cực đại. Kết luận này có ý nghĩa quan trọng khi chọn chế độ nhiệt độ làm việc của tháp chuyển hoá SO_2 .

2.1.3.1- Nhiệt độ thích hợp

Nhiệt độ thích hợp - ứng với mỗi mức chuyển hoá xác định là nhiệt độ mà tại đó tốc độ phản ứng đạt giá trị cực đại.

Định nghĩa này biểu diễn dưới dạng phương trình toán học như sau:

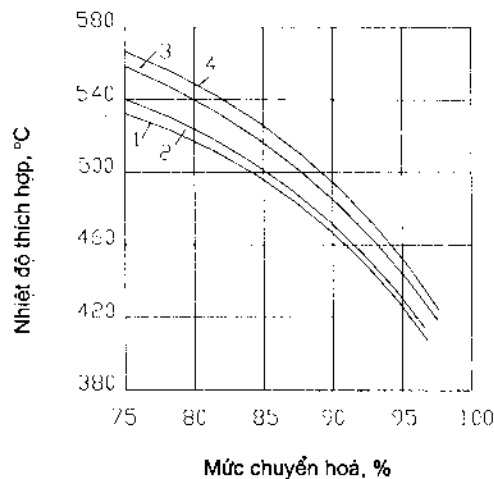
$$\left. \frac{\partial \left(\frac{dx}{d\tau} \right)}{\partial T} \right|_{x = \text{const}} = 0$$

Lấy tích phân phương trình trên, kết hợp với phương trình (3-32), thay các giá trị năng lượng hoạt hoá của xúc tác vanadi vào... ta được phương trình xác định nhiệt độ thích hợp T_{th} :

$$T_{th} = \frac{4905,5}{\lg \frac{x}{(1-x) \cdot \sqrt{\frac{b-0,5ax}{100-0,5ax}}} + 4,937} \quad (3-33)$$

Từ phương trình (3-33) ta thấy, nhiệt độ thích hợp trong quá trình chuyển hoá SO_2 không phải là một hằng số mà phụ thuộc vào nồng độ ban đầu a của SO_2 trong hỗn hợp khí và mức chuyển hoá x .

Khi đốt các nguyên liệu khác nhau sẽ thu được hỗn hợp khí có thành phần khác nhau, do đó nhiệt độ thích hợp cũng khác nhau (hình 3-24).



Hình 3-24: Ảnh hưởng của thành phần hỗn hợp khí và mức chuyển hoá SO_2 đến nhiệt độ thích hợp:

- 1- khi đốt quặng lẫn 10%C ($a=7\%$, $b=6,2\%$)
- 2-, 3- khi đốt quặng tuyển nổi ($a=9\%$, $b=8,1\%$ và $a=7\%$, $b=11\%$);
- 4- khi đốt S ($a=7\%$, $b=14\%$).

Hình trên cho thấy, khi mức chuyển hoá SO_2 tăng thì nhiệt độ thích hợp giảm. Do đó giai đoạn cuối của quá trình oxi hoá SO_2 phải tiến hành ở nhiệt độ thấp để vừa tăng mức chuyển hoá cân bằng, vừa tăng tốc độ phản ứng.

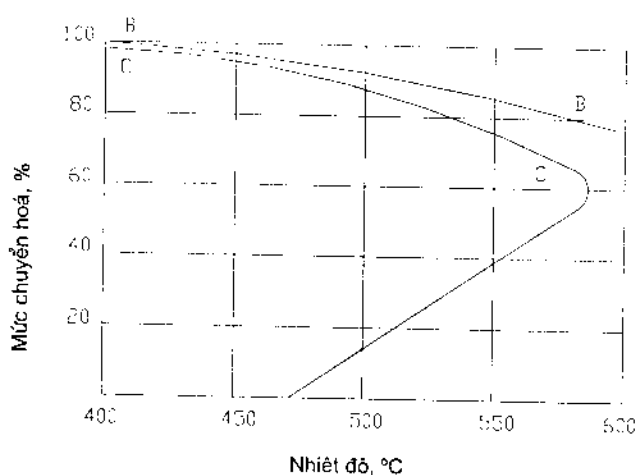
Để đơn giản trong tính toán kỹ thuật, có thể dùng phương trình thực nghiệm sau:

$$\lg \Delta T = 2 \lg T_{cb} + \overline{5,7921} \quad (3-34)$$

$$\Delta T = T_{cb} - T_{th}$$

T_{cb} : nhiệt độ ứng với mức chuyển hoá cân bằng.

Như vậy, muốn cho tốc độ oxi hoá SO_2 đạt giá trị cực đại phải tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thích hợp (hình 2-35).



Hình 3-25: Đồ thị " $T - x$ " của quá trình oxi hoá SO_2 theo đường nhiệt độ thích hợp.

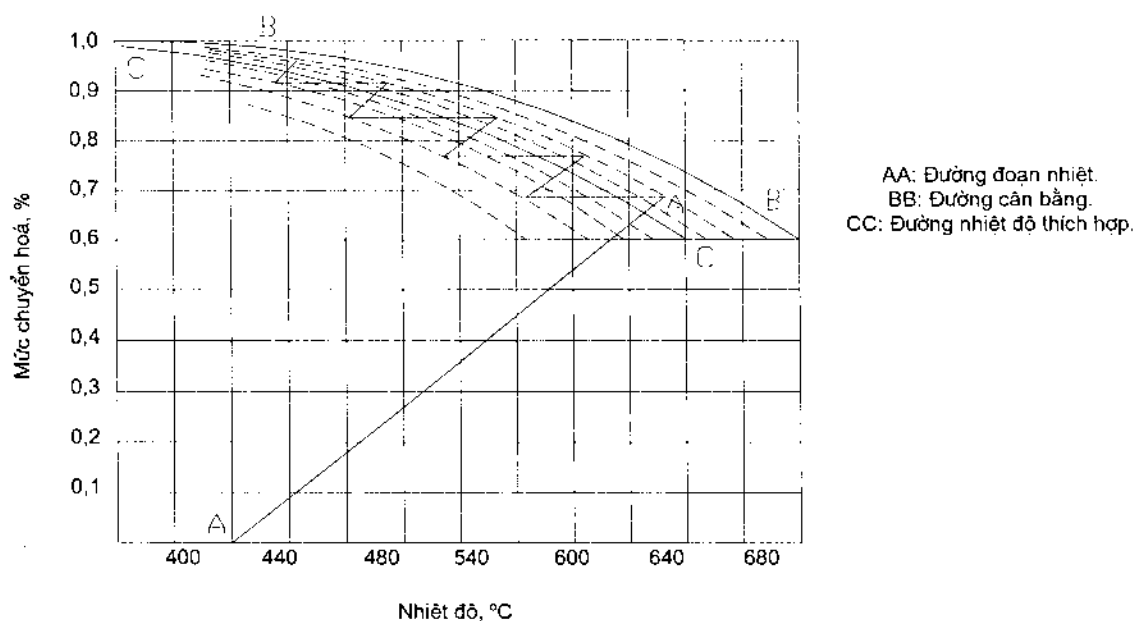
Nhưng nhiệt độ thích hợp lại thay đổi trong quá trình oxi hoá SO_2 . Vì vậy, trong thực tế chỉ có thể tiến hành phản ứng oxi hoá SO_2 ở nhiệt độ dao động xung quanh đường nhiệt độ thích hợp. Muốn thế, người ta chia quá trình oxi hoá SO_2 thành nhiều đoạn (lớp), sau mỗi đoạn có làm nguội hỗn hợp khí (gián tiếp hoặc trực tiếp).

Ví dụ, xét quá trình oxi hoá SO_2 trong thiết bị chuyển hoá 5 lớp xúc tác, làm nguội trung gian (gián tiếp). Hỗn hợp khí chứa 7% SO_2 , 11% O_2 , 82% N_2 (hình 3-26).

Đầu tiên, hỗn hợp khí được đốt nóng đến nhiệt độ hoạt tính của xúc tác (điểm A), sau đó được đưa vào lớp xúc tác thứ nhất của tháp tiếp xúc. Do quá trình oxi hoá SO_2 toả nhiệt nên nhiệt độ của hỗn hợp khí tăng cao (đoạn AA). Nhiệt độ hỗn hợp khí sau lớp xúc tác trong quá trình oxi hoá đoạn nhiệt được tính theo công thức:

$$T_r = T_v + \lambda \cdot \Delta x \quad (3-35)$$

T_v , T_r : nhiệt độ của hỗn hợp khí vào và ra khỏi lớp xúc tác, "K;



Hình 3-26: Đồ thị "T - x" của tháp chuyển hoá 5 lớp có truyền nhiệt trung gian.

$\Delta x = x_r - x_v$: hiệu mức chuyển hoá, phần đơn vị;

x_v, x_r : mức chuyển hoá lúc vào và ra khỏi lớp xúc tác;

λ : hệ số tăng nhiệt độ của hỗn hợp khí khi mức chuyển hoá thay đổi từ 0 đến 1 trong điều kiện đoạn nhiệt.

$$\lambda = \frac{q \cdot a}{c} = 1010 \frac{q \cdot a}{c} \quad (3-36)$$

q : nhiệt phản ứng, kJ;

a : nồng độ ban đầu của SO_2 trong hỗn hợp khí, phần đơn vị;

c : nhiệt dung trung bình của hỗn hợp khí, kJ/m³.độ.

Khi dùng không khí đốt nguyên liệu, nồng độ các chất khí có liên quan chặt chẽ với nhau.

Từ nồng độ a của SO_2 có thể suy ra nồng độ các chất khác (oxi, nitơ, hơi nước...), do đó có thể tính được nhiệt dung trung bình $\bar{c}$ của hỗn hợp khí.

Như vậy, hệ số tăng nhiệt độ chủ yếu phụ thuộc vào nồng độ SO_2 . Trong giới hạn a thay đổi từ 0,02 đến 0,12 (tức nồng độ SO_2 thay đổi từ 2 đến 12% thể tích), có thể tính λ theo phương trình sau:

$$\lambda = 2329a^{0,91} - 7,92 \quad (3-37)$$

Bảng 3-11: Giá trị của hệ số tăng nhiệt độ λ theo nồng độ ban đầu của SO_2 (% thể tích)

a	λ	a	λ
2	58	10	279
3	87	11	302
4	116	12	324
5	144	14	373
6	171	17	450
7	199	20	503
8	225	62,5	1234
9	252		

Vì quá trình oxi hoá SO_2 trong từng lớp xúc tác là quá trình đoạn nhiệt nên mức chuyển hoá càng lớn thì nhiệt độ sau lớp xúc tác càng cao, đến một lúc nào đó hệ sẽ đạt trạng thái cân bằng và tốc độ phản ứng bằng không.

Vì vậy, trước khi phản ứng đạt mức chuyển hoá cân bằng, ví dụ tới các điểm nằm giữa đường cân bằng và đường nhiệt độ thích hợp, tại đó tốc độ phản ứng đạt 0,8-0,9 giá trị cực đại, người ta tiến hành làm nguội hỗn hợp khí để quá trình tiếp theo làm việc ở nhiệt độ gần với nhiệt độ thích hợp hơn.

Khi làm nguội hỗn hợp khí trong thiết bị làm nguội trung gian, nhiệt độ hỗn hợp khí giảm nhưng mức chuyển hoá không đổi - tương ứng với đoạn nằm ngang trên đồ thị "T - x".

Sau đó hỗn hợp khí lại được đưa vào lớp xúc tác thứ hai. Qua lớp xúc tác này, mức chuyển hoá và nhiệt độ hỗn hợp khí tăng, lại được đưa sang làm nguội... Quá trình cứ tiếp diễn cho đến khi đạt mức chuyển hoá cần thiết.

Chú ý:

❶ Có nhiều phương pháp xác định số lớp xúc tác, nhiệt độ và mức chuyển hoá ở mỗi lớp, nhưng nói chung đều phải đảm bảo sao cho tổng thời gian tiếp xúc cần thiết τ là nhỏ nhất hoặc tổng thể tích xúc tác cần dùng V_{xt} nhỏ nhất:

$$\tau = \sum \tau_i = \min$$

$$V_{\text{xt}} = \Sigma V_{\text{xit}} = \Sigma C_i \cdot \tau_i \cdot V_k = \min \quad (3-38)$$

τ_i : thời gian tiếp xúc của khí với xúc tác ở lớp thứ i , s;

V_k : thể tích hỗn hợp khí (đktc), m^3/s ;

C_i : hệ số dự trữ xúc tác (hệ số an toàn) lớp thứ i .

Hệ số dự trữ xúc tác C_i thường được xác định bằng cách tính toán hiệu chỉnh theo:

- Hoạt tính của xúc tác sử dụng so với xúc tác tiêu chuẩn.
- Kích thước hạt xúc tác công nghiệp so với xúc tác nghiên cứu trong điều kiện thí nghiệm (xúc tác công nghiệp có kích thước lớn hơn).
- Giảm hoạt tính xúc tác trong quá trình sử dụng.
- Ảnh hưởng của việc xáo trộn dọc theo lớp xúc tác.
- Việc duy trì cho thiết bị làm việc ổn định.
- Việc phân phối và hỗn hợp dòng khí không đều...

Tổng hợp hiệu chỉnh các yếu tố ảnh hưởng trên, được giá trị hệ số dự trữ C_i đối với từng lớp xúc tác (bảng 3-12).

Bảng 3-12: Giá trị hệ số dự trữ xúc tác C_i đối với các lớp xúc tác

Lớp xúc tác	Tháp chuyển hoá	
	Làm nguội trung gian	Bổ sung khí nguội sau lớp đầu
1	4	4
2	2	3
3	1,3	2
4	1,35	1,3
5		1,35

Việc tính toán số lớp xúc tác, nhiệt độ và mức chuyển hoá vào, ra từng lớp rất phức tạp. Vì vậy thường tiến hành trên các máy tính điện tử. Bảng (3-13) và (3-14) cho kết quả tính toán chế độ thích hợp (tối ưu) của hai loại tháp chuyển hoá.

*Bảng 3-13: Chế độ thích hợp của tháp chuyển hoá
có trao đổi nhiệt trung gian*

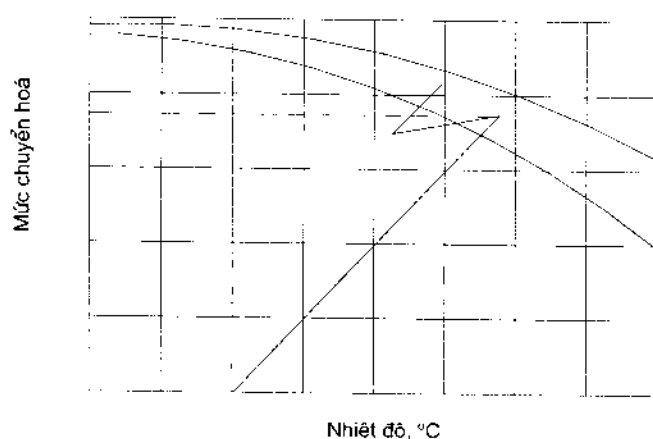
Lớp	Thông số	Thành phần khí			
		a = 6,0 b = 12,7	a = 7,0 b = 11,3	a = 7,5 b = 10,5	a = 8,0 b = 9,8
I	x_r	0,755	0,725	0,707	0,689
	t_v	440	440	440	440
	t_r	571	585	591	596
	τ	0,448	0,548	0,613	0,680
II	x_r	0,905	0,918	0,920	0,923
	t_v	486	463	451	440
	t_r	512	501	497	493
	τ	0,270	0,582	0,834	1,174
III	x_r	0,961	0,970	0,971	0,971
	t_v	450	438	436	434
	t_r	460	448	446	444
	τ	0,458	0,953	1,271	1,712
IV	x_r	0,980	0,980	0,980	0,980
	t_v	437	432	429	425
	t_r	439	434	431	427
	τ	0,714	0,976	1,418	2,134
$\Sigma \tau$		1,890	3,059	4,136	5,700

x: mức chuyển hoá, phần đơn vị;

t: nhiệt độ, °C;

τ : thời gian tiếp xúc, s;

v, r: ký hiệu chỉ vị trí điểm vào và ra lớp xúc tác.



Hình 3-27: Đồ thị "T - x" của tháp chuyển hoá có bổ sung khí nguyên liệu sau lớp xúc tác.

② Khi làm nguội trực tiếp hỗn hợp khí sau lớp xúc tác bằng cách bổ sung khí nguội vào (khí nguyên liệu hoặc không khí) thì đường làm việc của quá trình oxi hoá SO_2 có khác so với làm nguội trung gian (làm nguội gián tiếp):

- Khi thêm khí nguyên liệu vào, ngoài việc làm giảm nhiệt độ của hỗn hợp khí còn kéo theo việc giảm mức chuyển hoá vào lớp sau (vì tăng lượng SO_2 chưa chuyển hoá). Vì vậy đường biểu diễn quá trình làm nguội không phải là đoạn thẳng nằm ngang song song với trục hoành nữa (hình 3-27).

Bảng 3-14: Chế độ thích hợp của tháp chuyển hoá có bổ sung khí nguội vào sau lớp xúc tác thứ nhất, trao đổi nhiệt trung gian sau các lớp còn lại

Lớp	Thông số	Thành phần khí			
		a = 6,0 b = 12,7	a = 7,0 b = 11,3	a = 7,5 b = 10,5	a = 8,0 b = 9,8
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
I	x_r	0,661	0,655	0,662	0,641
	t_v	440	440	440	440
	t_r	554	571	581	585
	τ	0,376	0,472	0,538	0,587
	t_n	269	237	40	206
	β	0,780	0,717	0,797	0,664
II	x_v	0,516	0,469	0,528	0,426
	x_r	0,834	0,827	0,844	0,820
	t_v	492	476	471	458
	t_r	527	548	539	547
	τ	0,229	0,359	0,462	0,591
	x_r	0,933	0,938	0,944	0,943

Bảng 3-14 (tiếp theo)

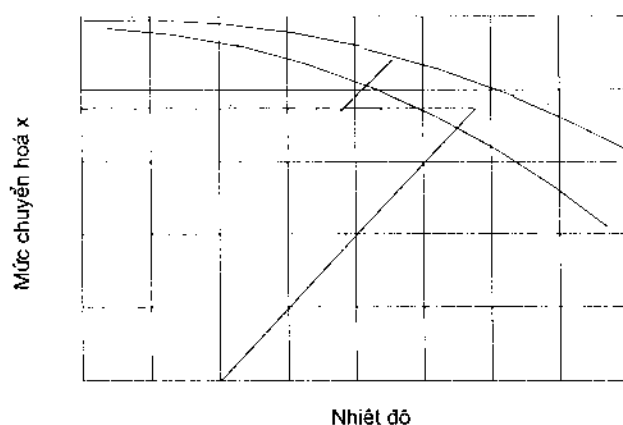
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
III	t_v	473	460	452	445
	t_r	490	482	473	473
	τ	0,325	0,595	0,809	1,140
IV	x_r	0,971	0,973	0,974	0,973
	t_v	440	437	436	435
	t_r	446	444	442	441
	τ	0,521	0,889	1,129	1,535
V	x_r	0,980	0,980	0,980	0,980
	t_v	437	431	428	424
	t_r	438	433	429	426
	τ	0,481	0,783	1,131	1,817
$\beta \cdot \tau_1 + \sum_2^5 \tau_i$		1,849	2,964	3,960	5,473

τ_n : nhiệt độ của khí nguội;

β : phần khí nguội bổ sung vào sau lớp xúc tác thứ nhất.

- Khi bổ sung không khí nguội vào sau lớp xúc tác, nồng độ ban đầu của SO_2 trong hỗn hợp khí vào lớp sau giảm (vì tăng thể tích hỗn hợp khí). Do đó độ dốc của đường đoạn nhiệt lớp sau cũng bị thay đổi (hình 3-28).

③ Khi tính toán cần hiểu rõ khái niệm "nồng độ ban đầu" của SO_2 (a): Nồng độ ban đầu của SO_2 được tính bằng tỷ lệ giữa thể tích ban đầu của SO_2 (không tính đến lượng thay đổi do chuyển hoá thành SO_3) với tổng thể tích hỗn hợp khí.



Hình 3-28: Đồ thị "T - x" của tháp chuyển hoá có bổ sung không khí nguội sau lớp xúc tác.

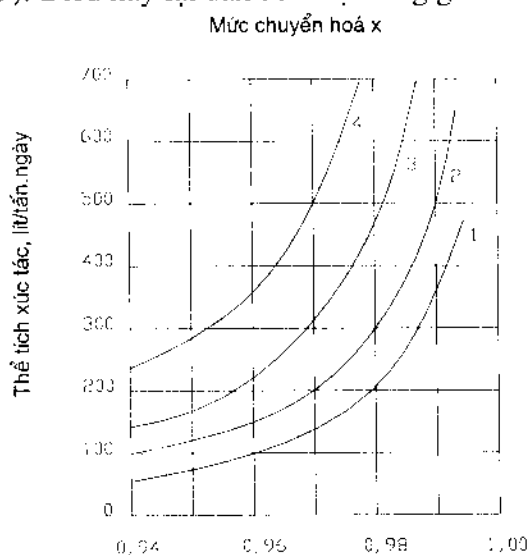
2.1.3.2- Mức chuyển hoá

Trong quá trình oxi hoá SO_2 , khi tăng mức oxi hoá (còn gọi mức chuyển hoá hoặc mức tiếp xúc) sẽ:

- Giảm được hàm lượng SO_2 trong khí thải. Ví dụ khi mức chuyển hoá x đạt tới 0,99 thì hàm lượng SO_2 trong khí thải là 0,04% thể tích. Với hàm lượng này, hỗn hợp khí có thể thải trực tiếp vào khí quyển mà vẫn đảm bảo điều kiện vệ sinh công nghiệp.

- Tăng được mức sử dụng lưu huỳnh, do đó giảm giá thành sản phẩm.

Nhưng để đạt được mức chuyển hoá cao phải kết thúc quá trình oxi hoá SO_2 ở nhiệt độ thấp, mà tại những điều kiện gần với cân bằng, hằng số tốc độ phản ứng giảm rất nhanh, do đó tốc độ phản ứng rất nhỏ. Mức chuyển hoá càng cao thì thời gian tiếp xúc cần thiết càng lớn, tức lượng xúc tác cần dùng (cho 1 tấn axit sản phẩm) càng nhiều (hình 3-29). Điều này lại dẫn đến việc tăng giá thành sản phẩm.

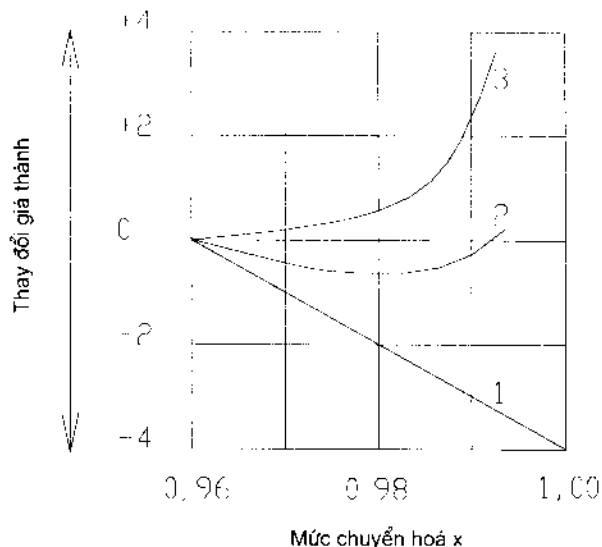


Hình 3-29: Ảnh hưởng của mức chuyển hoá đến lượng xúc tác cần dùng khi oxi hoá SO_2 :

1- 6,0% SO_2 12,7% O_2	3- 7,5% SO_2 10,5% O_2
2- 7,0% SO_2 11,3% O_2	4- 8,0% SO_2 9,8% O_2

Hình (3-30) trình bày kết quả tính toán gần đúng các yếu tố ảnh hưởng (cộng và trừ) đến giá thành sản phẩm: Khi tăng mức chuyển hoá, đầu tiên giá thành axit sunfuric giảm, đạt giá trị cực tiểu khi $x = 0,98$ sau đó lại tăng. Như vậy, về mặt giá thành sản phẩm thì mức chuyển hoá cuối cùng bằng 0,98 là thích hợp nhất, nhưng về mặt vệ sinh công nghiệp thì không đảm bảo vì khí thải còn chứa nhiều SO_2 .

Có thể giải quyết mâu thuẫn này bằng hai cách: hoặc dùng dung dịch hấp thụ nốt lượng SO_2 còn lại trong hỗn hợp khí trước khi thải ra ngoài trời (đồng thời thu được sản phẩm phụ là muối sunfit), hoặc dùng phương pháp tiếp xúc kép để đạt mức chuyển hoá cao, khoảng 0.995.



Hình 3-30: Ảnh hưởng của mức chuyển hoá đến giá thành axit sunfuric:

- 1- giảm giá thành do tăng mức chuyển hoá;
- 2- tăng giá thành do tăng lượng xúc tác;
- 3- ảnh hưởng chung của cả hai yếu tố trên đến giá thành sản phẩm .

2.1.3.3- Nồng độ thích hợp

Nồng độ SO_2 có ảnh hưởng đến rất nhiều chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật như năng suất các thiết bị (tháp sấy, quạt khí, tháp chuyển hoá, hấp thụ, truyền nhiệt...), tiêu hao điện năng, chất xúc tác, chế độ nhiệt...

Xét toàn bộ các ảnh hưởng trên là rất khó, vì vậy, ở đây chỉ xét ảnh hưởng của nồng độ SO_2 đến một số chỉ tiêu của tháp chuyển hoá.

Trở lực của lớp xúc tác mới cho vào tháp có thể tính gần đúng theo công thức:

$$\Delta P = 9,8.A.W^{1.74}.\rho.h \quad (\text{N/m}^2) \quad (3-39)$$

- trong đó
- W: tốc độ giả của khí (không tính đến thể tích xúc tác chiếm chỗ), m/s;
 - ρ : khối lượng riêng của khí, kg/m^3 ;
 - h: chiều cao lớp xúc tác, m;
 - A: hệ số phụ thuộc vào dạng và kích thước hạt xúc tác.

Theo một số tài liệu, đối với xúc tác vanadi mới dạng hạt, khi tốc độ khí bằng 0,4 - 1,0 m/s, hệ số A có các giá trị sau:

Kích thước hạt xúc tác, mm:	4	5	6	8	10
Hệ số A :	725	500	420	340	300

Đối với xúc tác dạng vòng, kích thước 10 x 10 x 3 mm, trong tính toán sơ bộ có thể lấy A=160.

Trong quá trình làm việc, trở lực của các lớp xúc tác tăng dần, nhất là ở lớp đầu. Vì vậy, định kỳ (2-3 năm một lần) phải thay xúc tác.

Việc thay xúc tác không chỉ do tăng trở lực mà chủ yếu do giảm hoạt tính xúc tác trong quá trình sử dụng. Khi thay xúc tác, thường để xúc tác cũ (đã sàng bỏ các hạt rạn vỡ) vào các lớp giữa, còn lớp đầu và lớp cuối phải chất xúc tác mới để giữ nhiệt độ hoạt tính lớp đầu thấp và mức chuyển hoá lớp cuối cao.

Khi năng suất và đường kính tháp chuyển hoá không đổi, nếu tăng nồng độ SO_2 thì lượng xúc tác cần dùng sẽ tăng nhanh (hình 3-29), do đó tăng chiều cao lớp xúc tác, dẫn đến việc tăng trở lực (công thức 3-39). Mặt khác, nếu giảm nồng độ SO_2 thì thể tích hỗn hợp khí sẽ tăng, do đó tốc độ khí đi trong tháp tăng. Điều này cũng dẫn đến việc tăng trở lực của lớp xúc tác.

Tốc độ khí W và chiều cao lớp xúc tác h liên hệ với năng suất N của tháp tiếp xúc theo phương trình sau:

$$w = C_1 \frac{N}{a} \quad \text{và} \quad h = C_2 \frac{N \cdot \tau}{a}$$

trong đó a: nồng độ SO_2 trong hỗn hợp khí;

C_1, C_2 : hằng số;

τ : thời gian tiếp xúc.

Thay các biểu thức trên vào (3-39) và chấp nhận ΔP , ρ không đổi, ta có:

$$N = C \frac{a}{\tau^{0.26}} \quad (3-40)$$

C: hằng số

Giải phương trình này cho phép xác định được điều kiện làm việc thích hợp của tháp tiếp xúc, tại đó năng suất của tháp đạt giá trị cực đại, ứng với trở lực đã cho.

Trên đồ thị ta thấy, nồng độ SO_2 thích hợp vào khoảng 7%. Số liệu này rút ra khi nghiên cứu quá trình oxi hoá SO_2 từ hỗn hợp khí thu được khi đốt quặng pyrit. Nếu nguyên liệu ban đầu thay đổi, thì số mol oxi tiêu tốn để tạo thành 1mol SO_2 cũng thay đổi, do đó nồng độ SO_2 thích hợp cũng thay đổi (hình 3-32).

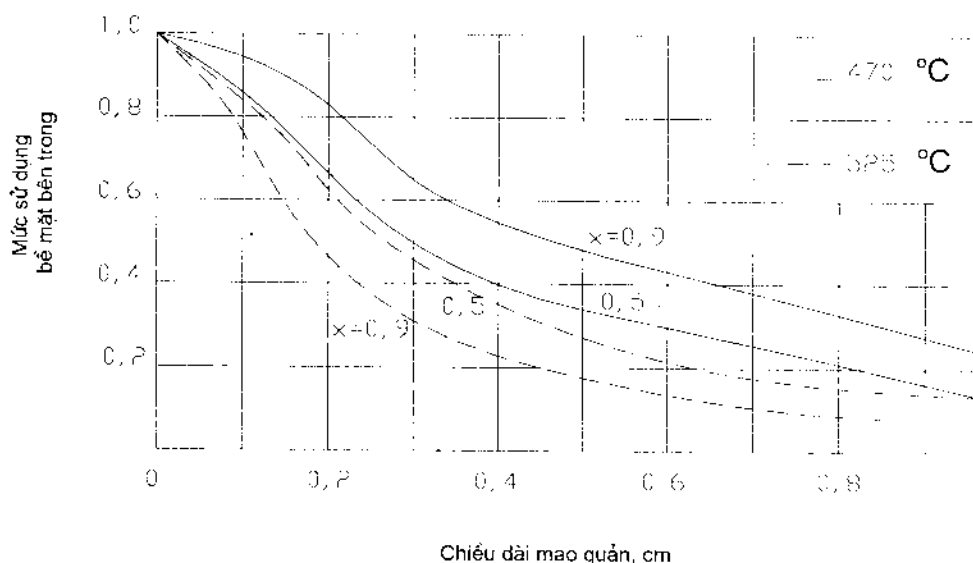
Các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của nhà máy được xác định trước hết bởi chất lượng và giá thành sản phẩm. Vì thế khi lựa chọn điều kiện làm việc thích hợp của tháp tiếp xúc không chỉ tính đến mức chuyển hoá mà cả các yếu tố khác.

Ta đã biết khi tăng nồng độ SO_2 thì thể tích hỗn hợp khí giảm và như vậy cũng làm tăng năng suất của các thiết bị chính khác trong nhà máy và giảm điện năng tiêu thụ để vận chuyển khí...

Mặt khác, nồng độ SO_2 thích hợp cũng không phải là số liệu thật nghiêm ngặt. Trên đồ thị (3-31) ta thấy, khi nồng độ SO_2 tăng từ 6,5 lên 9% thì năng suất tháp tiếp xúc chỉ thay đổi khoảng 5%. Vì vậy, trong thực tế sản xuất, người ta thường sử dụng nồng độ SO_2 cao hơn nồng độ SO_2 thích hợp.

2.1.4- Ảnh hưởng của quá trình chuyển chất đến việc oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi

Tốc độ oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi công nghiệp rất lớn. Vì thế nồng độ các chất tham gia phản ứng cũng như nồng độ sản phẩm sau phản ứng, nhiệt độ hỗn hợp khí ở mặt ngoài và bên trong hạt xúc tác rất khác nhau. Do đó tốc độ oxi hoá SO_2 phụ thuộc rất nhiều vào tốc độ chuyển chất và truyền nhiệt trong hệ thống.



Hình 3-33: Ảnh hưởng của chiều dài mao quản đến mức sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác.

Trong điều kiện sản xuất, quá trình chuyển chất từ dòng khí đến bề mặt ngoài của hạt xúc tác (khuếch tán ngoài) không ảnh hưởng đến tốc độ oxi hoá SO_2 . Giai đoạn chậm nhất trong quá trình oxi hoá SO_2 là khuếch tán các chất tham gia phản ứng từ bề mặt ngoài của hạt xúc tác đến bề mặt bên trong của nó (các mao quản). Vì vậy, bề mặt bên trong của các hạt xúc tác không được sử dụng hoàn toàn, nhất là ở các lớp đầu.

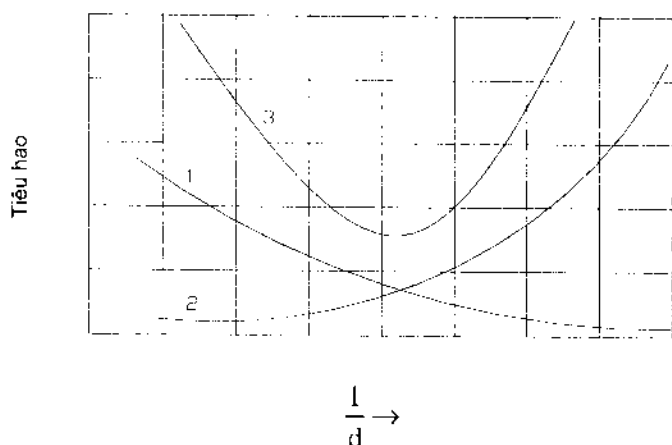
- Mức sử dụng bề mặt bên trong của các hạt xúc tác phụ thuộc vào nhiệt độ, chiều dài và đường kính các mao quản.

