

PHÙNG TIẾN ĐẠT - TRẦN THỊ BÌNH

HOÁ KỸ THUẬT



NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

PGS. TS PHÙNG TIẾN ĐẠT – TS TRẦN THỊ BÌNH

HOÁ KỸ THUẬT ĐẠI CƯƠNG

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

Mã số: 01.01 – 188/290 – DH-2004

MỤC LỤC

Trang

Mở đầu	7
---------------------	----------

Chương 1.....	13
----------------------	-----------

KHÁI NIỆM VỀ CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

13

1. Công nghệ hoá học	13
2. Phân loại các quá trình công nghệ hoá học	14
3. Đối tượng nghiên cứu của công nghệ hoá học	16
4. Đặc điểm của ngành công nghiệp hoá chất	18
5. Công nghiệp hoá chất trong nền kinh tế quốc dân	19
6. Các phương hướng chính phát triển kĩ thuật hoá học	24
7. Một số biện pháp mới trong kĩ thuật hoá học	30
8. Tốc độ quá trình hoá học	38

Chương 2.....	48
----------------------	-----------

NGUYÊN LIỆU, NƯỚC VÀ NĂNG LƯỢNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ CHẤT

48

1. Khái niệm chung về nguyên liệu. Vai trò của nguyên liệu trong công nghiệp hoá chất	48
2. Các phương pháp làm giàu nguyên liệu	51
3. Các phương hướng cơ bản giải quyết vấn đề nguyên liệu	53
4. Nước trong công nghiệp hoá chất	57
5. Năng lượng trong công nghiệp hoá chất	65

Chương 3.....	68
----------------------	-----------

XÚC TÁC TRONG CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC.....

68

1. Khái niệm chung về xúc tác	69
2. Các đặc điểm của chất xúc tác	71
4. Thành phần và yêu cầu của chất xúc tác rắn	78
5. Các phương pháp chính để sản xuất khỏi xúc tác	79

Chương 4.....	80
----------------------	-----------

KĨ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HOÁ CHẤT

VÔ CƠ CƠ BẢN.....	80
--------------------------	-----------

§1. Sản xuất axit sunfuric	80
1. Vai trò của axit sunfuric	80
2. Nguyên liệu sản xuất axit sunfuric	81
3. Chế tạo khí SO_2 từ lưu huỳnh.....	82
4. Chế tạo khí SO_2 từ quặng pirit sắt.....	84
5. Tinh chế hỗn hợp khí SO_2	91
6. Oxi hoá SO_2 thành SO_3	96
7. Hấp thụ SO_3	105
§2. Tổng hợp amoniac	109
1. Vai trò của các hợp chất nitơ và các phương pháp tổng hợp chúng từ không khí	109
2. Tổng hợp amoniac.....	111
§3. Kĩ thuật sản xuất axit nitric	125
1. Khái niệm chung.....	125
2. Cơ sở hoá lí của sản xuất HNO_3	126
3. Dây chuyền sản xuất axit nitric loãng.....	134
4. Sản xuất axit nitric đậm đặc	140

Chương 5.....	144
----------------------	------------

KĨ THUẬT ĐIỆN HOÁ SẢN XUẤT XÚT-CLO

1. Đại cương về công nghệ điện hoá	144
2. Vai trò của các sản phẩm điện phân dung dịch $NaCl$	147
3. Tinh chế nước muối	148
4. Điện phân dung dịch $NaCl$ theo phương pháp catốt rắn.....	150
5. Điện phân dung dịch $NaCl$ theo phương pháp catốt thuỷ ngân.	157
6. So sánh hai phương pháp điện phân	160
7. Chế biến các sản phẩm của quá trình điện phân.....	161

Chương 6.....	165
----------------------	------------

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PHÂN BÓN HOÁ HỌC..... 165

1. Công nghệ sản xuất phân đạm.....	165
2. Công nghệ sản xuất phân lân.....	172
3. Công nghệ sản xuất phân kali.....	182
4. Phân phức hợp.....	185

Chương 7.....	192
----------------------	------------

KĨ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT SILICAT..... 192

1. Nguyên liệu sản xuất sản phẩm silicat.....	193
2. Sản xuất chất kết dính.....	200
3. Sản xuất thủy tinh.....	219
4. Sản xuất gốm – sứ.....	230

Chương 8.....	239
----------------------	------------

KĨ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ KIM LOẠI.....239

1. Khái niệm chung về gang và thép.....	239
2. Luyện gang.....	242
3. Luyện thép.....	256
4. Sản xuất nhôm.....	274

Chương 9.....	281
----------------------	------------

KĨ THUẬT SẢN XUẤT VÀ CHẾ BIẾN NHIÊN LIỆU281

1. Sản xuất khí than (Hoá khí than).....	282
2. Kĩ thuật luyện than cốc.....	288
3. Bán cốc hoá.....	294
4. Quá trình chế biến khí cốc.....	296
5. Chế biến gỗ.....	298
6. Kĩ thuật chế biến dầu mỏ.....	303
7. Chế biến khí và cặn dầu mỏ.....	318

Chương 10.....	326
-----------------------	------------

KĨ THUẬT TỔNG HỢP MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ ..326

1. Sản xuất etanol (rượu etylic C_2H_5OH).....	326
---	-----

2. Sản xuất fomandehit (andehit fomic CH_2O)	334
3. Sản xuất andehit axetic CH_3CHO	336
4. Sản xuất axit axetic CH_3COOH	341
5. Sản xuất vinyl clorua $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	347
6. Sản xuất etilen oxit	350
7. Chất hoạt động bề mặt và chất tẩy rửa tổng hợp	352
8. Tổng hợp thuốc nhuộm	363
9. Công nghệ enzim	375
Chương 11	401
KỸ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT CAO	
PHÂN TỬ	401
1. Khái niệm về các hợp chất cao phân tử	401
2. Sản xuất polietilen	403
3. Sản xuất polivinyl clorua (PVC)	409
4. Nhựa phenol fomandehit	413
5. Cao su	424
6. Công nghệ sợi hoá học	434
7. Vật liệu compozit	454
Chương 12	471
KỸ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT	
HOÁ DƯỢC	471
1. Khái niệm chung	471
2. Thuốc hoá học	472
3. Thuốc từ thảo mộc	477
4. Thuốc nguồn gốc động vật	481
5. Các hợp chất steroid dùng làm thuốc	490
TÀI LIỆU THAM KHẢO	493

MỞ ĐẦU

Hóa Kĩ thuật là một khoa học nghiên cứu các quá trình chế biến các vật liệu, mà trong đó diễn ra sự thay đổi sâu sắc thành phần hoá học của chúng. Hoá Kĩ thuật chia ra làm hai lĩnh vực chính: kĩ thuật *sản xuất các hợp chất vô cơ* và kĩ thuật *sản xuất các hợp chất hữu cơ*.

Hoá Kĩ thuật không chỉ nghiên cứu các quá trình tạo thành sản phẩm mà còn nghiên cứu cả vật liệu để chế tạo các máy móc thiết bị cần cho quá trình sản xuất.

Các ngành của công nghiệp hoá học có liên quan hữu cơ với nhau để tạo điều kiện cho nhau phát triển. Ví dụ để phát triển sản xuất thuỷ tinh, xà phòng, phân bón thì phải phát triển sản xuất các chất như xô đa, các axit vô cơ...

Hoá Kĩ thuật có nguồn gốc từ xa xưa và đã qua nhiều giai đoạn phát triển song song với sự phát triển của lịch sử loài người. Tốc độ phát triển mạnh mới chỉ bắt đầu từ thế kỉ XIX. Nửa đầu thế kỉ XX, Hoá Kĩ thuật chủ yếu nghiên cứu sản xuất và sử dụng các hợp chất vô cơ; nửa sau thế kỉ XX bắt đầu nghiên cứu và sản xuất các hợp chất hữu cơ. Học thuyết về cấu tạo các hợp chất hữu cơ đóng vai trò rất quan trọng trong sự phát triển sản xuất các hợp chất hữu cơ.

Đầu thế kỉ XX, các ngành sản xuất thuốc nhuộm, thuốc chữa bệnh, thuốc nổ phát triển rất nhanh. Cũng trong thế kỉ này, công nghiệp sản xuất phân bón phát triển ở rất nhiều nước; người ta đi từ các nguồn nguyên liệu rẻ tiền như nước, không khí, than, khí tự nhiên, khí đồng hành của dầu mỏ để sản xuất phân đạm.

Một nét đáng chú ý trong thế kỉ XX là sự ra đời của các ngành sản xuất các hợp chất cao phân tử như tơ sợi tổng hợp và nhân tạo, chất dẻo, cao su tổng hợp. Người ta đã sản xuất được các vật liệu cao phân tử để thay thế kim loại.

Trong thế kỉ XIX, nếu sản xuất hoá học dựa chủ yếu vào nguồn nguyên liệu là than thì sang thế kỉ XX, nguồn nguyên liệu chủ yếu là dầu mỏ và khí thiên nhiên. Trong công nghệ chế biến dầu mỏ, người ta sử dụng các phương pháp mới hoàn thiện hơn như crackinh, xúc tác, rifominh, hidrocrackinh,... để chế biến dầu mỏ đạt hiệu quả cao hơn.

Ngành công nghiệp hoá chất nước ta ra đời từ trước chiến tranh thế giới thứ hai với các nhà máy xà phòng, nhà máy diêm, nhà máy sơn, nhà máy xi măng, nhà máy rượu... của chủ Pháp hoặc các nhà tư sản dân tộc Việt Nam.

Trong thời gian kháng chiến chống Pháp, do yêu cầu của quốc phòng, chúng ta xây dựng xưởng sản xuất axit sunfuric bằng phương pháp phòng chì, xưởng thuốc nổ nitroglycerin điều chế bằng axit nitric (từ phân dơi) và glixerin từ dầu thực vật.

Từ sau năm 1954 tới năm 1975, đất nước bị chia cắt thành hai miền. Mỗi miền xây dựng công nghiệp hoá chất với các mục tiêu phục vụ khác nhau. Công nghiệp hoá chất miền Bắc nhằm phục vụ nông nghiệp và sản xuất tư liệu sản xuất cho các ngành công nghiệp khác, trên cơ sở tận dụng các nguyên liệu trong nước. Công nghiệp hoá chất miền Nam thiên về sản xuất hàng tiêu dùng trên cơ sở nguyên liệu nhập ngoại. Vì vậy, tuy sản phẩm có cùng chủng loại nhưng khác nhau về số lượng và chất lượng. Sản phẩm của hai miền đều có xi măng, phân bón, thuốc trừ sâu, xút - clo, axit sunfuric, pin và acquy, xà phòng, sơn, que hàn điện, khí công nghiệp, cao su... Nói chung, cả hai nền công nghiệp hoá chất đều yếu kém và mất cân đối.

Ở miền Bắc vào đầu thập kỉ '70, sau khi Chính phủ quyết định thành lập Tổng Cục Hoá chất (9/1969) mới chính thức đặt mốc khẳng định vai trò của ngành công nghiệp hoá chất Việt Nam trong nền kinh tế quốc dân. Trong những năm đầu thành lập, tỉ trọng của toàn ngành công nghiệp hoá chất nói chung chiếm 9,5% giá trị tổng sản lượng công nghiệp. Đặc điểm của giai đoạn này là hình thành 3 khu công nghiệp hoá chất tập trung tại Hà Nội, Hải Phòng và Việt Trì – Lâm Thao.