Khi tăng chiều dài mao quản, tức khi tăng đường kính hạt xúc tác, đầu tiên mức sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác giảm chút ít (khu vực động học), sau đó giảm rất nhanh, cuối cùng thay đổi tỷ lệ nghịch với chiều dài mao quản (khu vực khuếch tán trong).

Khi tăng mức chuyển hoá, mức sử dụng bề mặt bên trong tăng, nhưng khi mức chuyển hoá đã khá lớn ($x > 0,9 x_{cb}$) thì mức sử dụng bề mặt bên trong không phụ thuộc vào mức chuyển hoá nữa, vì khi $x \approx x_{cb}$ thì phương trình (3-28) thực tế trùng với phương trình đối với phản ứng bậc nhất.

Khi tăng nhiệt độ, hằng số tốc độ phản ứng tăng, do đó mức sử dụng bề mặt bên trong giảm.

- Trong công nghiệp, với những hạt xúc tác có đường kính trung bình nhỏ hơn 2 mm thì giai đoạn khuếch tán hoàn toàn không ảnh hưởng đến tốc độ quá trình oxy hoá SO_2 (mức sử dụng bề mặt bên trong luôn luôn xấp xỉ 1 với mọi giá trị của x). Với những hạt lớn hơn một chút thì quá trình oxy hoá SO_2 nằm trong vùng trung gian giữa động học và khuếch tán. Chỉ với những hạt rất lớn thì quá trình mới hoàn toàn nằm trong miền khuếch tán trong.



Hình 3-34: Ảnh hưởng của đường kính hạt xúc tác đến tiêu hao chung:

- 1- giá thành xúc tác;
- 2- tiêu hao điện năng để khắc phục trở lực của xúc tác;
- 3- tiêu hao chung.

Như vậy, hạt xúc tác càng nhỏ thì mức sử dụng bề mặt bên trong của nó càng lớn, do đó lượng xúc tác dùng càng ít. Nhưng, mặt khác hạt xúc tác càng nhỏ thì trở

lực của lớp xúc tác càng lớn, do đó tiêu hao năng lượng vận chuyển khí càng cao. Chọn đường kính thích hợp của hạt xúc tác phải đảm bảo quá trình oxi hoá SO_2 xảy ra trong miền trung gian giữa vùng động học và khuếch tán, nhằm giảm tới mức thấp nhất lượng xúc tác cần dùng cũng như năng lượng tiêu hao để khắc phục trở lực của lớp xúc tác (hình 3-34). Kích thước thích hợp của hạt xúc tác phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố: hoạt tính, giá thành và tuổi thọ của xúc tác, tốc độ khí, tiêu hao điện năng để khắc phục trở lực của lớp xúc tác.

Kết quả tính toán ở điều kiện trung bình của các lớp xúc tác đầu ($x=0,5$ $t=525^\circ\text{C}$) và của các lớp cuối ($x=0,9$ $t=470^\circ\text{C}$) trình bày ở bảng (3-15).

Bảng 3-15: Ảnh hưởng của tốc độ khí đến đường kính thích hợp của hạt xúc tác (mm) ở các mức chuyển hoá khác nhau

W, m/s	x=0,5	x=0,9
0,5	2,7	4
1,0	5,0	7
1,5	7,2	10

Từ bảng trên ta thấy, khi mức chuyển hoá tăng thì đường kính thích hợp của hạt xúc tác cũng tăng. Thực tế, do phản ứng oxi hoá SO_2 giảm thể tích, nhiệt độ khí về cuối quá trình hạ thấp, đường kính thích hợp tiếp xúc ở các lớp sau tăng nên tốc độ khí ở các lớp sau giảm. Vì vậy, nói chung đường kính thích hợp của hạt xúc tác ở các lớp sau thường nhỏ hơn so với các lớp đầu.

Ví dụ, khi tốc độ khí ở lớp đầu là 1,5 m/giây thì đường kính thích hợp của hạt xúc tác là 7,2 mm, nhưng lúc đó tốc độ khí ở lớp cuối chỉ 0,5m/giây, do đó đường kính thích hợp của hạt xúc tác ở lớp cuối là 4 mm.

Chú ý, các số liệu ở trên tính toán cho các hạt xúc tác có hình dạng như nhau, có thể xem gần đúng là các hạt hình cầu. Khi dạng hạt xúc tác thay đổi thì đường kính thích hợp của hạt xúc tác cũng thay đổi vì trở lực của nó đã thay đổi.

Ví dụ, khi dùng hạt xúc tác dạng vòng, do thể tích tự do của nó lớn nên trở lực lớp xúc tác nhỏ, vì vậy đường kính thích hợp có thể giảm.

2.1.5- Tiếp xúc kép

Từ hình 3-30 ta thấy, mức chuyển hoá thích hợp trong quá trình oxi hoá SO_2 là 0,98. Nhưng sau đó phải có biện pháp xử lý khí thải để đảm bảo điều kiện vệ sinh công nghiệp.

Để giải quyết vấn đề này, Công ty Hoá chất Bayer đã sử dụng sơ đồ sản xuất

axit sunfuric mới, gọi là sơ đồ tiếp xúc kép.

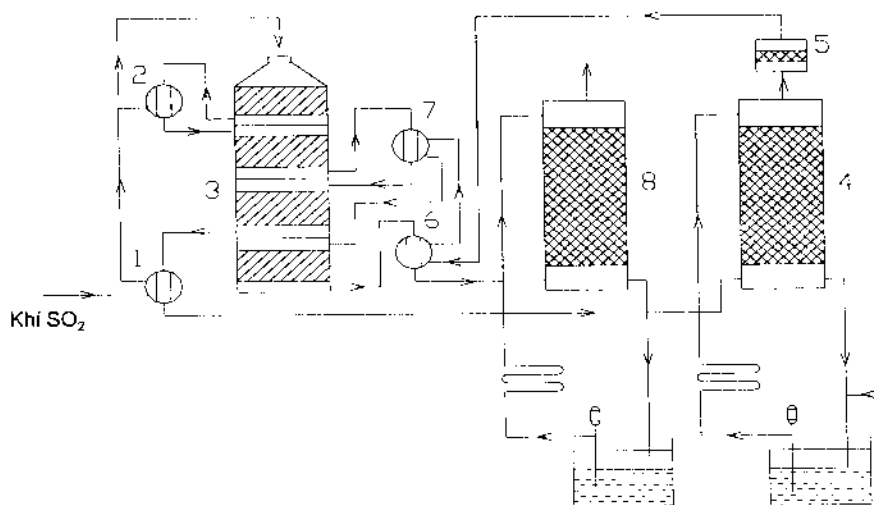
Theo sơ đồ này, quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác được thực hiện làm hai giai đoạn.

Ở giai đoạn thứ nhất, mức chuyển hoá đạt khoảng 0,90. Sau đó đem hỗn hợp khí đi hấp thụ SO_3 nhằm tăng hàm lượng oxi và SO_2 trong hỗn hợp khí trước khi vào giai đoạn chuyển hoá lần thứ hai.

Ở giai đoạn hai, mức chuyển hoá đạt 0,95-0,97 lượng SO_2 còn lại. Như vậy mức chuyển hoá chung đạt 0,995-0,997 và hàm lượng SO_2 trong khí thải chỉ còn 0,03% thể tích.

Vì ở sơ đồ tiếp xúc kép, hỗn hợp khí cần được đốt nóng hai lần từ nhiệt độ ban đầu khoảng 50°C (sau tháp sấy vào giai đoạn thứ nhất và sau tháp hấp thụ vào giai đoạn thứ hai) nên nồng độ ban đầu của SO_2 phải lớn (9-10%) để đủ lượng nhiệt cần thiết cho quá trình tự xảy ra.

Hình 3-35 giới thiệu công đoạn oxi hoá - hấp thụ trong dây chuyền sản xuất axit sunfuric theo sơ đồ tiếp xúc kép.



Hình 3-35: Sơ đồ tiếp xúc kép:

1,2,6,7: truyền nhiệt

4,8: tháp hấp thụ

3 : tháp tiếp xúc;

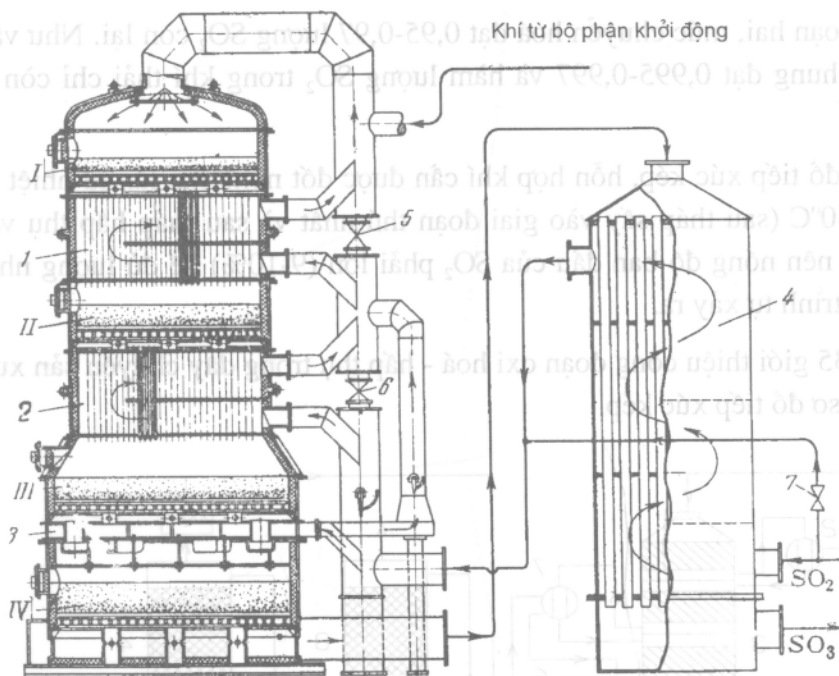
5 : lọc bằng sợi thủy tinh.

Hỗn hợp khí từ quạt khí qua các truyền nhiệt 1,2 vào giai đoạn tiếp xúc lần thứ nhất gồm ba lớp xúc tác. Sau đó khí sang tháp hấp thụ 4 tách SO_3 , rồi qua truyền nhiệt 6,7 vào giai đoạn tiếp xúc thứ hai (một lớp xúc tác). Cuối cùng, khí qua làm nguội 6, vào tháp hấp thụ 8 rồi thải ra ngoài trời.

2.2- MỘT SỐ THIẾT BỊ DÙNG TRONG CÔNG ĐOẠN OXI HOÁ SO_2

2.2.1- Tháp oxy hoá

Trong các nhà máy sản xuất axit sunfuric hiện nay, người ta dùng khá phổ biến loại tháp oxy hoá (còn gọi tháp tiếp xúc hoặc tháp chuyển hoá) 4-5 lớp xúc tác có truyền nhiệt trung gian sau mỗi lớp xúc tác (hình 3-36).



Hình 3-36: Tháp tiếp xúc 4 lớp xúc tác có truyền nhiệt trung gian:

- I, II, III, IV : các lớp xúc tác;
- 1; 2; 3 : các bộ phận truyền nhiệt;
- 4 : tháp truyền nhiệt ngoài;
- 5; 6; 7; 8 : van khí.

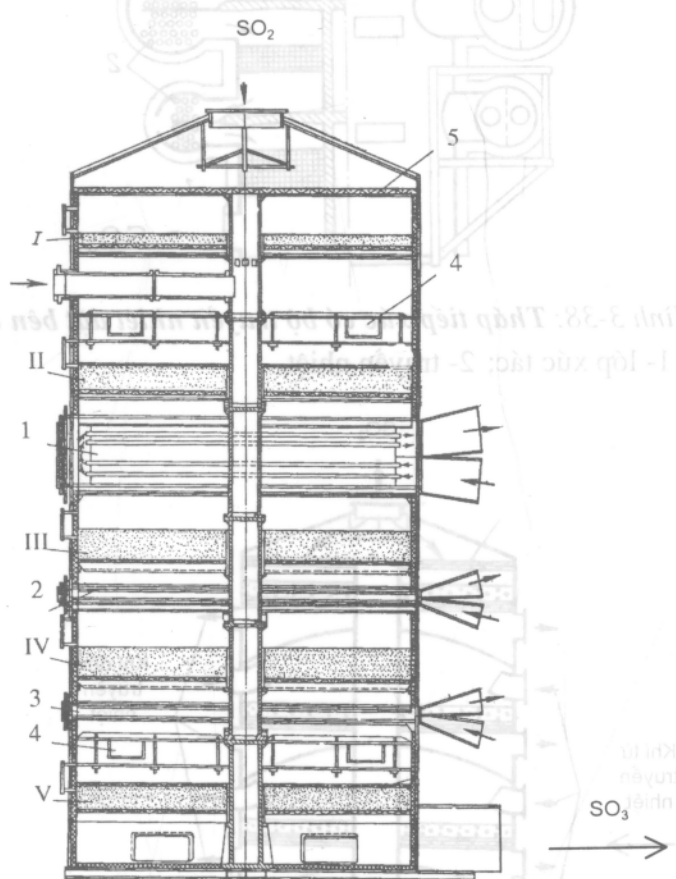
Vỏ tháp làm bằng thép, bên trong lót vật liệu chịu lửa (ở vùng xếp xúc tác) hoặc có vòng dẫn nở nhiệt (ở vùng đặt ống truyền nhiệt). Phần dưới tháp mở rộng ra để giảm trở lực của các lớp xúc tác vì giảm tốc độ khí đi trong tháp và giảm chiều cao lớp xúc tác.

Hỗn hợp khí SO_2 từ quạt khí (nhiệt độ khoảng 50°C) đi vào khoảng không gian giữa các ống của truyền nhiệt ngoài 4. Ở đây nó được đốt nóng sơ bộ đến $230-240^\circ\text{C}$ nhờ khí nóng từ tháp tiếp xúc đi ra. Sau đó tiếp tục qua các bộ phận truyền nhiệt bên trong 3, 2, 1 để làm nguội hỗn hợp khí sau các lớp xúc tác III, II, I và bản thân nó được đốt nóng đến nhiệt độ hoạt tính của xúc tác ($440-450^\circ\text{C}$) rồi đi vào lớp xúc tác thứ nhất...

Sau mỗi lớp xúc tác, nhiệt độ của hỗn hợp khí tăng, vì vậy phải cho qua các bộ phận truyền nhiệt để hạ nhiệt độ xuống. Sau lớp xúc tác cuối cùng, hỗn hợp khí ra khỏi tháp tiếp xúc và vào truyền nhiệt ngoài để đốt nóng hỗn hợp khí mới, đồng thời hạ nhiệt độ xuống trước khi sang công đoạn hấp thụ:

Để điều chỉnh nhiệt độ của hỗn hợp khí vào các lớp xúc tác, người ta thay đổi lượng khí đi vào khoảng không gian giữa các ống ở các bộ phận truyền nhiệt bằng cách đóng mở các van 5, 6, 7...

Vì mức chuyển hoá ở lớp I khá lớn, khoảng 50-70% tổng lượng SO_2 nên nhiệt độ hỗn hợp khí sau lớp I cao nhất, có thể tới 600°C . Vì thế, bộ phận truyền nhiệt sau lớp I rất lớn. Để cho đơn giản, nhiều nơi làm nguội khí sau lớp I bằng cách bổ sung trực tiếp hỗn hợp khí SO_2 nguội hoặc không khí nguội - nếu hỗn hợp khí có nồng độ SO_2 ban đầu cao.

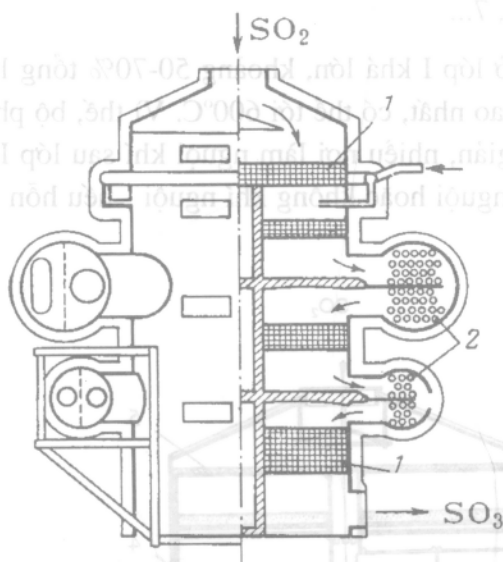


Hình 3-37: Tháp tiếp xúc có bổ sung SO_2 sau lớp I, các lớp sau dùng truyền nhiệt trung gian loại nằm ngang:

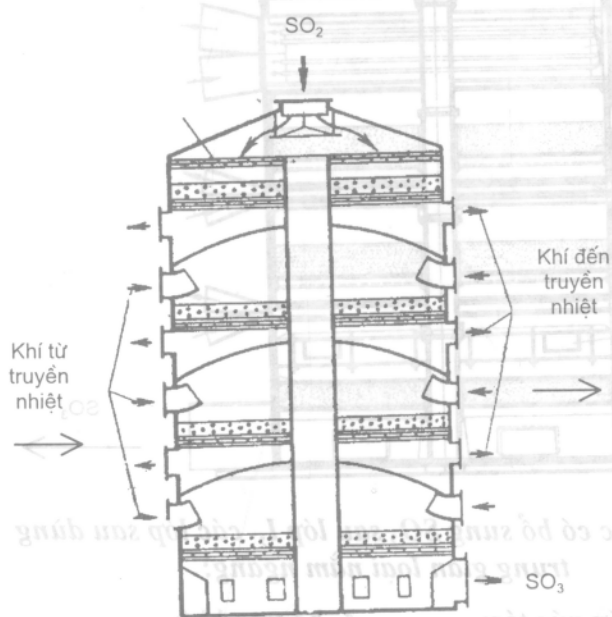
- | | |
|---------------------------|-------------------|
| I-V: các lớp xúc tác; | 4- bộ trộn khí; |
| 1-3: các bộ truyền nhiệt; | 5- lớp thạch anh. |

Để dễ chế tạo và sửa chữa, người ta còn đặt các bộ truyền nhiệt kiểu nằm ngang (hình 3-37) hoặc đưa sang bên cạnh (hình 3-38). Tất nhiên các loại này cũng có nhược điểm là phân phối khí không đều và chiếm diện tích mặt bằng lớn.

Với những tháp tiếp xúc có năng suất cao, khoảng 100 tấn H_2SO_4 /ngày, thường thường đặt bộ truyền nhiệt ở bên ngoài vì kích thước tháp rất lớn, đường kính tháp tới 12m, chiều cao 22m (hình 3-39).



Hình 3-38: Tháp tiếp xúc có bộ truyền nhiệt đặt bên cạnh:
1- lớp xúc tác; 2- truyền nhiệt.



Hình 3-39: Tháp tiếp xúc đặt bộ truyền nhiệt bên ngoài.

Gần đây, trong công nghiệp axit sunfuric bắt đầu sử dụng tháp tiếp xúc kiểu lớp sôi. Loại này có những ưu điểm nổi bật sau:

- Tăng cường được quá trình khuếch tán của SO_2 và O_2 đến bề mặt xúc tác do đảo trộn mạnh giữa hỗn hợp khí và chất xúc tác.

- Có thể sử dụng các hạt xúc tác nhỏ, đường kính 0,5-2mm vì trở lực của lớp sôi không phụ thuộc vào kích thước hạt. Khi đó mức sử dụng bề mặt bên trong của xúc tác gần như bằng 1.

Mật khác nhiệt độ trong toàn lớp xúc tác rất đồng đều, nên cường độ quá trình oxi hoá rất lớn, lượng xúc tác cần dùng có thể giảm được một nửa.

- Hệ số truyền nhiệt từ lớp sôi đến bộ phận làm nguội rất lớn, từ 800-1200kJ/m².h.độ tức là gấp 8-10 lần so với bình thường. Nhờ đó có thể tiến hành oxi hoá hỗn hợp khí có nồng độ SO_2 cao mà không sợ xúc tác bị quá nóng.

- Nhờ đảo trộn mạnh trong lớp sôi nên nhiệt độ hỗn hợp khí vào lớp xúc tác thứ nhất có thể thấp hơn nhiệt độ hoạt tính của xúc tác. Điều này có ý nghĩa thực tế quan trọng, nhất là khi oxi hoá hỗn hợp khí có nồng độ SO_2 cao.

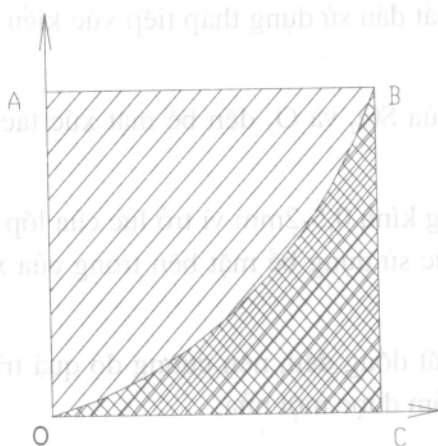
- Nếu trong hỗn hợp khí có chứa một ít bụi cũng không gây khó khăn gì, vì tốc độ khí và cường độ đảo trộn rất lớn, bụi không thể nằm lại trong lớp sôi được.

- Có thể thay xúc tác cũ, nạp xúc tác mới vào mà không cần dừng xưởng. Điều này có ý nghĩa quan trọng đối với các dây chuyền ngắn (không có công đoạn làm sạch khí) vì một số tạp chất không gây ảnh hưởng gì xấu ở điều kiện nhiệt độ làm việc bình thường, nhưng ở nhiệt độ thấp (khi dừng xưởng) chúng có thể phá hoại xúc tác và thiết bị.

Vì tốc độ đảo trộn trong lớp sôi rất lớn, có thể coi nhiệt độ và nồng độ khí trong lớp sôi là đồng đều. Vì thế, tốc độ phản ứng oxi hoá SO_2 ở mọi điểm trong lớp sôi như nhau. Thay biểu thức $dx/d\tau$ bằng x/τ vào phương trình (3-32), ta được:

$$\tau = \frac{a.x.(1-0,2.x)}{k.P.(1-x).\left[\beta - \left(\frac{x}{K_{th}.(1-x)}\right)^2\right]} \quad (3-41)$$

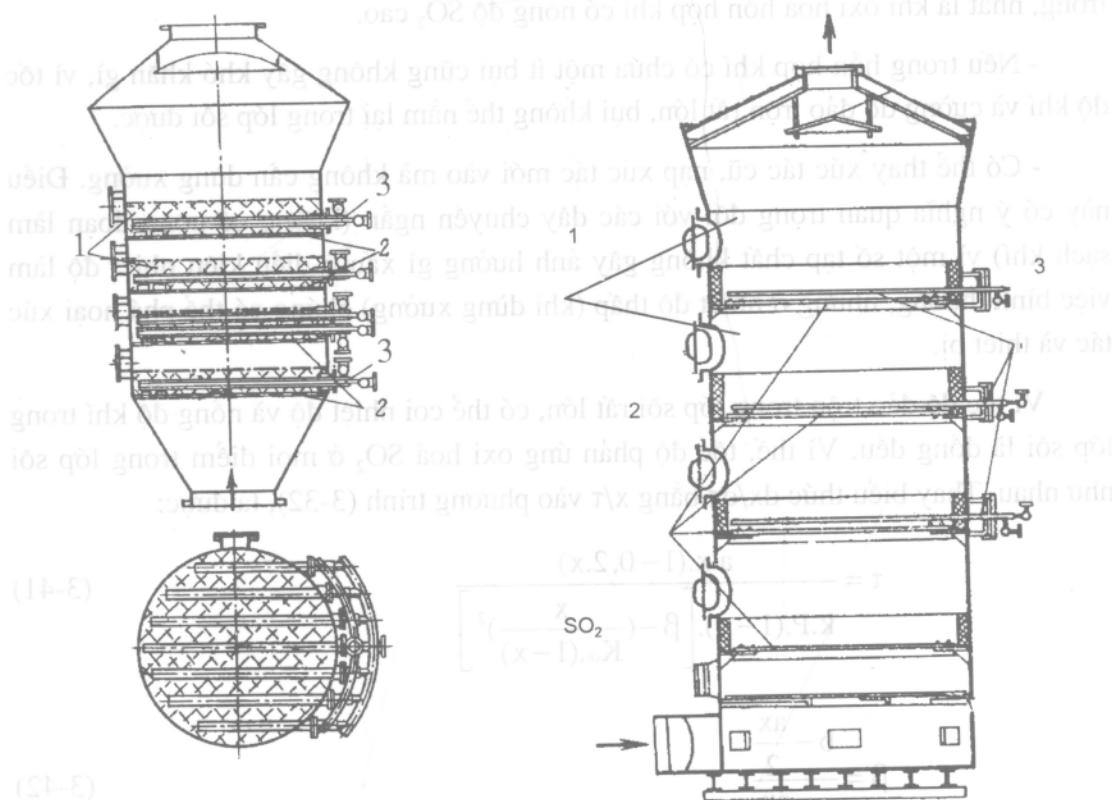
$$\beta = \frac{b - \frac{ax}{2}}{1 - \frac{ax}{2}} \quad (3-42)$$



Hình 3-40: Thời gian tiếp xúc τ .

- Lớp xúc tác cố định (Diện tích OBC).
- Lớp sôi (Diện tích OABC).

So với lớp xúc tác cố định, thời gian tiếp xúc cần thiết khi oxi hoá SO_2 trong lớp sôi lớn hơn. Nhưng hệ số dự trữ xúc tác trong lớp sôi chỉ bằng 1,2 - 1,5 trong khi ở lớp xúc tác cố định hệ số này là 4 (bảng 3-12). Vì vậy lượng xúc tác dùng trong lớp sôi vẫn nhỏ hơn.



Hình 3-41: Tháp tiếp xúc kiểu lớp sôi:

- 1- lớp xúc tác;
- 2- ghi đỡ xúc tác;
- 3- bộ phận làm nguội.

Hình 3-41 giới thiệu sơ đồ nguyên tắc một tháp tiếp xúc kiểu lớp sôi. Khí thổi từ dưới lên, lần lượt qua các lưới phân phối khí, trên đó có đổ chất xúc tác. Để rút nhiệt phản ứng, người ta đặt trong lớp sôi các bộ phận làm nguội bằng nước kiểu ống kép. Phần trên của tháp được làm rộng ra và có bộ phận tách bụi để giảm lượng xúc tác kéo theo khí.

Lưới phân phối khí là loại lưới chóp có tiết diện tự do khoảng 6%. Trên lưới đổ xúc tác kích thước 0,75-1mm. Nhiệt độ khí vào tháp 300-350°C, trở lực 800-900 mm H₂O, tổn thất xúc tác do bị bào mòn trong lớp sôi khoảng 10% trong 1 năm.

Bảng 3-16: Một số chỉ tiêu chính của tháp tiếp xúc kiểu lớp sôi

Lớp	Chiều cao lớp xúc tác		Nhiệt độ, °C	Hiệu suất chuyển hoá
	Lớp cố định	Lớp sôi		
1	250	375	550	60-75
2	300	450	480	80-90
3	350	575	455	90-95
4	350	575	415	95-98

2.2.2- Thiết bị trao đổi nhiệt

2.2.2.1- Thiết bị trao đổi nhiệt ngoài

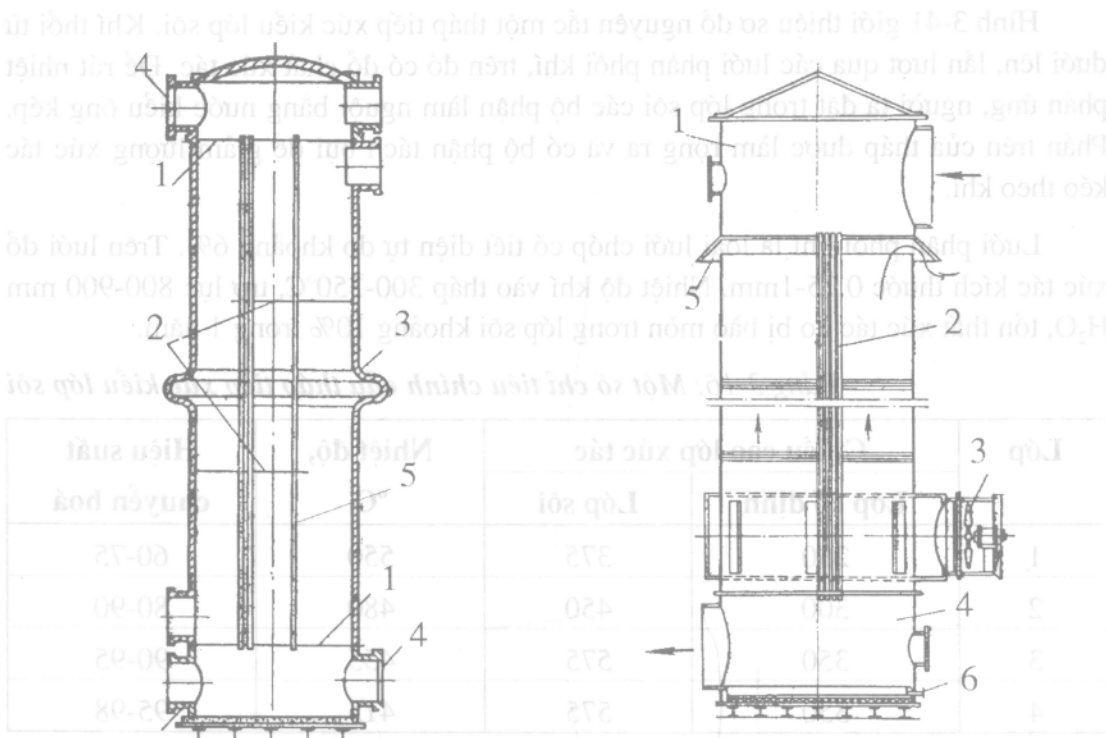
Để đốt nóng sơ bộ khí nguyên liệu (hỗn hợp khí ban đầu chứa SO₂) trước khi vào tháp tiếp xúc, đồng thời làm nguội hỗn hợp khí chứa SO₃ sau chuyển hoá, người ta dùng tháp trao đổi nhiệt ngoài bằng thép (hình 3-42).

Khí nóng chứa SO₃ đi trong ống từ trên xuống, còn khí nguội chứa SO₂ đi ở khoảng không gian giữa các ống từ dưới lên. Để phân phối khí đều theo tiết diện của khoảng không gian giữa các ống và tăng hệ số truyền nhiệt, người ta đặt các tấm ngăn nằm ngang 2.

Nếu trong khí đi vào công đoạn tiếp xúc có mù axit thì nó sẽ ngưng tụ một phần ở khoảng không gian giữa các ống làm hỏng các ống truyền nhiệt và giảm hệ số truyền nhiệt do sản phẩm của quá trình ăn mòn bao bọc thành ngoài của ống.

Khí chứa nhiều hơi nước cũng có thể gây ăn mòn bề mặt bên trong các ống do ngưng tụ hơi axit (tạo thành từ SO₃ và hơi nước), đặc biệt là trong các ống ở gần cửa hỗn hợp khí SO₂ vào, vì ở đây nhiệt độ của khí thấp nhất (khoảng 50°C) và hệ số truyền nhiệt lớn nhất (do tốc độ hỗn hợp khí SO₂ vào lớn).

Ngoài ra, nếu ống bị thủng hoặc ghi ống bị hở thì SO₂ sẽ lọt vào trong ống, sang công đoạn hấp thụ rồi theo khí thải ra ngoài trời, gây tổn thất SO₂ và ô nhiễm môi trường.



Hình 3-42: Tháp trao đổi nhiệt ngoài:

- 1- ghi ống; 3- vòng dẫn nở nhiệt;
2- tấm ngăn; 4- cửa;
5- ống truyền nhiệt.

Hình 3-43: Tháp làm nguội SO_3 :

- 1- buồng trên; 4- buồng dưới;
2- ống truyền nhiệt; 5- cửa không khí;
3- quạt khí; 6- tháo axit ngưng.

2.2.2.2- Thiết bị làm nguội SO_3

Hỗn hợp khí chứa SO_3 sau truyền nhiệt ngoài có nhiệt độ khoảng $200^{\circ}C$ cần được làm nguội để hấp thụ tốt.

Về nguyên tắc, tháp làm nguội SO_3 cũng tương tự như truyền nhiệt ngoài: hỗn hợp khí chứa SO_3 đi trong các ống truyền nhiệt từ trên xuống, còn không khí hoặc nước làm nguội đi ở khoảng không gian giữa các ống từ dưới lên (hình 3-43).

Ở một số nhà máy, người ta không dùng tháp làm nguội SO_3 mà cho hỗn hợp khí chứa SO_3 từ tháp truyền nhiệt ngoài đi thẳng vào tháp hấp thụ oleum. Như vậy tháp này đồng thời đóng cả vai trò tháp hấp thụ và tháp làm nguội SO_3 , cho nên chế độ làm việc của nó cũng thay đổi (bề mặt đệm, mật độ axit tươi, bề mặt làm nguội axit...)

2.2.2.3- Thiết bị đốt nóng khởi động

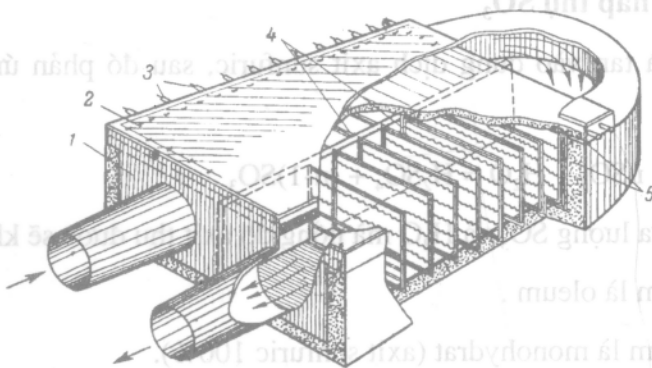
Khi nhà máy mới bắt đầu hoạt động hoặc chạy lại sau khi dừng lâu, người ta phải sấy xúc tác (có khi phải bão hoà xúc tác) và nâng dần nhiệt độ của tháp tiếp xúc đến nhiệt độ hoạt tính của xúc tác. Muốn vậy phải thổi không khí nóng có nhiệt độ

450-500°C qua tháp tiếp xúc cho đến khi hệ thống làm việc bình thường.