Từ sau năm 1975, đất nước thống nhất. Nền công nghiệp hoá chất cả hai miền được quản lí chung. Những cơ sở sản xuất sản phẩm hoá chất miền Nam trước đây rất mạnh mẽ, lẻ tẻ vì nằm trong tay tư nhân được tập trung theo ngành nghề dưới sự quản lí của các công ty như: Công ty công nghiệp cao su, Công ty sơn và chất dẻo, Công ty phân bón miền Nam, Công ty hoá chất cơ bản miền Nam, Công ty pin và acquy, Công ty khí công nghiệp, Công ty bột giặt... Các cơ sở sản xuất miền Bắc được khôi phục và mở rộng: Nhà máy supephotphat Lâm Thao mở rộng nâng công suất lên gấp đôi. Nhà máy phân đạm Hà Bắc (sản phẩm chính là ure) đi vào sản xuất tháng 9/1975. Một số nhà máy được cải tạo lại gần như mới, ví dụ Nhà máy xút, sơn tổng hợp Hà Nội, Nhà máy acquy Vinh Phú, nhà máy hoá chất Hải Hưng, Hoá chất Vinh, phân lân nung chảy Ninh Bình...

Trong giai đoạn 1975 – 1985, ngành công nghiệp hoá chất cũng trải qua nhiều nổi thăng trầm, một số lĩnh vực sa sút. Việc nhập nguyên liệu trở nên khó khăn. Thiếu bị nhiều khi không được thay thế kịp thời nên không đảm bảo được sản xuất. Sản lượng nhiều mặt hàng giảm sút nghiêm trọng.

Chặng đường 5 năm cuối thập kỉ 80 cũng là một thử thách lớn. Đặc trưng của giai đoạn này là sản xuất công

nghiệp không đạt được tốc độ tăng trưởng. Khu vực công nghiệp hoá chất địa phương phát triển mạnh về số lượng, sản phẩm đa dạng nhưng chất lượng rất thấp. Khu vực trung ương chậm đổi mới và có những bước thụt lùi.

Sau những thăng trầm của thập kỉ 80, đất nước bước vào thực hiện kế hoạch 5 năm 1991 – 1995 với những thay đổi rất cơ bản trong cơ chế quản lí kinh tế. Nhà nước chấm dứt cơ chế quan liêu bao cấp. Các doanh nghiệp trong ngành hoá chất được giao lưu với các nước trong khu vực, ngành hoá chất đã tiến hành liên doanh với các công ty và tập đoàn nước ngoài. Đây cũng là động lực thúc đẩy các cơ sở trong nước phát triển, cạnh tranh sản phẩm (nâng cao chất lượng, hạ giá thành); tạo tiền đề để tiếp cận công nghệ mới, chuyển giao công nghệ và nâng cao trình độ cho đội ngũ khoa học kĩ thuật, quản lí và công nhân kĩ thuật, có thêm nguồn vốn quan trọng cho việc đầu tư, góp phần trực tiếp và gián tiếp tạo ra sự tăng trưởng cho ngành hoá chất. Cho đến nay, công nghiệp hoá chất, bao gồm cả sản xuất và gia công chất dẻo, vật liệu xây dựng được phẩm đã có trên 30 xí nghiệp liên doanh với nước ngoài, làm phong phú thêm mặt hàng và doanh số xuất khẩu sản phẩm hoá chất.

Phát huy thành quả của 5 năm đổi mới, bước vào kế hoạch 5 năm cuối cùng của thế kỉ XX (1996 – 2000), nhằm phát huy sức mạnh tổng hợp của các doanh nghiệp, tăng cường sức cạnh tranh toàn ngành, Nhà nước đã thành lập một số Tổng công ty mạnh, trong đó có Tổng công ty Hoá chất Việt Nam trên cơ sở sát nhập hai Tổng công ty hoá chất từ tháng 12/1995. Sự ra đời của Tổng công ty Hoá chất nói chung phát triển trên nhiều lĩnh vực, trong đó có hoá dầu. Qua 3 năm thành lập, tốc độ phát triển của Tổng công ty đã

đạt mức 15%/năm. Nhiều sản phẩm sản xuất trong nước như phân bón hoá học, hoá chất bảo vệ thực vật, sơn lớp xe máy, xe đạp đã đáp ứng 60–80% nhu cầu trong nước. Các sản phẩm dân dụng như chất tẩy rửa, pin, acquy đang dần thay thế hàng nhập khẩu và có thể cạnh tranh được với sản phẩm cùng loại do các liên doanh sản xuất.

Bước vào những năm chín mươi của thế kỉ XX, ngành khai thác dầu khí của nước ta ra đời, đánh dấu một giai đoạn phát triển mới của công nghiệp hoá chất Việt Nam. Tháng 11/2001 đã khai thác được 100 triệu tấn dầu và đạt sản lượng 13 triệu tấn/năm.

Song có thể nói công nghiệp hoá chất Việt Nam chỉ có chuyển biến thực sự khi có ngành công nghiệp hoá dầu (theo kế hoạch, sau năm 2003) tạo ra các hoá chất nguyên liệu cho hàng loạt phân ngành của công nghiệp hoá chất là chất tẩy rửa, chất dẻo và nhựa tổng hợp, cao su nhân tạo, sợi hoá học, sơn và vecni, keo dán, các hoá chất hữu cơ cơ bản... Chúng ta hoàn toàn tin tưởng trong vài năm nữa, phân ngành mới này sẽ được xây dựng trên cơ sở nguồn dầu khí phong phú của đất nước.

Chương 1

KHÁI NIỆM VỀ CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

1. Công nghệ hoá học

Người ta thường chia công nghệ làm hai loại: cơ học và hoá học.

Công nghệ cơ học nghiên cứu các quá trình làm thay đổi hình dạng bên ngoài của vật liệu, còn *công nghệ hoá học* nghiên cứu các quá trình làm thay đổi thành phần và cấu trúc nội tại của các chất, thực hiện bằng các phản ứng hoá học.

Cách phân loại trên chỉ có tính chất tương đối. Trong thực tế sản xuất, các quá trình cơ học và hoá học thường kết hợp với nhau, không phân biệt được rõ ràng.

Thông thường, một *quá trình công nghệ hoá học* bao gồm ba giai đoạn có quan hệ với nhau:

- Đưa các cấu tử phản ứng vào vùng phản ứng;
- Thực hiện các phản ứng hoá học;
- Đưa sản phẩm phản ứng ra khỏi vùng phản ứng.

Giai đoạn thứ nhất thực hiện bởi quá trình khuếch tán phân tử hoặc đối lưu. Trong trường hợp khuấy mạnh, thì quá trình đối lưu này chuyển thành khuếch tán rối. Trong các hệ hai hoặc nhiều pha, thì giai đoạn này có thể thực hiện bằng các quá trình chuyển pha (hấp phụ, hấp thụ hoặc nhả, ngưng tụ, bay hơi hoặc thăng hoa, nóng chảy hoặc hoà tan).

Trong giai đoạn thứ hai, xảy ra các phản ứng nối tiếp hoặc song song tạo thành sản phẩm. Đôi khi cũng có thể xảy ra các phản ứng phụ.

Giai đoạn thứ ba cũng thực hiện bởi các quá trình như giai đoạn thứ nhất. Tốc độ của toàn bộ quá trình công nghệ bị giới hạn bởi tốc độ của giai đoạn chậm nhất.

Nếu phản ứng hoá học là giai đoạn chậm nhất, thì ta nói là quá trình xảy ra ở miền động học. Trong trường hợp này, để tăng tốc độ của quá trình, cần phải tăng cường các yếu tố có ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng như nồng độ các chất đầu, nhiệt độ, xúc tác...

Nếu giai đoạn đầu hoặc cuối chậm nhất, thì ta nói quá trình xảy ra ở miền khuếch tán.

Thay đổi những yếu tố ảnh hưởng đến quá trình khuếch tán như cường độ khuấy, nhiệt độ, nồng độ... sẽ làm tốc độ của cả quá trình thay đổi.

Nếu tốc độ của ba giai đoạn như nhau thì muốn tăng tốc độ quá trình, cần phải tăng cường các yếu tố có ảnh hưởng đến cả quá trình khuếch tán lẫn phản ứng như nhiệt độ, nồng độ các chất đầu.

2. Phân loại các quá trình công nghệ hoá học

Sự phân loại một cách hoàn chỉnh các quá trình công nghệ hoá học có ảnh hưởng lớn đến sự hình thành cơ sở lý thuyết của nó. Người ta phân loại các quá trình công nghệ hoá học theo nhiều cách khác nhau:

- Theo nguyên liệu hoặc sản phẩm;
- Theo trạng thái tập hợp của các chất phản ứng;
- Theo các tham số của chế độ kĩ thuật;
- Theo dạng năng lượng của quá trình sản xuất;
- Theo đặc trưng của thiết bị v.v...

Theo nguyên liệu, người ta chia các quá trình công nghệ thành quá trình chế biến nguyên liệu khoáng (chế biến thực

vật, động vật v.v...); còn *theo sản phẩm* thì chia thành công nghệ muối vô cơ, phân bón, nhiên liệu, sợi hoá học v.v...

Theo trạng thái tập hợp, người ta chia hệ các chất phản ứng và các quá trình công nghệ tương ứng thành hệ đồng thể và dị thể.

Theo các tham số cơ bản của chế độ kĩ thuật (tức là các yếu tố có ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình công nghệ, đến hiệu suất sản phẩm: nhiệt độ, áp suất, nồng độ chất phản ứng, xúc tác, chế độ khuấy), chia thành quá trình nhiệt độ thấp, nhiệt độ cao, có xúc tác...

Theo đặc trưng năng lượng, quá trình công nghệ chia thành thu nhiệt và toả nhiệt.

Theo đặc trưng của thiết bị, quá trình công nghệ chia thành công nghệ cơ học, thuỷ động lực học, chuyển khối, truyền nhiệt, hoá học...

Trạng thái tập hợp của các chất phản ứng quyết định phương pháp công nghệ và nguyên lí chế tạo thiết bị. Vì vậy, cách phân loại các quá trình công nghệ theo trạng thái tập hợp của các chất phản ứng tương đối thuận lợi cho việc nghiên cứu các định luật tổng quát của quá trình công nghệ hoá học.

Còn cách *phân loại theo sản phẩm* có lợi cho việc xét tổng quát từng ngành công nghiệp hoá học.

Mỗi cách phân loại đều có những ưu khuyết điểm nhất định. Vì vậy trong thực tế, người ta thường kết hợp phân loại các quá trình công nghệ đồng thời theo hai hoặc ba đặc trưng khác nhau.

3. Đối tượng nghiên cứu của công nghệ hoá học

3.1. Biến đổi một số chất và vật liệu (nguyên liệu, bán thành phẩm) thành những chất khác có những tính chất có ích là nhiệm vụ chính của công nghệ hoá học. Công nghệ hoá học không những có thể chế biến các chất có trong tự nhiên, từ đó tạo ra các chất và vật liệu có giá trị mà còn tạo ra những chất hoàn toàn mới, không gặp trong tự nhiên. Về phương diện này, khả năng của hoá học thực tế là vô hạn.