Để có không khí nóng, người ta dùng khí lò có nhiệt độ 650-700°C (thu được khi đốt nhiên liệu rắn, lỏng hoặc khí) trao đổi nhiệt với không khí thường trong các thiết bị ống chùm có cấu tạo giống như hai tháp trên.

Ở một số nhà máy, người ta đốt khí thiên nhiên. Khí lò thu được có nhiệt độ 1100-1200°C được pha loãng bằng không khí (truyền nhiệt trực tiếp) để hạ nhiệt độ hỗn hợp khí xuống còn 450-500°C rồi đưa vào tháp tiếp xúc.

Gần đây, người ta sử dụng thiết bị đốt nóng không khí bằng điện vừa đơn giản, gọn, nhanh chóng đạt đến trạng thái làm việc và dễ điều chỉnh (hình 3-44).



Hình 3-44: Thiết bị đốt nóng không khí bằng điện:

- 1- vỏ;
- 2- nắp;
- 3- đầu dây điện trở;
- 4- khung dây điện trở;
- 5- lớp cách nhiệt.

Thiết bị đốt nóng bằng điện làm bằng thép có lót chất cách nhiệt, được chia làm hai ngăn, bên trong đặt các khung, quần khoảng 50 kg dây điện trở crom-niken.

Thiết bị này tuy có tiêu hao nhiều điện năng hơn, nhưng nó chỉ làm việc trong một thời gian rất ngắn (khí khởi động và khí chạy lại) nên sử dụng nó vẫn kinh tế hơn.

Dưới đây giới thiệu một vài chỉ tiêu kỹ thuật của thiết bị đốt nóng bằng điện:

Thể tích hỗn hợp khí được đốt nóng, m ³ /h	3000
Nhiệt độ khí, °C	
Trước khi đốt nóng:	50
Sau khi đốt nóng:	520
Thời gian chuẩn bị làm việc, phút	10-15
Diện tích đốt nóng, m ²	13,1
Kích thước, m	3,9 × 1,8 × 1,1

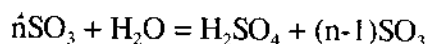
3- HẤP THỤ ANHYDRIT SUNFURIC SO₃

3.1- CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA QUÁ TRÌNH HẤP THỤ SO₃

Giai đoạn cuối cùng của quá trình sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc là tách SO₃ khỏi hỗn hợp khí và chuyển nó thành axit sunfuric. Tùy theo hỗn hợp khí có chứa hơi nước hay không mà cơ chế của quá trình tách SO₃ khác nhau. Nếu hỗn hợp khí trước khi vào tháp tiếp xúc được sấy khô thì quá trình tách SO₃ ở đây là hấp thụ, còn hỗn hợp khí đi thẳng vào tháp tiếp xúc mà không sấy thì quá trình tách SO₃ là ngưng tụ axit sunfuric. Trường hợp thứ nhất phổ biến hơn.

3.1.1- Quá trình hấp thụ SO₃

Đầu tiên SO₃ hoà tan vào dung dịch axit sunfuric, sau đó phản ứng với nước trong đó:



Tùy theo tỷ lệ giữa lượng SO₃ và H₂O mà nồng độ axit thu được sẽ khác nhau:

Khi $n > 1$ sản phẩm là oleum .

Khi $n = 1$ sản phẩm là monohydrat (axit sunfuric 100%).

Khi $n < 1$ sản phẩm là dung dịch axit loãng.

Thường thường, người ta có xu hướng sản xuất toàn bộ sản phẩm ở dạng oleum để bảo quản, vận chuyển và sử dụng thuận lợi hơn.

Muốn vậy, cho hỗn hợp khí chứa SO₃ qua tháp có tưới oleum (tháp oleum). Như đã biết, oleum là dung dịch axit sunfuric 100% có dư SO₃ nên áp suất hơi riêng phần của SO₃ trên nó khá lớn.

Ví dụ: áp suất hơi SO₃ trên oleum tiêu chuẩn (20% SO₃ tự do) như sau:

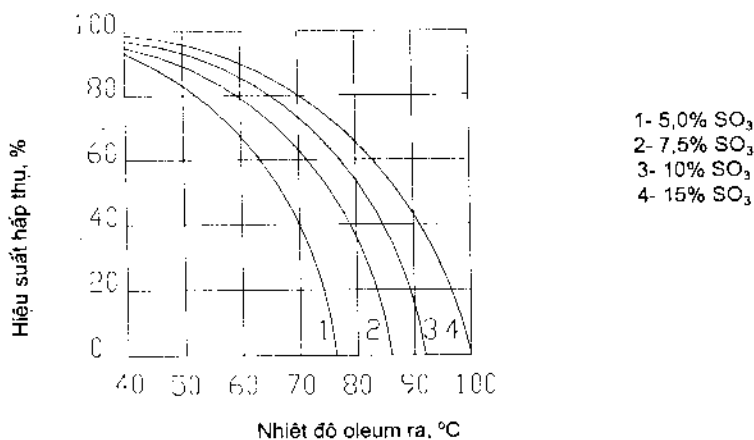
Nhiệt độ, °C : 50 60 70 80

P_{so₃} , mmHg : 8 17 30 47

Vì vậy, tháp oleum chỉ hấp thụ được một phần SO₃ trong hỗn hợp khí (hình 3-45). Hàm lượng SO₃ còn lại trong khí ra khỏi tháp oleum khá lớn. Ví dụ:

Nhiệt độ, °C: 50 60 70 80

C_{so₃} , % : 1,08 2,23 4,00 6,20



Hình 3-45: Mức hấp thụ SO_3 ở tháp oleum khi nồng độ SO_3 trong hỗn hợp khí khác nhau.

Do đó, để hấp thụ hết SO_3 lại phải đưa hỗn hợp khí tiếp tục qua tháp hấp thụ thứ hai tưới monohydrat (tháp monohydrat). Đến đây mới kết thúc quá trình hấp thụ SO_3 .

Do hấp thụ SO_3 , nồng độ oleum tăng. Pha loãng nó bằng lượng axit thu được ở tháp monohydrat (còn gọi tắt là mono). Lượng oleum dư lấy ra làm sản phẩm đưa về kho.

Khi sản xuất axit sunfuric theo phương pháp xúc tác ướt (xem phần sau), trong khí ra khỏi tháp tiếp xúc có chứa một lượng hơi nước lớn hơn lượng nước cần thiết để tạo thành H_2SO_4 . Khi làm nguội, SO_3 sẽ tác dụng với hơi nước tạo thành H_2SO_4 , sau đó hơi H_2SO_4 mới ngưng tụ. Như vậy, ở đây xảy ra quá trình ngưng tụ hơi H_2SO_4 chứ không phải hấp thụ SO_3 .

Trường hợp lượng hơi nước trong khí nhỏ hơn lượng SO_3 thì sẽ xảy ra đồng thời cả hai quá trình : ngưng tụ hơi axit sunfuric và hấp thụ SO_3 .

Gần đây người ta cho rằng, nếu chỉ sản xuất axit có nồng độ nhỏ hơn 95% thì tiện nhất là cho ngưng tụ hơi axit vì quá trình này có tốc độ lớn hơn so với quá trình hấp thụ SO_3 . Mặt khác quá trình ngưng tụ xảy ra ở nhiệt độ cao hơn, do đó dễ lấy nhiệt ra và dễ sử dụng nhiệt hơn.

Cơ chế quá trình hấp thụ SO_3 cũng tương tự như quá trình sấy khí (hấp thụ hơi nước bằng axit sunfuric). Do đó ta cũng có công thức :

$$Q = K.F.\Delta P,$$

trong đó Q : lượng SO_3 hấp thụ được, kg/h ;

K : hệ số hấp thụ, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mm Hg}$;

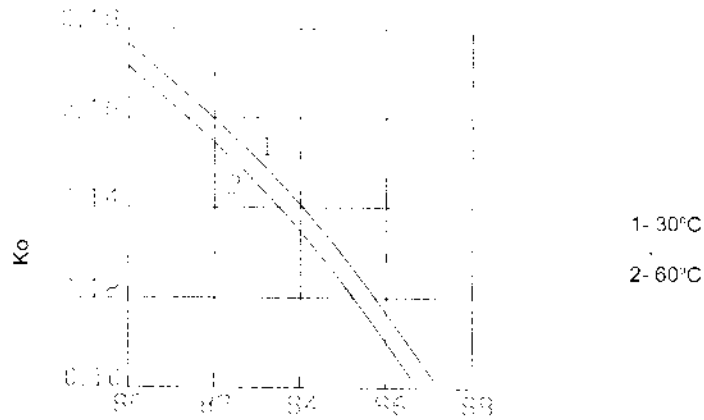
ΔP : động lực của quá trình hấp thụ,

$$K = K_0 \cdot W^{0,8}$$

ở đây: K_0 : hệ số phụ thuộc vào nồng độ và nhiệt độ axit;

W : tốc độ giả của khí đi trong tháp, m/s.

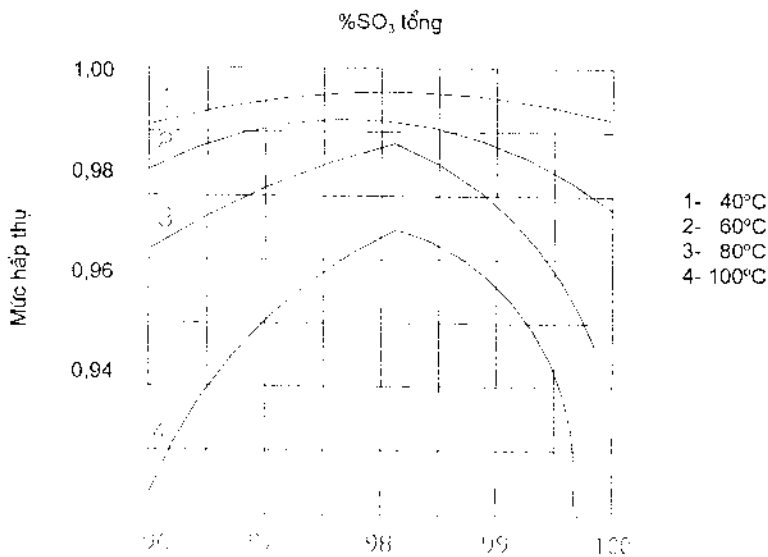
Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ axit đến hệ số K_0 được thể hiện trong hình 3-46



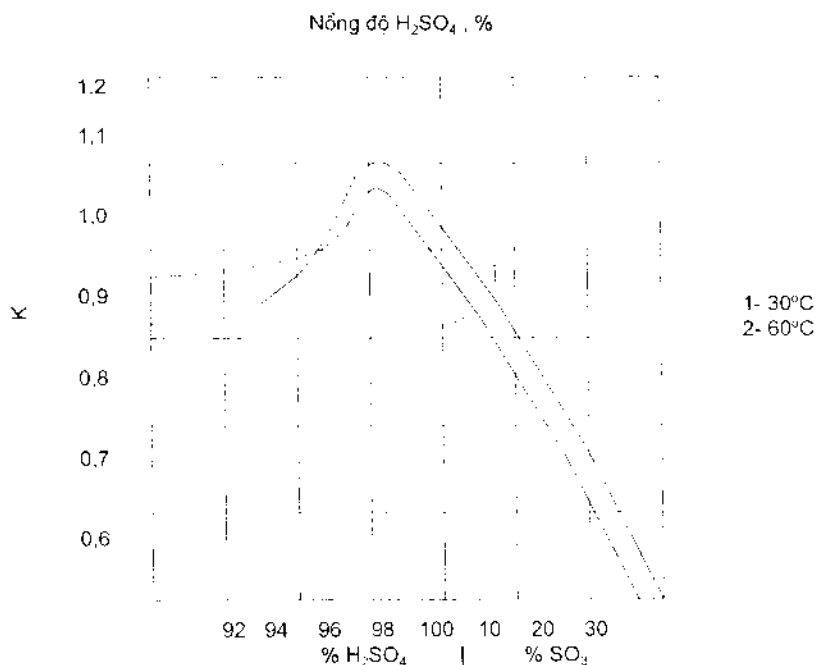
Hình 3-46: Ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ axit đến hệ số K_0 .

Từ hình vẽ ta thấy, ở 60 °C khi nồng độ axit là 98,3% (ứng với 80% SO₃ tổng) thì $K_0 = 0,175$ còn khi tưới oleum 20% SO₃ tự do (ứng với 85,3% SO₃ tổng) thì $K_0 = 0,115$. (Theo một số liệu thực nghiệm khác thì đối với axit 98,3% $K_0 = 0,069$, còn đối với oleum $K_0 = 0,026$).

Ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ axit tưới đến tốc độ hấp thụ và hiệu suất hấp thụ thể hiện trên hình (3-47) và (3-48).



Hình 3-47: Ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ axit đến hiệu suất hấp thụ SO₃.



Hình 3-48: Ảnh hưởng của nồng độ và nhiệt độ axit đến tốc độ hấp thụ SO_3 .

Từ hai hình trên ta thấy, quá trình hấp thụ SO_3 tốt nhất là ở nhiệt độ thấp và khi nồng độ axit tươì là 98,3% H_2SO_4 , vì tại đó cả tốc độ hấp thụ và hiệu suất hấp thụ đều đạt giá trị cực đại. Có thể giải thích điều này như sau :

Hơi trên dung dịch axit nồng độ nhỏ hơn 98,3% gồm cả hơi H_2SO_4 và hơi nước. Khi tươì axit này lên hỗn hợp khí SO_3 thì đồng thời với quá trình hấp thụ SO_3 trong pha lỏng còn có quá trình tạo thành hơi H_2SO_4 trong pha khí do SO_3 tác dụng với hơi nước.

Nồng độ axit càng nhỏ thì áp suất riêng phần của hơi nước trên đó càng lớn và hơi H_2SO_4 tạo thành càng nhiều. Như đã trình bày ở đầu Chương III, áp suất riêng phần của hơi H_2SO_4 trong pha khí càng lớn thì độ quá bão hoà của hơi S càng lớn. Khi $S \geq S_{th}$ sẽ xảy ra hiện tượng tạo mù.

Vì tốc độ hấp thụ mù rất nhỏ cho nên đa số các hạt mù axit chưa bị hấp thụ đã bị kéo theo luồng khí thải ra ngoài. Do đó hiệu suất hấp thụ SO_3 giảm và tổn thất SO_3 tăng.

Nhiệt độ càng cao thì lượng hơi nước bay hơi từ dung dịch axit càng nhiều. Vì vậy tốc độ tạo mù càng lớn và tốc độ cũng như hiệu suất hấp thụ càng giảm.

Nếu dùng axit nồng độ lớn hơn 98,3% thì hơi trên đó có cả SO_3 . Nồng độ axit càng lớn thì áp suất riêng phần của SO_3 càng lớn. Do đó động lực hấp thụ và tốc độ

hấp thụ giảm. Mặt khác áp suất riêng phần của SO_3 sau khi hấp thụ tăng làm tổn thất SO_3 theo khí thải tăng và hiệu suất hấp thụ giảm.

Nhiệt độ càng cao thì áp suất riêng phần của SO_3 càng lớn, vì vậy hiệu suất và tốc độ càng nhỏ.

Bảng (3-17) giới thiệu vài số liệu về tổn thất SO_3 trong tháp hấp thụ ở nồng độ và nhiệt độ axit tươi khác nhau:

Bảng 3-17: Tổn thất SO_3 trong tháp hấp thụ monohydrat.

Nồng độ SO_3 trong khí : 7,2%

Bề mặt đệm : 1000 m²/1 tấn H_2SO_4 .giờ

Tốc độ khí : 0,8 m/giây

Nồng độ axit tươi %	Nhiệt độ axit tươi °C	Tổn thất SO_3 %			Hiệu suất hấp thụ
		Do hấp thụ không hết	Do tạo mù H_2SO_4	Do bay hơi H_2SO_4	
95	60	0,009	0,22	0,003	99,77
	80		1,03	0,019	98,94
	100		4,00	0,067	95,93
98,3	60	0,009	0	0,006	99,99
	80			0,037	99,95
	100			0,035	99,86
101	60	3,34	0	0,006	96,65
	80	9,80		0,037	90,16
	100	31,50		0,135	68,36

Từ bảng trên ta thấy: khi nồng độ axit nhỏ hơn 98,3% thì tổn thất SO_3 chủ yếu là do tạo mù axit, còn với axit nồng độ lớn hơn 98,3% thì tổn thất SO_3 chủ yếu lại là do hấp thụ SO_3 không hoàn toàn.

Chú ý: Như đã trình bày ở trên, khả năng hấp thụ SO_3 phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ. Ví dụ: với hỗn hợp khí chứa 7% SO_3 thì mức hấp thụ SO_3 của oleum phụ thuộc vào nhiệt độ như sau:

Nhiệt độ, °C :	30	40	50	60	70	75	79
Mức hấp thụ, %:	90	86	76	61	34	16,5	0

Như vậy trong quá trình hấp thụ sẽ có một giá trị mà tại đó áp suất riêng phần của SO_3 trên dung dịch oleum tươi cân bằng với áp suất riêng phần của SO_3 trong pha khí. Do đó không thể tiến hành hấp thụ được nữa. Nhiệt độ đó gọi là nhiệt độ tới hạn.

Ví dụ: nhiệt độ tới hạn của oleum tiêu chuẩn khi hỗn hợp khí chứa 5% SO_3 là 76°C , chứa 7,5% SO_3 là 84°C .

Tương tự, đối với dung dịch axit loãng, ở nhiệt độ tới hạn thì áp suất riêng phần của hơi nước trên dung dịch axit tươi rất lớn, toàn bộ lượng SO_3 sẽ kết hợp với hơi nước tạo thành mù axit và quá trình hấp thụ cũng không thể tiến hành được (mức hấp thụ bằng 0).

Ví dụ: Nhiệt độ tới hạn của dung dịch axit có nồng độ 85%, 90% và 95% H_2SO_4 tương ứng là 105, 144 và 198°C .

3.1.2- Cân bằng nước trong hệ thống

Do hấp thụ hơi nước trong hỗn hợp khí nên axit ở tháp sấy bị pha loãng ra. Lượng axit này sẽ chuyển sang công đoạn hấp thụ, ở đó lượng nước trong axit phản ứng với SO_3 tạo thành H_2SO_4 . Lượng nước theo axit sấy sang công đoạn hấp thụ càng ít thì phần sản phẩm lấy ra ở dạng oleum càng nhiều.

Phần oleum sản xuất được (còn gọi là hiệu suất oleum) cũng phụ thuộc cả vào nồng độ SO_2 vì nồng độ SO_2 càng lớn thì thể tích hỗn hợp khí đi qua công đoạn rửa càng nhỏ, do đó lượng nước đi theo khí càng ít.

Lượng nước mang vào công đoạn hấp thụ phụ thuộc trước hết vào hàm lượng hơi nước trong khí từ lọc điện ướt vào tháp sấy. Ở tháp tăng ẩm thực tế là khí bị bão hoà hoàn toàn hơi nước. Nhiệt độ càng cao thì áp suất hơi nước bão hoà càng lớn. Vì thế hàm lượng hơi nước trong khí đi vào tháp sấy thực tế là do nhiệt độ khí quyết định. Như vậy, khi nồng độ SO_2 trong khí không đổi thì hiệu suất oleum phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ hỗn hợp khí trước tháp sấy. Nếu nhiệt độ này tương đối cao thì lượng nước hấp thụ ở tháp sấy khá lớn và do đó không thể sản xuất được oleum.

Nếu lượng nước hấp thụ ở tháp sấy không đủ để tạo thành axit sunfuric có nồng độ qui định thì phải bổ sung nước vào công đoạn hấp thụ hoặc công đoạn sấy.

Nếu axit sấy không nhả hết SO_2 hoà tan trong đó (không có bộ phận khử SO_2) thì tốt nhất là bổ sung nước vào thùng chứa của tháp hấp thụ monohydrat để giảm lượng axit sấy và do đó giảm tổn thất SO_2 hoà tan trong axit đó.

Nếu chỉ sản xuất axit sunfuric đậm đặc mà không sản xuất oleum thì lại bổ sung nước vào thùng chứa của tháp sấy để đơn giản các đường ống dẫn axit.

3.2- THIẾT BỊ TRONG CÔNG ĐOẠN HẤP THỤ SO_3

Như đã trình bày ở hình (3-1), khí SO_3 sau khi làm nguội sơ bộ ở truyền nhiệt ngoài được đưa sang công đoạn hấp thụ. Ở đây khí SO_3 tiếp tục được làm nguội, tạo điều kiện tốt cho quá trình hấp thụ.

Đầu tiên SO_3 được hấp thụ trong tháp oleum, sau đó sang tháp monohydrat, cuối cùng qua tháp tách giọt rồi phóng không hoặc đưa đi thu hồi SO_2 .

Oleum và axit tươi sau khi hấp thụ SO_3 sẽ bị nóng lên và được đưa qua thiết bị làm nguội trước khi tưới tuần hoàn.

Theo tính toán, muốn sản xuất toàn bộ sản phẩm ở dạng oleum thì lượng SO_3 phải hấp thụ ở tháp oleum khoảng 1/3 toàn bộ lượng SO_3 trong khí. Thực tế tháp oleum có thể hấp thụ được nhiều hơn (60-70% tùy theo nhiệt độ axit tươi).

3.2.1- Tháp hấp thụ

Để hấp thụ SO_3 có thể dùng nhiều loại tháp hấp thụ khác nhau:

Tháp đệm: Dùng khá phổ biến. Cấu tạo tương tự tháp sậy (Hình 3-17)

Yêu cầu đệm của tháp oleum khoảng 600-1000 m^2 cho 1 tấn sản phẩm/giờ, tốc độ khí đến 1m/giây, mật độ tưới 10-12 m^3/m^2 .giờ.

Lượng SO_3 hấp thụ ở tháp monohydrat nhiều hơn, nên bề mặt đệm của tháp này có thể tới 1200 m^2 /tấn.giờ, mật độ tưới đến 25 m^3/m^2 .giờ.

Vì quá trình hấp thụ SO_3 toả rất nhiều nhiệt nên người ta còn tiến hành hấp thụ SO_3 đồng thời có làm nguội ngay ở bên trong tháp. Làm việc theo nguyên tắc này có thể có hai loại thiết bị sau:

Loại thứ nhất là *tháp hấp thụ sôi bọt* kiểu đĩa lỗ hoặc đĩa chóp (xem lại giáo trình "Quá trình và thiết bị trong công nghiệp hoá học"). Loại này có thể tưới axit 98,3% H_2SO_4 cho hấp thụ SO_3 để lấy trực tiếp sản phẩm là oleum 20% SO_3 tự do. Hiệu suất hấp thụ đạt tới 99,9 - 99,99%.

Thiết bị này gồm từ 4 đến 8 đĩa lỗ (hoặc đĩa chóp), tiết diện tự do của các lỗ khoảng 15% tiết diện chung toàn tháp. Bề mặt làm nguội cần thiết cho mỗi đĩa khoảng 10 m^2 . Trở lực mỗi đĩa 300 - 400 N/m^2 .

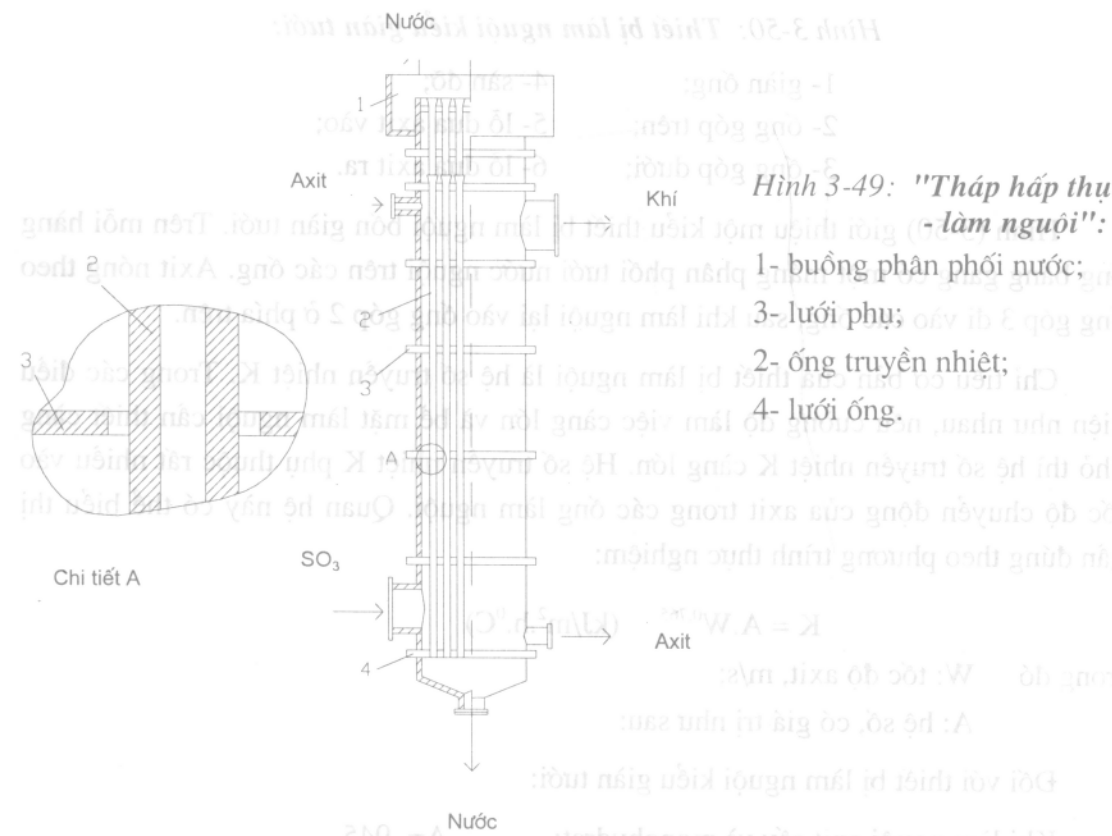
Loại thứ hai có cấu tạo tương tự thiết bị làm nguội oleum (Hình 3-49) và (3-52) gọi là "*tháp hấp thụ - làm nguội*".

Thiết bị này gồm các ống truyền nhiệt bằng thép không gỉ 2 đặt giữa hai lưới ống 4. Ở khoảng không gian giữa các ống đặt từ 4 đến 6 lưới phụ 3. Giữa các ống truyền nhiệt và lưới phụ có các khe hở hình vành khăn (chi tiết A). Hỗn hợp khí thổi

từ dưới lên đi qua các khe hở đó, sỏi bọt qua lớp axit trên các đĩa (tươi từ trên xuống) tạo thành các màng hấp thụ SO_3 . Lượng nhiệt toả ra trong quá trình hấp thụ được màng nước chảy bên trong các ống truyền nhiệt lấy đi.

Nói chung, các thiết bị hấp thụ loại rút nhiệt bên trong có cường độ chuyển chất lớn gấp 5-10 lần tháp đệm, hệ số truyền nhiệt từ 2000-3500 kJ/m².h.⁰C, có thể làm việc được cả khi có các chất bẩn.

Tất nhiên, loại này cũng có một số khuyết điểm như cấu tạo phức tạp, trở lực lớn, bị ăn mòn mạnh.



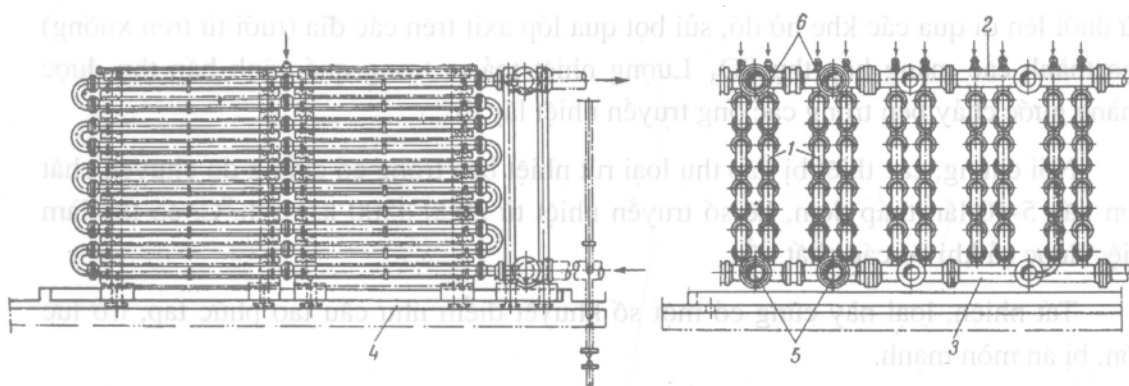
Hình 3-49: "Tháp hấp thụ - làm nguội":
1 - buồng phân phối nước;
3- lưới phụ;
2- ống truyền nhiệt;
4- lưới ống.

3.2.2- Thiết bị làm nguội axit

Để làm nguội axit sau hấp thụ hoặc sấy, có thể dùng các loại thiết bị kiểu giàn tươi, ống chùm, ống lồng ống, ống xoắn ruột gà...

3.2.2.1- Thiết bị làm nguội kiểu giàn tươi

Thiết bị làm nguội các loại axit sấy, oleum, monohydrat về cấu tạo thì giống nhau, nhưng vật liệu chế tạo thì khác nhau vì tốc độ ăn mòn của các loại axit rất khác nhau.



Hình 3-50: Thiết bị làm nguội kiểu giàn tưới:

- | | |
|------------------|---------------------|
| 1- giàn ống; | 4- sàn đỡ; |
| 2- ống góp trên; | 5- lỗ đưa axit vào; |
| 3- ống góp dưới; | 6- lỗ đưa axit ra. |

Hình (3-50) giới thiệu một kiểu thiết bị làm nguội bốn giàn tưới. Trên mỗi hàng ống bằng gang có một mảng phân phối tưới nước nguội trên các ống. Axit nóng theo ống góp 3 đi vào các ống, sau khi làm nguội lại vào ống góp 2 ở phía trên.

Chỉ tiêu cơ bản của thiết bị làm nguội là hệ số truyền nhiệt K. Trong các điều kiện như nhau, nếu cường độ làm việc càng lớn và bề mặt làm nguội cần thiết càng nhỏ thì hệ số truyền nhiệt K càng lớn. Hệ số truyền nhiệt K phụ thuộc rất nhiều vào tốc độ chuyển động của axit trong các ống làm nguội. Quan hệ này có thể biểu thị gần đúng theo phương trình thực nghiệm:

$$K = A \cdot W^{0,765} \quad (\text{kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C})$$

trong đó W: tốc độ axit, m/s;

A: hệ số, có giá trị như sau:

Đối với thiết bị làm nguội kiểu giàn tưới:

Khi làm nguội axit sấy và monohydrat: $A = 945$

Khi làm nguội oleum $A = 650$

Đối với thiết bị làm nguội kiểu ống chùm $A = 3100$

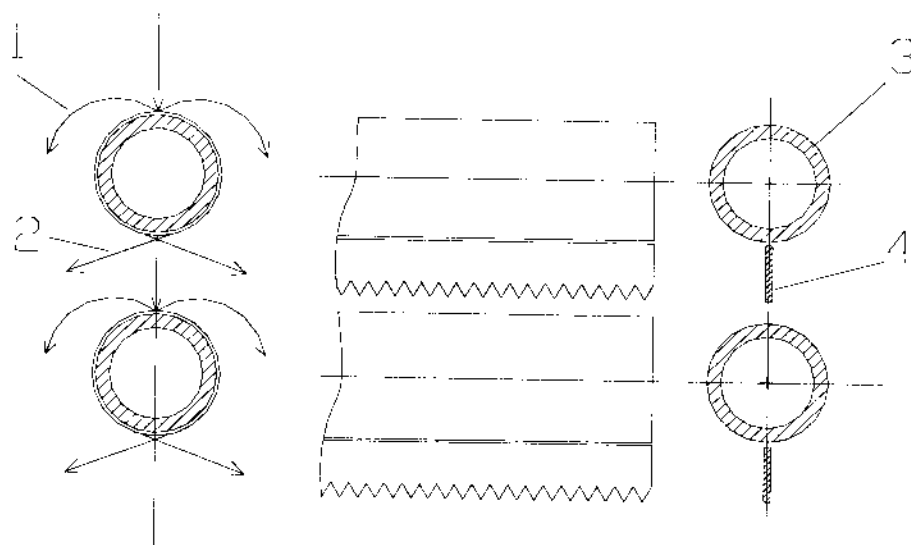
Từ phương trình trên ta thấy: khi tăng tốc độ axit đi trong ống làm nguội lên 2,5 lần thì hệ số K tăng lên gấp đôi, giảm được bề mặt làm nguội và kích thước thiết bị. Nhưng khi tăng tốc độ axit thì trở lực thiết bị và tốc độ ăn mòn cũng tăng.

Tính toán kinh tế kỹ thuật của các yếu tố trên, người ta rút ra tốc độ thích hợp của axit khoảng 0,5 - 0,7 m/s. Những thiết bị chế tạo từ vật liệu chịu ăn mòn cao thì

tốc độ axit có thể tới 1 m/s.

Khuyết điểm lớn nhất của thiết bị làm nguội kiểu giàn tưới là hiệu suất sử dụng nước làm nguội thấp. Sở dĩ như vậy vì một phần nước bị văng ra ngoài mà không tưới vào ống làm nguội (hình 3-51).

Để khắc phục hiện tượng này có thể treo những tấm chắn cửa dưới mỗi ống nhằm loại trừ khả năng chảy theo quán tính của dòng nước ở dưới ống và giảm chiều cao tự do của dòng nước xuống ống dưới.



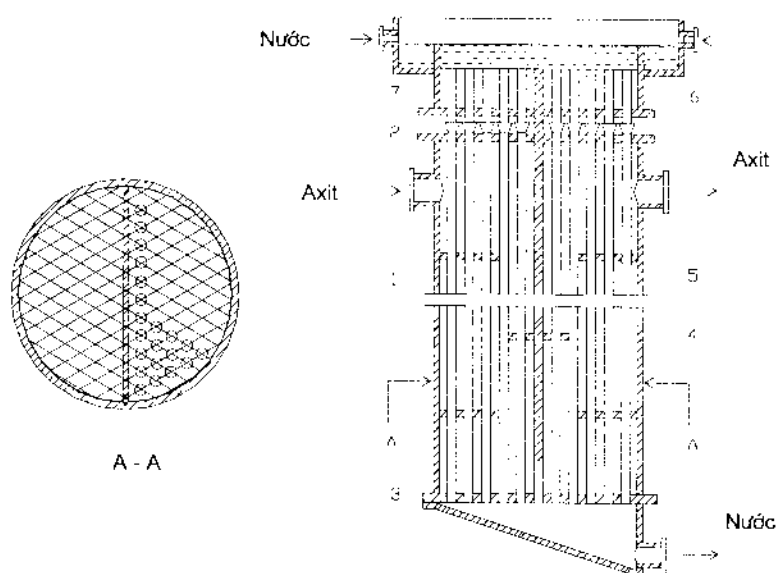
Hình 3-51: Tổn thất nước làm nguội và biện pháp khắc phục:

- 1- tổn thất dòng nước do bắn ra ở dạng bụi;
- 2- dòng nước tổn thất do lực ly tâm và trọng lực;
- 3- ống làm nguội;
- 4- tấm chắn.

Một khuyết điểm cơ bản nữa của thiết bị làm nguội kiểu giàn tưới là sinh ra nhiều hơi nước, làm không khí xung quanh có độ ẩm cao.

3.2.2.1- Thiết bị làm nguội kiểu ống chùm

Để làm nguội oleum, thường dùng thiết bị kiểu màng ống thẳng đứng (hình 3-52)



Hình 3-52: Thiết bị làm nguội ống chùm:

- 1- ống thép; 2,3- lưới ống; 4- vỏ thép;
5- lưới phụ; 6- ống ngăn; 7- tấm ngăn.

Ở thiết bị này, nước làm nguội chảy trong các ống còn oleum chuyển động ở khoảng không gian giữa các ống.

Để tránh cho oleum khỏi tiếp xúc với nước làm nguội do có khe hở giữa ống và lưới đỡ ống, người ta đặt thêm một lưới phụ 5, trên đó có gắn các ống ngăn 6. Đầu cuối của các ống này lồng tự do vào phần lồi hình phễu ở đầu trên của ống 1. Nước chảy vào ống 6 và chảy xuống ống 1 ở dạng màng với tốc độ rất cao. Nhờ vậy, hệ số truyền nhiệt rất lớn.

Tấm ngăn 7 nhằm mục đích tăng tốc độ chuyển động của oleum và phân phối nó đều trên toàn tiết diện của thiết bị.

3.2.3- Vài chỉ tiêu kỹ thuật của công đoạn hấp thụ SO_3

Nhiệt độ khí, $^{\circ}\text{C}$

Ra khỏi tháp oleum ≤ 60

Ra khỏi tháp monohydrat ≤ 60

Nồng độ axit tươi

Tháp oleum, % SO_3 tự do 19 ± 1

Tháp monohydrat, % H_2SO_4 $98,3 \pm 0,4$

Hiệu suất hấp thụ, % $\geq 99,9$

3.2.4- Xử lý khí thải

Như đã trình bày ở trên, hiệu suất chuyển hoá SO_2 thường chỉ đạt 97-98%, hiệu suất hấp thụ 99,9%. Vì vậy trong khí thải còn khoảng 0,2% SO_2 (5g/m^3) và 0,007% SO_3 ($0,3\text{g/m}^3$). Ngoài ra còn có một ít giọt và mù axit do hỗn hợp khí kéo theo. Khí thải theo ống thải ra khí quyển. Chiều cao cần thiết của ống thải khí tính gần đúng theo phương trình thực nghiệm:

$$H = 12,5 \sqrt{\frac{M}{C_0 - \sqrt{V \cdot \Delta t}}}$$

H: chiều cao tối thiểu cho phép của ống thải khí;

M: lượng chất độc thải vào khí quyển, g/s;

C_0 : giới hạn nồng độ cho phép của chất độc trong lớp không khí gần mặt đất, mg/m^3 ;

V: thể tích khí thải, m^3/s ;

Δt : chênh lệch nhiệt độ giữa khí thải và không khí xung quanh, $^{\circ}\text{C}$.

Theo tính toán sơ bộ thì chiều cao cần thiết của ống thải khí rất lớn mới có thể đảm bảo được điều kiện vệ sinh công nghiệp. Vì vậy phải tiến hành làm sạch khí để giảm hàm lượng chất độc xuống thấp rồi mới phóng không.

Trước hết, để tách các giọt axit (còn gọi là tia bắn) đi theo khí, người ta đặt tháp tách giọt sau tháp hấp thụ monohydrat. Đây là một tháp đệm (giống tháp sấy) nhưng không tưới axit. Các giọt axit đi theo khí sẽ bị giữ lại ở trên đệm rồi chảy xuống đáy tháp và tháo ra ngoài.

Ở một số nhà máy người ta không đặt riêng tháp tách giọt mà bố trí ngay một lớp đệm hoặc sợi thủy tinh ở phía trên tháp hấp thụ monohydrat (không tưới axit).

Để tách SO_2 trong khí thải có thể dùng dung dịch soda (hoặc amonihydroxit) hấp thụ SO_2 thành natri hydrosunfit NaHSO_3 (hoặc amonihydrosunfit NH_4HSO_3).

Ngoài ra còn nhiều phương pháp tách SO_2 từ khí thải như oxi hoá SO_2 bằng dung dịch 20-30% H_2SO_4 và 0,3% mangan III oxit (Mn_2O_3 đóng vai trò chất xúc tác) hoặc bằng dung dịch huyền phù V_2O_5 trong axit sunfuric, ZnO ...

3.3- SẢN XUẤT MỘT SỐ DẠNG SẢN PHẨM KHÁC CỦA AXIT SUNFURIC

3.3.1- Sản xuất axit sunfuric sạch

Axit sunfuric sạch (thuốc thử, axit acqui) khác các loại axit kỹ thuật chủ yếu là ở chỗ hàm lượng tạp chất trong đó rất nhỏ. Vì vậy, để sản xuất axit sunfuric sạch cần

một số yêu cầu sau:

- Thiết bị, đệm, đường ống... phải làm bằng vật liệu chịu ăn mòn cao (ví dụ: thiết bị làm nguội axit, đường ống dẫn axit... phải làm bằng thép X18 H12 M2T, đệm bằng sứ...

- Nhiệt độ axit tuần hoàn phải thấp để giảm lượng Fe và cặn trong axit. Muốn vậy phải tăng bề mặt làm nguội axit.

- Giảm hàm lượng tạp chất (asen, nitơ oxit...) trong khí. Để giảm hàm lượng asen phải tách triệt để mù axit trong khí trước khi hấp thụ vì phần lớn asen nằm trong mù axit.

Về cơ chế tạo thành nitơ oxit trong quá trình sản xuất axit sunfuric thì hiện nay chưa có tài liệu nào xác minh rõ ràng, nhưng qua thực nghiệm người ta thấy, nitơ oxit có thể tạo thành trong quá trình đốt các nguyên liệu chứa lưu huỳnh, trong các lọc điện (ở vùng quang sáng), trong quá trình oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi.

Vì các nitơ oxit ($\text{NO}+\text{NO}_2$) hoà tan rất nhiều trong axit sunfuric đặc nên trong dây chuyền sản xuất hầu hết nitơ oxit bị giữ lại ở tháp oleum. Vì vậy để giảm hàm lượng nitơ oxit trong sản phẩm thì tốt nhất sản xuất axit sạch từ axit lấy ở tháp hấp thụ monohydrat hoặc từ khí sau tháp hấp thụ oleum (tất nhiên phải cho khí qua tháp tách giọt vì có nitơ oxit hoà tan trong các giọt axit đó).

Thường có thể điều chế trực tiếp axit acqui bằng cách pha loãng axit sấy hoặc axit ở tháp hấp thụ monohydrat. Sau đó dùng không khí đuổi hết SO_2 còn hoà tan trong đó. Cuối cùng có thể thêm một ít H_2O_2 để oxi hoá các tạp chất hữu cơ hoà tan trong axit.

Để sản xuất axit acqui một cách liên tục, người ta đặt thêm một tháp hấp thụ riêng và cho một phần khí SO_3 từ sau tháp hấp thụ oleum qua đó. Quá trình sản xuất này phải đảm bảo các yêu cầu đã nêu ở trên.

Để sản xuất axit sunfuric làm thuốc thử (tinh khiết) người ta dùng nước cất hấp thụ SO_3 trong các thiết bị hấp thụ bằng platin, sắt trắng men hoặc thạch anh.

3.3.2- Sản xuất SO_3 100% và oleum đậm đặc

SO_3 100% có hoạt tính rất cao nên được dùng rộng rãi trong nhiều ngành kỹ thuật khác nhau. Có nhiều phương pháp điều chế SO_3 100% ở dạng lỏng.

- Dùng khí lò nóng chưng oleum tiêu chuẩn hoặc oleum đậm đặc trong vài ba nồi bằng gang. Sau đó ngưng tụ khí SO_3 bay lên, sẽ được SO_3 lỏng.

Phương pháp này rất cồng kềnh và tiêu hao nhiều nhiên liệu.

- Oxi hoá SO_2 100% bằng oxi trên chất xúc tác vanadi. Phương pháp này yêu

cầu phải có SO_2 và oxi nguyên chất; thiết bị, xúc tác cũng đòi hỏi những điều kiện đặc biệt.

- Phương pháp phổ biến nhất là dùng khí nóng sau tháp tiếp xúc để chưng oleum tuần hoàn trong công đoạn hấp thụ của phân xưởng sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc.

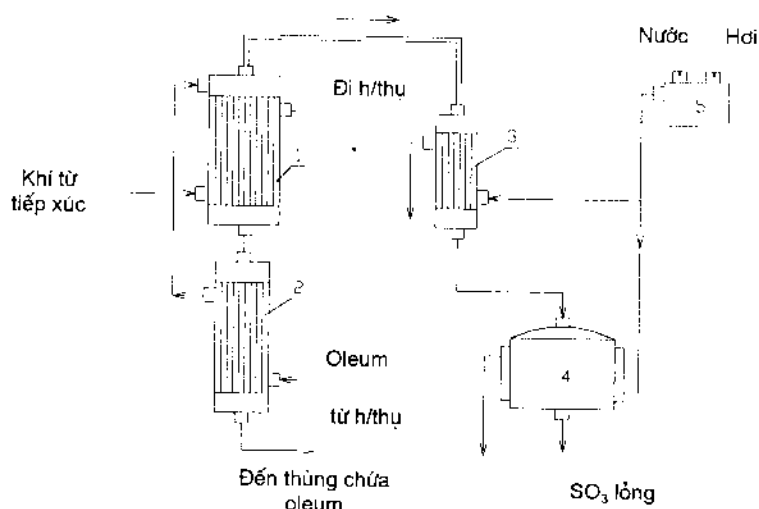
Hình (3-53) giới thiệu một sơ đồ điều chế SO_3 100% theo phương pháp thứ ba.

Khí nóng từ công đoạn chuyển hoá đi vào khoảng không gian giữa các ống của tháp 1 để bốc hơi oleum (đi trong ống), sau đó sang công đoạn hấp thụ theo sơ đồ bình thường.

Oleum nóng đã tách một phần SO_3 từ tháp 1 chảy xuống tháp 2 để đun nóng lượng oleum mới từ công đoạn hấp thụ sang, sau đó lại trở về thùng chứa oleum để hấp thụ SO_3 đến nồng độ ban đầu.

Khí SO_3 bay ra từ tháp 1 qua làm nguội ngưng tụ 3 rồi vào thùng chứa SO_3 lỏng 4. Thùng 4 có vỏ bọc nước nóng ($30-40^\circ\text{C}$) để tránh đóng rắn và kết tinh SO_3 .

SO_3 100% kết tinh ở $16,8^\circ\text{C}$ vì vậy điều chế và chuyên chở nó rất khó khăn. Trong điều kiện bình thường, sau khi kết tinh, SO_3 sẽ tự trùng hợp. Lúc này không thể đun nóng để chuyển lại nó thành dạng lỏng được vì nó sẽ thăng hoa.



Hình 3-53: Sơ đồ điều chế SO_3 100%:

- | | |
|----------------------------------|-----------------------------------|
| 1- thiết bị bốc hơi oleum; | 4- thùng chứa SO_3 lỏng; |
| 2- thiết bị đun nóng oleum; | 5- thùng pha nước nóng. |
| 3- tháp ngưng tụ SO_3 ; | |

Để bảo quản SO_3 ở trạng thái lỏng khi làm nguội nó xuống dưới nhiệt độ đông rắn, phải khắc phục hiện tượng tự trùng hợp của nó. Muốn vậy người ta thêm vào đó một ít chất ổn định như B_2O_3 , Na_2SO_4 , KCrO_3 ... trong đó thường dùng nhất là B_2O_3 .

Khi thêm vào SO_3 lỏng 0,7-1% B_2O_3 có thể ổn định được SO_3 lỏng ở cả nhiệt độ - 30°C trong vài tháng.

Gần đây có tài liệu quảng cáo là đã sản xuất được loại axit sunfuric “khô”. Đây là một loại bột mịn, điều chế bằng cách thấm axit sunfuric đậm đặc vào bột microxel-E (một dạng của silicagel) trong thùng trộn có làm nguội bên ngoài.

Đầu tiên trộn 20-50% H_2SO_4 với chất hấp phụ ở dưới 100°C. Sau đó thêm lượng axit còn lại, tạo thành sản phẩm chứa tới 80% H_2SO_4 so với toàn bộ chất hấp phụ. Dùng không khí thổi, sẽ thu được loại bột khô có khối lượng chất đông 0,58 g/cm³. Axit chứa trong bột này (nồng độ 98%) là loại hoạt động.

Ở Nga cũng đã chế tạo được loại bột chứa tới 40% SO_3 . Loại này không bốc khói trong không khí. Ngoài ra, có nơi còn chế tạo SO_3 ở dạng hạt hoặc viên đựng trong các túi polyme.

4- SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC THEO SƠ ĐỒ TÍNH CHẾ KHÔ

Hiện nay, để sản xuất axit sunfuric từ pyrit hoặc quặng sunfua, trên thế giới thường dùng sơ đồ cổ điển (hình 3-1). Con đường phát triển của phương pháp này là tăng năng suất của hệ thống tiếp xúc, hoàn thiện các công đoạn và thiết bị...

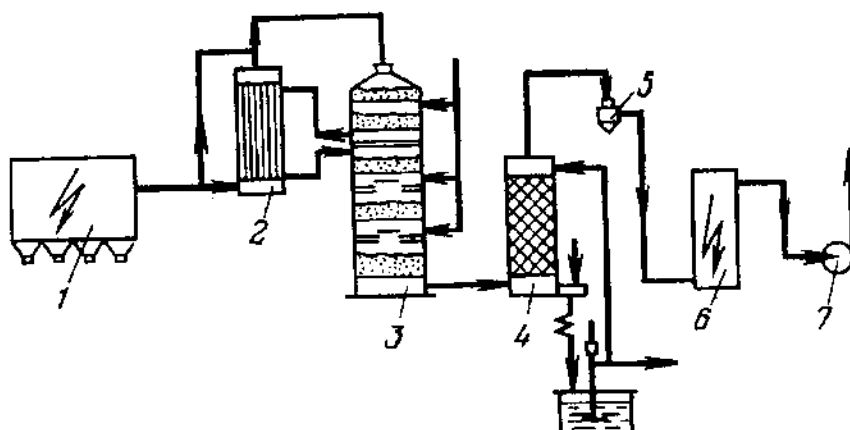
Như đã trình bày ở đầu chương III, trong dây chuyền cổ điển có nhiều mâu thuẫn, nếu khắc phục được chúng thì các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật sẽ tốt hơn lên rất nhiều.

Dựa trên cơ sở của các công trình nghiên cứu khoa học và phân tích kỹ các giai đoạn của quá trình sản xuất axit sunfuric, cũng như dựa vào kết quả thực nghiệm nhiều năm trong điều kiện bán sản xuất và trong công nghiệp, các nhà khoa học Liên Xô (cũ) đã đưa ra một sơ đồ mới khác hẳn với sơ đồ cổ điển gọi là sơ đồ sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tính chế khô.

Điểm đặc biệt quan trọng nhất của sơ đồ này là : khí lò nóng sau khi lọc bụi, không qua làm nguội, rửa, sấy mà đi thẳng vào tháp tiếp xúc. Ngoài ra, ở đây quá trình hấp thụ SO_3 kèm theo quá trình ngưng tụ hơi axit sunfuric.

Như vậy, trong dây chuyền cổ điển có 4 giai đoạn, còn dây chuyền tính chế khô chỉ có 3 giai đoạn. Do đó giảm vốn đầu tư và các tiêu hao khác.

4.1- SƠ ĐỒ KỸ THUẬT CỦA QUÁ TRÌNH TĨNH CHẾ KHÔ



Hình 3-54: Dây chuyền sản xuất axit sunfuric theo sơ đồ tĩnh chế khô:

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1- lọc điện khô; | 5- lọc sợi thủy tinh; |
| 2- tháp truyền nhiệt; | 6- lọc điện ướt; |
| 3- tháp tiếp xúc; | 7- quạt khí. |
| 4- tháp ngưng tụ; | |

Hỗn hợp khí lò sau khi lọc bụi qua truyền nhiệt 2 rồi đi thẳng vào tháp tiếp xúc có đặt các lớp xúc tác vanadi. Để giảm nhiệt độ của hỗn hợp khí sau các lớp xúc tác người ta dùng không khí bổ sung trực tiếp (hoặc dùng trao đổi nhiệt)

Khí sau chuyển hoá sang tháp ngưng tụ loại đệm tưới axit nồng độ 93-95% H_2SO_4 . Khí thải trước khi phóng không được đưa qua 5 và 6 để tách mù axit.

Qua các số liệu thực tế của nhà máy người ta thấy : tuy trong khí có một lượng bụi, asen, flo... nhưng hiệu suất chuyển hoá chung vẫn đạt khá cao (trên 97%) và hàm lượng mù axit trong khí thải chỉ còn nhỏ hơn $0,003g/m^3$.

Nếu áp suất riêng phần của hơi nước trong khí sau chuyển hoá nhỏ hơn áp suất riêng phần của SO_3 thì ở tháp 4 đồng thời xảy ra hai quá trình: ngưng tụ hơi axit và hấp thụ SO_3 . Trường hợp này có thể sản xuất được cả oleum bằng cách thay tháp 4 bằng hai tháp : hấp thụ oleum và monohydrat. Nhưng sơ đồ hấp thụ ở đây cũng khác sơ đồ cổ điển: khí sau chuyển hoá chia làm hai nhánh, một vào tháp hấp thụ oleum và một vào tháp monohydrat. Khí sau tháp oleum lại nhập chung vào nhánh cũng vào tháp monohydrat.

Trong tháp oleum, SO_3 kết hợp với hơi nước theo tỷ lệ đẳng phân tử. Hơi axit tách ra sẽ ngưng tụ một phần trong thể tích (nhiệt độ axit tưới ở tháp oleum thấp) Lượng mù tạo ra trong tháp oleum phụ thuộc vào nhiều yếu tố như: hàm lượng hơi

nước trong khí, nhiệt độ oleum tươi, cấu tạo thiết bị... Theo tính toán sơ bộ, khoảng 30% lượng hơi axit tạo thành trong tháp oleum ngưng tụ ở dạng mù.

Ở tháp monohydrat, vì nhiệt độ axit ở phần dưới tháp tương đối cao (110-120°C) nên hơi axit tạo thành ở đây chủ yếu ngưng tụ trên bề mặt đệm.

Để sản xuất axit sunfuric theo sơ đồ tinh chế khô, có thể sử dụng các loại nguyên liệu: pyrit, khí thải của các lò luyện kim màu, thạch cao...

Yêu cầu đối với quặng pyrit như sau:

Hàm lượng, % S $\geq 35 \pm 2,5$

As ≤ 4

F $\leq 0,1$

F $\leq 0,1$

Dưới đây là một số chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật :

Chỉ số tiêu hao cho 1 tấn H_2SO_4 :

- Quặng (tính cho quặng khô 45% S), tấn : 0,8

- Điện, kWh : 70

- Nước, m³ : 50

Hàm lượng:

- S trong xỉ, % : 1,2

- H_2SO_4 trong khí thải, g/m³ : 0,1

Giảm vốn đầu tư SO_2 với sơ đồ cổ điển % : 15 - 25

Giảm giá thành 1 tấn H_2SO_4 , % : 10 - 15

4.2- CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA QUÁ TRÌNH TINH CHẾ KHÔ

4.2.1- Làm sạch khí lò

Để sản xuất axit sunfuric theo sơ đồ tinh chế khô, một mặt phải nghiên cứu giảm đến mức thấp nhất các tạp chất (bụi, As, F) mà không qua làm nguội, rửa, sấy; mặt khác phải tìm điều kiện tiến hành quá trình để xúc tác vanadi có thể làm việc lâu dài với hỗn hợp khí vẫn còn một số chất độc.

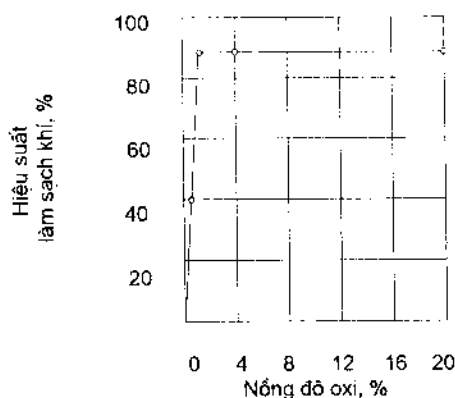
Ở chương II ta đã biết: Khi đốt quặng trong lò lớp sôi, hàm lượng asen trong khí lò rất nhỏ vì nó bị bụi xỉ hấp phụ. Mức độ hấp phụ As_2O_3 phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 2-4) và nồng độ oxi trong không khí (hình 3-55)

Từ hình trên ta thấy, khi nồng độ oxi nhỏ hơn 2% thì ảnh hưởng của nó đến hiệu

suất hấp phụ As_2O_3 rất lớn. Nhưng ở nồng độ cao hơn thì ảnh hưởng đó không đáng kể.

Hàm lượng As_2O_3 trong khí còn phụ thuộc vào cường độ của lò đốt. Tốc độ khí trong lò càng lớn thì hàm lượng As_2O_3 trong khí càng cao.

Ngoài ra, việc nạp quặng vào lò cũng ảnh hưởng lớn đến hàm lượng As_2O_3 trong khí. Nếu nạp không đều, có chỗ nồng độ oxi rất nhỏ, làm nồng độ As_2O_3 tăng vọt lên.



Hình 3-55: Ảnh hưởng của nồng độ oxi đến mức làm sạch khí khỏi As_2O_3

Flo trong khí ở dạng SiF_4 sẽ là chất độc đối với xúc tác vanadi vì nó thủy phân theo phương trình:



Hằng số cân bằng của phản ứng biểu thị bằng phương trình :

$$K_{\text{ch}} = \frac{C_{\text{HF}}^4}{C_{\text{SiF}_4} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (3-43)$$

$$K_{\text{ch}} = 5,547 - \frac{6383}{T} \quad (3-44)$$

Trong thực tế, hàm lượng flo trong khí sau lò lớp sôi tương đối nhỏ, nhiệt độ khí khá cao (khoảng 800°C) và hàm lượng hơi nước đến 6%. Vì vậy hầu hết flo đều ở dạng HF. Khi làm nguội khí trong nồi hơi và lọc điện khô thì phản ứng (3-42) có chuyển dịch sang trái một chút.

Như vậy, trong quá trình tinh chế khô, flo không ảnh hưởng gì đến xúc tác vanadi vì thực tế nó hoàn toàn ở dạng HF. HF không bị giữ lại trên xúc tác mà theo khí vào các thiết bị sau.

Ở tháp ngưng tụ, khí được làm nguội và hàm lượng hơi nước trong đó giảm do

có phản ứng giữa SO_3 và H_2O . Hai yếu tố này tạo điều kiện cho HF tác dụng với SiO_2 có trong đệm và lớp lót của tháp (phản ứng 3-42 chuyển dịch sang trái). Do đó trong khí sau tháp ngưng tụ có cả SiF_4 và HF, tỷ lệ giữa chúng phụ thuộc vào hàm lượng chung của chúng trong khí, chế độ nhiệt của quá trình ngưng tụ, nồng độ SO_3 và H_2O trong khí, thời gian khí lưu lại trong tháp, vật liệu làm đệm và lớp lót...

Bụi còn lại trong khí sau lọc điện khô sẽ lắng trên chất xúc tác. Do đó trở lực của xúc tác tăng.

Nếu đặt một lọc điện khô 4 trường, kết hợp với tổ xyclon thì hàm lượng bụi trong khí chỉ còn dưới 30mg/m^3 . Với hàm lượng đó, chất xúc tác vẫn có thể làm việc lâu dài và trở lực của nó tăng không nhiều lắm. Lọc bụi kỹ hơn rất khó và thực tế là không thực hiện được.

Tuy bụi theo khí vào tháp tiếp xúc có kích thước rất nhỏ (đường kính trung bình $1,6\ \mu\text{m}$) và các vòng xúc tác khá lớn ($8 \times 8\ \text{mm}$) nhưng lượng bụi lắng ở lớp xúc tác đầu tới trên 95%. Lượng bụi còn lại thực tế là được lắng hoàn toàn ở các lớp sau.

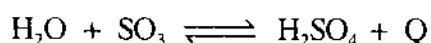
Sở dĩ xúc tác có khả năng tách bụi lớn như vậy là vì bề mặt của nó có nhiệt độ cao hơn nhiệt độ khí. Do đó xuất hiện "lực nhiệt chuyển" ngăn không cho bụi đi vào chất xúc tác. Vì nồng độ của bụi trong khí tăng dần lên và hạt bụi cũng lớn lên (do kết hợp với nhau) cho nên "lực ỳ" tăng và bụi lắng xuống.

Những điều giải thích trên đây là hoàn toàn phù hợp với thực nghiệm: Nếu bằng cách nào đó giữ cho nhiệt độ xúc tác bằng nhiệt độ khí (ví dụ, khí không có SO_2 để không có nhiệt phản ứng làm tăng nhiệt độ xúc tác) thì khả năng tách bụi của xúc tác rất kém (do không xuất hiện "lực nhiệt chuyển").

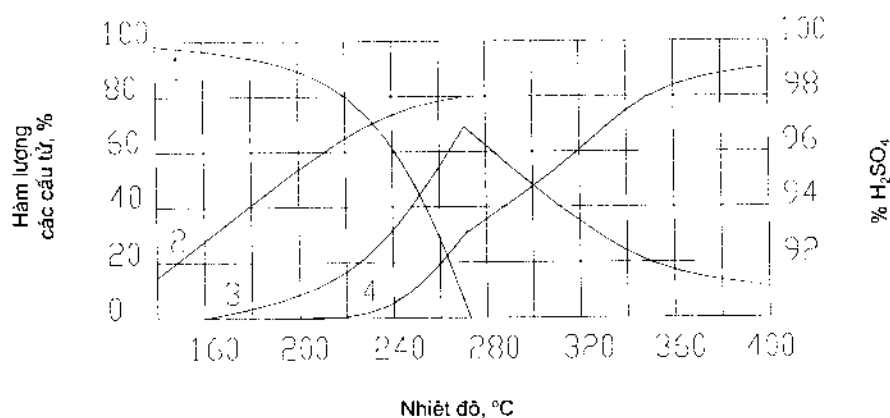
Theo tính toán sơ bộ thì, trong điều kiện làm việc với khí có hàm lượng bụi như trên, thời gian làm việc của lớp xúc tác đầu có thể kéo dài tới 8 tháng. Nếu dùng lọc điện khô 5 trường thì thời gian làm việc của lớp xúc tác đầu còn lâu hơn. Hàm lượng tạp chất (Fe) trong axit sản phẩm xem như không đáng kể ($5 \cdot 10^{-4}\%$)

4.2.2- Ngưng tụ hơi axit sunfuric

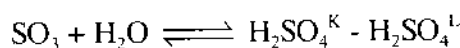
Trong dây chuyền tinh chế khô, khí lò không qua sấy nên trong khí sau khi chuyển hoá có cả hơi nước và SO_3 . Nhưng chỉ một lượng rất nhỏ chúng phản ứng với nhau vì trên 400°C , axit sunfuric thực tế bị phân ly hoàn toàn:



Hình (3-56) giới thiệu biểu đồ trạng thái của hệ các cấu tử trong phương trình trên.



Hình 3-56: **Biểu đồ trạng thái của hệ**



(khí chứa 6,25% SO_3 và 10,09% H_2O):

- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1. H_2SO_4 lỏng; | 3. H_2SO_4 khí; |
| 2. H_2SO_4 ngưng tụ; | 4. SO_3 . |

Từ biểu đồ trên thấy rằng quá trình ngưng tụ hơi axit sunfuric bắt đầu ở 273°C (điểm sương) và thực tế kết thúc ở 150°C. Lúc bắt đầu ngưng tụ, khoảng 30% hơi axit sunfuric bị phân ly (xem đường cong SO_3), ở 240°C mức phân ly còn 5%.

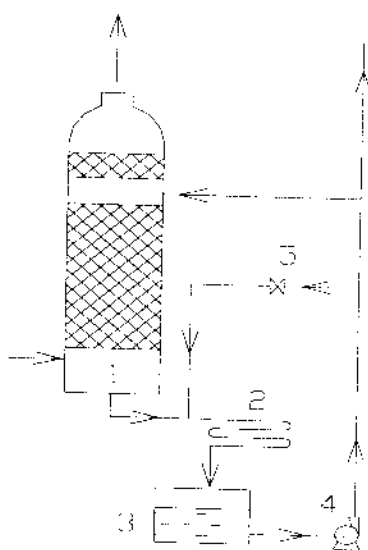
Như đã trình bày ở chương III, quá trình ngưng tụ hơi có thể xảy ra trên bề mặt hoặc trong thể tích (tạo mù). Thường thường người ta cho ngưng tụ trong thể tích vì quá trình này có tốc độ rất lớn, còn lượng mù tạo thành sẽ được tách trong các lọc điện ướt.

Để tách mù dễ dàng, phải tạo điều kiện cho hạt mù có kích thước lớn. Muốn vậy phải giảm độ quá bão hoà của hơi trong quá trình ngưng tụ.

Có thể tiến hành ngưng tụ hơi axit sunfuric trong các thiết bị ngưng tụ hơi loại đệm, ống, phun hoặc sủi bọt... Cơ chế của quá trình ngưng tụ hơi trong tất cả các thiết bị trên đều như nhau, tức là hỗn hợp "hơi - khí" được làm nguội do tiếp xúc với bề mặt lỏng hoặc màng chất ngưng nguội hơn, hơi sẽ khuếch tán đến bề mặt này và ngưng tụ trên đó, đồng thời có một phần hơi ngưng tụ trong thể tích tạo mù.

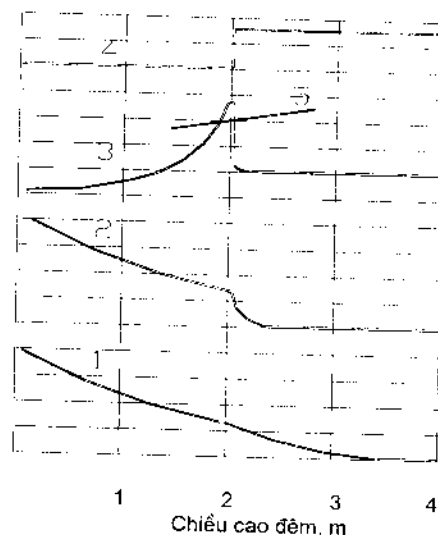
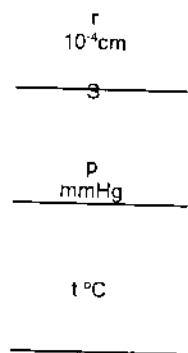
Hình (3-57) và (3-58) giới thiệu sơ đồ ngưng tụ hơi axit trong tháp đệm và biến đổi các thông số theo chiều cao của đệm.

Khí đi từ dưới lên và được làm nguội bằng axit tươi nên nhiệt độ của khí giảm dần (đường 1) và do ngưng tụ hơi axit nên áp suất hơi cũng giảm (đường 2)



Hình 3-57: **Tháp ngưng tụ đệm:**

- 1- tháp ngưng tụ;
- 2- làm nguội axit;
- 3- thùng chứa axit;
- 4- bơm;
- 5- van điều chỉnh.



Hình 3-58: **Biến đổi các thông số theo H đệm:**

- 1- nhiệt độ khí, $^{\circ}\text{C}$;
- 2- áp suất hơi H_2SO_4 , mmHg;
- 3- độ quá bão hoà của hơi;
- 4- r trung bình của hạt mù, cm;
- 5- độ quá bão hoà tới hạn.

Vì nhiệt độ axit ở phần dưới tháp tương đối cao, nên độ quá bão hoà của hơi axit ở đây nhỏ, do đó hơi axit ngưng tụ trên bề mặt đệm mà không tạo mù. Càng lên trên thì độ quá bão hoà càng tăng. Ở khoảng gần giữa tháp, độ quá bão hoà của hơi lớn hơn độ quá bão hoà tới hạn, lúc đó có hiện tượng tạo mù và độ quá bão hoà giảm đột ngột (đường 3). Cần chú ý là, khi tạo mù thì áp suất hơi cũng giảm rất nhanh còn nhiệt độ khí có tăng một chút (do có nhiệt ngưng tụ).