3.2. Nghiên cứu thiết kế, lựa chọn quy trình và điều kiện sản xuất, xác định cấu tạo thiết bị và vật liệu chế tạo. Nói một cách khác, nghiên cứu các biện pháp và điều kiện chế biến nguyên liệu thành các hoá chất. Ở đây, công nghệ hoá học có một nhiệm vụ rất quan trọng là nghiên cứu những biến đổi hoá học kết hợp với các quá trình chuyển khối (khối lượng, năng lượng, động lượng).

Khả năng tiến hành các quá trình sản xuất trong điều kiện công nghiệp phụ thuộc vào việc cải tiến các thiết bị phản ứng. Chỉ trong những năm gần đây, người ta mới bắt đầu phát triển lí thuyết đại cương về các thiết bị phản ứng hoá học. Những thành tựu trong các lĩnh vực động hoá học, truyền nhiệt và chuyển khối và việc xây dựng mô hình hoá đã có những vai trò quan trọng đối với sự phát triển các thiết bị phản ứng. Nhờ đó mà người ta chế tạo được những thiết bị có cấu tạo hiệu quả, công suất cao, xác định được các điều kiện tiến hành các quá trình một cách tối ưu.

3.3. Thiết lập những điều kiện có lợi nhất cho việc sản xuất công nghiệp các sản phẩm và thiết kế các thiết bị và dụng cụ kĩ thuật tương ứng. Mục tiêu của bất kỳ một ngành sản xuất nào cũng phải bảo đảm đầu tư và chi phí sản xuất cho một đơn vị sản phẩm ít nhất. Có thể thực hiện được mục

tiêu này bằng cách lựa chọn các quá trình tương ứng, thiết bị công nghiệp thích hợp, xây dựng các cơ sở công nghệ hợp lý và bằng các biện pháp kiểm tra và quản lý sản xuất có hiệu quả. Đây là một trong những nhiệm vụ chủ yếu phân biệt công nghệ hoá học với hoá học.

Nói một cách khác, xác định hiệu quả kinh tế và giải quyết hàng loạt vấn đề kinh tế – kĩ thuật khác là một trong những nhiệm vụ trọng yếu của công nghệ hoá học. Nhưng chỉ tiêu quan trọng nhất, đặc trưng cho hiệu quả kinh tế của các quá trình công nghệ hoá học là:

- Tiêu hao nguyên vật liệu, năng lượng cho một đơn vị sản phẩm thấp;
- Hiệu suất và chất lượng sản phẩm cao;
- Vốn đầu tư ít và khấu hao nhanh;
- Giá thành sản phẩm hạ.

3.4. Nghiên cứu các vấn đề về tổ chức lao động và quản lý sản xuất, các biện pháp kiểm tra sản xuất, kiểm tra chất lượng sản phẩm. Chúng là cơ sở để lựa chọn các điều kiện sản xuất tối ưu.

3.5. Công nghệ hoá học hiện đại có nhiệm vụ sử dụng toàn diện nguyên liệu và năng lượng, phối hợp với những ngành sản xuất khác khắc phục hiện tượng làm ô nhiễm môi trường. Bảo đảm điều kiện vệ sinh và an toàn lao động trong sản xuất cũng là một nhiệm vụ quan trọng của công nghệ hoá học.

Công nghệ hoá học không chỉ là cơ sở của công nghệ hóa học và hoá dầu mà còn cả của công nghệ luyện kim, xenlulozơ – giấy, tổng hợp vi sinh vật, thực phẩm, vật liệu xây dựng và nhiều ngành khác.

4. Đặc điểm của ngành công nghiệp hoá chất

Công nghiệp hoá chất có một số đặc điểm chủ yếu sau:

4.1. Là ngành dùng nhiều nguyên vật liệu. Chi phí dành cho nguyên vật liệu trung bình chiếm tới 2/3 giá thành sản phẩm, có ngành lên tới 4/5.

4.2. Là ngành tiêu thụ nhiều năng lượng. Công nghiệp hoá chất đứng đầu về tiêu thụ nhiệt và đứng thứ ba về tiêu thụ điện năng trên một đơn vị sản phẩm. Trung bình, chi phí về nhiên liệu chiếm 11% giá thành sản phẩm, có ngành lên tới 25%.

4.3. Công nghiệp hoá chất hiện đại đòi hỏi trình độ kỹ thuật cao. Ngày nay, ngành công nghiệp hoá chất sử dụng những thiết bị và máy móc hiện đại, có công suất lớn, có trình độ cơ khí hoá và tự động hoá cao. Nó đòi hỏi cán bộ, công nhân phải có trình độ kỹ thuật cao.

4.4. Ngành công nghiệp hoá chất là ngành có năng suất lao động cao, có nhiều lãi. Nói chung, năng suất lao động của ngành này cao hơn các ngành khác từ 1,3 đến 1,5 lần.

4.5. Một số đặc điểm khác của ngành công nghiệp hoá chất hiện đại là sự tiến bộ của ngành phụ thuộc vào sự phát triển công tác nghiên cứu cơ bản. Những nghiên cứu này đi sâu vào thế giới vi mô nhằm tìm hiểu cấu trúc electron và cấu trúc tinh thể của các hợp chất hoá học, bản chất của các liên kết...

4.6. Sự phát triển của hóa học và công nghiệp hoá chất có liên quan chặt chẽ với toàn bộ các ngành kinh tế quốc dân, với các ngành khoa học khác. Tiến bộ kỹ thuật trong công nghiệp hoá chất phụ thuộc rất nhiều vào trình độ điện khí hóa, cơ khí hoá và tự động hoá.

5. Công nghiệp hoá chất trong nền kinh tế quốc dân

5.1. Vài nét về tình hình phát triển ngành công nghiệp hoá chất trên thế giới và vị trí của nó trong nền kinh tế quốc dân

Công nghiệp hoá chất là một trong những ngành năng động nhất của nền kinh tế quốc dân. Nó là một ngành phát triển rất nhanh; đặc biệt từ năm 1950 đến nay, phát triển nhanh hơn các ngành công nghiệp khác.

**BẢNG 1.1. GIÁ TRỊ TỔNG SẢN LƯỢNG CÔNG NGHIỆP
HOÁ CHẤT THẾ GIỚI**

Năm	Giá trị tổng sản lượng (tỉ đô la)	Mức tăng so với năm 1950 (%)	Tốc độ tăng trung bình hàng năm (%)
1950	30,0	100	
1955	48,0	160	1,2
1960	72,2	241	10,1
1965	112,3	374	11,1
1970	162,0	540	8,9
1972	182,0	607	6,3
1974	205,0	674	16,62
1975	239,0	797	
1990	680,0	2.267	-
2000	1260,0	4.200	-

Qua số liệu của bảng 1.1, ta thấy giá trị tổng sản lượng hoá chất thế giới sau 50 năm cuối cùng của thế kỉ này tăng trên 40 lần. Cho đến nay, thực tế quá trình phát triển kinh tế của các nước trên thế giới chứng tỏ công nghiệp hoá chất đã trở thành một ngành công nghiệp then chốt, thường giữ vị trí ưu tiên trong nền kinh tế quốc dân của mỗi nước. Công nghiệp hoá chất tạo điều kiện thúc đẩy các ngành kinh tế quốc dân khác phát triển. Hoá học và công nghiệp hoá chất là tác nhân đổi mới nhiều ngành kinh tế.

Chính đặc điểm này đã quyết định vai trò của hoá học và công nghiệp hoá chất, xác định vị trí then chốt của nó trong nền kinh tế quốc dân.

5.2. Vai trò của hoá học và ngành công nghiệp hóa chất trong việc hoá học hoá nền kinh tế quốc dân

Hoá học và công nghiệp hoá chất giữ vai trò đòn bẩy trong việc đẩy mạnh tiến bộ kĩ thuật, nâng cao hiệu quả sản xuất vật chất, thúc đẩy nhịp độ phát triển kinh tế kĩ thuật và văn hoá.

Vai trò có tính chất cách mạng này thể hiện cụ thể ở chỗ: các phương pháp hoá học và sản phẩm của công nghiệp hoá chất thâm nhập ngày càng mạnh mẽ vào các ngành kinh tế khác, tạo điều kiện cho các ngành này phát triển với tốc độ cao, biến đổi cơ sở nguyên vật liệu của chúng, nâng cao năng suất lao động và hiệu quả kinh tế của các ngành này.

Dưới đây, ta xét một số thành tựu thể hiện vai trò then chốt này của công nghiệp hoá chất:

5.2.1. Công nghiệp hoá chất ngày càng góp phần quan trọng trong việc bảo đảm nhu cầu sinh hoạt của con người, nhất là những nhu cầu thiết yếu như ăn mặc, ở, bảo vệ sức khoẻ.

● *Về ăn:* Từ đầu thế kỉ XX đến nay, dân số thế giới tăng gần 3 lần (từ 1,6 tỉ năm 1900 lên trên 4 tỉ những năm gần đây). Đến năm 2000, lên khoảng 6,4 tỉ, đồng thời sản lượng ngũ cốc cũng tăng trên 3 lần. Trong khi đó diện tích gieo trồng lại không tăng tương ứng như vậy. Điều đó chứng tỏ mức tăng là do tăng năng suất cây trồng. Kinh nghiệm thế giới cho thấy, trung bình 50–60% mức tăng sản lượng lương thực là do phân bón đem lại. Chính vì vậy, sản lượng phân bón thế giới tăng liên tục (Bảng 1.2).

BẢNG 1.2. SẢN LƯỢNG PHÂN BÓN THẾ GIỚI CỦA CÁC NĂM

Năm	Sản lượng (triệu tấn chất dinh dưỡng)	Mức tăng so với 1960 (lần)
1960	28,3	1,0
1975	97,3	3,4
1980	136,3	4,8
2000	330-350	11,6-12,4

• Công nghiệp hoá chất cũng đóng vai trò tích cực trong ngành chăn nuôi. Nó cung cấp thức ăn hoặc chất bổ sung vào thức ăn gia súc, bao gồm các loại đạm tổng hợp như urê, muối amôn, axit amin, các nguyên tố vi lượng và đa lượng, các chất có hoạt tính sinh học.

Ngoài phân khoáng và thức ăn gia súc, công nghiệp hoá chất còn cung cấp cho nông nghiệp những sản phẩm khác nhau nhằm:

- Bảo vệ gia súc và cây trồng khỏi sâu bệnh: thuốc trừ cỏ, trừ sâu, diệt nấm, v.v...
- Kích thích và điều hoà sinh trưởng cho gia súc và cây trồng.
- Bảo quản nông phẩm.

Mấy năm gần đây, công nghiệp hoá chất còn cung cấp cho nông nghiệp nhiều chất dẻo để làm màng mỏng, ống dẫn v.v...

Ở một số nước, người ta còn dùng một số biện pháp hoá học để điều chỉnh thời tiết, làm mưa nhân tạo.

• *Về mặc*: Vấn đề mặc trên thế giới, nói chung đã được giải quyết, phần lớn là do tăng nhanh mặt hàng và sản lượng sợi hóa học và chất dẻo. Từ đầu thế kỉ XX đến nay, sau hơn 80 năm, sản lượng sợi hoá học tăng trên 9.000 lần. Tỷ trọng sợi

hoá học trong mặt hàng dệt chiếm tới trên 40%. Theo dự đoán, đến cuối thế kỉ này, tỉ trọng này sẽ lên tới 80%.

Ngày nay, rất nhiều đồ dùng trong sinh hoạt như giấy, dép, túi, vali... đều làm bằng da nhân tạo. Tính đến nay da tổng hợp và nhân tạo nhiều gấp trên 5 lần da thiên nhiên.

- *Về ở:* Các vật liệu cao phân tử được sử dụng rất nhiều trong xây dựng: sàn, tấm ngăn, cửa, vật liệu cách âm, vật liệu cách nhiệt, chống ẩm, dụng cụ vệ sinh,...

Kinh nghiệm thực tế trên thế giới cho thấy, sử dụng tối đa vật liệu tổng hợp trong xây dựng là một phương hướng quan trọng nhất để công nghiệp hoá ngành này. Do sử dụng rộng rãi các vật liệu tổng hợp mà chi phí xây dựng giảm nhiều, tiết kiệm được lao động, giảm được thời gian thi công.

- *Bảo vệ sức khoẻ:* Hiện nay, ngành hóa được đã sản xuất một số lượng khá lớn các loại sinh tố, chất kháng sinh và các loại thuốc khác. Ngoài ra, công nghiệp hoá chất còn góp phần sản xuất các dụng cụ y tế, các bộ phận của cơ thể như tim, mạch máu, xương v.v...

5.2.2. Hoá học và công nghiệp hoá chất thúc đẩy tiến bộ kĩ thuật của các ngành khoa học và kinh tế khác.

Hoá học đã tạo ra nhiều loại vật liệu tổng hợp có tính chất hoàn toàn mới (cách điện; cách nhiệt; cách âm cao; nhẹ; bền trong các môi trường ăn mòn; chống được phóng xạ; cản sóng ánh sáng, sóng vô tuyến; chịu áp suất; chịu nhiệt...) so với các vật liệu truyền thống phục vụ cho các ngành kinh tế quốc dân, đặc biệt là các ngành kĩ thuật mới.

Tiến bộ kĩ thuật của các ngành sản xuất vật chất phần lớn là do đã sử dụng rộng rãi các vật liệu tổng hợp này. Nó thể hiện rất rõ ở các ngành kĩ thuật mới như năng lượng nguyên

tử, điện tử, vô tuyến, hàng không, tên lửa... Các sản phẩm và phương pháp hóa học đã cho phép mở rộng nguồn nguyên liệu và sử dụng chúng một cách tổng hợp, tạo điều kiện dễ dàng cho việc cơ khí hoá và tự động hoá các quá trình sản xuất, do đó nâng cao năng suất lao động của các ngành này.

Một vài ví dụ:

– Dùng phương pháp clo hoá để tách các kim loại màu và kim loại hiếm là một tiến bộ kĩ thuật trong công nghiệp luyện kim, tăng năng suất lao động trong ngành này lên vài lần.

– Việc sử dụng hoá chất diệt côn trùng trong nông nghiệp đã làm năng suất lao động tăng lên hàng chục lần và hiện nay trở thành phương pháp diệt côn trùng chủ yếu.

– So với vật liệu thiên nhiên, việc sử dụng vật liệu tổng hợp đã làm tăng năng suất lao động trong sản xuất hàng tiêu dùng (hàng dệt, giày da...) lên hàng chục lần.

Thực tiễn phát triển kĩ thuật của các nước đã cho thấy, mức độ hoá học hoá các ngành sản xuất vật chất càng cao thì tiến bộ kĩ thuật của các ngành này càng lớn. Do đó hiện nay, không một ngành kinh tế nào không sử dụng các sản phẩm hoá học. Cơ cấu sử dụng các sản phẩm của ngành công nghiệp hoá chất nêu dưới đây chứng minh điều đó:

Ngành kinh tế	Tỉ lệ sử dụng các sản phẩm hoá chất (%)
Công nghiệp	69,7
Xây dựng	7,9
Nông-lâm nghiệp	14,9
Giao thông liên lạc	6,1
Thương nghiệp	1,1
Các ngành khác	0,3
	100%

Có thể nói rằng, hoá học là một biện pháp tổng hợp nhằm kiện toàn tất cả các mặt của hoạt động sản xuất.

6. Các phương hướng chính phát triển kĩ thuật hoá học

Cũng như các ngành sản xuất khác, công nghiệp hoá học phát triển rất mạnh trong nửa thế kỉ gần đây, kèm theo có các cải tiến lớn trong kĩ thuật hoá học.

Các phương hướng chính phát triển kĩ thuật hoá học gồm có:

6.1. Tăng công suất của thiết bị là hướng phát triển kĩ thuật rất quan trọng. Tăng công suất bằng cách tăng kích thước của thiết bị và tăng cường độ làm việc.

Tăng kích thước thiết bị sẽ làm giảm khối lượng kim loại hay vật liệu khác để làm thiết bị. Như thế nghĩa là giảm được đầu tư cơ bản, và chi phí bảo hành, sửa chữa. Tăng kích thước của thiết bị cũng làm giảm tương đối các chi phí khai thác: giảm lượng nhiệt mất vào môi trường, tăng cường độ làm việc của máy, giảm hệ số tiêu phí, nguyên liệu, tăng năng suất lao động.

Cường độ làm việc của thiết bị tỉ lệ với tốc độ quá trình, vì thế người ta sử dụng cấu tạo thiết bị và chọn chế độ kĩ thuật để tốc độ lớn nhất.

Cải tiến cấu tạo thiết bị thường bằng cách tăng bề mặt tiếp xúc giữa các tác chất ở các pha khác nhau, tăng cường độ khuấy. Cải tiến thiết bị gắn với cơ khí hoá và tự động hoá.

Cải tiến quá trình và chế độ kĩ thuật thường là tăng nhiệt độ, áp suất và nồng độ các tác chất, phối hợp với dùng xúc tác và khuấy trộn. Tuy nhiên đối với một số quá trình, giảm nhiệt độ, áp suất hay nồng độ lại có lợi hơn. Do đó, trong kĩ thuật hoá học, các thông số của chế độ kĩ thuật rất khác nhau. Cơ khí hoá, tự động hoá, dùng quá trình liên tục cũng tăng cường độ làm việc của thiết bị.

Do hiệu quả kinh tế, người ta không ngừng tăng công suất thiết bị. Trong 20 năm (đến 1977) công suất thiết bị sản xuất axit sunfuric hay amoniac tăng lên 30 lần, và công suất các thiết bị hấp thụ trong công nghiệp hữu cơ tăng từ vài vạn lên một triệu m³, kg/h.

6.2. Thực hiện các quá trình liên tục tuần hoàn kín

Tuỳ thuộc vào độ ổn định của các điều kiện trong giai đoạn tương tác hoá học của các chất phản ứng theo thời gian mà người ta chia các quá trình sản xuất hóa học thành những quá trình gián đoạn và quá trình liên tục.

Quá trình gián đoạn là những quá trình diễn ra mang tính chất chu kỳ: đầu tiên nạp nguyên liệu vào thiết bị, cho phản ứng diễn ra, khi kết thúc phản ứng lấy sản phẩm ra khỏi thiết bị. Những chu kỳ tiếp sau cứ diễn ra tương tự như vậy. Trong quá trình gián đoạn, điều kiện của phản ứng hoá học luôn luôn thay đổi vì nồng độ của các chất giảm dần theo thời gian, nhiệt độ vùng phản ứng luôn luôn thay đổi dẫn đến làm giảm tốc độ của quá trình và do đó năng suất của thiết bị thấp. Ngày nay, quá trình gián đoạn chỉ sử dụng trong một số ngành sản xuất khác.

Quá trình liên tục là những quá trình được thực hiện như sau: nguyên liệu liên tục được đưa vào thiết bị và sản phẩm cũng được lấy ra liên tục. Quá trình sản xuất theo kiểu này chỉ ngừng lại khi có nhu cầu sửa chữa thiết bị hay vệ sinh máy móc. Điều kiện kĩ thuật sản xuất của quá trình liên tục luôn luôn ổn định ở mọi giai đoạn. Ví dụ quá trình sản xuất H₂SO₄, luyện gang, tổng hợp NH₃, sản xuất HNO₃ từ NH₃ v.v...

Quá trình liên tục ngày nay được ứng dụng rất rộng rãi trong sản xuất hóa học. Quá trình liên tục so với quá trình gián đoạn có các ưu điểm sau:

– Không có sự ngừng hoạt động của thiết bị, do đó năng suất làm việc của thiết bị cao.

– Tạo được mức độ ổn định và cân bằng của quá trình, do vậy có khả năng điều khiển được quá trình sản xuất.

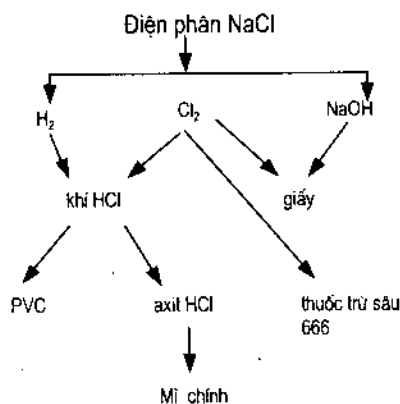
– Trong các điều kiện như nhau giảm được diện tích thiết bị, giảm diện tích nhà máy do đó giảm chi phí xây dựng.

– Tạo khả năng cơ khí hoá cao quá trình sản xuất. Đối với các quá trình phản ứng chỉ đạt hiệu suất thấp nếu thực hiện một lần qua thiết bị phản ứng, thì người ta áp dụng quy trình tuần hoàn kín để sử dụng lại nguyên liệu chưa phản ứng hết. Ví dụ quá trình tổng hợp amoniac. Việc làm này không chỉ có ý nghĩa tiết kiệm nguyên liệu mà còn có tác dụng chống ô nhiễm môi trường.

– Tuy vậy sản xuất quy mô nhỏ thì quá trình gián đoạn lợi hơn về mặt kinh tế, còn với quy mô lớn thì quá trình liên tục lợi hơn.

6.3. Liên hiệp giữa các xí nghiệp

Các ngành sản xuất hoá học nói chung và các xí nghiệp nói riêng có mối liên quan hữu cơ với nhau, sản phẩm của nhà máy này là nguyên liệu cho nhà máy khác, sự phát triển của sản xuất này đòi hỏi những sản xuất khác cùng phát triển hay làm xuất hiện một sản xuất mới. Do vậy sự liên hiệp trong sản xuất hoá học là rất quan trọng, hỗ trợ cho nhau phát triển, làm giảm bớt chi phí vận chuyển do vậy làm giảm chi phí sản xuất. Ở các nước phát triển và có nền công nghiệp hoá học phát triển, người ta đã xây dựng những liên hợp xí nghiệp khổng lồ.