Sau khi tạo mù, đường kính hạt mù tăng lên do ngưng tụ hơi axit vào đó. Đường kính hạt mù càng lớn thì càng dễ tách ở lọc điện. Muốn vậy phải tăng nhiệt độ của bề mặt ngưng tụ (để giảm độ quá bão hoà) bằng cách tăng nhiệt độ axit tưới hoặc giảm lượng axit tưới.

Để thực hiện biện pháp thứ hai, cho một phần axit qua van 5. Như vậy lượng axit tưới vào tháp giảm nhưng chế độ làm việc trong thiết bị làm nguội không đổi.

Giảm lượng axit tưới và tăng nhiệt độ axit tưới không những làm tăng đường kính hạt mù mà còn có thể cho hơi ngưng tụ hoàn toàn trên bề mặt đệm mà không tạo

mù (Bảng 3-18)

Bảng 3-18: Ảnh hưởng của nhiệt độ và lượng axit tươi đến hàm lượng và đường kính hạt mù

Nhiệt độ axit tươi, °C)		Lượng axit tươi cho 1 tấn sản phẩm, kg	Hàm lượng mù ra (g/m ³)	D trung bình hạt mù, cm.10 ⁴
Vào	Ra			
50	80	91	64	3,2
50	200	18	55	7,3
100	200	20	46	9,3
130	220	21	0	

Trong thiết bị ngưng tụ loại ống, hơi nước và SO₃ được làm nguội và ngưng tụ trong các ống chùm (hoặc trong khoảng không giữa các ống). Thiết bị loại này tuy đơn giản, trở lực nhỏ, tận dụng được nhiệt để sản xuất hơi, ngưng tụ hơi axit không tạo mù... nhưng chưa được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp vì quá trình ngưng tụ trong đó xảy ra ở nhiệt độ tương đối cao, gây ăn mòn rất mạnh.

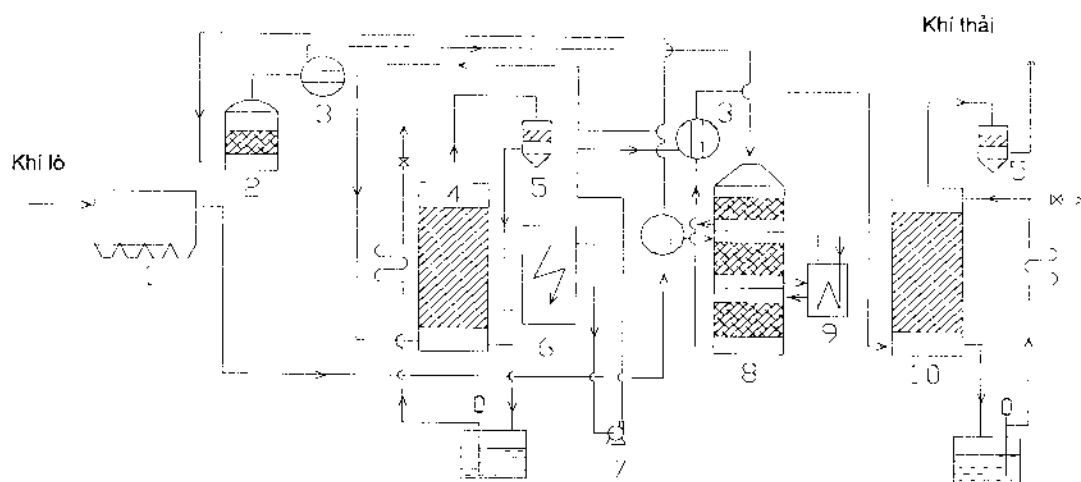
Trong tháp ngưng tụ kiểu đĩa lỗ, khí đi từ dưới lên qua vài lớp chất lỏng trên các đĩa lỗ. Loại này có ưu điểm nổi bật là quá trình ngưng tụ hơi axit trong tháp tiến hành ở điều kiện của chế độ bay hơi: nhiệt tỏa ra trong quá trình ngưng tụ dùng bay hơi nước. Vì thế không cần thiết làm nguội và bơm axit.

4.3- SƠ ĐỒ KỸ THUẬT CỦA QUÁ TRÌNH "TINH CHẾ KHÔ-TIẾP XÚC KÉP"

Sơ đồ "tinh chế khô-tiếp xúc kép" so với sơ đồ tinh chế khô có thêm một tháp tiếp xúc 8 và tháp hấp thụ SO₃ 10, các thiết bị này làm việc theo chế độ của dây chuyền cổ điển vì khí sau tháp ngưng tụ 4 chỉ còn 0,01% hơi nước và nồng độ SO₂ khoảng 5%.

Ở đây tháp tiếp xúc I có thể dùng loại lớp sôi hoặc cố định. Nếu dùng tháp tiếp xúc lớp sôi thì khí vào tháp tiếp xúc có thể có nhiệt độ thấp hơn và không cần lọc bụi kỹ lắm.

Theo sơ đồ này, có thể sản xuất được 70-90% axit sunfuric kỹ thuật và 10-30% axit sunfuric sạch (axit acqui, thuốc thử...). Cũng có thể sản xuất được cả oleum. Vì ở sơ đồ này, mức chuyển hoá đạt tới 99,4% nên không cần xử lý khí thải.



Hình 3-59: Sơ đồ tinh chế khô- tiếp xúc kép:

- | | |
|-----------------------|------------------------------|
| 1- lọc điện khô; | 6- lọc điện ướt; |
| 2- tháp tiếp xúc I; | 7- quạt khí; |
| 3- truyền nhiệt; | 8- tháp tiếp xúc II; |
| 4- tháp ngưng tụ; | 9- đốt hơi quá nhiệt; |
| 5- lọc sợi thủy tinh; | 10- tháp hấp thụ monohydrat. |

5- MỘT SỐ SƠ ĐỒ SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC THEO PHƯƠNG PHÁP TIẾP XÚC ĐI TỪ CÁC DẠNG NGUYÊN LIỆU KHÁC

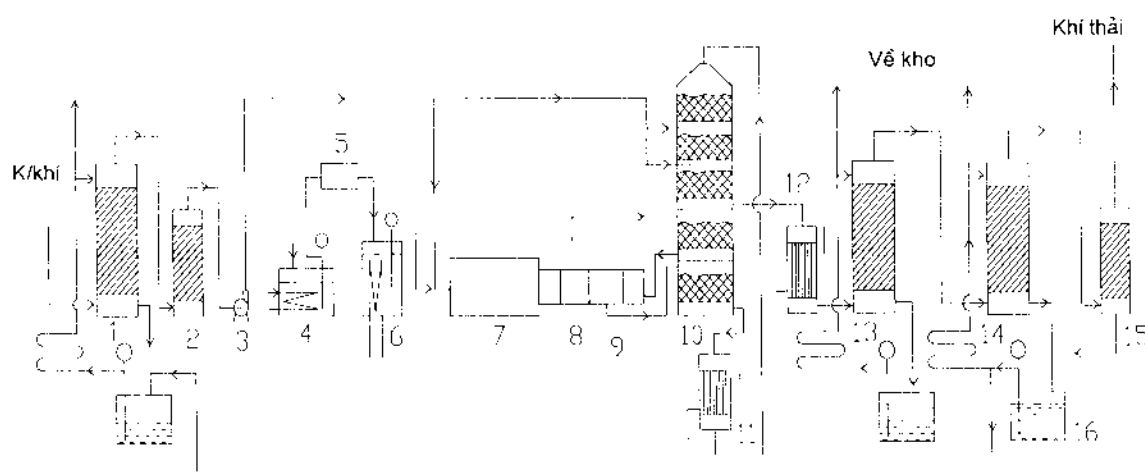
5.1- SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC TỪ LƯU HUỖNH

Sơ đồ kỹ thuật của quá trình sản xuất axit sunfuric theo phương pháp tiếp xúc đi từ nguyên liệu lưu huỳnh có chứa arsen, selen không khác gì sơ đồ sản xuất đi từ quặng pyrit (trừ công đoạn lò đốt : dùng loại lò khác và không có lọc điện khô). Nhưng nếu trong lưu huỳnh không có chứa arsen, selen thì sơ đồ sẽ đơn giản đi rất nhiều (không có công đoạn làm sạch khí)

Hình 3-60 giới thiệu một sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ lưu huỳnh (sơ đồ ngắn)

Lưu huỳnh sau khi nấu chảy, lắng tách cặn, được đưa vào lò đốt. Không khí dùng để đốt được sấy khô bằng axit sunfuric đậm đặc. Hỗn hợp khí SO_2 ra khỏi lò có nhiệt độ 1100-1200 °C được làm nguội trong nồi hơi để hạ nhiệt độ xuống 440-450°C rồi đi vào tháp tiếp xúc (lớp xúc tác I, II đặt dưới, III, IV, V ở trên). Hai lớp đầu làm nguội gián tiếp, các lớp sau làm nguội trực tiếp (bổ sung không khí nguội vào)

Khí ra khỏi tháp tiếp xúc qua làm nguội rồi vào hấp thụ.



Hình 3-60: Sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ S:

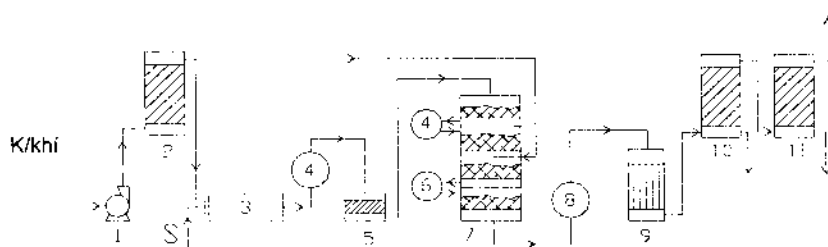
- | | |
|-----------------------|------------------------------------|
| 1- tháp sấy; | 9- đốt hơi quá nhiệt; |
| 2- tháp tách giọt; | 10- tháp tiếp xúc (5 lớp xúc tác); |
| 3- quạt khí; | 11- truyền nhiệt; |
| 4- thùng lắng; | 12- làm nguội SO_3 ; |
| 5- lọc; | 13- tháp hấp thụ oleum; |
| 6- thùng chứa S sạch; | 14- tháp hấp thụ monohydrat; |
| 7- lò đốt S; | 15- tách giọt; |
| 8- nồi hơi; | 16- thùng chứa axit tuần hoàn. |

Vì lưu huỳnh có chứa một ít dầu hoả (tác nhân tuyển nổi còn lại) và bitum nên khi cháy sẽ tạo thành hơi nước. Nếu hàm lượng các tạp chất trên lớn, lượng hơi nước tạo thành có thể vượt quá giới hạn cho phép (0,01%), dẫn đến việc tạo mù khi hấp thụ, gây tổn thất axit theo khí thải và không sản xuất được oleum.

Để giảm việc tạo mù, người ta chỉ dùng một tháp hấp thụ monohydrat tươi axit 98,3% H_2SO_4 , nhiệt độ axit ra 110-120°C (chế độ nóng).

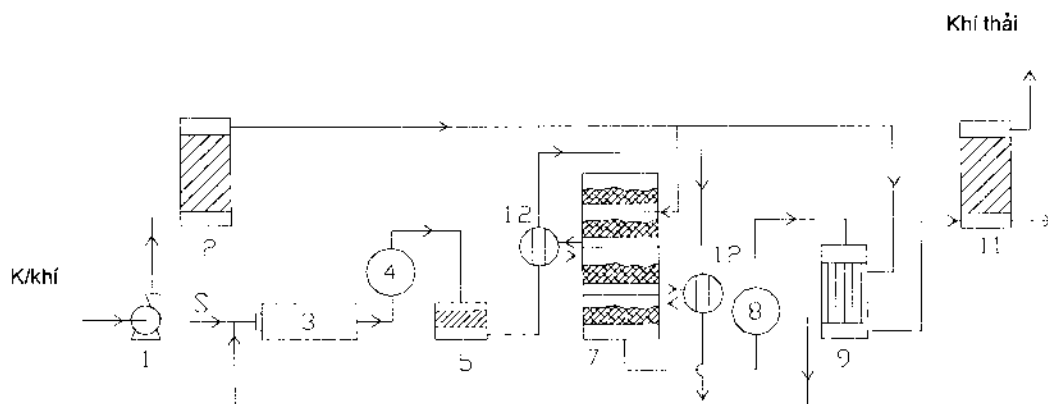
Để tận dụng nhiệt của khí sau tháp tiếp xúc và tránh tạo mù khi hấp thụ, một số nước dùng nước cao áp (40 atm) để làm nguội SO_3 ; nhiệt độ nước vào 120°C, ra 200°C. Do đó hơi axit tạo thành sẽ ngưng tụ trên bề mặt mà không tạo thành mù.

Dưới đây giới thiệu hai sơ đồ sản xuất axit H_2SO_4 từ lưu huỳnh của Mỹ và CHLB Đức. Các sơ đồ này chỉ khác nhau về cấu tạo của một vài thiết bị mà thôi.



Hình 3-61a: Sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ S của Công ty Monsanto (Mỹ):

- | | |
|-----------------------|--------------------------------|
| 1- quạt không khí; | 7- tháp tiếp xúc; |
| 2- sấy không khí; | 8- đun nước cấp cho nồi hơi; |
| 3- lò đốt lưu huỳnh; | 9- làm nguội SO ₃ ; |
| 4- nồi hơi; | 10- tháp hấp thụ oleum; |
| 5- lọc khí; | 11- tháp hấp thụ monohydrat; |
| 6- đốt hơi quá nhiệt; | 12- truyền nhiệt. |



Hình 3-61b: Sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ S của Công ty Lurgi (CHLB Đức).

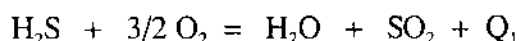
5.2- SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC TỪ H₂S THEO PHƯƠNG PHÁP XÚC TÁC ƯỚT

Quá trình sản xuất axit sunfuric từ khí hidro sunfua đã được I.A. Adadurov và D. Gernet nghiên cứu áp dụng từ năm 1931. Sau đó nó được tiếp tục nghiên cứu khá đầy đủ và được áp dụng ở nhiều nước.

Vì H₂S (thu được từ khí thải) đã rửa cần thận nên sau khi đốt, không cần làm sạch khí nữa. Do đó dây chuyền sản xuất đơn giản đi rất nhiều.

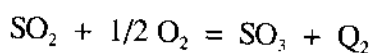
Quá trình sản xuất axit sunfuric từ H₂S gồm 3 giai đoạn:

- Đốt H₂S:



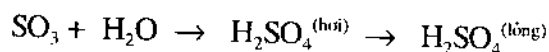
Thường thường hàm lượng H_2S trong khí nguyên liệu khoảng 90%. Vì vậy lượng nhiệt toả ra đây rất lớn. Do đó khi đốt H_2S phải cho dư nhiều không khí hoặc đặt bộ phận rút nhiệt bên trong lò.

- Oxi hoá SO_2 thành SO_3 trên xúc tác vanadi:

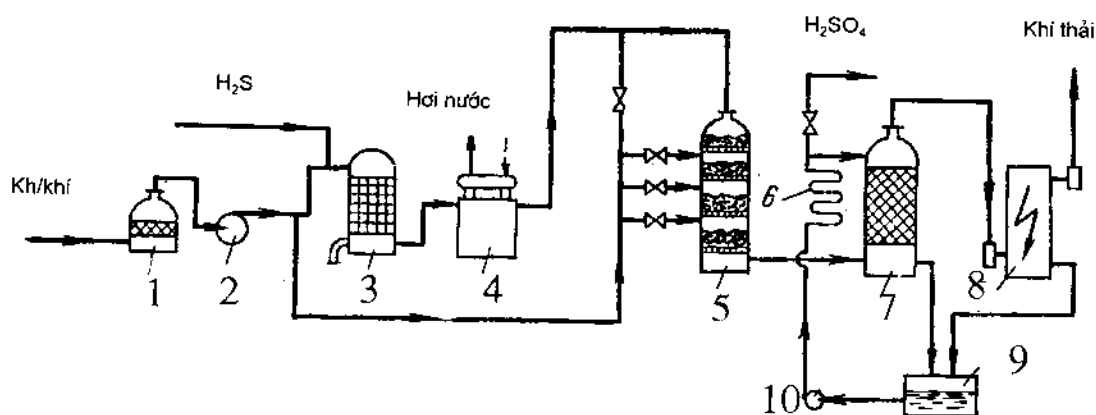


Quá trình oxi hoá SO_2 xảy ra trên chất xúc tác vanadi khi có mặt một lượng lớn hơi nước (tạo thành khi đốt H_2S), vì thế người ta gọi là phương pháp xúc tác ướt. Lượng hơi nước không ảnh hưởng gì đến quá trình oxi hoá SO_2 .

- Ngưng tụ SO_3 và hơi nước có trong khí tạo thành axit sunfuric :



Hình 3-62 giới thiệu một sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ H_2S có nồng độ cao.



Hình 3-62: Sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ H_2S :

- | | |
|--------------------|-------------------------------|
| 1- lọc bụi; | 6- làm nguội axit; |
| 2- quạt không khí; | 7- tháp ngưng tụ; |
| 3- lò đốt H_2S ; | 8- lọc điện ướt; |
| 4- nồi hơi; | 9- thùng chứa axit tuần hoàn; |
| 5- tháp tiếp xúc; | 10- bơm axit. |

Khí H_2S cùng không khí đi vào lò đốt. Khí lò có nhiệt độ khoảng $1000^{\circ}C$ đi vào nồi hơi, giảm nhiệt độ xuống $450^{\circ}C$ rồi vào tháp tiếp xúc. Để làm nguội hỗn hợp khí sau các lớp xúc tác, người ta bổ sung trực tiếp không khí nguội vào.

Khí ra khỏi tháp tiếp xúc đi vào tháp ngưng tụ loại dẹt, tưới dung dịch axit sunfuric. Nhiệt độ axit tưới $50-60^{\circ}C$, axit ra $80-90^{\circ}C$. Vì quá trình làm nguội hỗn hợp khí trong tháp ngưng tụ rất nhanh, nên độ quá bão hoà của hơi axit ở đây khá lớn. Khoảng 1/3 tổng lượng hơi axit ngưng tụ trong thể tích, tạo thành mù và được tách ở lọc điện 8.

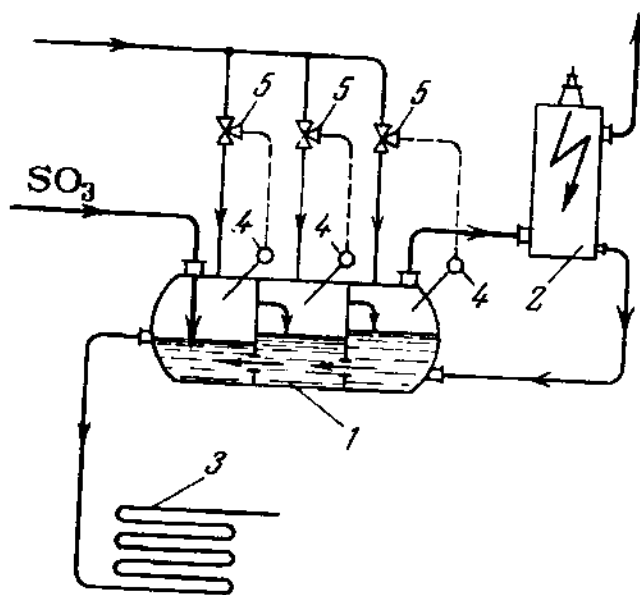
Chú ý:

* Khi bổ sung không khí để làm nguội hỗn hợp khí sau các lớp xúc tác thì thể tích hỗn hợp khí sẽ tăng lên, làm tăng trở lực và tiêu hao điện năng vận chuyển khí. Vì vậy nồng độ SO_2 vào tháp tiếp xúc thường được giữ cao hơn nồng độ thích hợp. Sau khi bổ sung không khí, nồng độ SO_2 ở các lớp sau sẽ gần với nồng độ thích hợp.

* Nếu khí nguyên liệu có hàm lượng H_2S thấp (10-20%) thì sơ đồ sản xuất có khác đôi chút: không khí trước khi vào lò đốt H_2S được đốt nóng sơ bộ bằng nhiệt của khí ra khỏi tháp tiếp xúc và quá trình ngưng tụ hơi axit xảy ra trong tháp ngưng tụ kiểu sủi bọt.

Tháp ngưng tụ kiểu sủi bọt (hình 3-63) là một thùng hình trụ bằng thép, trong lót gạch chịu axit, chia làm 3 ngăn. Hỗn hợp khí chứa SO_3 và hơi nước sẽ sủi bọt qua lớp axit và dần dần đi qua tất cả các ngăn. Ở ngăn đầu, nồng độ và nhiệt độ axit khá cao nên hơi axit chỉ ngưng tụ trên bề mặt mà không tạo mù. Ở các ngăn sau, có tạo thành một phần mù axit và được tách ở lọc điện 2.

Để điều chỉnh nhiệt độ ở các ngăn, người ta đưa nước vào đó. Khi bay hơi, nước thu rất nhiều nhiệt, làm giảm nhiệt độ trong các ngăn, do đó bề mặt làm nguội 3 rất nhỏ (bằng 1/15) so với khi dùng tháp đệm. Hơi nước sẽ theo khí thải ra ngoài.



Hình 3-63: Sơ đồ thiết bị ngưng tụ sủi bọt:

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1- tháp ngưng tụ; | 4- cặp nhiệt điện; |
| 2- lọc điện ướt; | 5- van điều chỉnh. |
| 3- làm nguội axit; | |

Dưới đây là một số chỉ tiêu chính của thiết bị ngưng tụ:

Nhiệt độ khí vào ngưng tụ: 430°C

Ngân	1	2	3
Nhiệt độ axit, °C	230	165	100
Nồng độ axit, %	93	85	30

* Về lý thuyết, phương pháp xúc tác ướt có thể sản xuất được axit 100% H_2SO_4 vì khi đốt H_2S sẽ cho 1 phân tử SO_2 và 1 phân tử H_2O . Thực tế, ở phương pháp này, nồng độ sản phẩm chỉ đạt 92-94% vì không khí và khí nguyên liệu luôn luôn chứa một lượng hơi nước nhất định. Mặt khác, hiệu suất chuyển hoá SO_2 thành SO_3 chỉ đạt 97-98%. Do đó, tỷ lệ $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ luôn nhỏ hơn 1 và khi ngưng tụ, cho sản phẩm có nồng độ nhỏ hơn 100% H_2SO_4 .

Muốn tăng nồng độ sản phẩm lên trên 94% có thể bổ sung thêm một lượng S vào lò đốt H_2S để tăng tỷ lệ $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$.

Nếu khí lò sau nổi hơi đem làm nguội, sấy khô... thì quá trình tiếp theo sẽ tương tự như khi sản xuất axit sunfuric từ quặng và có thể thu được cả oleum và axit đậm đặc. Tất nhiên lúc đó quá trình sẽ phức tạp hơn nhiều vì phải làm nguội khí (để ngưng tụ và tách hơi nước), sau đó lại đốt nóng hỗn hợp khí để đưa vào tháp oxy hoá SO_2 . Mặt khác khi làm nguội ngưng tụ hơi nước thì phần lớn SO_2 sẽ hoà tan trong nước ngưng, gây tổn thất SO_2 .

5.3- SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC TỪ THẠCH CAO

Để sản xuất axit sunfuric có thể dùng muối canxi sunfat khan CaSO_4 , ngâm nước $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hoặc photphogyp (chất thải của quá trình sản xuất supephotphat kép gồm CaSO_4 và các hợp chất của flo, H_3PO_4 ...)

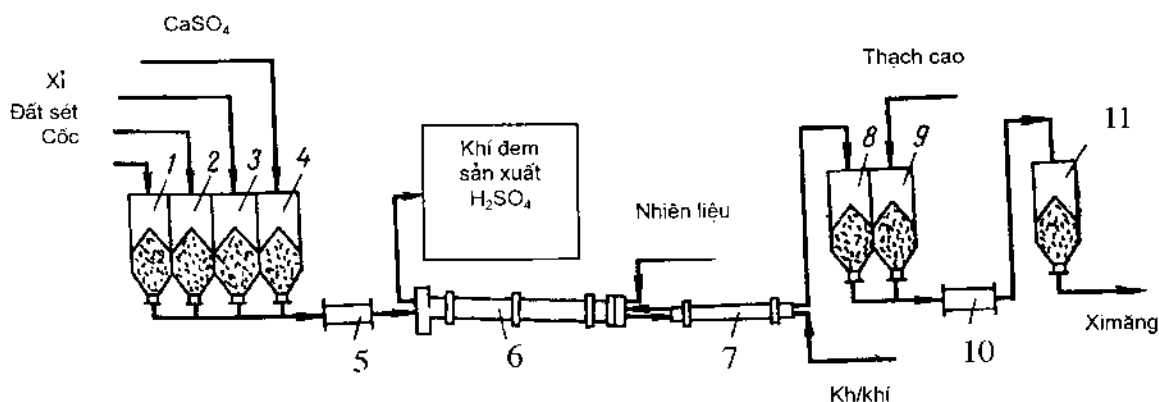
Nói chung, sơ đồ kỹ thuật của quá trình sản xuất axit sunfuric từ các dạng nguyên liệu trên đều như nhau. Vì vậy, dưới đây chỉ giới thiệu sơ đồ sản xuất đi từ CaSO_4 (hình 3-64)

Các nguyên liệu ban đầu (CaSO_4 , xỉ quặng, đất sét, than cốc) đã nghiền mịn và sấy khô được nghiền thêm và trộn kỹ ở 5, đưa vào đốt ở lò quay 6. Clinke tạo thành được làm nguội ở 7, rồi nghiền kỹ và trộn thêm với thạch cao ở 10, thu được xi măng chứa vào 11.

Khí lò chứa SO_2 đem sản xuất axit sunfuric theo sơ đồ cổ điển. Có khác đôi chút là bộ phận tinh chế khí chỉ cần một lọc điện ướt (vì khí không có As và hàm lượng SO_3 rất nhỏ) và bề mặt truyền nhiệt trong công đoạn tiếp xúc lớn hơn (do hàm lượng SO_2 trong khí lò thấp hơn so với đốt quặng pyrit).

Khi sản xuất axit sunfuric từ thạch cao phải tốn thêm nhiệt lượng để tách nước

kết tinh ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) và nồng độ SO_2 trong khí thu được cũng thấp hơn. Nếu đi từ photphogyp, quá trình còn phức tạp hơn nhiều vì các tạp chất có trong đó ảnh hưởng rất nhiều đến chất lượng xi măng và đến quá trình sản xuất axit sunfuric.



Hình 3-64: Sơ đồ công đoạn chuẩn bị và đốt phối liệu trong quá trình sản xuất axit sunfuric từ CaSO_4 :

- | | |
|---------------|--------------------|
| 1-4; 8; 9; 11 | : bồn; |
| 5; 10 | : nghiền; |
| 6 | : lò quay; |
| 7 | : thùng làm nguội. |

5.4- SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC TỪ SO_2 NỒNG ĐỘ CAO

Khí dùng không khí đốt quặng, trong khí lò có tới 80% N_2 . Nếu thay một phần hoặc toàn bộ không khí bằng oxy thì cường độ quá trình tăng lên rất nhiều, vì khi giảm được nồng độ N_2 , thì nồng độ SO_2 tăng và năng suất của các thiết bị chính trong phân xưởng sản xuất axit sunfuric cũng tăng.

Ví dụ, khi dùng oxy kỹ thuật để đốt tinh quặng pyrit hoặc tinh quặng đồng thì nồng độ SO_2 trong khí lò tăng lên tới 50-90%. Nếu lại dùng oxy kỹ thuật để oxy hoá SO_2 , sản xuất axit sunfuric thì cường độ quá trình tăng từ 4-8 lần, đồng thời có thể sản xuất trực tiếp SO_3 100% và oleum 65% SO_3 tự do.

Khó khăn chính của quá trình này là việc oxy hoá SO_2 có nồng độ cao rất phức tạp vì phải oxy hoá SO_2 trong điều kiện lượng oxy dư rất ít, nhiệt lượng toả ra rất lớn. Nếu dùng thiết bị chuyển hoá bình thường thì rất cồng kềnh, phức tạp, khó sử dụng và điều chỉnh.

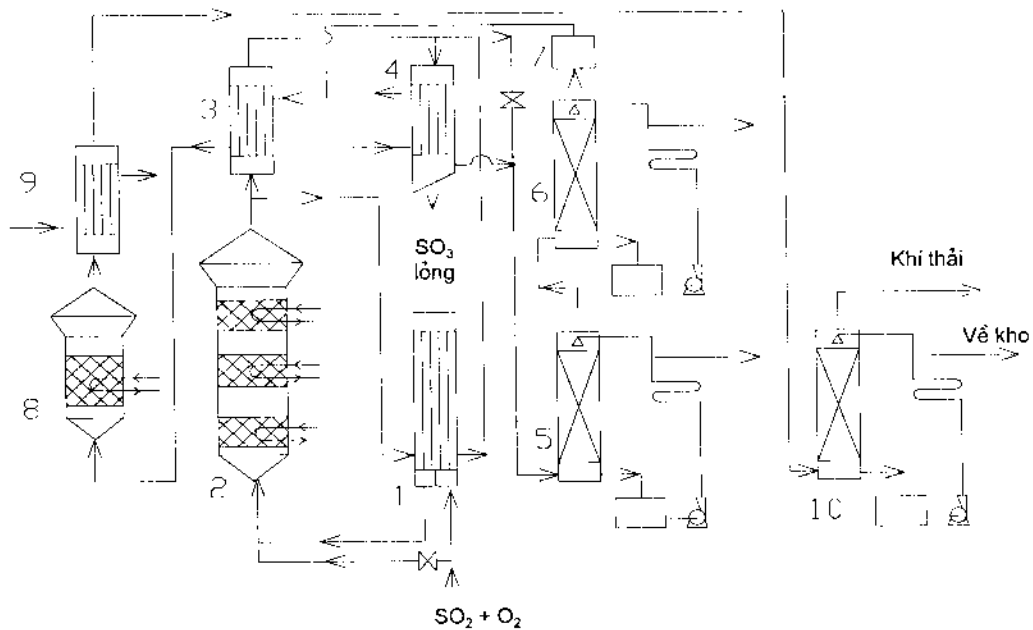
Để khắc phục khó khăn này, người ta dùng tháp tiếp xúc kiểu lớp sôi, làm việc theo sơ đồ tiếp xúc kép (hai giai đoạn) có hấp thụ trung gian.

Hình 3-65 giới thiệu sơ đồ công đoạn "tiếp xúc - hấp thụ" trong phân xưởng sản

xuất axit sunfuric đi từ SO_2 có nồng độ cao.

Khí SO_2 và O_2 được đốt nóng sơ bộ trong truyền nhiệt 1 (nhờ nhiệt của khí sau chuyển hoá) rồi vào tháp tiếp xúc I. Ở đây SO_2 được oxi hoá đến 80-90%. Khí sau chuyển hoá đem làm nguội ngưng tụ SO_3 lỏng hoặc hấp thụ oleum 65% SO_3 tự do, oleum 20% SO_3 tự do. Lượng SO_2 còn lại cho đi qua tháp tiếp xúc II và SO_3 tạo thành được hấp thụ trong tháp monohydrat.

Các tính toán cho thấy, nếu nồng độ SO_2 trong khí nguyên liệu lớn hơn 26% và mức chuyển hoá ở tháp tiếp xúc I lớn hơn 65% thì có thể đưa trực tiếp khí SO_2 (nhiệt độ 40-60°C) vào tháp tiếp xúc mà không cần đốt nóng sơ bộ.



Hình 3-65: Sơ đồ sản xuất axit sunfuric từ SO_2 :

- | | |
|---------------------------------|------------------------------|
| 1- truyền nhiệt kép; | 6- tháp hấp thụ oleum 20%; |
| 2- tháp tiếp xúc I; | 7- tách giọt; |
| 3- truyền nhiệt; | 8- tháp tiếp xúc II; |
| 4- ngưng tụ SO_3 lỏng; | 9- làm nguội SO_3 ; |
| 5- tháp hấp thụ oleum 65%; | 10- tháp hấp thụ monohydrat. |

So sánh với phân xưởng tương đương đi từ khí SO_2 7,5% thì sơ đồ này:

- Vốn đầu tư (kể cả phân xưởng sản xuất oxi) giảm 3,1 lần.
- Giá thành sản phẩm giảm 70%

- Có thể sản xuất nhiều loại sản phẩm: oleum 65% SO_3 tự do, monohydrat, oleum 20% SO_3 tự do, SO_3 100%.

6- CẢI TIẾN QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC THEO PHƯƠNG PHÁP TIẾP XÚC

Kỹ thuật sản xuất axit sunfuric là một trong những yếu tố cơ bản quyết định các chỉ tiêu kinh tế của sản xuất axit sunfuric, vì thế nhiều viện nghiên cứu và xí nghiệp trên thế giới rất chú ý cải tiến sơ đồ kỹ thuật và cấu tạo thiết bị.

Hiện nay sơ đồ cổ điển được dùng phổ biến nhất trên thế giới, nhưng sơ đồ này rất phức tạp và không kinh tế. Tuy nó đảm bảo cho nhà máy làm việc được lâu dài, nhưng vốn đầu tư vào công đoạn rửa khá lớn (30% khi đốt pyrit và trên 50% khi dùng khí thải của lò luyện kim màu).

Sơ đồ tinh chế khô không có công đoạn rửa khí, vì vậy các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của nó cao hơn so với sơ đồ cổ điển. Không những thế, nó còn nhiều khả năng nâng cao các chỉ tiêu đó.