Ở nước ta, tuy nền công nghiệp hoá học của chúng ta còn rất bé nhỏ, nhưng chúng ta cũng đã có những liên hợp xí nghiệp loại nhỏ, ví dụ khu liên hiệp hoá chất Việt Trì.

6.4. Cơ khí hoá và tự động hoá các quá trình sản xuất

Trong công nghiệp hoá học hiện đại, để tăng năng suất lao động, tăng hiệu quả sử dụng các nguồn nguyên liệu sẵn có trong thiên nhiên cũng như nhân tạo, người ta không những áp dụng các quá trình liên tục, tuần hoàn kín mà còn tìm cách cơ khí hoá, tự động hoá các quá trình sản xuất. Một đặc trưng nổi bật của công nghiệp hoá học là các phản ứng hoá học xảy ra trong các thiết bị thường ở các điều kiện nhiệt độ và áp suất cao; các điều kiện ấy lại đòi hỏi nghiêm ngặt và ổn định, do vậy con người không thể trực tiếp điều khiển các quá trình ấy. Ngoài ra, trong sản xuất hoá học, các nguyên liệu cũng như các sản phẩm đều là các hoá chất có thể gây ra tai nạn lao động và ảnh hưởng trực tiếp đến sức khoẻ người sản xuất. Cho nên có thể nói rằng, cơ khí hoá và tự động hoá các quá trình sản xuất hoá học là một yêu cầu khách quan không phải chỉ vì mục đích kinh tế mà còn vì an toàn đối với đời sống con người. Có thể tự động hoá từng bộ phận, từng

thiết bị hoặc tự động hoá toàn bộ. Tự động hoá toàn bộ là mức độ tự động hoá cao tất cả các giai đoạn của quá trình sản xuất từ khâu kiểm tra, điều chỉnh chế độ làm việc của các thiết bị đến kiểm tra chất lượng sản phẩm.

Một nền sản xuất hoá học được cơ khí hoá và tự động hoá sẽ làm nhẹ và tiết kiệm lao động, tăng năng suất lao động, tạo điều kiện giảm giá thành sản phẩm. Ví dụ việc tự động hoá và cơ khí hoá sản xuất xôđa đã làm giảm tiêu tốn về hơi và điện xuống 50%; Việc tự động hoá các thiết bị phản ứng trong sản xuất amoniac cho khả năng làm giảm hệ số tiêu tốn về nguyên liệu xuống 1% và tăng năng suất lao động lên 5%.

Ngày nay, những tiến bộ nhanh chóng của ngành máy tính điện tử, người máy đang mở ra những triển vọng rất to lớn cho việc tự động hoá các quá trình sản xuất hoá học. Dùng người máy và điều khiển từ xa, con người có thể thực hiện được quá trình sản xuất trong những điều kiện rất khắc nghiệt mà con người không thể trực tiếp kiểm tra được. Những tiến bộ nhảy vọt của ngành máy tính điện tử, người máy trong tương lai chắc chắn sẽ tạo ra những cuộc cách mạng kĩ thuật trong ngành sản xuất hoá học.

6.5. Tận dụng các phế thải công nghiệp, chống ô nhiễm môi trường

Trong một sản xuất hoá học bất kì, ngoài sản phẩm chính còn có các sản phẩm phụ mà ta gọi là phế thải của sản xuất. Các chất phế thải này có thể sinh ra ngay trong phản ứng chính hoặc do phản ứng phụ, hoặc cũng có thể do phản ứng chính không xảy ra hoàn toàn, hoặc do trong nguyên liệu ban đầu có lẫn tạp chất v.v... nói chung do kết quả tổng hợp của các yếu tố trên.

Ví dụ: Trong sản xuất axit sunfuric phản ứng chính của quá trình đốt cháy quặng pirit $(4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 +$

8SO_2) sinh ra chất phế thải là Fe_2O_3 ; quá trình làm sạch hỗn hợp khí SO_2 tạo ra bụi hay xỉ cũng là những phế thải.

Việc sử dụng các phế thải sao cho có lợi về mặt kinh tế là một trong những chỉ tiêu quan trọng nhất để đánh giá một sơ đồ sản xuất có hiệu quả chống ô nhiễm cho các vùng xung quanh xí nghiệp sản xuất. Công nghệ càng kém hoàn thiện, kĩ thuật sản xuất càng thấp thì phế thải bị bỏ đi càng nhiều. Ví dụ: khí thải công nghiệp luyện kim màu có hàm lượng SO_2 thấp, trước đây người ta không sử dụng được, cho thải vào không khí đã gây bẩn môi trường xung quanh, làm hại sức khoẻ con người và thực vật. Nhưng ngày nay nhờ việc sử dụng các phương pháp tiên tiến hơn, phần lớn các khí thải của công nghiệp luyện kim màu đã được sử dụng để sản xuất H_2SO_4 . Các xỉ của lò cao, lò hơi trước đây bỏ đi, nay cũng được sử dụng làm bê tông xỉ trong xây dựng. Xỉ lò thép Tômat chứa 22% P_2O_5 và xỉ của sản xuất mangan sau khi nghiền nhỏ được dùng làm phân bón rất tốt. Xỉ lò cao đốt bằng than gỗ dùng chế tạo các vật liệu cách điện có chất lượng cao. Từ bụi của quá trình đốt quặng pirit sắt và tinh chế SO_2 người ta chế tạo được selen, tenlu. Từ bụi của sản xuất kẽm đã chế tạo được cadimi.

Để chống ô nhiễm môi trường không phải chỉ tìm cách sử dụng các phế thải mà còn phải tìm cách làm sạch các chất bỏ đi, ví dụ làm sạch các nguồn nước thải, khí thải v.v...

Nền sản xuất hoá học hiện đại dùng rất nhiều chất xúc tác quý, sau một thời gian làm việc các chất này mất hoạt tính, người ta đã tìm cách tái sinh lại để phục hồi hoạt tính của chúng và tiếp tục dùng lại trong quá trình sản xuất.

Trong sản xuất hoá học có nhiều quá trình toả ra một lượng nhiệt khá lớn; người ta cũng tìm ra cách sử dụng năng

lượng này vào các việc bổ ích một cách thích hợp như sưởi ấm, sản xuất hơi nước và nước ấm cho đời sống hàng ngày,...

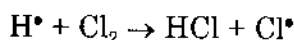
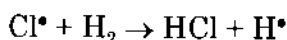
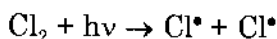
7. Một số biện pháp mới trong kĩ thuật hoá học

Mục đích của sản xuất là tạo ra sản phẩm với tiêu hao vật chất và năng lượng tối thiểu, nghĩa là với hiệu quả kinh tế tối đa. Trong công nghiệp hoá học, một mặt người ta cải tiến và tăng cường độ sản xuất hiện có, mặt khác người ta sử dụng các biện pháp kĩ thuật mới.

7.1. Các quá trình quang hoá

Phản ứng quang hóa là các phản ứng do ánh sáng gây ra hay làm tăng tốc độ phản ứng. Cơ chế là sự hoạt hoá các phân tử các chất tham gia phản ứng nhờ thu nhận photon (quang tử): cấu trúc electron của phân tử thay đổi, các electron lớp ngoài cùng của nguyên tử (các electron thực hiện liên kết hoá học) được kích thích và phân tử có khả năng biến đổi hoá học.

Phản ứng quang hoá chia làm hai nhóm chính. *Nhóm thứ nhất* gồm các phản ứng về mặt nhiệt động có khả năng tự xảy ra ở các điều kiện nhất định; ánh sáng hay các dao động điện từ khác chỉ làm vai trò khởi động. Các phản ứng ấy mang tính chất chuỗi: phân tử thu nhận photon, phân huỷ ra các nguyên tử hay nhóm nguyên tử hoạt hoá, chúng lại khởi động các phản ứng thứ cấp



và cứ thế tiếp tục.

Nhóm thứ hai là các phản ứng về mặt nhiệt động không tự xảy ra được; muốn nó xảy ra phải liên tục đưa năng lượng

từ ngoài vào dưới dạng dao động điện từ. Số lượng chuyển hoá tỉ lệ với năng lượng thu vào.

Cả hai nhóm đều có ở thiên nhiên và cũng được dùng trong công nghệ. Ví dụ về nhóm 1, công nghiệp hoá chất có quá trình clo hoá và brom hoá các hidrocarbon và các chất khác, tổng hợp một số polime, sunfoclo hoá các parafin; về nhóm 2, trong thiên nhiên có quang hợp, nghĩa là tổng hợp hidrat cacbon trong thực vật dưới ánh sáng mặt trời do diệp lục tố (clorophin) hấp thụ.

Có loại phản ứng quang xúc tác, nghĩa là không phải chất tham gia phản ứng, mà là xúc tác hấp thụ ánh sáng, nhờ có hoạt động được. Một số bán dẫn như oxit của Zn, Cd, Sn, dùng làm xúc tác quang.

7.2. Siêu âm

Các dao động đàn hồi tần số siêu âm có thể tác động đến các quá trình hoá học để thực hiện các giai đoạn vật lí, ví dụ để phân tán chất lỏng (L) và chất rắn (R) nấu chảy thành bụi, phân tán R và L thành huyền phù và nhũ tương, đông tụ các sol khí và các nhũ tương, sấy, điều khiển quá trình kết tinh, và nhất là làm giảm kết tinh ở thành ống dẫn.

Siêu âm cũng làm thay đổi tốc độ một số phản ứng (oxi hóa, khử oxi ở dung dịch, polime hoá ở dung dịch và chất chảy lỏng, thủy phân...).

Trong quá trình hoá học, ở môi trường R hay L thường dùng dao động siêu âm cường độ trung bình và lớn, khoảng $1-5\text{w/cm}^2$.

7.3. Các quá trình hoá bức xạ

Các bức xạ có năng lượng cao có khả năng ion hoá các chất tham gia phản ứng, do đó làm diễn ra các chuyển hoá hoá học. Các bức xạ ấy là các dao động điện từ tần số cao (tia X, tia γ) và

các phân tử có năng lượng cao (các hạt α và β , các electron, các mảnh vỡ hạt nhân).

Tia bức xạ truyền năng lượng cho các chất tham gia phản ứng, kèm theo ion hoá và kích động electron các phân tử. Ngoài việc trực tiếp hoạt hoá các phân tử như thế, bức xạ còn làm tách electron các lớp trong và truyền năng lượng cho chúng. Các electron thứ cấp lại ion hoá và hoạt hoá các phân tử khác.

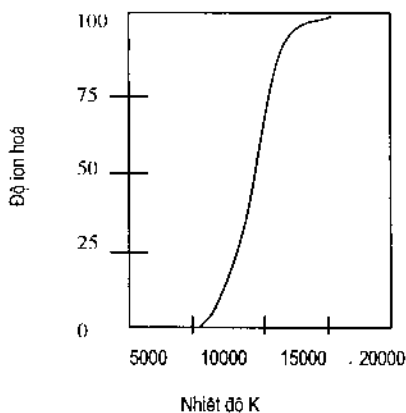
Dùng bức xạ có thể thay đổi hoạt độ và độ chọn lọc của xúc tác, nhất là các xúc tác bán dẫn, nhờ bố trí lại mạng lưới tinh thể, thay đổi cấu trúc electron của xúc tác.

Người ta nghiên cứu ảnh hưởng của bức xạ đến quá trình hoá học theo nhiều hướng. Một số quá trình hoá bức xạ bắt đầu được dùng trong công nghiệp. Trước tiên có các phản ứng tổng hợp hữu cơ theo cơ chế chuỗi (hay gắn với chuỗi) được bức xạ khởi động (clo hoá, sunfonic hoá, sunfoclo hoá, oxi hoá...), ví dụ dùng tia γ để tổng hợp bromua etyl trực tiếp từ HBr và etylen. Người ta cũng đang đưa vào sản xuất nhiều tổng hợp hoá bức xạ: trùng hợp etilen, tetrafloetilen, acrylamit và tổng hợp một số monome. Quá trình hoá bức xạ cũng có vai trò quan trọng trong sản xuất chất dẻo cốt thuỷ tinh, sơn phủ các vật kim loại, gỗ hay chất dẻo, biến tính các vật liệu thường (gỗ, bê tông, than bùn): trộn các monome để phủ hay tẩm vật liệu, rồi dùng tia bức xạ γ để polime hoá trong cả khối. Một ứng dụng nữa của hoá bức xạ là biến tính các polime, nhờ bức xạ mà “khâu” (đính mạch) các phân tử polime riêng rẽ lại với nhau. Ví dụ nhờ cách khâu ấy, người ta tăng được độ bền cơ học và độ chịu nhiệt của polietilen cũng như làm rắn cao su. Trên cơ sở ấy, người ta nghiên cứu sản xuất các loại màng, ống và cáp điện bền và chịu nhiệt, hoá rắn các vật bằng cao su bằng hoá bức xạ.

Hiện đã có ngành kĩ thuật hóa bức xạ, ngành chế tạo thiết bị bức xạ. Người ta cũng tính toán đến việc nghiên cứu các thiết bị hỗn hợp hoá năng lượng, vừa sản xuất điện năng, vừa sản xuất hoá chất, dựa vào bức xạ.

7.4. Các quá trình hoá plasma

Bất cứ chất nào đun đến nhiệt độ rất cao cũng ion hoá, nghĩa là phân tử tách ra thành nguyên tử, rồi nguyên tử thành ion (Hình 1.1). Khí ion hoá hoàn toàn hay một phần gồm có các electron, các nguyên tử tự do, các ion và các electron tự do, gọi là plasma. Plasma trung tính điện và dẫn điện. Người ta tạo plasma ở nhiệt độ cao và dùng nhiệt độ cao ấy để tăng tốc độ các quá trình hoá học.



Hình 1.1. Sự phụ thuộc mức độ ion hoá vào nhiệt độ

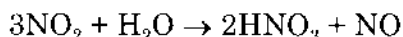
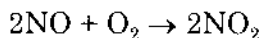
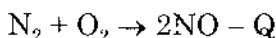
Plasma chia ra: ở nhiệt độ thấp ($T \sim 10^3 - 10^5$ K) và ở nhiệt độ cao ($T \sim 10^6 - 10^8$ K).

Tốc độ của quá trình hoá plasma rất lớn nên kích thước thiết bị giảm rất nhiều. Ví dụ thiết bị phản ứng nhiệt phân

CH₄ công suất 25.000T/năm chỉ có đường kính 15cm và chiều dài 65cm.

Các quá trình hoá plasma dễ điều khiển, dễ mô hình hoá và tối ưu hoá. Đã có nhiều quá trình thực hiện ở quy mô sản xuất hay bán sản xuất như sản xuất axetylen và H₂ từ khí thiên nhiên, sản xuất axetylen, etylen và H₂ từ cacbua của dầu mỡ, sản xuất khí-tổng hợp để điều chế clorua vinyl, sản xuất đioxit titan.

Một ví dụ là sản xuất axit nitric từ không khí. Phương pháp hiện nay dùng để sản xuất axit nitric qua amoniac cần thiết bị rất công kênh và dùng khí thiên nhiên làm nguyên liệu. Thế mà ngay ở không khí quanh ta từ N₂ và O₂ đã diễn ra sự tổng hợp HNO₃ theo các phản ứng:



(Đây là quá trình thiên nhiên tạo thành axit nitric trong mưa giông nhờ phóng điện khí quyển).

Đầu thế kỉ XX, đây là một phương pháp công nghiệp sản xuất axit nitric: người ta dùng hồ quang điện để tổng hợp NO từ không khí. Nhưng ở điều kiện cân bằng (do nhiệt độ chưa đủ cao), hiệu suất chuyển hoá rất nhỏ, nên không kinh tế, đến nay không dùng nữa. Nhưng với plasma, nhiệt độ cao, nên nồng độ cân bằng NO cao hơn.

T(K)	1810	2033	2580	3000
C _{NO} thể tích (%)	0,37	0,64	2,05	3,57
Tốc độ cũng tăng lên rất nhiều				
T(K)	1700	2000	3000	4000
t _{đạt cân bằng} (sec)	140	1,0	1,4.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁶

Như vậy phương pháp này trở thành thực tế.

Nếu sản xuất NO qua NH_3 thì tiêu thụ năng lượng là 8Mwh/T. Nếu tổng hợp NO bằng plasma ở 30at thì tiêu thụ năng lượng cũng tương đương 8Mwh/T. Nhưng trong tương lai, phương pháp sau nhất định kinh tế hơn nhiều nhờ cải tiến hơn nữa phương pháp sử dụng nhiệt ra lò, tăng hơn nữa cường độ quá trình (ở nhiệt độ cao hơn 3000K thì trong thực tế phản ứng tức thời); hơn nữa thiết bị đơn giản, nhỏ gọn và nguyên liệu là không khí.

7.5. Các quá trình hoá sinh

Trong sinh vật có rất nhiều chuyển hoá hoá học mà ta chưa hiểu hết cơ cấu, và chưa lập lại được trong điều kiện nhân tạo. Đây là các phản ứng hoá sinh, nhờ đó mà sinh vật sống và phát triển. Và cũng nhờ các phản ứng mà các vi sinh vật tác động rất lớn đến môi trường xung quanh và thay đổi nó. Đã từ lâu người ta biết sử dụng các vi sinh vật để sản xuất các thực phẩm như rượu, bia, dấm, nước mắm, tương...

Sau này người ta phát hiện rằng nhờ enzym mà các vi sinh vật thực hiện được các phản ứng chuyển hoá. Enzim cũng có ở trong một số mô của các sinh vật cao cấp.

Các enzym có tính chất xúc tác cho các phản ứng hoá sinh. Hoạt tính xúc tác của enzym rất lớn, độ chọn lọc rất cao, lại hoạt động ngay ở nhiệt độ và áp suất thường. Nhờ enzym phản ứng không yêu cầu nhiều năng lượng. Ví dụ phân huỷ H_2O_2 :



nếu không có xúc tác thì cần 18.000cal/mol, nếu dùng xúc tác vô cơ (keo Pt) thì cần 11.750 cal/mol, còn nếu dùng enzym thì chỉ cần 5.500cal/mol.

Nói chung enzim không chịu được nhiệt độ cao ($>40-50^{\circ}\text{C}$), môi trường axit hay kiềm mạnh, hay muối kim loại nặng trong thời gian dài.

** Cách sử dụng enzim trong công nghiệp*

Để thực hiện các phản ứng sinh hoá, người ta dùng nguyên các vi sinh vật hay mô các sinh vật cao cấp làm xúc tác trong các sản xuất (gọi là lên men) dấm, tương, rượu, nước mắm, sữa chua...; và có khi ngay con men (vi sinh vật) là sản phẩm (sinh khối men). Nhưng lấy nguyên vi sinh vật hay nguyên mô sinh vật thì giảm độ chọn lọc của quá trình hoá học nên người ta tách enzim ra để dùng trực tiếp. Ở các nước dùng phương pháp lên men phổ biến, có những enzim được tách ra dưới dạng thô hay tinh và bán rộng rãi ở thị trường.

Enzim có một nhược điểm cơ bản là tan trong nước, do đó sản phẩm có enzim chất lượng giảm và khó bảo quản; enzim lại chỉ dùng được một lần nên giá thành sản phẩm cao (nhược điểm của xúc tác đồng thể). Vì thế người ta tìm cách cố định enzim lại, nghĩa là gắn enzim vào một vật không tan trong nước bằng các phương pháp khác nhau.

— Người ta dùng enzim để chuyển hoá bột ngô thành đường fructozơ theo quy trình: tinh bột nhờ α - amylaza chuyển hoá thành dextrin; dextrin nhờ glucoamylaza chuyển hoá thành glucozơ; glucozơ nhờ glucoisomeraza chuyển hoá thành fructozơ.

Nhờ chọn được enzim phù hợp chịu được 105°C trong 5–6 phút, và nhờ cố định enzim, người ta có thể sản xuất fructozơ từ bột ngô bằng những cột thể tích rất nhỏ mà công suất rất lớn.

– Đã có một số công trình xác định khả năng kỹ thuật và kinh tế dùng enzym chế biến xenlulozơ của các rác thải ở đô thị, các chất thải động vật và các phế phẩm nông nghiệp thành một số hoá chất như đường, thức ăn gia súc, sinh khối men, axêton, etanol... Ở Mỹ nếu dùng etanol này có thể giảm được 10% số xăng đang cần hàng năm.

** Hoá sinh trong công nghiệp hoá học và luyện kim*

– Có loại vi sinh vật oxi hoá S và các hợp chất của S thành SO_2 , rồi chuyển thành H_2SO_4 . Người ta sử dụng loại này để làm sạch dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ hết các hợp chất của S.

– Có loại vi sinh vật lại hoàn nguyên sunfat, SO_2 và các hợp chất của S thành S nguyên tố. Người ta đã thí nghiệm dùng loại này để làm sạch nước thải công nghiệp hết S.

– Người ta cũng đã thí nghiệm dùng vi sinh vật tách các kim loại Al, Au, Cd, Co, Cu, As, Ni, Sn, Rh, Se, Ti, U, Zn khỏi các quặng. Một nghiên cứu đã có kết quả rõ ràng là lấy Cu từ sunfua, và một quy trình công nghệ đã được nêu lên như sau: Cho bơm xuống giếng mỏ một dung dịch có vi sinh vật, cùng với axit sunfuric và sunfat sắt. Vi sinh vật chuyển Cu vào dung dịch thành CuSO_4 . Sau đó bơm dung dịch lên và cho các phôi Fe vào để Fe đẩy Cu ra khỏi sunfat. Nếu thực hiện được thì giá Cu rẻ được một nửa so với phương pháp luyện kim thường.

– Khi các giếng dầu khai thác đã lâu, áp suất không còn đủ để đẩy dầu phun lên. Người ta bơm vi sinh vật và thức ăn của chúng xuống. Vi sinh vật tạo ra khí, làm tăng áp suất lên, và giếng dầu lại phun.

8. Tốc độ quá trình hoá học

8.1. Phân tích số liệu công thức tốc độ của quá trình

Công thức chung của tốc độ quá trình hoá học được biểu thị bằng phương trình:

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

Nếu hệ đồng thể thì $U = k.AC$

k là hệ số tốc độ; F là diện tích bề mặt tiếp xúc pha; ΔC là động lực của quá trình.