Ví dụ, có thể nâng nhiệt độ khí sau lọc điện khô lên 450°C rồi vào ngay tháp tiếp xúc mà không cần thiết bị truyền nhiệt 2 nữa (hình 3-54), hoặc nghiên cứu một chế độ thích hợp trong tháp ngưng tụ để các hạt mù tạo thành có đường kính khá lớn, có thể tách hoàn toàn trong lọc sợi thủy tinh mà không cần lọc điện ướt 6, hay dùng thiết bị ngưng tụ kiểu ống chùm để tận dụng nhiệt sản xuất hơi nước (2 tấn hơi/tấn H_2SO_4), dùng thiết bị ngưng tụ kiểu đĩa lỗ sẽ không cần bơm và giàn làm nguội axit tuần hoàn (những thứ này đắt và phải sửa chữa luôn)...

Nói chung, giá thành của chất xúc tác chiếm một phần rất nhỏ (khoảng 1%) so với tiêu hao chung khi sản xuất axit sunfuric. Vì vậy, tùy theo từng trường hợp, có thể dùng sơ đồ tinh chế đơn giản để giảm vốn đầu tư. Tất nhiên lúc đó phải thay xúc tác luôn, nhất là ở lớp đầu.

Gần đây người ta dùng thiết bị tiếp xúc kiểu lớp sôi. Nó cho phép hỗn hợp khí vào tháp tiếp xúc có nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ hoạt tính của xúc tác và có thể có một số tạp chất và bụi mà không gây tác hại gì...

Cùng với việc cải tiến kỹ thuật, năng suất của các hệ thống tiếp xúc cũng tăng lên không ngừng:

Năm:	1923	1950	1960	1970
Năng suất của một dây chuyền, tấn/ngày:	12	120	400	1000

Năm 1982 Hãng Texas Gulf Inc (Bang Bắc Carolina - Mỹ) đưa ra một dây chuyền năng suất 2800 tấn/ngày.

Năng suất axit sunfuric của xí nghiệp cũng ngày càng lớn. Những năm 70, ở

Mỹ, tỷ lệ xí nghiệp có năng suất trên 500 ngàn tấn H_2SO_4 /năm khoảng 40%, đến năm 1985 tỷ lệ này đã vượt 70%.

Năm 1988, năng suất của một số hãng sản xuất axit sunfuric hàng đầu thế giới như sau:

Texas Gulf Inc.	:	379 ngàn tấn/năm
Occidental Chem. Co.	:	3.084 -
Inter. Mineral and Chem.	:	3.728 -
Office Cherifien	:	3.500 -

Khi tiếp tục tăng năng suất của hệ thống cần phải có những thiết bị rất lớn.

Ví dụ, trong hệ thống tiếp xúc năng suất 2000 tấn/ngày, tháp sấy phải có đường kính tới 12m, còn tháp tiếp xúc là 16m.

Để giải quyết vấn đề này, người ta cũng chú ý nghiên cứu quá trình sản xuất axit sunfuric ở áp suất cao, vì năng suất các thiết bị chính tỷ lệ thuận với áp suất. Tất nhiên, khi đó tiêu hao điện năng và chi phí để chế tạo các thiết bị sẽ tăng.

Ví dụ, khi trở lực của hệ thống tiếp xúc khoảng 2500 mm H_2O thì tiêu hao điện năng để vận chuyển khí chiếm 35% tiêu hao điện năng chung. Nếu lấy áp suất trong hệ thống là 2 atm thì tiêu hao điện năng chung tăng lên hai lần, còn tiêu hao để vận chuyển khí tăng ba lần. Chi phí cho các thiết bị làm việc ở áp suất cao cũng tăng nhưng không nhiều lắm, vì theo tính toán sơ bộ thì ở áp suất 2-3 atm, chiều dày của các thiết bị hiện đang dùng cũng không thay đổi là bao nhiêu.

Với những thiết bị kích thước như hiện nay, nếu làm việc ở 100 atm (nhất là lại dùng oxi và SO_2 nồng độ cao) thì năng suất sẽ rất lớn và quá trình oxi hoá SO_2 không cần xúc tác nữa.

Như đã nói ở trên, để tăng năng suất của hệ thống, người ta còn thay thế một phần hay toàn bộ không khí bằng oxi trong quá trình đốt nguyên liệu và oxi hoá SO_2 . Khi thay không khí bằng oxi, tốc độ quá trình đốt nguyên liệu và oxi hoá SO_2 tăng, đồng thời tăng lượng nhiệt toả ra trên 1 m³ khí, tăng nồng độ SO_2 trong khí (điều này rất quan trọng khi sản xuất liên hợp axit sunfuric và xi măng từ thạch cao, vì nồng độ SO_2 trong khí lò quay thấp).

Gần đây, người ta cũng đang nghiên cứu phương pháp dùng vi khuẩn để chuyển hoá S thành SO_2 và H_2SO_4 (khi tinh chế dầu mỏ và các sản phẩm từ dầu mỏ) hoặc chuyển hoá H_2S , SO_2 , các muối sunfua... thành S (trong xử lý khí thải, nước thải...).

Dưới đây giới thiệu vài số liệu so sánh các sơ đồ sản xuất axit sunfuric khác nhau:

Bảng 3-19: Một số chỉ tiêu kỹ thuật của quá trình sản xuất axit sunfuric

Nguyên liệu	Pyrit, theo sơ đồ		Lưu huỳnh
Chỉ tiêu	cổ điển	tinh chế khô	
Bề mặt làm nguội axit($K=840 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$), $\text{m}^2/\text{tấn} \cdot \text{ngày}$			
- ở tháp rửa và tăng ẩm	3		
- ở tháp sấy	2		2
- ở tháp hấp thụ	3	5	2
Tổng bề mặt truyền nhiệt trong công đoạn chuyển hoá ($K=42 \text{ kJ/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{độ}$), $\text{m}^2/\text{tấn} \cdot \text{ngày}$	13	5	14
Lượng xúc tác ($x=0,98$), $\text{kg}/\text{tấn} \cdot \text{ngày}$	175	200	170
Tổng lượng axit tưới vào tháp, $\text{m}^3/\text{tấn} \cdot \text{ngày}$	65	35	35
Hệ số tiêu hao:			
Nước (25°C), $\text{m}^3/\text{tấn } \text{H}_2\text{SO}_4$	100	50	35
Điện, $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{tấn } \text{H}_2\text{SO}_4$	120	70	40
Lượng hơi (40 atm , 450°C) sản xuất được, $\text{tấn}/\text{tấn } \text{H}_2\text{SO}_4$	1	1	1

7- CÔ ĐẶC DUNG DỊCH AXIT SUNFURIC

Một lượng lớn axit sunfuric được dùng làm môi trường hút nước như cô đặc dung dịch axit nitric, sấy khí, khi tổng hợp các hợp chất hữu cơ, sản xuất chất nổ... Lúc đó, trừ một lượng rất nhỏ H_2SO_4 bị tổn thất, còn nó chỉ bị pha loãng đi mà thôi. Vì thế, người ta đem cô đặc rồi sử dụng lại hoặc đem dùng vào việc khác.

Một số trường hợp, axit sunfuric không những bị pha loãng đi mà còn bị bẩn do lẫn một số tạp chất như HNO_3 , các hợp chất nitro, nhựa... (khi sản xuất thuốc nổ), các hydrocacbon (khi sản xuất rượu tổng hợp)... Những tạp chất này làm giảm chất lượng axit sunfuric và gây khó khăn cho quá trình cô đặc. Vì vậy, có thể dùng ngay axit này vào những mục đích không yêu cầu chất lượng và nồng độ cao, như sản xuất supe photphat, tẩy rửa kim loại... hoặc trước khi cô đặc phải tách các tạp chất đó ra.

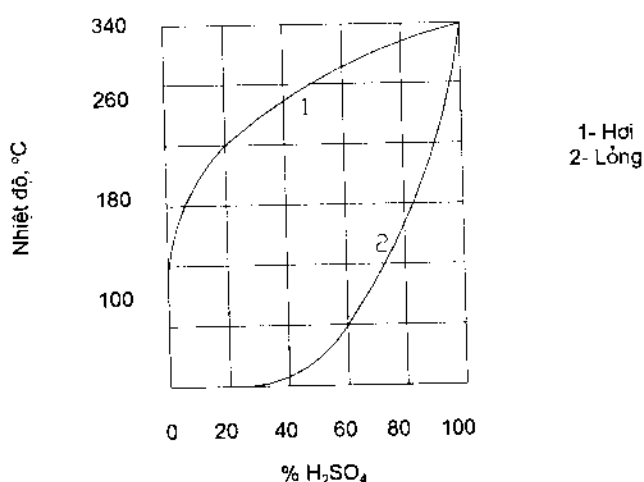
7.1- CƠ SỞ HOÁ LÝ CỦA QUÁ TRÌNH CÔ ĐẶC DUNG DỊCH AXIT SUNFURIC

Cô đặc dung dịch axit sunfuric chính là quá trình tách nước khỏi nó. Lượng nước m_n cần tách khỏi axit loãng xác định theo công thức:

$$m_n = m_a \left(\frac{C_2}{C_1} - 1 \right)$$

m_a : lượng dung dịch axit sunfuric thu được sau cô đặc;

C_1, C_2 : nồng độ dung dịch axit trước và sau khi cô đặc, % H_2SO_4 .



Hình 3-66: Đồ thị sôi của hệ $H_2SO_4 - H_2O$.

Hình (3-66) là biểu đồ sôi của dung dịch axit sunfuric. Đường cong dưới chỉ quan hệ giữa nhiệt độ sôi của dung dịch và thành phần của nó. Đường cong trên chỉ quan hệ giữa hàm lượng H_2SO_4 trong pha hơi và nhiệt độ sôi của dung dịch.

Như đã thấy, hàm lượng H_2SO_4 trong pha hơi và pha lỏng rất khác nhau. Khi dung dịch có nồng độ nhỏ hơn 70% H_2SO_4 thì pha hơi thực tế chỉ có H_2O mà không có H_2SO_4 . Khi tăng nồng độ dung dịch thì hàm lượng H_2SO_4 trong pha hơi tăng dần.

Ví dụ, hơi trên dung dịch axit sunfuric nồng độ 85% có khoảng 0,1% H_2SO_4 , còn trên dung dịch 95% có tới 15% H_2SO_4 , trên dung dịch có nồng độ 98,3% thì thành phần pha hơi và pha lỏng như nhau. Như vậy, khi bốc hơi dung dịch axit sunfuric thì nồng độ của nó tăng dần đến 98,3% sau đó không thay đổi. Điều đó có nghĩa, không thể cô đặc dung dịch axit sunfuric lên nồng độ cao hơn 98,3% H_2SO_4 .

Cô đặc dung dịch axit sunfuric gồm hai quá trình chính: đun nóng dung dịch axit và bốc hơi nước. Vì vậy lượng nhiệt cung cấp cho quá trình cô đặc gồm:

- Nhiệt cần thiết để đun nóng dung dịch từ nhiệt độ đầu đến nhiệt độ cô đặc:

$$Q_1 = m.(H_2-H_1)$$

trong đó m: lượng dung dịch cần đun nóng, kg;

H_1, H_2 : hàm nhiệt của dung dịch ở nhiệt độ trước và sau khi đun, kJ/kg.

- Nhiệt dehydrat, về trị số bằng nhiệt pha loãng vì phân:

$$Q_2 = 272.(\frac{100 - C_1}{150 - C_1} - \frac{100 - C_2}{150 - C_2})$$

- Nhiệt bay hơi nước (nhiệt hoá hơi):

$$Q_3 = 351,5.\sqrt[3]{365 - t}$$

t: nhiệt độ bốc hơi, °C.

- Nhiệt tổn thất ra môi trường xung quanh phụ thuộc vào cấu tạo thiết bị, chế độ làm việc và năng suất của nó.

Trong quá trình cô đặc dung dịch axit sunfuric, cùng với hơi nước cũng có một lượng H_2SO_4 bay hơi, gây nên tổn thất axit.

Nồng độ dung dịch càng cao thì H_2SO_4 bay hơi càng nhiều. Tuy nhiên, trong các thiết bị cô đặc hiện đại, lượng H_2SO_4 bay hơi không nhiều lắm, nên khi tính toán cân bằng nhiệt có thể bỏ qua nhiệt bay hơi axit.

Để cô đặc dung dịch axit sunfuric, có nhiều loại thiết bị khác nhau. Tùy theo phương pháp truyền nhiệt từ khí đến dung dịch axit mà có thể chia các thiết bị cô đặc ra làm hai nhóm: thiết bị cho tiếp xúc trực tiếp khí nóng với dung dịch axit và thiết bị đốt nóng bên ngoài (truyền nhiệt qua thành thiết bị). Với nhóm thứ hai, có thể cô đặc trong chân không hoặc ở áp suất thường.

7.2- CÁC LOẠI THIẾT BỊ CÔ ĐẶC DUNG DỊCH AXIT SUNFURIC

7.2.1- Thiết bị cô đặc trực tiếp

Ở những thiết bị này, điều kiện tiếp xúc giữa khí và lỏng rất tốt, dung dịch axit cô đặc không cần đun sôi, cấu tạo thiết bị đơn giản, tương đối kinh tế... Vì vậy, chúng được sử dụng khá rộng rãi.

7.2.1.1- Thiết bị cô đặc kiểu sủi bọt

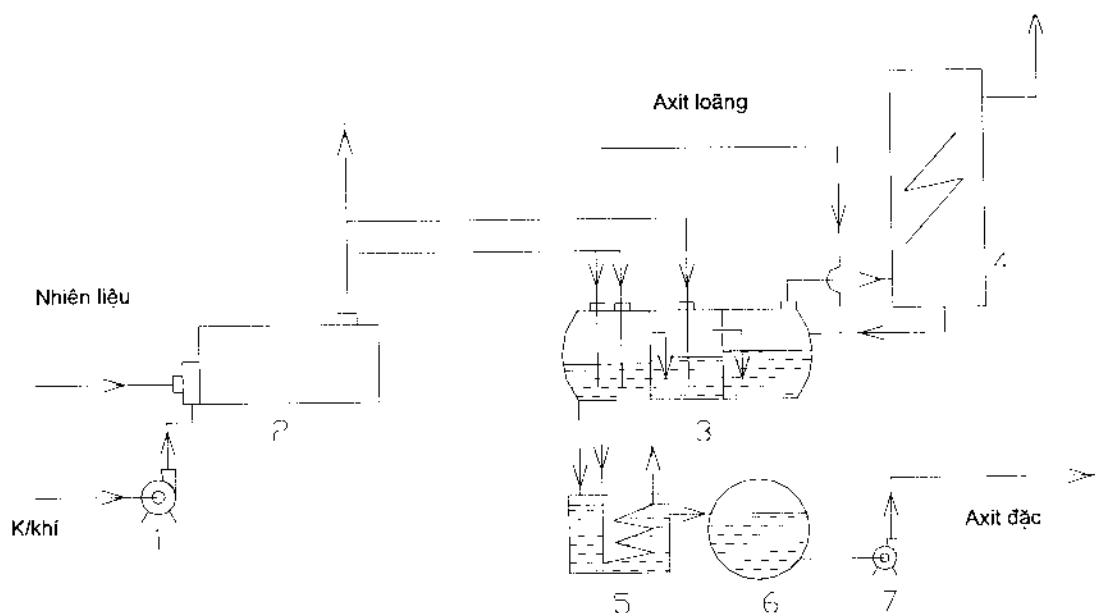
Thiết bị cô đặc kiểu sủi bọt là một hình trụ nằm ngang, có ba ngăn. Dung dịch axit loãng được đưa vào ngăn thứ ba (theo đường khí đi) rồi theo các rãnh bên trong các tường ngăn chảy dần sang ngăn thứ hai, thứ nhất.

Khí nóng (800-900°C) từ lò đốt 2 theo đường ống và các khuỷu sủi bọt qua lớp

axit ở các ngăn (tương tự thiết bị ngưng tụ sủi bọt). Qua các ngăn, nồng độ dung dịch axit tăng dần, đến ngăn đầu, nhiệt độ axit lên tới 230-250°C, nồng độ đạt 93-95% H_2SO_4 , do đó có một lượng H_2SO_4 bay hơi cùng hơi nước và hỗn hợp khí sau ngăn đầu bị bão hoà hơi H_2SO_4 .

Ở ngăn thứ hai, vì nhiệt độ và nồng độ dung dịch axit tương đối thấp nên độ quá bão hoà của hơi H_2SO_4 ở đây rất lớn, vượt quá độ bão hoà tới hạn, dẫn đến hiện tượng tạo mù. Hàm lượng mù trong hỗn hợp khí sau ngăn thứ hai tới 50 g/m³ (chưa kể giọt axit do khí kéo theo). Để tách mù và giọt axit, khí được đưa qua lọc điện ướt 4 trước khi thải ra ngoài trời.

Axit đậm đặc lấy ra từ ngăn đầu, đưa qua làm nguội rồi bơm về kho.



Hình 3-67: Sơ đồ thiết bị cô đặc kiểu sủi bọt:

- | | |
|-----------------------------|---------------------|
| 1- quạt không khí; | 5- làm nguội axit; |
| 2- lò đốt nhiên liệu; | 6- thùng chứa axit; |
| 3- thiết bị cô đặc sủi bọt; | 7- bơm axit. |
| 4- lọc điện ướt; | |

Ở lò đốt, có một phần nhiên liệu cháy không hoàn toàn. Chúng đi theo khí lò và khử H_2SO_4 thành SO_2 , gây tổn thất axit (khoảng 1-2%). Ngoài ra các tạp chất có trong dung dịch axit ban đầu (nitơ oxit, muối, cặn, các hợp chất hữu cơ...) cũng gây khó khăn cho quá trình cô đặc và làm tăng tổn thất axit.

Khi nồng độ ban đầu của dung dịch axit là 68-70%, nồng độ sản phẩm 93-95% thì năng suất của thiết bị này khoảng 180-200 tấn H_2SO_4 /ngày.

7.2.1.2- Thiết bị cô đặc kiểu venturi

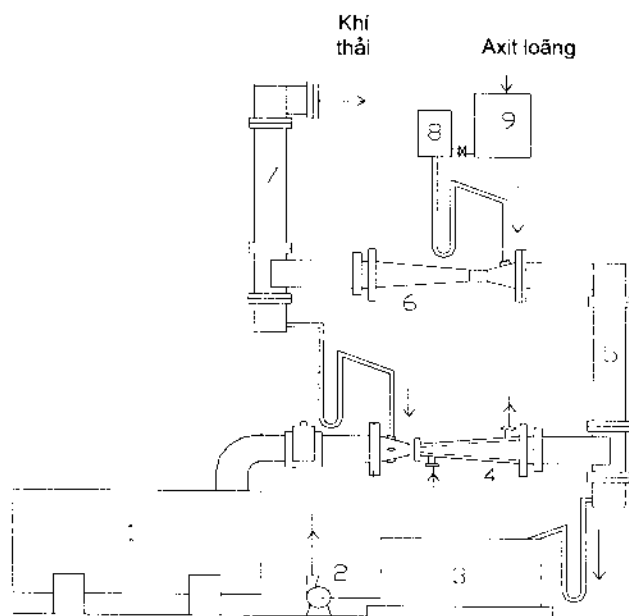
Thiết bị cô đặc kiểu sủi bọt có năng suất tương đối thấp, nên gần đây người ta còn sử dụng thiết bị cô đặc kiểu venturi cấu tạo đơn giản, có năng suất và các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật khác khá cao.

Hình (3-68) giới thiệu sơ đồ thiết bị cô đặc có hai ống venturi.

Dung dịch axit loãng được đưa vào ống venturi II. Ở đây, nhờ dòng khí thổi qua với tốc độ rất lớn (100-160 m/giây) nên dung dịch axit bị phân tán thành những giọt rất nhỏ, bề mặt bốc hơi rất lớn.

Đến phần mở rộng của venturi, tốc độ khí giảm, các giọt axit va chạm vào nhau thành những giọt lớn hơn và bị tách ra ở xyclon 7. Sau đó quá trình lặp lại ở ống venturi I và xyclon 5. Cuối cùng, axit đặc chảy về thiết bị làm nguội 3 rồi đưa về kho.

Khí lò có nhiệt độ 950-1000°C qua hai ống venturi được làm nguội xuống 220-230°C (ở ống I) và 150°C (ở ống II).



Hình 3-68: Sơ đồ thiết bị cô đặc kiểu venturi:

- | | |
|----------------------------|------------------------------|
| 1- lò đốt nhiên liệu; | 5,7 - xyclon phân ly; |
| 2- bơm axit; | 6- ống venturi II (tách mù); |
| 3- làm nguội axit; | 8- thùng định mức; |
| 4- ống venturi I (cô đặc); | 9- thùng cao vị. |

Ưu điểm nổi bật của thiết bị cô đặc kiểu venturi là cường độ quá trình rất lớn nên nhiệt độ trong ống thấp, thời gian tiếp xúc giữa khí và dung dịch axit rất ngắn, do đó giảm được mức phân huỷ H_2SO_4 , giảm hàm lượng mù axit và các chỉ tiêu tiêu hao

điện, nước... Tuy nhiên, thiết bị loại này có nhược điểm là trở lực khá lớn (1700-2050 mm H₂O).

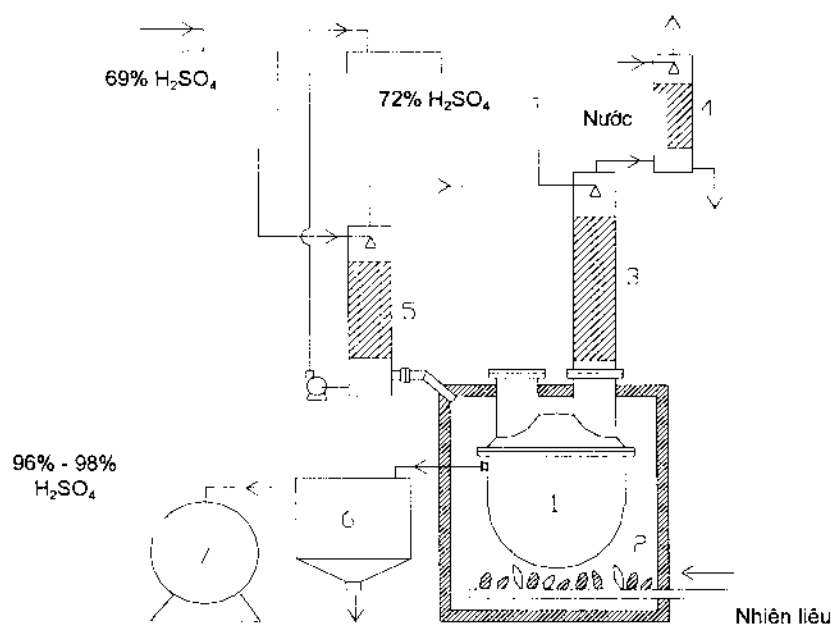
Năng suất thiết bị cô đặc kiểu venturi khoảng 400 tấn H₂SO₄/ngày.

7.2.2- Thiết bị cô đặc gián tiếp

7.2.2.1- Thiết bị làm việc theo nguyên tắc chưng cất

Ở thiết bị này, dung dịch axit được đun sôi trong nồi chưng kín. Hơi bay lên được đưa vào tháp chưng cất loại đĩa hoặc đệm. Dung dịch axit loãng tưới từ đỉnh tháp xuống. Càng xuống dưới tháp, pha lỏng càng giàu cấu tử khó bay hơi (H₂SO₄), càng lên trên, pha hơi càng giàu cấu tử dễ bay hơi (H₂O). Kết quả thu được axit sunfuric đậm đặc, còn hơi thứ bay lên chủ yếu là nước.

Hình (3-69) giới thiệu sơ đồ thiết bị cô đặc kiểu chưng cất.



Hình 6-39:

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1- nồi chưng; | 5- tháp tận dụng nhiệt; |
| 2- lò đốt nhiên liệu; | 6- làm nguội axit; |
| 3- tháp chưng cất; | 7- thùng chứa axit đặc. |
| 4 - ngưng tụ hơi nước | |

Hơi axit từ nồi chưng 1 (đốt nóng bằng khí lò ở bên ngoài) bốc lên, đi vào tháp chưng cất 3. Ở đây xảy ra quá trình ngưng tụ hơi axit (vì nó có nhiệt độ sôi cao) và

bay hơi nước (do nhiệt ngưng tụ H_2SO_4 cung cấp). Vì trên cùng tưới dung dịch axit nồng độ 70-72% H_2SO_4 nên thực tế chỉ có nước bay hơi. Hơi nước vào tháp 4, tiếp xúc với nước nguội và ngưng tụ tạo nên áp suất âm trong hệ thống, giảm được nhiệt độ sôi của axit, do đó giảm tổn thất H_2SO_4 .

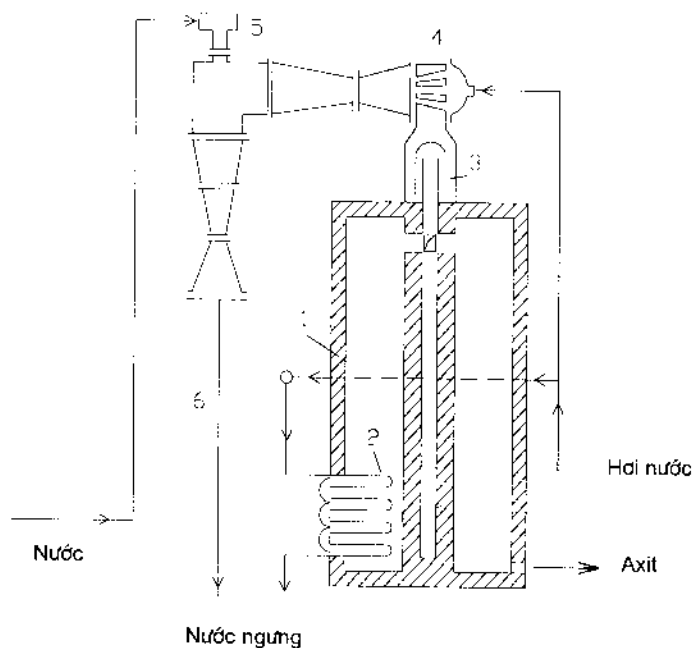
Trong nồi chưng có đặt cánh khuấy để tránh kết tủa trên thành nồi. Vì vậy, thiết bị này có thể cô đặc được cả axit bản.

Để tận dụng nhiệt của khí thải, người ta đặt thêm tháp đệm 5 tưới dung dịch axit loãng để cô đặc sơ bộ.

Ưu điểm của thiết bị cô đặc kiểu chưng cất là có thể cô đặc dung dịch đến nồng độ cao (98%), tổn thất axit nhỏ. Tất nhiên, nó cũng có một số khuyết điểm như năng suất thấp (10-20 tấn H_2SO_4 /ngày), hệ số sử dụng nhiệt thấp và dễ quá nhiệt cục bộ.

7.2.2.2- Thiết bị làm việc trong chân không

Trong chân không, axit sunfuric cũng như bất kỳ chất lỏng nào, đều sôi ở nhiệt độ thấp hơn so với ở áp suất khí quyển. Ví dụ, nhiệt độ sôi của dung dịch axit sunfuric 95% ở 760 mmHg là 300°C, còn ở 4 mmHg là 120°C.



Hình 3-70: Thiết bị cô đặc chân không:

- | | |
|-----------------|------------------------|
| 1- vỏ thiết bị; | 4- thiết bị phun hơi; |
| 2- ống hơi; | 5- làm nguội ngưng tụ; |
| 3- tách giọt; | 6- ống baromet. |

Do nhiệt độ sôi giảm, chênh lệch nhiệt độ giữa axit bay hơi và chất tải nhiệt sẽ tăng. Ngoài ra, ở nhiệt độ thấp, tốc độ ăn mòn thiết bị của axit cũng giảm, tổn thất H_2SO_4 rất nhỏ, đặc biệt giảm được quá trình khử H_2SO_4 thành SO_2 của các tạp chất hữu cơ có trong dung dịch axit loãng.

Hình (3-70) giới thiệu thiết bị cô đặc axit trong chân không, làm việc gián đoạn.

Dung dịch axit loãng được đưa vào nồi 1. Ở đây, nó được đốt nóng bằng hơi nước đi trong ống 2 (làm bằng thép silic). Hơi thứ bay lên, qua tách giọt 3 vào thiết bị làm nguội 5, hỗn hợp với nước nguội và ngưng tụ. Nước càng nguội và hơi ngưng tụ càng hoàn toàn thì độ chân không trong thiết bị cô đặc càng cao.

Để tăng độ chân không, người ta đặt thêm thiết bị phun hơi 4.

Đầu tiên, đun nóng dung dịch axit và tạo độ chân không 7 mmHg. Khi nồng độ đạt 86% H_2SO_4 thì sục không khí vào để khuấy trộn dung dịch và kéo hơi nước bay lên. Cho axit bay hơi đến 93% H_2SO_4 thì dừng lại, tháo axit ra, làm nguội rồi chuyển về kho. Sau đó lại nạp mẻ mới vào.

Thiết bị này mỗi mẻ (12 giờ) cô đặc được 50 tấn H_2SO_4 từ 68 lên 93% H_2SO_4 .

PHẦN PHỤ LỤC

Bảng 1: Tính chất của axit sunfuric

Hàm lượng, %		KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ, °C	
H ₂ SO ₄	SO ₃ tổng			Kết tinh	Sôi
1	0,816	1,0049	0,990	- 0,3	100,2
2	1,633	1,0116	0,980	- 0,6	100,4
3	2,450	1,0183	0,970	- 1,4	100,6
4	3,265	1,0250	0,961	- 1,5	100,8
5	4,08	1,0317	0,951	- 2,0	101,0
6	4,90	1,0385	0,942	- 2,6	101,2
7	5,71	1,0453	0,932	- 3,1	101,4
8	6,53	1,0522	0,923	- 3,6	101,6
9	7,35	1,0591	0,914	- 4,2	101,8
10	8,16	1,0661	0,905	- 4,7	102,0
11	8,98	1,0731	0,896	- 5,3	102,2
12	9,80	1,0802	0,887	- 6,0	102,4
13	10,61	1,0874	0,878	- 6,7	102,7
14	11,43	1,0947	0,869	- 7,6	102,9
15	12,25	1,1029	0,861	- 8,5	103,1
16	13,06	1,1094	0,852	- 9,4	103,4
17	13,88	1,1168	0,844	- 10,3	103,6
18	14,69	1,1243	0,835	- 11,4	103,8
19	15,51	1,1318	0,827	- 12,5	104,1
20	16,33	1,1394	0,819	- 13,8	104,4
21	17,14	1,1471	0,811	- 15,2	104,6
22	17,96	1,1548	0,8025	- 16,8	104,9
23	18,78	1,1626	-	- 18,4	105,2
24	19,59	1,1704	-	- 20,2	105,5
25	20,41	1,1783	0,779	- 22,0	105,9
26	21,22	1,1862	-	- 24,2	106,3

Bảng I (tiếp theo)

Hàm lượng, %		KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ, °C	
H ₂ SO ₄	SO ₃ tổng			Kết tinh	Sôi
27	22,04	1,1942	-	- 26,5	106,6
28	22,86	1,2023	-	- 29,0	107,0
29	23,67	1,2104	-	- 31,9	107,4
30	24,49	1,2185	0,741	- 35,0	107,9
31	25,31	1,2267	-	- 38,0	108,3
32	26,12	1,2349	-	- 41,0	108,8
33	26,94	1,2432	-	- 46,8	109,0
34	27,75	1,2525	-	- 52,1	109,9
35	28,57	1,2599	0,704	- 57,7	110,5
36	29,39	1,2684	-	- 63,5	111,1
37	30,20	1,2769	-	- 70,4	111,7
38	31,02	1,2855	-	- 72,2	112,4
39	31,84	1,2941	-	- 67,8	113,1
40	32,65	1,3028	0,670	- 63,6	113,9
41	33,47	1,3116	-	- 59,2	114,7
42	34,28	1,3205	-	- 55,6	115,6
43	35,10	1,3294	-	- 52,2	116,5
44	35,92	1,3384	-	- 49,6	117,4
45	36,73	1,3476	0,637	- 46,7	118,4
46	37,55	1,3569	-	- 44,1	119,5
47	38,37	1,3663	-	- 41,6	120,6
48	39,18	1,3758	-	- 39,3	121,8
49	40,00	1,3854	-	- 37,3	123,1
50	40,82	1,3951	0,605	- 35,5	124,4
51	41,63	1,4049	0,599	- 33,9	125,8
52	42,45	1,4148	0,592	- 32,3	127,2
53	43,26	1,4248	0,586	- 31,0	128,7
54	44,08	1,4350	0,580	- 30,0	130,4
55	44,90	1,4453	0,574	- 29,3	132,0

Bảng I (tiếp theo)

Hàm lượng, %		KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ, °C	
H ₂ SO ₄	SO ₃ tổng			Kết tinh	Sôi
56	45,71	1,4557	0,568	- 28,8	133,8
57	46,53	1,4662	0,562	- 28,3	135,7
58	47,35	1,4768	0,557	- 28,4	137,6
59	48,16	1,4875	0,551	- 28,7	139,6
60	48,98	1,4983	0,545	- 29,3	141,8
61	49,79	1,5091	0,539	- 30,1	144,0
62	50,61	1,5200	0,534	- 31,4	146,4
63	51,43	1,5310	0,528	- 33,0	148,8
64	52,24	1,5421	0,522	- 35,3	151,4
65	53,06	1,5533	0,517	- 36,7	154,1
66	53,88	1,5646	0,511	- 37,1	156,8
67	54,69	1,5760	0,506	- 37,9	159,7
68	55,51	1,5874	0,5003	- 39,1	162,8
69	56,53	1,5989	0,4948	- 41,0	165,9
70	57,14	1,6105	0,4894	- 42,0	169,2
71	57,96	1,6221	0,4841	- 40,6	172,6
72	58,78	1,6338	0,4787	- 39,9	176,2
73	59,59	1,6456	0,4734	- 39,5	179,9
74	60,41	1,6574	0,4682	- 36,2	183,8
75	61,22	1,6692	0,4629	- 29,5	187,8
76	62,04	1,6810	0,4577	- 22,2	191,2
77	62,86	1,6927	0,4525	- 15,5	196,2
78	63,67	1,7043	0,4473	- 9,5	200,7
79	64,49	1,7158	0,4422	- 5,0	205,4
80	65,30	1,7272	0,4371	- 0,1	210,2
81	66,12	1,7383	0,4320	3,3	215,2
82	66,94	1,7491	0,4269	5,9	220,4
83	67,75	1,7594	0,4218	7,5	225,7