– Hệ số tốc độ k không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ, tính chất hoá học của các chất tham gia phản ứng, mà còn phụ thuộc cả tính chất vật lý của chúng, cấu tạo thiết bị, tốc độ các dòng và độ khuấy trộn các chất trong môi trường đồng thể.

– Bề mặt tiếp xúc pha F : Nếu khuấy mạnh hệ dị thể, bề mặt tiếp xúc bằng tổng bề mặt các phần. Nếu dùng cột đệm thì F bằng tổng bề mặt các đệm.

– Động lực của quá trình hoá học ΔC là hiệu số của nồng độ nếu phản ứng xảy ra trong dung dịch. Nếu quá trình ở pha khí (K) thì động lực của quá trình là ΔP (hiệu số áp suất).

8.2. Các biện pháp để tăng tốc độ quá trình

8.2.1. Tăng động lực ΔC của quá trình

a. Tăng nồng độ của các chất tham gia phản ứng: làm sạch nguyên liệu cũng là biện pháp làm tăng nồng độ. Tăng nồng độ không những làm tăng tốc độ mà còn bớt được thể tích thiết bị, bớt chi phí vận chuyển khuấy trộn, nhiệt mất cho tạp chất ấy; ngoài ra còn có lợi làm bớt các phản ứng phụ. Tuy nhiên có nhiều trường hợp việc làm trên không bù lại được chi phí. Cho nên nói chung chỉ làm sạch đến mức nào đó, nhất là các quá trình không có phản ứng phụ.

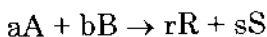
Ví dụ các phản ứng cần oxi thì ít khi người ta dùng oxi nguyên chất, mà dùng không khí. Trong luyện kim cũng như trong công nghiệp hoá học, người ta chỉ tuyển quặng đến một mức nào. Phần lớn tạp chất còn lại được loại ra dưới dạng xỉ.

Trong chưng cất các sản phẩm chế biến dầu mỏ, có phân đoạn C_2 được dùng để sản xuất rượu etylic gồm etylen và etan trong đó có 60–70% là etylen. Khi hấp thụ etylen bằng axit sunfuric, để sản xuất rượu etylic, người ta không tách các tạp chất ra khỏi etylen, mà đưa cả hỗn hợp vào thiết bị hidrat hoá. Etylen chuyển hoá thành rượu tan trong nước; etan và cacbua khác không tác dụng, vẫn ở thể khí và tách ra dễ dàng.

b. Điều chỉnh áp suất p (chủ yếu ảnh hưởng đến pha khí). Đối với khí, tăng áp suất tức là tăng nồng độ. Cần chú ý tăng áp suất ảnh hưởng cả đến cân bằng. Nồng độ của khí tỉ lệ với áp suất riêng phần, nên có thể thay thế nồng độ C_A bằng áp suất riêng phần p_A và động lực của quá trình có thể lấy ΔP thay cho ΔC . Khi ấy tốc độ của quá trình được biểu thị bằng biểu thức:

$$U = k \cdot \Delta P$$

* Đối với phản ứng hoá học ở pha khí xảy ra không thuận nghịch theo phương trình sau:



Tốc độ và quá trình được biểu thị như sau:

$$U = k \cdot p_A^a \cdot p_B^b \quad (\Delta P = p_A^a \cdot p_B^b)$$

Nếu đặt n_A là phần mol của A thì $p_A = n_A P$ (P là áp suất chung của hệ)

n_B là phần mol của B thì $p_B = n_B P$

Khi ấy ta có:

$$U = k(n_A P)^a \cdot (n_B P)^b = k(n_A^a \cdot n_B^b) \cdot P^{(a+b)} \\ = k \beta \cdot P^m \quad (\beta = n_A^a \cdot n_B^b, m = a + b) \text{ (bậc phản ứng)}$$

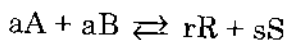
Như vậy tăng P thì tăng tốc độ phản ứng; nếu bậc m càng cao ảnh hưởng càng lớn.

Nhưng cần chú ý là P thay đổi thì cơ chế phản ứng có thể thay đổi và có khi P tăng thì k lại giảm.

– Đối với chuyển khối khí vào lỏng hay rắn (như hấp thụ, ngưng hơi) thì tốc độ của quá trình tỉ lệ với áp suất. Vì thế người ta tăng áp suất để tăng tốc độ hấp thụ hay ngưng hơi.

Đối với nhả khí, hay bốc hơi, thì ngược lại, người ta dùng chân không.

* Đối với phản ứng hoá học thuận nghịch:



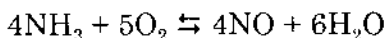
+ Nếu phản ứng làm giảm thể tích ($\Delta n < 0$) thì P tăng sẽ làm tăng độ chuyển hoá. Trường hợp này tăng P rõ ràng có lợi cho cả tốc độ và hiệu suất. Ngoài ra, P tăng thì thể tích hệ thống giảm, như thế bớt vật liệu, giảm xây dựng.

Tuy nhiên, độ tăng của độ chuyển hoá so với độ tăng áp suất giảm dần. Ngoài ra khi nén đến áp suất cao sẽ tốn năng lượng và cần thiết bị hiện đại hơn. Vì thế áp suất quá cao không có lợi về mặt kinh tế. Và lại áp suất cao yêu cầu thành thiết bị và ống dẫn phải bằng vật liệu tốt, tốn năng lượng nén khí. Cho nên trong sản xuất người ta thường thực hiện các quá trình hoá học trong khoảng áp suất hợp lý nhất là từ 100 đến vài trăm atm (sản xuất amoniac, metanol...).

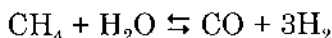
+ Nếu phản ứng làm tăng thể tích khí thì khi phản ứng ở xa cân bằng, tăng P sẽ làm tăng nhanh độ chuyển hoá nhưng đến gần cân bằng thì tăng chậm; sau khi đạt giá trị cực đại mà vẫn tăng áp suất thì độ chuyển hoá giảm. Khi ấy tăng P lợi cho tốc độ nhưng không lợi cho độ chuyển hoá.

– Tuy nhiên trong một số trường hợp cụ thể, người ta vẫn dùng áp suất cao một cách thích hợp, vì P cao không lợi cho một số quá trình. Ví dụ:

Phản ứng oxi hoá NH_3 thành NO để sản xuất HNO_3



Phản ứng chuyển hoá CH_4 để lấy H_2



* Đối với quá trình chuyển khối (dị thể)

Trường hợp hấp thụ khí, ΔP tăng, tốc độ hấp thụ tăng. Vì thể dùng P cao có lợi. Đối với nhả khí (hay bốc hơi) thì ngược lại, cần giảm P.

c. Điều chỉnh nhiệt độ để tăng động lực của quá trình chuyển khối (chứ không phải phản ứng hoá học).

Trong hấp thụ ngưng hơi, khi tăng nhiệt độ cũng làm tăng tốc độ quá trình hấp thụ hay ngưng hơi.

d. Đưa sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng

Đưa sản phẩm ra, nồng độ của sản phẩm giảm đi, làm cho ΔC tăng dẫn đến tốc độ phản ứng tăng lên.

Người ta đưa sản phẩm ra ngoài hệ thống bằng cách ngưng tụ, hấp thụ, kết tủa..., có khi ngay trong thiết bị cũng có thể đưa một bộ phận ra ngoài thiết bị để tách sản phẩm ra, sau đó đưa các chất chưa tham gia phản ứng trở lại thiết bị để tiếp tục quá trình. Ví dụ tách amoniac trong dây chuyền tổng hợp amoniac.

8.2.2. Tăng hệ số tốc độ quá trình k

a. Tăng nhiệt độ

Tăng nhiệt độ ảnh hưởng đến cả tốc độ phản ứng và tốc độ khuếch tán, nhưng chủ yếu đến tốc độ phản ứng.

* Đối với phản ứng hoá học, nhiệt độ tăng sẽ làm tăng tốc độ phản ứng theo phương trình Arrhenius.

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

$$\text{hoặc } 2,3 \lg k = E/RT$$

Ở hai nhiệt độ khác nhau T_1 và T_2 ta có mối quan hệ sau

$$2,3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

– Hệ số nhiệt độ của tốc độ β bằng tỉ lệ giữa k ở nhiệt độ $T + 10^\circ$ và T

$$\beta = \frac{k_{T+10}}{k_T}$$

Tỉ lệ ấy thường bằng $2 \div 4$ nghĩa là *tăng nhiệt độ phản ứng lên 10° thì hằng số tốc độ tăng lên từ 2 đến 4 lần*. Tuy vậy quy luật này *chỉ gần đúng cho khoảng nhiệt độ $10^\circ\text{C} - 400^\circ\text{C}$* , với năng lượng hoạt hoá $60 - 120 \text{ KJ/Mol}$. Nếu E nhỏ hơn hay T lớn hơn thì β giảm đi; và ở nhiệt độ cao thì $\beta \approx 1$.

– Cần phải chú ý là tăng nhiệt độ làm tăng tốc độ phản ứng, nhưng tăng cả phản ứng thuận, phản ứng nghịch và phản ứng phụ. Như vậy có khi tăng nhiệt độ lại làm cho tốc độ phản ứng không mong muốn tăng nhanh hơn tốc độ phản ứng chính, và như thế hạ độ chọn lọc của sản phẩm chính. Vì thế phải cẩn thận khi dùng biện pháp tăng nhiệt độ.

* Đối với khuếch tán, ảnh hưởng của tăng nhiệt độ ít hơn nhiều.

* Giới hạn của tăng nhiệt độ:

Đối với phản ứng thuận nghịch phát nhiệt, tăng nhiệt độ làm chuyển cân bằng theo chiều phản ứng nghịch, nghĩa là làm giảm độ chuyển hoá.

Nếu phản ứng không thuận nghịch thì độ chuyển hoá không giảm khi nhiệt độ tăng; nhưng hiệu quả tăng nhiệt độ ngày càng giảm (tốc độ tăng chậm hơn ở các nhiệt độ cao hơn).

Trong nhiều quá trình hữu cơ, tăng nhiệt độ làm tăng các phản ứng phụ, vì thế làm giảm hiệu suất sản phẩm chính.

Các chất có thể bị phân huỷ, hay bị đưa ra ngoài vùng phản ứng (ví dụ bốc hơi); các hạt chất rắn hay xúc tác có thể chảy ra, dính với nhau (thiêu kết), như thế bề mặt tiếp xúc F giảm.

Yêu cầu chịu nhiệt của vật liệu phải cao, nhiệt độ càng tăng lên, vật liệu chế tạo thiết bị càng đắt tiền, khó chế tạo, như thế không kinh tế.

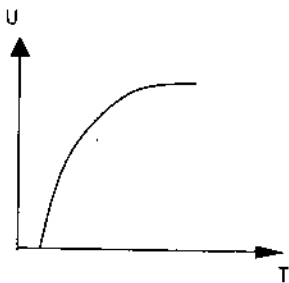
Vì nhiệt độ không chỉ ảnh hưởng đến tốc độ phản ứng, mà cùng lúc còn ảnh hưởng đến cân bằng, nên cần xét tổng hợp các ảnh hưởng ấy trong các trường hợp khác nhau.