Bảng I (tiếp theo)

Hàm lượng, %		KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ, °C	
H ₂ SO ₄	SO ₃ tổng			Kết tinh	Sôi
84	68,57	1,7693	0,4168	8,5	231,3
85	69,39	1,7786	0,4118	8,0	237,1
86	70,20	1,7872	0,4068	6,0	243,0
87	71,02	1,7951	0,4018	4,6	249,2
88	71,84	1,8022	0,3968	2,1	255,5
89	72,65	1,8087	0,3918	- 1,4	262,1
90	73,47	1,8144	0,3869	- 5,5	268,9
91	74,28	1,8195	0,3820	- 11,5	275,8
92	75,10	1,8240	0,3771	- 17,5	283,2
93	75,92	1,8279	0,3721	- 27,0	290,6
94	76,73	1,8312	0,3672	- 31,9	298,4
95	77,55	1,8337	0,3624	- 22,6	306,3
96	78,36	1,8355	0,3575	- 12,6	314,5
97	79,18	1,8363	0,3526	- 7,0	323,0
98	80,00	1,8365	0,3477	- 0,7	332,4
99	80,91	1,8342	0,3429	4,5	318,0
100	81,63	1,8305	0,3380	10,37	296,2

Bảng II: Nhiệt dung Cp (kcal/kg.độ) của dung dịch H₂SO₄

Nồng độ H ₂ SO ₄ , %	Nhiệt độ, °C					
	20	22,5	25	40	60	80
5	0,957	0,957	0,957	0,957	0,957	0,956
10	0,917	0,917	0,916	0,915	0,918	0,913
15	0,880	0,880	0,879	0,878	0,878	0,873
20	0,844	0,844	0,842	0,842	0,841	0,834
25	0,808	0,806	0,805	0,804	0,807	0,795
30	0,768	0,768	0,767	0,765	0,767	0,759
35	0,724	0,724	0,726	0,727	0,724	0,722
40	0,683	0,681	(0,683)	0,683	0,684	0,685
45	0,636	0,638	0,639	0,642	0,643	0,645
50	0,596	0,597	0,598	0,602	0,613	0,610
55	0,559	0,559	0,561	0,565	0,576	0,577
60	0,528	0,526	0,528	0,533	0,543	0,549
65	0,499	0,497	0,500	0,505	0,516	0,524
70	0,475	0,472	0,476	0,483	0,494	0,504
72,5	0,466	0,462	0,467	0,474	0,485	0,498
75	0,460	0,455	0,460	0,467	0,476	0,493
77,5	0,453	0,450	0,455	0,463	0,470	0,480
80	0,448	0,447	0,452	0,460	0,465	0,477
82,5	0,446	0,444	0,449	0,453	0,458	0,465
85	0,438	0,437	0,440	0,443	0,446	0,452
87,5	0,420	0,416	0,422	0,425	0,433	0,438
90	0,396	0,394	0,398	0,405	0,415	0,420
92,5	0,373	0,372	0,376	0,380	0,391	0,399
95	0,354	0,351	0,357	0,364	0,370	0,382
97,5	0,341	0,338	0,342	0,353	0,358	0,366
100	0,335	0,332	0,3374	0,343	0,351	0,359

Bảng III: Tính chất của oleum

Hàm lượng, %			KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ	
SO ₃ tự do	SO ₃ tổng	H ₂ SO ₄			Kết tinh	Sôi
0	81,63	100,00	1,8305	0,3380	10,37	296,2
1	81,81	100,225	1,8335	-	9,6	287,3
2	82,00	100,45	1,8366	0,3381	8,7	278,7
3	82,18	100,68	1,8397	-	7,7	270,3
4	82,36	100,90	1,8429	0,3382	6,6	262,6
5	82,52	101,12	1,8461	-	5,4	255,1
6	82,73	101,36	1,8493	0,3383	4,1	247,8
7	82,92	101,58	1,8525	-	2,8	240,8
8	83,10	101,80	1,8558	0,3384	1,5	234,0
9	83,29	102,03	1,8591	-	0,0	227,3
10	83,47	102,25	1,8624	0,3385	- 1,5	220,9
11	83,67	102,48	1,8658	-	- 2,9	214,7
12	83,83	102,70	1,8691	0,3386	- 4,5	208,6
13	84,02	102,92	1,8725	-	6,0	202,8
14	84,20	103,15	1,8759	-	- 7,5	197,1
15	84,39	103,38	1,8793	0,3389	- 9,3	191,6
16	84,57	103,60	1,8827	-	- 9,0	186,3
17	84,75	103,82	1,8864	-	- 5,8	181,1
18	84,94	104,05	1,8899	-	- 2,8	176,1
19	85,12	104,28	1,8933	-	- 0,1	171,3
20	85,30	104,50	1,8968	0,3395	2,5	166,6
21	85,49	104,72	1,9002	-	5,0	162,1
22	85,67	104,95	1,9037	-	7,4	157,7
23	85,85	105,18	1,9071	-	9,8	153,5
24	86,04	105,40	1,9105	-	11,9	149,4
25	86,22	105,62	1,9139	0,3408	13,7	145,5
26	86,41	105,85	1,9173	-	15,5	141,7
27	86,58	106,08	1,9206	-	17,1	138,0

Bảng III (tiếp theo)

Hàm lượng, %			KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ	
SO ₃ tự do	SO ₃ tổng	H ₂ SO ₄			Kết tinh	Sôi
28	86,77	106,30	1,9240	-	18,7	134,4
29	86,95	106,52	1,9273	-	20,3	131,0
30	87,14	106,75	1,9307	0,3431	21,8	127,7
31	87,33	106,98	1,9338	-	23,3	124,5
32	87,51	107,20	1,9370	0,3445	24,7	121,5
33	87,69	107,42	1,9403	-	26,1	118,5
34	87,87	107,65	1,9434	0,3462	27,5	115,6
35	88,06	107,88	1,9464	-	28,7	112,9
36	88,24	108,10	1,9494	0,3482	30,0	110,2
37	88,42	108,32	1,9524	-	31,1	107,7
38	88,61	108,55	1,9553	0,3506	32,1	105,2
39	88,80	108,78	1,9581	-	33,1	102,9
40	88,98	109,00	1,9611	0,3535	33,7	100,0
41	89,16	109,22	1,9637	-	34,3	98,4
42	89,34	109,45	1,9665	0,3569	34,6	96,3
43	89,53	109,68	1,9691	-	34,9	94,4
44	89,71	109,90	1,9717	-	35,0	92,4
45	89,90	110,12	1,9742	0,3631	35,0	90,5
46	90,09	110,35	1,9766	0,3654	34,9	88,7
47	90,27	110,58	1,9789	-	34,5	87,0
48	90,45	110,80	1,9812	0,3706	33,8	85,3
49	90,63	111,02	1,9834	-	32,8	83,7
50	90,82	111,25	1,9855	0,3764	31,7	82,2
51	91,01	111,48	1,9875	-	30,3	80,7
52	91,19	111,70	1,9894	-	28,8	79,3
53	91,37	111,92	1,9912	-	26,9	78,0
54	91,54	112,15	1,9930	-	24,8	76,7

Bảng III (tiếp theo)

Hàm lượng, %			KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ	
SO ₃ tự do	SO ₃ tổng	H ₂ SO ₄			Kết tinh	Sôi
55	91,74	112,38	1,9946	0,3943	22,6	75,4
56	91,92	112,60	1,9961	-	19,9	74,2
57	92,10	112,82	1,9975	-	17,2	73,0
58	92,98	113,05	1,9989	-	14,1	71,9
59	92,47	113,28	1,9999	-	10,8	70,8
60	92,65	113,50	2,0012	0,4172	7,6	69,8
61	92,83	113,72	2,0020	-	3,9	68,8
62	93,02	113,95	2,0030	-	1,2	67,2
63	93,21	114,18	2,0029	-	0,35	66,9
64	93,39	114,40	2,0029	-	- 0,7	66,0
65	93,57	114,62	2,0028	0,4452	- 0,35	65,2
66	93,75	114,85	2,0028	-	1,45	64,4
67	93,94	115,08	2,0027	-	2,3	63,6
68	94,12	115,30	2,0027	-	3,7	62,8
69	94,30	115,52	2,0026	-	4,9	62,0
70	94,49	115,75	2,0025	0,4766	6,1	61,3
71	94,67	115,98	2,0024	-	7,0	60,5
72	94,85	116,20	2,0023	-	8,2	59,9
73	95,03	116,42	2,0022	-	9,5	59,3
74	95,22	116,65	2,0019	-	10,8	58,6
75	95,41	116,88	2,0013	0,514	12,0	58,0
76	95,60	117,10	2,0004	-	13,2	57,4
77	95,78	117,33	1,9992	-	14,3	56,8
78	95,96	117,55	1,9979	-	15,3	56,2
79	96,14	117,78	1,9964	-	16,15	55,6
80	96,32	118,00	1,9947	0,552	16,9	55,0
81	96,51	118,22	1,9930	-	17,5	54,5

Bảng III (tiếp theo)

Hàm lượng, %			KL riêng g/cm ³	Nhiệt dung cal/g.độ	Nhiệt độ	
SO ₃ tự do	SO ₃ tổng	H ₂ SO ₄			Kết tinh	Sôi
82	96,69	118,45	1,9909	-	18,1	53,9
83	96,88	118,68	1,9888	-	18,5	53,4
84	97,06	118,90	1,9864	-	18,8	52,8
85	97,24	119,12	1,9836	0,588	19,1	52,3
86	97,43	119,35	1,9808	-	19,3	51,8
87	97,61	119,58	1,9778	-	19,4	51,3
88	97,80	119,80	1,9745	-	19,4	50,7
89	97,98	120,02	1,9712	-	19,4	50,2
90	98,16	120,25	1,9678	0,620	19,3	49,7
91	98,35	120,48	1,9638	-	19,2	49,2
92	98,53	120,70	1,9599	-	19,0	48,7
93	98,72	120,92	1,9557	-	18,8	48,2
94	98,90	121,15	1,9512	-	18,6	47,7
95	99,08	121,38	1,9467	0,641	18,4	47,2
96	99,27	121,60	1,9419	-	18,1	46,7
97	99,45	121,82	1,9369	-	17,8	46,2
98	99,64	122,05	1,9315	-	17,5	45,7
99	99,82	122,28	1,9260	-	17,2	45,2
100	100,00	122,50	1,9203	0,644	16,8	44,7

Bảng IV: Áp suất hơi bão hoà trên dung dịch axit sunfuric và oleum

Nồng độ, % H ₂ SO ₄	Áp suất suất hơi bão hoà (mmHg) ở các nhiệt độ									
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C	200 °C
0	17,5	55,3	149	355	760	-	-	-	-	-
10	16,6	52,9	143	337	720	-	-	-	-	-
20	15,4	48,6	113	314	678	-	-	-	-	-
30	13,2	41,7	116	273	590	-	-	-	-	-
40	9,95	31,8	87,3	211	574	-	-	-	-	-
50	6,20	20,3	58,0	143	326	670	-	-	-	-
55	4,43	14,8	43,0	108	253	522	-	-	-	-
60	2,87	9,85	29,3	75,3	178	377	760	-	-	-
65	1,61	5,66	18,6	47,0	114	251	525	-	-	-
70	0,723	2,75	9,12	26,0	67,0	153	332	665	-	-
75	0,284	1,14	3,98	12,0	32,0	76,5	173	354	685	-
80	0,084	0,381	1,47	4,77	13,9	35,6	85,5	188	378	735
85	0,026	0,125	0,411	1,77	5,39	14,5	36,3	82	169	340
90	0,005	0,027	0,120	0,450	1,49	4,19	11,2	27,7	59	120
95	-	0,002	0,013	0,061	0,237	0,79	2,4	6,5	15,9	36,7
98,3	2.10 ⁻⁴	10 ⁻³	5.10 ⁻³	0,02	0,07	0,22	0,65	1,62	3,55	7,76
SO ₃ (tự do)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	1,8	5,3	17	32	71	145	275	501
10	-	1,0	3,7	11	30	72	169	328	636	-
15	-	2,0	7,4	22	60	148	331	692	-	-
20	0,8	3,3	12	39	107	267	606	-	-	-
25	1,5	5,8	22	71	191	477	-	-	-	-
30	2,0	9,1	36	115	312	-	-	-	-	-
35	3,6	15	59	191	-	-	-	-	-	-
65	85	295	-	-	-	-	-	-	-	-
100	190	600	-	-	-	-	-	-	-	-

Bảng V: Áp suất hơi riêng phần của H_2SO_4 trên dung dịch axit sunfuric

Nhiệt độ, °C	Áp suất hơi H_2SO_4 , mmHg khi nồng độ dung dịch axit sunfuric				
	85%	90%	93%	95%	98%
0	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$6,1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
20	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
40	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$9,9 \cdot 10^{-4}$
60	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$
80	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$6,6 \cdot 10^{-3}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
100	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-2}$
120	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$2,14 \cdot 10^{-1}$
140	$4,9 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$2,09 \cdot 10^{-1}$	$3,25 \cdot 10^{-1}$	$5,92 \cdot 10^{-1}$
160	$1,29 \cdot 10^{-1}$	$2,45 \cdot 10^{-1}$	$5,35 \cdot 10^{-1}$	$8,29 \cdot 10^{-1}$	1,49
180	$3,11 \cdot 10^{-1}$	$5,81 \cdot 10^{-1}$	1,26	1,95	3,47
200	$6,94 \cdot 10^{-1}$	1,28	2,77	4,25	7,51
220	1,45	2,65	5,70	8,71	15,3
240	2,87	5,19	11,1	16,9	29,3
75	$8,4 \cdot 10^{-5}$	$5,9 \cdot 10^{-4}$	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-2}$
80	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$

*Bảng VI: Nhiệt tạo thành dung dịch axit sunfuric từ khí SO₃ và nước
(kcal/kg H₂O)*

Nồng độ axit tạo thành		Nhiệt độ, °C		
% SO ₃ tổng	% H ₂ SO ₄	0	50	100
24,5	30	190	200	211
28,6	35	232	243	256
32,7	40	278	291	306
36,7	45	327	343	361
40,8	50	383	401	422
44,9	55	445	467	491
49,0	60	514	540	569
53,1	65	593	623	656
57,1	70	677	714	752
61,2	75	782	822	866
65,3	80	902	948	1000
69,4	85	1043	1098	1159
72,7	89	1186	1247	1318
73,5	90	1212	1276	1349
74,3	91	1251	1317	1393
75,1	92	1290	1359	1437
75,9	93	1332	1404	1485
77,6	94	1375	1450	1535
77,6	95	1421	1500	1586
78,4	96	1469	1548	1641
79,2	97	1520	1604	1699
80,0	98	1573	1669	1758
80,8	99	1631	1720	1823
81,63	100	1693	1785	1892

*Bảng VII: Nhiệt tạo thành dung dịch oleum từ khí SO₃ và nước
(kcal/kg H₂O)*

Nồng độ oleum tạo thành		Nhiệt độ, °C			
%SO ₃ tự do	%SO ₃ tổng	0	50	100	150
0	81,63	1721	1817	1926	2036
2	82,00	1736	1830	1940	2060
5	82,52	1765	1875	1982	2096
7,5	83,00	1784	1895	2010	2132
10	83,47	1808	1920	2041	2163
13	84,02	1841	1952	2080	2206
15	84,39	1858	1976	2108	2238
18,3	85,00	1903	2023	2155	2287
20,0	85,31	1926	2046	2184	2327
23,8	86,00	1982	2106	2226	2395
25,0	86,22	2002	2128	2256	2416
29,3	87,00	2070	2180	2348	2509
30,0	87,14	2074	2186	2353	2516
34,7	88,00	2148	2280	2461	2624
35,0	88,06	2152	2282	2467	2640
40,0	88,98	2262	2398	2590	2755
40,1	89,00	2280	2424	2680	2767
45,6	90,00	2400	2548	2719	2892
50,0	90,82	2547	2685	2890	3067
60,0	92,65	2934	3078	3290	3468
70,0	94,49	3562	3669	3901	4095

Bảng VIII: Nhiệt hỗn hợp SO_3 lỏng với nước

Nồng độ dung dịch tạo thành	Nhiệt toả ra, kcal/mol SO_3 ở các nhiệt độ				
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
<u>% H_2SO_4</u>					
80	16,0	16,1	16,2	16,3	16,4
85	16,6	16,7	16,8	16,9	17,0
90	17,3	17,5	17,8	18,0	18,2
95	18,3	18,8	19,2	19,7	20,1
98	19,4	20,1	20,8	21,5	22,2
99,3	22,2	23,3	24,3	-	-
100	26,4	28,2	-	-	-
<u>% SO_3 tự do</u>					
3,2	20,6	21,5	22,5	23,4	24,3
10	19,3	20,2	21,1	22,1	23,0
20	17,4	18,2	19,2	20,1	20,9
30	15,2	16,3	17,1	18,0	18,7
40	13,4	14,2	15,0	15,7	16,5
50	11,9	12,7	13,4	-	-
80	4,9	5,3	-	-	-

Bảng IX: Nhiệt hoà tan vì phân trong dung dịch axit sunfuric và oleum

IX-1: Nhiệt hoà tan SO_3 lỏng vào axit sunfuric và oleum

Nồng độ dung dịch tạo thành	Nhiệt toả ra, kcal/mol SO_3 ở các nhiệt độ				
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
<u>% H_2SO_4</u>					
80	21,0	22,1	23,0	23,9	24,9
85	18,6	19,6	20,5	21,4	22,4
90	16,2	17,2	18,1	19,0	20,0
95	13,6	14,6	15,5	16,4	17,4
98	11,8	12,8	13,7	14,6	15,0
99,3	10,7	11,7	12,6	13,5	14,5
100	5,45	6,45	7,35	8,25	9,25
<u>% SO_3 tự do</u>					
3,2	5,25	6,07	6,84	7,72	8,55
10	4,75	5,54	6,33	7,12	7,90
20	4,13	4,84	5,55	6,25	6,97
30	3,46	3,98	4,52	5,06	5,60
40	2,74	3,12	3,50	3,89	4,27
50	1,49	1,71	1,94	-	-
80	0,45	0,49	-	-	-

IX-2: Nhiệt hoà tan nước vào oleum

Nồng độ dung dịch tạo thành	Nhiệt toả ra, kcal/mol H_2O ở các nhiệt độ				
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
<u>% SO_3 tự do</u>					
3,2	16,0	16,1	16,2	16,3	16,4
10	16,6	16,7	16,8	16,9	17,0
20	17,3	17,5	17,8	18,0	18,2
30	18,3	18,8	19,2	19,7	20,1
40	19,4	20,1	20,8	21,5	22,2
50	22,2	23,3	24,3	-	-
80	26,4	28,2	-	-	-

IX-3: Nhiệt hoà tan nước vào axit sunfuric

% H ₂ SO ₄	80	85	90	95	98	99,3	100
Q, cal/mol H ₂ O	3,65	4,78	6,18	8,0	9,5	10,5	15,75

Bảng X: Nhiệt dung của các khí và hơi nước (cal/g.độ)

T °C	SO ₂	O ₂	N ₂	SO ₃	H ₂ O	Kh/khí	H ₂ S
0	0,1450	0,2185	0,2461	0,1450	0,4441	0,2397	0,3600
10	0,1463	0,2190	0,2462	0,1475	0,4448	0,2399	0,3606
20	0,1476	0,2194	0,2463	0,1500	0,4456	0,2400	0,3612
30	0,1489	0,2198	0,2463	0,1525	0,4463	0,2402	0,3618
40	0,1502	0,2203	0,2464	0,1550	0,4471	0,2403	0,3624
50	0,1515	0,2208	0,2465	0,1575	0,4478	0,2405	0,3630
60	0,1528	0,2212	0,2466	0,1600	0,4485	0,2407	0,3636
70	0,1541	0,2216	0,2467	0,1625	0,4493	0,2408	0,3642
80	0,1554	0,2221	0,2467	0,1650	0,4500	0,2410	0,3648
90	0,1567	0,2226	0,2468	0,1675	0,4508	0,2411	0,3654
100	0,1580	0,2230	0,2469	0,1700	0,4515	0,2413	0,3660
110	0,1592	0,2237	0,2471	0,1720	0,4527	0,2416	0,3667
120	0,1604	0,2244	0,2473	0,1740	0,4539	0,2420	0,3674
130	0,1616	0,2251	0,2476	0,1760	0,4551	0,2423	0,3681
140	0,1628	0,2258	0,2478	0,1780	0,4563	0,2427	0,3688
150	0,1640	0,2265	0,2479	0,1800	0,4575	0,2430	0,3695
160	0,1652	0,2272	0,2482	0,1820	0,4587	0,2433	0,3702
170	0,1664	0,2279	0,2484	0,1840	0,4599	0,2437	0,3709
180	0,1676	0,2286	0,2487	0,1860	0,4611	0,2440	0,3716
190	0,1688	0,2293	0,2489	0,1880	0,4623	0,2444	0,3723
200	0,1700	0,2300	0,2491	0,1900	0,4635	0,2447	0,3730
210	0,1710	0,2308	0,2495	0,1920	0,4649	0,2452	0,3738
220	0,1720	0,2315	0,2499	0,1940	0,4664	0,2457	0,3746
230	0,1730	0,2323	0,2503	0,1960	0,4678	0,2461	0,3754
240	0,1740	0,2330	0,2507	0,1980	0,4692	0,2466	0,3762
250	0,1750	0,2338	0,2512	0,1975	0,4706	0,2471	0,3770
260	0,1760	0,2346	0,2516	0,2010	0,4721	0,2476	0,3778

Bảng X (tiếp theo)

T °C	SO ₂	O ₂	N ₂	SO ₃	H ₂ O	Kh/khí	H ₂ S
270	0,1770	0,2353	0,2520	0,2025	0,4635	0,2481	0,3786
280	0,1780	0,2361	0,2524	0,2040	0,4749	0,2485	0,3794
290	0,1790	0,2368	0,2528	0,2060	0,4764	0,2490	0,3802
300	0,1800	0,2376	0,2532	0,2080	0,4778	0,2495	0,3810
310	0,1807	0,2383	0,2537	0,2095	0,4793	0,2501	0,3819
320	0,1814	0,2390	0,2542	0,2100	0,4809	0,2506	0,3828
330	0,1821	0,2397	0,2548	0,2115	0,4824	0,2512	0,3837
340	0,1828	0,2404	0,2553	0,2130	0,4839	0,2518	0,3846
350	0,1835	0,2411	0,2558	0,2140	0,4854	0,2524	0,3855
360	0,1842	0,2417	0,2563	0,2150	0,4870	0,2629	0,3864
370	0,1849	0,2424	0,2568	0,2165	0,4885	0,2535	0,3873
380	0,1856	0,2431	0,2574	0,2180	0,4900	0,2541	0,3882
390	0,1863	0,2438	0,2579	0,2190	0,4916	0,2546	0,3891
400	0,1870	0,2445	0,2584	0,2200	0,4931	0,2552	0,3900
410	0,1876	0,2451	0,2590	0,2110	0,4947	0,2558	0,3909
420	0,1882	0,2457	0,2595	0,2220	0,4963	0,2563	0,3918
430	0,1888	0,2463	0,2601	0,2230	0,4979	0,2569	0,3927
440	0,1894	0,2469	0,2607	0,2240	0,4995	0,2575	0,3936
450	0,1900	0,2474	0,2612	0,2250	0,5012	0,2581	0,3945
460	0,1906	0,2480	0,2618	0,2260	0,5028	0,2586	0,3954
470	0,1912	0,2486	0,2624	0,2270	0,5044	0,2592	0,3963
480	0,1918	0,2492	0,2630	0,2280	0,5060	0,2598	0,3972
490	0,1924	0,2498	0,2635	0,2290	0,5076	0,2603	0,3981
500	0,1930	0,2504	0,2641	0,2300	0,5092	0,2609	0,3990
510	0,1934	0,2509	0,2647	0,2310	0,5109	0,2614	0,3999
520	0,1938	0,2514	0,2653	0,2320	0,5125	0,2620	0,4008
530	0,1942	0,2519	0,2658	0,1330	0,5142	0,2625	0,4017
540	0,1946	0,2524	0,2664	0,2340	0,5158	0,2631	0,4026
550	0,1950	0,2528	0,2670	0,2345	0,5175	0,2636	0,4035
560	0,1954	0,2533	0,2676	0,2350	0,5192	0,2644	0,4044
570	0,1958	0,2538	0,2682	0,2360	0,5208	0,2647	0,4053

Bảng X (tiếp theo)

T °C	SO ₂	O ₂	N ₂	SO ₃	H ₂ O	Kh/khí	H ₂ S
580	0,1962	0,2543	0,2687	0,2370	0,5225	0,2652	0,4062
590	0,1966	0,2548	0,2693	0,2375	0,5241	0,2658	0,4071
600	0,1970	0,2553	0,2697	0,2380	0,5258	0,2663	0,4080
610	0,1973	0,2557	0,2702	0,2390	0,5275	0,2668	0,4089
620	0,1976	0,2561	0,2707	0,2400	0,5292	0,2673	0,4098
630	0,1979	0,2565	0,2713	0,2405	0,5309	0,2678	0,4107
640	0,1982	0,2569	0,2718	0,2410	0,5326	0,2683	0,4116
650	0,1985	0,2573	0,2723	0,2420	0,5343	0,2688	0,4125
660	0,1988	0,2577	0,2728	0,2430	0,5361	0,2692	0,4134
670	0,1991	0,2581	0,2733	0,2435	0,5378	0,2697	0,4143
680	0,1994	0,2585	0,2739	0,2440	0,5395	0,2702	0,4152
690	0,1997	0,2589	0,2744	0,2445	0,5412	0,2707	0,4161
700	0,2000	0,2593	0,2749	0,2450	0,5429	0,2712	0,4170
710	0,2003	0,2596	0,2754	0,2455	0,5446	0,2716	0,4179
720	0,2006	0,2600	0,2758	0,2460	0,5463	0,2721	0,4188
730	0,2009	0,2603	0,2763	0,1465	0,5481	0,2725	0,4197
740	0,2012	0,2607	0,2768	0,2470	0,5498	0,2730	0,4206
750	0,2015	0,2610	0,2772	0,2475	0,5515	0,2734	0,4215
760	0,2018	0,2613	0,2777	0,2480	0,5532	0,2738	0,4224
770	0,2021	0,2617	0,2782	0,2490	0,5549	0,2743	0,4233
780	0,2024	0,2620	0,2787	0,2500	0,5567	0,2747	0,4242
790	0,2027	0,2624	0,2791	0,2505	0,5584	0,2752	0,4251
800	0,2030	0,2627	0,2796	0,2510	0,5601	0,2756	0,4260
810	0,2032	0,2630	0,2800	0,2515	0,5618	0,2760	0,4268
820	0,2034	0,2633	0,2804	0,2520	0,5635	0,2764	0,4276
830	0,2036	0,2636	0,2809	0,2525	0,5651	0,2768	0,4284
840	0,2038	0,2639	0,2813	0,2530	0,5668	0,2772	0,4292
850	0,2040	0,2642	0,2817	0,2535	0,5685	0,2776	0,4300
860	0,2042	0,2644	0,2821	0,2540	0,5702	0,2779	0,4308
870	0,2044	0,2647	0,2825	0,2545	0,5719	0,2783	0,4316
880	0,2046	0,2650	0,2830	0,2550	0,5735	0,2787	0,4324

Bảng X (tiếp theo)

T °C	SO ₂	O ₂	N ₂	SO ₃	H ₂ O	Kh/khí	H ₂ S
890	0,2048	0,2653	0,2834	0,2555	0,5752	0,2791	0,4332
900	0,2050	0,2656	0,2838	0,2560	0,5769	0,2795	0,4340
910	0,2052	0,2659	0,2842	0,2565	0,5785	0,2798	0,4348
920	0,2054	0,2661	0,2845	0,2570	0,5801	0,2802	0,4356
930	0,2056	0,2664	0,2849	0,2575	0,5817	0,2805	0,4364
940	0,2058	0,2666	0,2852	0,2580	0,5833	0,2809	0,4372
950	0,2060	0,2669	0,2856	0,2585	0,5849	0,2812	0,4380
960	0,2062	0,2672	0,2860	0,2590	0,5865	0,2815	0,4388
970	0,2064	0,2674	0,2863	0,2595	0,5881	0,2819	0,4396
980	0,2066	0,2677	0,2867	0,2600	0,5897	0,2822	0,4404
990	0,2068	0,2679	0,2870	0,2605	0,5913	0,2826	0,4412
1000	0,2070	0,2682	0,2874	0,2610	0,5929	0,2829	0,4420
1010	0,2071	0,2684	0,2877	0,5944	0,2832	0,4428	
1020	0,2072	0,2686	0,2881	0,5959	0,2835	0,4436	
1030	0,2073	0,2688	0,2884	0,5974	0,2838	0,4444	
1040	0,2074	0,2690	0,2887	0,5989	0,2841	0,4452	
1050	0,2075	0,2692	0,2890	0,6004	0,2844	0,4460	
1060	0,2076	0,2695	0,2894	0,6020	0,2847	0,4468	
1070	0,2077	0,2697	0,2897	0,6035	0,2850	0,4476	
1080	0,2078	0,2699	0,2900	0,6050	0,2853	0,4484	
1090	0,2079	0,2701	0,2904	0,6064	0,2856	0,4492	
1100	0,2080	0,2703	0,2907	0,6080	0,2859	0,4500	
1110	0,2081	0,2705	0,2909	0,6094	0,2862	0,4506	
1120	0,2082	0,2707	0,2913	0,6108	0,2864	0,4512	
1130	0,2083	0,2709	0,2915	0,6122	0,2867	0,4518	
1140	0,2084	0,2711	0,2918	0,6136	0,2870	0,4524	
1150	0,2085	0,2713	0,2921	0,6150	0,2872	0,4530	
1160	0,2086	0,2715	0,2924	0,6164	0,2875	0,4536	
1170	0,2087	0,2717	0,2927	0,6178	0,2878	0,4542	
1180	0,2088	0,2719	0,2929	0,6192	0,2881	0,4548	
1190	0,2089	0,2721	0,2932	0,6206	0,2883	0,4554	
1200	0,2090	0,2723	0,2935	0,6220	0,2886	0,4560	

Bảng XI: Áp suất hơi nước bão hoà

T, °C	P, mmHg	gH ₂ O/m ³ khí	T, °C	P, mmHg	gH ₂ O/m ³ khí
0	4,579	4,85	31	33,69	32,02
1	4,926	5,20	32	35,66	33,78
2	5,294	5,56	33	37,73	35,62
3	5,685	5,95	34	39,9	37,55
4	6,101	6,363	35	42,17	39,55
5	5,543	6,80	36	44,56	41,66
6	7,013	7,26	37	47,07	43,87
7	7,513	7,75	38	49,69	46,16
8	8,045	8,27	39	52,44	48,56
9	8,609	8,82	40	55,32	51,06
10	9,209	9,42	41	58,34	53,68
11	9,844	10,01	42	61,50	56,41
12	10,518	10,66	43	64,80	59,24
13	11,231	11,40	44	58,26	62,21
14	11,987	12,07	45	71,88	65,30
15	12,788	12,83	46	75,65	68,42
16	13,634	13,63	47	79,60	71,86
17	14,530	14,48	48	83,71	75,34
18	15,477	15,37	49	88,02	75,51
19	16,477	16,30	50	92,51	82,84
20	17,535	17,25	51	97,20	86,67
21	18,650	18,327	52	102,09	90,76
22	19,827	19,42	53	107,20	95,00
23	21,068	20,56	54	112,51	99,40
24	22,377	21,77	55	118,04	104,00
25	23,756	23,03	56	123,80	108,70
26	25,210	24,36	57	129,82	113,70
27	26,740	25,75	58	136,10	117,90
28	28,350	27,21	59	142,60	124,10
29	30,040	28,84	60	149,50	129,70
30	31,820	30,34			

Bảng XII: Nhiệt hàm i (kcal/kg) và thể tích riêng v (m³/kg) của hơi nước quá nhiệt ở các áp suất

t °C	1 atm		1,5 atm		2 atm		2,5 atm		5 atm		40 atm	
	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i
100	1,730	639,2	$t_{\text{bão hoà}} = 110,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$	1,212	$t_{\text{bão hoà}} = 119,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0,9027	646,5	$t_{\text{bão hoà}} = 126,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0,7384	650,5	$t_{\text{bão hoà}} = 151,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$	0,3917
110	1,781	644,2										
120	1,830	649,0										
130	1,878	653,7										
140	1,926	658,4										
150	1,975	663,0	1,311	662,3	0,9795	661,5	0,7802	660,6	0,8003	665,5	0,3917	661,3
160	2,023	667,8	1,343	667,1	1,0030	666,4	0,8202	670,4	0,8399	675,2	0,4129	671,7
170	2,071	672,5	1,375	671,8	1,0280	671,2	0,8595	680,0	0,8790	684,8	0,4232	676,7
180	2,119	677,2	1,408	676,5	1,0520	675,9	0,8985	689,6	0,9179	694,4	0,4334	681,7
190	2,166	681,9	1,440	681,2	1,0773	680,6	0,9567	704,0	0,9937	709,2	0,4436	686,7
200	2,214	686,6	1,472	686,0	1,1010	685,4	0,9937	709,2	0,9937	709,2	0,4537	691,7
210	2,262	691,3	1,504	690,7	1,1250	690,2	1,0373	713,7	0,9937	709,2	0,4637	696,6
220	2,310	696,0	1,536	695,5	1,1500	695,0	1,0710	718,6	0,9937	709,2	0,4736	701,6
230	2,357	700,7	1,568	700,2	1,1730	699,7	1,1045	708,8	0,9937	709,2	0,4836	706,6
240	2,405	705,5	1,600	705,0	1,1970	704,5	1,1370	713,7	0,9937	709,2	0,4935	711,5
250	2,452	710,2	1,632	709,7	1,2210	709,3	1,1691	718,6	0,9937	709,2	0,5033	716,5
260	2,500	714,9	1,664	714,5	1,2452	714,1	1,2016	718,6	0,9937	709,2	0,5132	721,0
270	2,547	719,7	1,695	719,3	1,2691	719,0	1,2341	718,6	0,9937	709,2	0,5231	725,5

Bảng XII (tiếp theo)

t °C	1 atm		1,5 atm		2 atm		2,5 atm		5 atm		40 atm	
	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i
280	2,595	724,5	1,727	724,1	1,2931	723,8	1,0330	723,4	0,5131	721,5	0,05679	693,0
290	2,642	729,2	1,759	728,9	1,3170	728,6	1,0520	728,2	0,5229	726,4	0,05854	699,9
300	2,690	734,0	1,791	733,7	1,3410	733,4	1,0710	733,0	0,5327	731,4	0,06022	706,6
310	2,737	738,8	1,823	738,5	1,3650	738,3	1,0914	737,9	0,5454	736,4	0,06183	713,2
320	2,784	743,6	1,855	743,3	1,3890	743,1	1,1105	742,8	0,5521	741,4	0,06338	719,6
330	2,832	748,4	1,887	748,3	1,413	748,0	1,130	747,7	0,5618	746,4	0,06488	725,8
340	2,880	753,2	1,918	753,2	1,437	753,0	1,149	752,7	0,5715	751,4	0,06636	731,9
360	2,975	762,9	1,981	762,9	1,485	762,8	1,187	762,5	0,5908	761,4	0,06927	743,8
380	3,068	772,7	2,044	772,7	1,532	772,7	1,225	772,5	0,6101	771,4	0,07212	755,6
400	3,163	782,6	2,107	782,6	1,579	782,6	1,262	782,4	0,6294	781,5	0,07490	767,2
420	3,257	792,6	2,170	792,6	1,626	792,6	1,300	792,4	0,6485	791,5	0,07763	778,5
440	3,352	802,6	2,233	802,6	1,673	802,6	1,338	802,5	0,6676	801,7	0,08030	789,8
460	3,466	812,6	2,296	812,6	1,721	812,6	1,376	812,5	0,6867	811,7	0,08293	801,0
480	3,540	822,8	2,359	822,8	1,768	822,8	1,414	822,7	0,7058	821,9	0,08555	812,0
500	3,635	833,0	2,422	833,0	1,815	833,0	1,453	832,9	0,7248	832,1	0,08816	823,0
520	3,729	843,2	2,486	843,2	1,864	843,2	1,490	843,1	0,7439	842,4	0,09074	834,0
540	3,824	853,6	2,549	853,6	1,911	853,6	1,528	853,5	0,7629	852,8	0,09330	845,0
560	3,918	864,0	2,611	864,0	1,958	864,0	1,566	863,9	0,7819	863,2	0,09584	855,9
580	4,012	874,4	2,674	874,4	2,005	874,4	1,604	874,3	0,8009	873,6	0,09835	866,9
600	4,107	884,8	2,737	884,8	2,052	884,8	1,642	884,7	0,8198	884,1	0,1008	877,7
620	4,202	895,2	2,801	895,2	2,100	895,2	1,680	895,1	0,8388	894,7	0,1034	888,7

Bảng XII (tiếp theo)

t °C	1 atm		1,5 atm		2 atm		2,5 atm		5 atm		40 atm	
	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i	v	i
640	4,296	905,8	2,865	905,8	2,148	905,8	1,718	905,7	0,8578	905,3	0,1059	899,7
660	4,390	916,4	2,927	916,4	2,196	916,4	1,756	916,3	0,8768	915,9	0,1083	910,6
680	4,484	927,2	2,989	927,2	2,242	927,1	1,794	927,0	0,8956	926,7	0,1107	921,6
700	4,578	938,0	3,051	938,0	2,288	937,9	1,831	937,8	0,9144	937,5	0,1131	932,7
720	4,673	848,8	3,115	848,8	2,336	948,8	1,869	948,7	0,9334	948,4	0,1156	943,9
740	4,767	959,8	3,179	959,8	2,384	959,8	1,907	959,7	0,9524	959,4	0,1180	955,1
760	4,861	970,8	3,241	970,8	2,432	970,8	1,945	970,7	0,9712	970,4	0,1204	966,3
780	4,955	981,8	3,303	981,8	2,478	981,8	1,983	981,7	0,9900	981,5	0,1228	977,6
800	5,049	993,0	3,365	993,0	2,524	993,0	2,019	992,9	1,0088	992,7	0,1252	989,0
820	5,143	1004,2	3,428	1004,2	2,572	1004,2	2,057	1004,1	1,0277	1003,9	0,1277	1000,4
840	5,237	1015,6	3,490	1015,6	2,619	1015,6	2,095	1015,5	1,0466	1015,3	0,1301	1011,9
860	5,331	1027,0	3,553	1027,0	2,666	1027,0	2,132	1026,9	1,0655	1026,7	0,1325	1023,5
880	5,425	1038,4	3,617	1038,4	2,713	1038,4	2,170	1038,3	1,0844	1038,1	0,1349	1035,1
900	5,519	1049,8	3,679	1049,8	2,759	1049,8	2,207	1049,7	1,1032	1049,5	0,1373	1046,7
920	5,613	1061,2	3,743	1061,2	2,807	1061,2	2,245	1061,1	1,1221	1060,9	0,1397	1058,2
940	5,707	1072,6	3,807	1072,6	2,855	1072,6	2,283	1072,5	1,1410	1072,3	0,1421	1069,8
960	5,801	1084,0	3,869	1084,0	2,902	1084,0	2,321	1084,0	1,1599	1083,8	0,1445	1081,4
980	5,895	1095,6	3,931	1095,6	2,948	1095,6	2,359	1095,6	1,1788	1095,4	0,1469	1093,0
1000	5,989	1107,2	3,993	1107,2	2,994	1107,2	2,395	1107,2	1,1976	1107,0	0,1493	1104,6

Bảng XIII: Nhiệt dung Cp (kcal/kg.độ) và entanpy H (kcal/kg) của hơi nước

Nhiệt độ		Cp	H	Nhiệt độ		Cp	H
°C	°K			°C	°K		
0	273,15	0,4441	0	310	583,15	0,4793	142,4
10	283,15	0,4448	4,47	320	593,15	0,4809	147,2
20	293,15	0,4456	8,95	330	603,15	0,4824	152,1
30	303,15	0,4463	13,42	340	613,15	0,4839	156,9
40	313,15	0,4471	17,89	350	623,15	0,4854	161,8
50	323,15	0,4478	22,36	360	633,15	0,4870	166,7
60	333,15	0,4485	26,84	370	643,15	0,4885	171,5
70	343,15	0,4493	31,31	380	653,15	0,4900	176,4
80	353,15	0,4500	35,78	390	663,15	0,4916	181,2
90	363,15	0,4508	40,28	400	673,15	0,4931	186,1
100	373,15	0,4515	44,73	410	683,15	0,4947	191,1
110	383,15	0,4527	49,30	420	693,15	0,4963	196,1
120	393,15	0,4539	53,88	430	703,15	0,4979	201,1
130	403,15	0,4551	58,45	440	713,15	0,4995	206,1
140	413,15	0,4563	63,02	450	723,15	0,5012	211,2
150	423,15	0,4575	67,60	460	733,15	0,5028	216,2
160	433,15	0,4587	72,17	470	743,15	0,5044	221,2
170	443,15	0,4599	76,74	480	753,15	0,5060	226,2
180	453,15	0,4611	81,31	490	763,15	0,5076	231,2
190	463,15	0,4623	85,89	500	773,15	0,5092	236,2
200	473,15	0,4635	90,46	510	783,15	0,5109	241,4
210	483,15	0,4649	95,16	520	793,15	0,5125	246,5
220	493,15	0,4664	99,87	530	803,15	0,5142	251,7
230	503,15	0,4678	104,57	540	813,15	0,5158	256,9
240	513,15	0,4692	109,28	550	823,15	0,5175	262,0
250	523,15	0,4706	113,98	560	833,15	0,5192	267,2
260	533,15	0,4721	118,68	570	843,15	0,5208	272,4
270	543,15	0,4735	123,39	580	853,15	0,5225	277,6
280	553,15	0,4749	128,09	590	863,15	0,5241	282,7
290	563,15	0,4764	132,80	600	873,15	0,5258	287,9
300	573,15	0,4778	137,50				
610	883,15	0,5275	293,3	910	1183,15	0,5785	459,4

Bảng XIII (tiếp theo)

Nhiệt độ		Cp	H	Nhiệt độ		Cp	H
$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$			$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{K}$		
620	893,15	0,5292	298,6	920	1193,15	0,5801	465,2
630	903,15	0,5309	304,0	930	1203,15	0,5817	471,0
640	913,15	0,5326	309,3	940	1213,15	0,5833	476,9
650	923,15	0,5343	314,6	950	1223,15	0,5849	482,8
660	933,15	0,5361	320,0	960	1233,15	0,5865	488,6
670	943,15	0,5378	325,4	970	1243,15	0,5881	494,4
680	953,15	0,5395	330,7	980	1253,15	0,5897	500,3
690	963,15	0,5412	336,1	990	1263,15	0,5913	506,2
700	973,15	0,5429	341,4	1000	1273,15	0,5929	512,0
710	983,15	0,5446	346,9	1010	1283,15	0,5944	518,0
720	993,15	0,5463	352,4	1020	1293,15	0,5959	524,0
730	1003,15	0,5481	358,0	1030	1303,15	0,5974	530,0
740	1013,15	0,5498	363,5	1040	1313,15	0,5989	536,0
750	1023,15	0,5515	369,0	1050	1323,15	0,6004	542,0
760	1033,15	0,5532	374,5	1060	1333,15	0,6020	548,0
770	1043,15	0,5549	380,0	1070	1343,15	0,6035	554,0
780	1053,15	0,5567	385,6	1080	1353,15	0,6050	560,0
790	1063,15	0,5584	391,1	1090	1363,15	0,6064	566,0
800	1073,15	0,5601	396,6	1100	1373,15	0,6080	572,0
810	1083,15	0,5618	402,3	1110	1383,15	0,6094	578,2
820	1093,15	0,5635	408,0	1120	1393,15	0,6108	584,3
830	1103,15	0,5651	413,7	1130	1403,15	0,6122	590,5
840	1113,15	0,5668	419,4	1140	1413,15	0,6136	596,6
850	1123,15	0,5685	425,0	1150	1423,15	0,6150	602,8
860	1133,15	0,5702	430,7	1160	1433,15	0,6164	609,0
870	1143,15	0,5719	436,4	1170	1443,15	0,6178	615,1
880	1153,15	0,5735	442,1	1180	1453,15	0,6192	621,3
890	1163,15	0,5752	447,8	1190	1463,15	0,6206	627,4
900	1173,15	0,5769	453,5	1200	1473,15	0,6220	633,6

Bảng XIV: Tính chất của hơi nước bão hoà ở khoảng nhiệt độ 20 - 100 °C

(P: áp suất hơi, mmHg - ρ : KLR, g/m³ - v: thể tích riêng, m³/kg

H: entanpy, kcal/kg - L: nhiệt hoá hơi, kcal/kg)

t, °C	P	ρ	v	H	L
20	17,535	17,29	57,84	606,0	586,0
21	18,650	18,33	54,56	606,4	585,4
22	19,827	19,42	51,50	606,9	584,9
23	21,068	20,57	48,62	607,3	584,3
24	22,377	21,77	45,93	607,8	583,8
25	23,756	23,04	43,40	608,2	583,2
26	25,209	24,37	41,04	608,6	582,6
27	26,739	25,76	38,82	609,1	582,1
28	28,349	27,23	36,73	609,5	581,5
29	30,043	28,76	34,77	610,0	581,0
30	31,824	30,37	32,93	610,4	580,4
31	33,695	32,05	31,20	610,9	579,9
32	35,663	33,82	29,57	611,3	579,3
33	37,729	35,66	28,04	611,7	578,7
34	39,898	37,59	26,60	612,2	578,2
35	42,175	39,62	25,24	612,6	577,6
36	44,563	41,72	23,97	613,0	577,0
37	47,067	43,92	22,77	613,5	576,5
38	49,692	46,23	21,63	613,9	575,9
39	52,442	48,64	20,56	614,3	575,3
40	55,324	51,15	19,55	614,7	574,7
41	58,34	53,79	18,59	615,1	574,1
42	61,50	56,53	17,69	615,5	573,5
43	64,80	59,38	16,84	615,9	572,9
44	68,26	62,34	16,04	616,4	572,4
45	71,88	65,44	15,28	616,8	571,8
46	75,65	68,68	14,56	617,3	571,3

Bảng XIV (tiếp theo)

t, °C	P	ρ	v	H	L
47	79,60	72,05	13,88	617,7	570,7
48	83,71	75,59	13,23	618,1	570,1
49	88,02	79,24	12,62	618,6	569,6
50	92,51	83,06	12,04	619,0	569,0
51	97,02	86,96	11,50	619,4	568,4
52	102,09	91,07	10,98	619,8	567,8
53	107,20	95,33	10,49	620,3	567,3
54	112,51	99,80	10,02	620,7	566,7
55	118,04	104,4	9,578	621,1	566,1
56	123,80	109,2	9,158	621,5	565,5
57	129,82	114,2	8,757	622,0	565,0
58	136,08	119,3	8,380	622,4	564,4
59	142,60	124,7	8,020	622,8	563,8
60	149,38	130,2	7,678	623,2	563,2
61	156,43	136,0	7,353	623,6	562,6
62	163,77	142,0	7,043	624,0	562,0
63	171,38	148,2	6,749	624,4	561,4
64	179,31	154,6	6,468	624,8	560,8
65	187,54	161,3	6,201	625,2	560,2
66	196,09	168,1	5,947	625,6	559,6
67	204,96	175,3	5,705	626,1	559,1
68	214,17	182,6	5,475	626,5	558,5
69	223,73	190,3	5,255	626,9	557,9
70	233,7	198,2	5,045	627,3	557,3
71	243,9	206,4	4,846	627,7	556,7
72	254,6	214,8	4,655	628,1	556,1
73	265,7	223,6	4,473	628,5	555,5
74	277,2	232,6	4,299	628,9	554,9
75	289,1	242,0	4,133	629,3	554,3
76	301,4	251,6	3,975	629,7	553,7

Bảng XIV (tiếp theo)

$t, ^\circ\text{C}$	P	ρ	v	H	L
77	314,1	261,5	3,824	630,1	553,1
78	327,3	271,8	3,679	630,5	552,5
79	341,0	282,5	3,540	630,9	551,9
80	355,1	293,4	3,408	631,3	551,3
81	369,7	304,7	3,282	631,7	550,7
82	384,9	316,4	3,161	632,1	550,1
83	400,6	328,4	3,045	632,5	549,5
84	416,8	340,8	2,934	632,9	548,9
85	433,6	353,6	2,828	633,3	548,3
86	450,9	366,7	2,727	633,7	547,7
87	468,7	380,4	2,629	634,1	547,1
88	487,1	394,3	2,536	634,4	546,4
89	506,1	408,7	2,447	634,8	545,8
90	525,76	423,5	2,361	635,2	545,2
91	546,05	438,8	2,279	635,6	544,6
92	566,99	454,5	2,200	635,9	543,9
93	588,60	470,8	2,124	636,3	543,3
94	610,90	487,3	2,052	636,8	542,7
95	633,90	504,5	1,982	637,2	542,1
96	657,62	522,2	1,915	637,6	541,5
97	682,07	540,2	1,851	638,0	540,9
98	707,27	559,0	1,789	638,4	540,3
99	733,24	578,0	1,973	638,7	539,6
100	760,00	597,7	1,673	639,1	539,0

Bảng XV: Hàm ẩm d (g/kg không khí khô hoặc g/m³ không khí ẩm), khối lượng riêng ρ (kg/m³), độ tăng thể tích của không khí khô khi bão hoà hơi nước ΔV (%) và nhiệt hàm của không khí ẩm H (kcal/kg không khí khô) phụ thuộc nhiệt độ (°C) và độ ẩm tương đối của không khí ϕ (%)

t, °C	$\phi = 40\%$					$\phi = 60\%$				
	d		ρ	H	ΔV	d		ρ	H	ΔV
	g/kg	g/m ³				g/kg	g/m ³			
10	3,09	3,76	1,2200	4,25	0,4889	4,65	5,64	1,2188	5,19	0,7455
15	4,30	5,13	1,1979	6,19	0,6966	6,47	7,69	1,1963	7,50	1,0449
20	5,91	6,92	1,1764	8,37	0,9444	8,91	10,37	1,1742	10,19	1,4284
25	8,04	9,21	1,1551	10,88	1,3001	12,14	13,82	1,1524	13,37	1,9501
30	10,82	12,14	1,1342	13,79	1,7352	16,37	18,21	1,1306	17,18	2,6256
35	14,43	15,84	1,1134	17,23	2,3248	21,90	23,76	1,1087	21,80	3,5153
40	19,07	20,45	1,0927	21,31	3,0611	29,05	30,68	1,0865	27,45	4,6635
45	25,03	26,17	1,0719	26,23	4,0248	38,31	39,25	1,0640	34,43	6,1569
50	32,60	33,17	1,0508	32,18	5,2367	50,21	49,76	1,0408	43,08	8,0531
55	42,24	41,71	1,0288	39,45	6,7813	65,57	62,57	1,0168	53,94	10,5252
60	54,48	54,04	1,0072	48,38	8,7462	85,44	78,05	0,9916	67,68	13,7010

t, °C	$\phi = 80\%$					$\phi = 100\%$				
	d		ρ	H	ΔV	d		ρ	H	ΔV
	g/kg	g/m ³				g/kg	g/m ³			
10	6,21	7,52	1,2177	6,13	0,9900	7,78	9,40	1,2165	7,08	1,2466
15	8,66	10,26	1,1948	8,82	1,3932	10,86	12,82	1,1932	10,15	1,7535
20	11,94	13,83	1,1722	18,02	1,9124	15,00	17,29	1,1700	13,88	2,4082
25	16,29	18,43	1,1495	15,89	2,6233	20,50	23,03	1,1468	18,45	3,2965
30	22,03	24,29	1,1268	20,63	3,5388	27,78	30,36	1,1231	24,14	4,4635
35	29,54	31,67	1,1038	26,48	4,6507	37,37	39,59	1,0991	31,27	5,9973
40	39,35	40,90	1,0804	33,78	6,3101	49,98	51,13	1,0741	40,31	8,0230
45	52,14	52,34	1,0560	42,96	8,3759	66,57	65,42	1,0482	51,86	10,6820
50	68,79	66,35	1,0308	54,59	11,0302	88,42	82,94	1,0208	66,74	14,1786
55	90,60	83,42	1,0042	69,49	14,5328	117,50	104,28	0,9917	86,18	18,8357
60	119,35	104,07	0,9761	88,82	19,1233	156,64	130,09	0,9906	112,05	25,0753

**Bảng XVI: Nhiệt dung C_p (kcal/kg.độ) và entanpy H (kcal/kg)
của lưu huỳnh rắn**

$t, ^\circ\text{C}$	C_p	H	$t, ^\circ\text{C}$	C_p	H
0	0,16350	0	70	0,17635	11,870
5	0,16470	0,825	75	0,17711	12,756
10	0,16580	1,650	80	0,17787	13,642
15	0,16700	2,480	85	0,17860	14,535
20	0,16800	4,100	90	0,17934	15,428
30	0,16973	4,946	95,39*	0,18012	16,397
35	0,17060	5,799	95,39**	0,18430	19,389
40	0,17146	6,652	100	0,18410	20,230
45	0,17230	7,516	101*	0,17880	20,410
50	0,17314	8,376	101**	0,18865	20,422
55	0,17396	9,246	110	0,18757	22,101
60	0,17477	10,116	115,207*	0,18968	23,081
65	0,17556	10,993	115,207(l)	0,23624	35,878

* Tinh thể hình thoi

** Tinh thể đơn tà

Bảng XVII: Khối lượng riêng ρ (kg/m³), nhiệt dung C_p (cal/kg.độ), độ dẫn nhiệt λ (kcal/m.h.độ) và độ nhớt μ (cps) của lưu huỳnh lỏng trong khoảng nhiệt độ 150 - 165 °C

$t, ^\circ\text{C}$	ρ	C_p	λ	μ
150	1778,5	0,2567	0,11920	6,700
151	1777,7	0,262	0,11938	6,655
152	1777,0	0,264	0,11955	6,610
153	1776,1	0,267	0,11975	6,565
154	1775,5	0,272	0,11993	6,520
155	1774,8	0,280	0,12010	6,500
156	1774,2	0,300	0,12030	6,520
157	1773,6	0,329	0,12050	6,550
158	1773,0	0,445	0,12067	6,745
159	1772,4	0,394	0,12085	--
160	1771,8	0,367	0,12100	2668,0
161	1771,4	0,360	0,12100	5500
162	1771,0	0,356	0,12100	8700
163	1770,6	0,352	0,12100	12500
164	1770,2	0,347	0,12100	15000
165	1769,8	0,345	0,12100	16967

Bảng XVIII: Nhiệt dung C_p , entanpi ΔH và entropi S^0 của FeS_2

T (0K)	C_p (cal/mol.độ)	ΔH (cal/mol)	S^0 (cal/mol.độ)
100	4,484	-2250	1,4
150	8,74	-1850	4,3
200	11,85	-1320	7,38
250	13,81	-690	10,2
273,16	14,15	-370	11,4
298,16	14,84	0	12,7
300	14,89	30	12,79
400	16,50	1670	17,51
500	17,32	3350	21,25
600	17,82	5060	24,37
700	18,18	6820	27,08
800	18,46	8650	29,52
900	18,69	10550	31,76
1000	18,90	12520	33,84

Bảng XIX: *NHIỆT DUNG C_p (cal/mol.độ), ENTANPI ΔH (cal/mol), entropi S° (cal/mol.độ), và nhiệt tạo thành Q° (cal/mol) của Fe_2O_3*

T, °K	C_p°	ΔH	S°	Q°
298,15	25,04	0	21,5	-196 800 (± 1300)
400	28,71	2750	29,41	-196 400
500	31,37	5770	36,14	-195 800
600	33,66	9010	42,04	-195200
700	35,79	12460	47,35	-194 500
800	37,82	16130	52,25	-193 800
900	39,79	20030	55,84	-193 000
950	40,77 (α)	22 060 (α)	59,04 (α)	-192 800
950	36,00 (β)	22 220 (β)	59,21 (β)	-192 600
1000	36,00	24 020	61,05	-192 600
1033	36,00	--	--	-193 100
1050	36,00	25 820 (β)	62,81 (β)	-193 000 (β)
1050	33,56	25 820 (γ)	62,81 (γ)	-193 000 (γ)
1100	33,65	27500	64,37	-193 000
1179	33,78	--	--	-193 400
1200	33,82	30870	67,30	-193 300
1300	34,00	34250	70,01	-193 000
1400	34,11	37 650	72,53	-192 600
1500	34,35	41 070	74,89	-192 400
1600	34,53	44 540	77,13	-192 100
16741700	34,66	--	--	-192 100
1800	34,70	48100	79,29	-192 100
	--	51880	81,45	-191 700

Bảng XX: Nhiệt dung phân tử C_p (cal/mol.độ), entanpy ΔH (cal/mol) và entropy S^0 (cal/mol.độ) của FeS rắn và lỏng

T, °K	C_p	ΔH	S^0
100	7,13	-2180	4,63
150	9,93	-1740	8,14
200	11,34	-1210	11,21
250	12,20	- 610	13,85
273,16	12,74	- 320	14,97
298,16	13,15	0	16,10
300	13,18	30	16,18
350	14,36	710	18,29
400	15,67	1470	20,31
411	15,96 (α)	1640 (α)	20,73 (α)
411	17,40 (β)	2210 (β)	22,12 (β)
500	17,40	3760	22,53
598	17,40 (β)	5460 (β)	28,63 (β)
598	13,62 (γ)	5580 (γ)	28,83 (γ)
600	13,63	5610	28,89
700	13,87	7020	31,06
800	14,10	8430	32,94
900	14,34	9840	34,60
1000	14,58	11250	36,09
1100	14,82	12680	37,45
1200	15,06	14150	38,73
1300	15,29	15680	39,96
1400	15,53	17260	41,13
1468	15,69 (γ)	18350 (γ)	41,89 (γ)
1468	17,00 (lỏng)	26080 (lỏng)	47,15 (lỏng)
1500	17,00	26620	47,52

Bảng XXI: Độ hoà tan của SO_2 trong dung dịch axit sunfuric

Nồng độ H_2SO_4 , %	Độ hòa tan của SO_2 (g/100g axit)				
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	80 °C
10	9,52	6,86	5,0	3,88	1,81
20	8,43	6,12	4,5	3,46	1,62
30	7,35	5,37	4,0	3,04	1,42
40	6,26	4,63	3,5	2,62	1,23
50	5,18	3,89	2,9	2,20	1,04
55	4,63	3,52	2,7	1,99	0,94
60	4,09	3,15	2,4	1,78	0,85
65	3,55	2,78	2,1	1,57	0,75
70	3,01	2,41	1,8	1,36	0,66
75	2,46	2,04	1,5	1,15	0,56
80	1,92	1,66	1,2	0,94	0,46
85	1,38	1,29	1,0	0,73	0,37

MỤC LỤC

Trang

CHƯƠNG I: NHỮNG KHÁI NIỆM CHUNG

1- TÍNH CHẤT CỦA AXIT SUNFURIC VÀ OLEUM	5
1.1- Khái niệm chung	5
1.2- Vài tính chất của axit sunfuric và oleum	5
2- TÍNH CHẤT CỦA SO_2 VÀ SO_3	
2.1- Anhydrit sunfurơ SO_2	13
2.2- Anhydrit sunfuric SO_3	13
3- BẢO QUẢN VÀ VẬN CHUYỂN AXIT SUNFURIC	14
4- GIỚI THIỆU VÀI LOẠI VẬT LIỆU CHẾ TẠO THIẾT BỊ TRONG SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC	15

CHƯƠNG II: CHẾ TẠO KHÍ ANHYDRIT SUNFUƠ SO_2

1- NGUYÊN LIỆU ĐỂ SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC	19
1.1- Quặng pyrit	19
1.2- Lưu huỳnh nguyên tố	20
1.3- Thạch cao	22
1.4- Các chất thải có chứa S	23
2- CHUẨN BỊ NGUYÊN LIỆU TRƯỚC KHI ĐỐT	25
3- ĐỐT NGUYÊN LIỆU	25
3.1- Cơ sở hoá lý của quá trình đốt nguyên liệu	25
3.1.1- Phản ứng cháy của nguyên liệu	25
3.1.2- Thành phần khí lò	27
3.1.3- Lượng và thành phần xỉ	30
3.1.4- Nhiệt cháy và nhiệt độ bốc cháy của nguyên liệu	30
3.1.5- Tốc độ cháy	32
3.2- Lò đốt nguyên liệu	36
3.2.1- Lò nhiều tầng	36

3.2.2- Lò đốt quặng bột.....	38
3.2.3- Lò lớp sôi.....	39
3.2.4- Lò xyclon	53
3.2.5- Lò đốt lưu huỳnh	53
3.2.6- Lò đốt hydro sunfua H_2S	55
3.3- Sử dụng xỉ và nhiệt khi đốt nguyên liệu	56
3.3.1- Sử dụng xỉ.....	56
3.3.2- Sử dụng nhiệt.....	57
4- TÁCH BỤI KHỎI HỖN HỢP KHÍ.....	59
4.1- Phương pháp cơ học	59
4.2- Phương pháp lọc điện	61
5- ĐIỀU CHẾ KHÍ SUNFURO NỒNG ĐỘ CAO.....	61

CHƯƠNG III: SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC THEO PHƯƠNG PHÁP TIẾP XÚC

1- LÀM SẠCH CÁC TẠP CHẤT KHỎI HỖN HỢP KHÍ.....	68
1.1- Cơ sở hoá lý của quá trình làm sạch khí.....	68
1.1.1- Quá trình tạo mù và tách mù	69
1.1.2- Sấy khí.....	75
1.1.3- Làm sạch khí không tạo mù	80
1.2- Sơ đồ và thiết bị làm sạch khí lò	83
1.2.1- Sơ đồ	83
1.2.2- Thiết bị	85
1.3- Tách selen từ khí lò	92
2- OXI HOÁ SO_2 THÀNH SO_3	95
2.1- Cơ sở hoá lý của quá trình oxi hoá SO_2 trên chất xúc tác	95
2.1.1- Phản ứng oxi hoá SO_2	95
2.1.2- Chất xúc tác oxi hoá SO_2	99
2.1.3- Điều kiện oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi.....	110
2.1.4- Ảnh hưởng của quá trình chuyển khối đến việc oxi hoá SO_2 trên xúc tác vanadi.....	124
2.1.5- Tiếp xúc kép	126

2.2- Một số thiết bị dùng trong công đoạn oxi hóa SO_2	128
2.2.1- Tháp oxi hoá.....	128
2.2.2- Thiết bị trao đổi nhiệt.....	133
3- HẤP THỤ ANHYDRIT SUNFURIC SO_3	136
3.1- Cơ sở hoá lý của quá trình hấp thụ SO_3	136
3.1.1- Quá trình hấp thụ SO_3	136
3.1.2- Cân bằng nước trong hệ thống	141
3.2- Thiết bị trong công đoạn hấp thụ	142
3.2.1- Tháp hấp thụ	142
3.2.2- Thiết bị làm nguội axit.....	143
3.2.3- Vài chỉ tiêu kỹ thuật của công đoạn hấp thụ SO_3	146
3.2.4- Xử lý khí thải	147
3.3- Sản xuất một số dạng sản phẩm khác của axit sunfuric	147
3.3.1- Sản xuất axit sunfuric sạch.....	147
3.3.2- Sản xuất SO_3 100% và oleum đậm đặc	148
4- SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC THEO SƠ ĐỒ TÍNH CHẾ KHÔ	150
4.1- Sơ đồ kỹ thuật của quá trình tính chế khô	151
4.2- Cơ sở hoá lý của quá trình tính chế khô	152
4.3- Sơ đồ kỹ thuật của quá trình "tính chế khô-tiếp xúc kép"	157
5- MỘT SỐ SƠ ĐỒ SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC BẰNG PHƯƠNG PHÁP TIẾP XÚC ĐI TỪ CÁC DẠNG NGUYÊN LIỆU KHÁC.....	158
5.1- Sản xuất axit sunfuric từ lưu huỳnh	158
5.2- Sản xuất axit sunfuric từ H_2S theo phương pháp xúc tác ướt.....	160
5.3- Sản xuất axit sunfuric từ thạch cao	163
5.4- Sản xuất axit sunfuric từ SO_2 nồng độ cao	164
6- CẢI TIẾN QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC THEO PHƯƠNG PHÁP TIẾP XÚC	166
7- CÔ ĐẶC DUNG DỊCH AXIT SUNFURIC.....	168
7.1- Cơ sở hoá lý của quá trình cô đặc dung dịch axit sunfuric.....	169
7.2- Các loại thiết bị cô đặc dung dịch axit sunfuric	170

PHỤ LỤC

■ Bảng I: Tính chất của axit sunfuric	177
■ Bảng II: Nhiệt dung của dung dịch axit sunfuric.....	181
■ Bảng III: Tính chất của oleum	182
■ Bảng IV: Áp suất hơi bão hoà trên dung dịch axit sunfuric và oleum	186
■ Bảng V: Áp suất hơi riêng phần của H_2SO_4 trên dung dịch axit sunfuric	187
■ Bảng VI: Nhiệt tạo thành dung dịch H_2SO_4 từ khí SO_3 và nước	188
■ Bảng VII: Nhiệt tạo thành dung dịch oleum từ khí SO_3 và nước	189
■ Bảng VIII: Nhiệt hỗn hợp SO_3 lỏng với nước	190
■ Bảng IX: Nhiệt hoà tan vi phân trong dung dịch axit sunfuric và oleum.....	191
■ Bảng X: Nhiệt dung của các khí và hơi nước.....	192
■ Bảng XI: Áp suất hơi nước bão hoà	196
■ Bảng XII: Nhiệt hàm, thể tích riêng của hơi nước quá nhiệt	197
■ Bảng XIII: Nhiệt dung và entanpy của hơi nước.....	200
■ Bảng XIV: Tính chất của hơi nước bão hoà ở 20 - 100 °C	202
■ Bảng XV: Hàm ẩm, KLR, Nhiệt hàm... của không khí ẩm.....	205
■ Bảng XVI: Nhiệt dung và entanpy của lưu huỳnh rắn	206
■ Bảng XVII: KLR, Nhiệt dung ... của lưu huỳnh lỏng ở 150 - 165 °C.....	207
■ Bảng XVIII: Nhiệt dung, entanpy... của FeS_2	208
■ Bảng XIX: Nhiệt dung, entanpy... của Fe_2O_3	209
■ Bảng XX: Nhiệt dung phân tử, entanpy... của FeS	210
■ Bảng XXI: Độ hoà tan của SO_2 trong dung dịch axit sunfuric	211
Mục lục.....	212

CÔNG NGHỆ AXIT SUNFURIC

Tác giả: Đỗ Bình

Chịu trách nhiệm xuất bản:

PGS. TS. Tô Đăng Hải

Biên tập và sửa bài:

ThS. Nguyễn Huy Tiến

Ngọc Linh

Trình bày bìa:

Hương Lan

**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO – HÀ NỘI**

In 700 cuốn, khổ 19 x 27 cm, tại Công ty in Tổng hợp Hà Nội.
Giấy phép xuất bản số: 113-131-17/10/2003.
In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2004.