Nếu phản ứng một chiều thì dù phát nhiệt hay thu nhiệt, U cũng tăng lên khi tăng T, với P, C, x không đổi (hình 1.2). Nếu phản ứng thuận nghịch phát nhiệt:

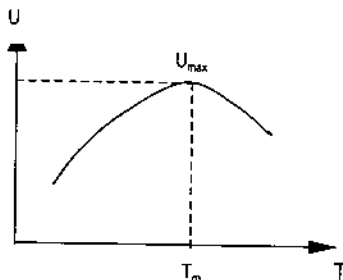
$$U = k_1 \Delta C_1 - k_2 \Delta C_2 = U_1 - U_2$$

Khi T tăng, k_1 và k_2 vẫn tăng, U_1 và U_2 vẫn tăng, nhưng hằng số cân bằng $K = k_1/k_2$ giảm, nghĩa là k_2 tăng nhanh hơn k_1 . Khi T còn tương đối thấp, U vẫn tăng (và lúc đầu tăng tương đối nhanh) nhưng T càng tăng, k_2 tăng

càng nhanh hơn k_1 , U_2 tăng nhanh hơn U_1 . Đến lúc độ tăng của U_2 bằng của U_1 tốc độ quá trình không tăng nữa; U đạt trị số tối đa $U_{\max}$... Nhiệt độ ở đó $U_{\max}$ gọi là nhiệt độ tối ưu T_m (hình 1.3).



Hình 1.2. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng một chiều vào nhiệt độ



Hình 1.3. Sự phụ thuộc của tốc độ phản ứng thuận nghịch vào nhiệt độ

b. Dùng xúc tác

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

Xúc tác làm tăng mạnh k , do đó U tăng, nhưng trạng thái không ảnh hưởng đến khuếch tán, không thay đổi trạng thái cân bằng (chỉ làm chóng đạt cân bằng), lại có tác dụng chọn lọc, chỉ làm nhanh phản ứng mong muốn.

Xúc tác cũng có những hạn chế, vì có thể bị ngộ độc, có thể mất hoặc giảm hoạt tính ở nhiệt độ cao.

c. Tăng cường độ khuấy trộn

Khuấy trộn thay thế khuếch tán phân tử bằng khuếch tán đối lưu, nhờ đó làm tăng hệ số khuếch tán.

Như thế, nếu quá trình ở miền khuếch tán thì khuấy trộn có lợi. Nếu khuấy trộn mạnh hơn nữa thì đến một mức độ

nào đó tốc độ phản ứng không tăng nữa mà còn nhỏ đi, làm chậm quá trình. Vì khi ấy quá trình chuyển sang miền động học, khuấy trộn mạnh lại có hại vì làm giảm ΔC do nồng độ gần nồng độ cân bằng.

Tác dụng của khuấy trộn:

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

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

Trong ba phương pháp dùng để tăng hằng số tốc độ k , người ta chọn phương pháp nào mà nó làm nhanh giai đoạn chậm nhất của quá trình. Nếu quá trình ở miền động học thì tăng nhiệt độ và dùng xúc tác. Nếu quá trình ở miền khuếch tán thì tăng độ khuấy trộn, và phần nào tăng nhiệt độ.

8.2.3. Tăng bề mặt tiếp xúc pha F trong các quá trình dị thể. Cách tăng F quyết định cấu trúc của thiết bị phản ứng. Thường thì người ta tăng bề mặt pha nặng hơn (R rồi L) bằng cách phân tán nó và tạo điều kiện để pha nhẹ (K rồi L) tiếp xúc bao quanh.

a. Hệ thống K-L: phân tán L hay K

- Chuyển khối mặng: L phân tán thành mảng mỏng chảy trên bề mặt đệm xốp trong tháp (hay cột) đệm. Bề mặt tiếp xúc bằng tổng bề mặt đệm.

- Chuyển khối giọt: phân tán L thành giọt bằng cách tưới hay phun (bằng cơ khí hoặc áp suất) vào thể tích hay dòng K.

Thiết bị gọi là tháp (hay phòng) phun tưới. F bằng tổng bề mặt các giọt. Cường độ làm việc lớn hơn màng (F lớn hơn), nhưng khó phun giọt đều nên không ổn định, và ít dùng hơn.

– Chuyển khối bong bóng: phân tán K trong L bằng sức khí vào L ở cột (hay tháp) có ngăn (hay đĩa) lưới hay đĩa có chớp. F bằng tổng bề mặt các bong bóng. Cường độ lớn hơn tháp đệm, nhưng sức cản thủy lực lớn, nên ít dùng hơn.

Trong cả ba loại trên, F chỉ giữ nguyên nếu khí vào một cách từ từ. Nếu khí vào mạnh với tốc độ lớn, bề mặt màng không phẳng mà lượn sóng, giọt và bong bóng không giữ đúng hình cầu. Lúc ấy khó tính F.

– Chuyển khối bọt: K đưa từ dưới lên, vào khối L, qua lưới có mắt rất nhỏ để phân tán và với tốc độ đủ lớn để lực ma sát giữa K và L cân bằng với trọng lượng L; nhờ đó thành lớp bọt như sủi, do các dòng và giọt L nhỏ luôn luôn di động và trộn lẫn với dòng và bọt K. So với ba loại trên, loại này có F lớn nhất.

b. Hệ thống K – R và L – R: người ta tán nhỏ R và làm cho R xộp (tăng bề mặt trong của lỗ) và tạo điều kiện để K và L tiếp xúc với bề mặt trong và ngoài.

– Khuấy đảo bằng cơ khí R tán nhỏ trên các ngăn thiết bị trong đó K hay L tiếp xúc với bề mặt trên (khuấy để đổi mới bề mặt tiếp xúc và chuyển R xuống ngăn dưới). Lấy F quy ước bằng bề mặt các ngăn.

– Khuấy R tán nhỏ trong thể tích hay dòng K hoặc L. F bằng tổng bề mặt các hạt R.

Với K – R thường dùng phòng rộng, dùng khí nén phun R tán mịn vào, để rơi xuống trong thể tích K.

Với K – R hay L – R thì phun R tán mịn vào dòng K hay L có tốc độ lớn để kéo theo các hạt R.

Với $L - R$ thì thường dùng cách khuấy, bằng cơ khí hay bằng khí nén khối L , trong đó R được phân tán.

– Đặt các cục hay hạt R cố định trên lưới hay ghi đỡ và cho dòng K hay L đi qua. K hay L tiếp xúc với những phần giữ lại các phân tử rắn khác trong dòng K hay L nên gọi là lớp lọc.

Thiết bị lớp lọc có cấu trúc đơn giản, làm việc ổn định và dùng nhiều nhất trong $K - R$, một phần nào trong $L - R$.

– Khuấy ở lớp lơ lửng (tầng sôi, giả lỏng): Cho dòng K (hay L) qua lớp R tán mịn, với tốc độ đủ để lực ma sát giữa dòng K (hay L) và hạt R cân bằng với trọng lượng hạt R , như vậy các hạt R lơ lửng, nhảy lên rơi xuống, nhưng không bị kéo theo.

Lớp sôi $K - R$ về mặt thủy động tương tự với lớp bọt $K - L$ và hiện dùng nhiều. Trong $L - R$, tốc độ L ứng với lớp sôi rất nhỏ (vài mm/sec hay vài chục mm/sec) nên cường độ thấp và ít dùng.

c. Hệ thống $L - L$ (hai L không tan trong nhau): người ta tạo thành lớp L nhẹ trong đó các giọt (hạt) L nặng phân tán lơ lửng, nghĩa là tạo thành “lớp sôi” các nhũ tương, tương tự như lớp bọt $K - L$ phân tán L nặng bằng khuấy có khí hay khí nén.

d. Hệ thống $R - R$: khuấy trộn bằng cơ khí hay khí nén hoặc bằng thùng quay. Thùng quay còn có tác dụng đổi mới bề mặt tiếp xúc cho $K - R$, $L - R$, $K - L$.

Chương 2

NGUYÊN LIỆU, NƯỚC VÀ NĂNG LƯỢNG TRONG CÔNG NGHIỆP HOÁ CHẤT

1. Khái niệm chung về nguyên liệu. Vai trò của nguyên liệu trong công nghiệp hoá chất

1.1. Định nghĩa

Người ta thường gọi tất cả những vật liệu thiên nhiên dùng trong công nghiệp để sản xuất ra sản phẩm là nguyên liệu. Ngoài những chất dầu, trong sản xuất công nghiệp, người ta còn dùng nhiều vật liệu đã qua chế biến công nghiệp làm nguyên liệu; những loại vật liệu này được gọi là *bán sản phẩm*. Nguyên liệu dùng cho một ngành có thể là sản phẩm hoặc phế liệu phế phẩm của ngành khác.

Do mặt hàng hoá chất ngày càng nhiều, kĩ thuật sản phẩm phát triển ngày càng mạnh mẽ, đòi hỏi nhiều nguyên liệu mới, nên cơ sở nguyên liệu của ngành công nghiệp hoá chất mở rộng liên tục. Nhiều chất trước đây là phế liệu thì ngày nay thành nguyên liệu hoặc sản phẩm quan trọng trong sản xuất. Ví dụ, khoảng 70 – 80 năm trước đây, xăng là phế liệu của công nghiệp chế biến dầu mỏ, nay là sản phẩm rất quan trọng trong nền kinh tế quốc dân. Nhựa than đá thu được trong quá trình chế biến than cốc, trước đây là phế liệu, ngày nay cũng là nguyên liệu sản xuất nhiều mặt hàng hoá chất quan trọng; khí cốc, trước đây chỉ đốt, ngày nay lại là

nguyên liệu chủ yếu và rất có giá trị trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ.

1.2. Phân loại nguyên liệu

Có nhiều cách phân loại nguyên liệu:

- Theo trạng thái tập hợp, người ta chia nguyên liệu ra thành ba loại: rắn (chất khoáng, than, quặng), lỏng (nước, dầu mỏ) và khí (không khí, khí thiên nhiên).
- Theo thành phần, nguyên liệu gồm hai loại: vô cơ và hữu cơ.
- Theo nguồn gốc, nguyên liệu gồm hai loại: thiên nhiên và nhân tạo (than cốc, khí công nghiệp...).

Nguyên liệu thiên nhiên có thể chia nhỏ ra thành nhiều loại khác: gốc khoáng; gốc động vật và gốc thực vật. Nước và không khí là nguyên liệu rẻ nhất, phổ biến nhất trong công nghiệp hoá chất, không thuộc ba loại này. Nguyên liệu gốc khoáng lại chia nhỏ hơn: loại quặng, không quặng và nhiên liệu.

Quặng là những khoáng vật chứa kim loại hoặc hợp chất của nó. Quặng được dùng trong công nghiệp để điều chế kim loại với độ tinh khiết cần thiết dưới dạng cần dùng một cách có hiệu quả kinh tế.

Khoáng vật không phải quặng là những nguyên liệu vô cơ dùng để sản xuất các hợp chất hoá học, vật liệu xây dựng và các vật liệu phi kim loại khác. Ví dụ:

- Apatit, photphorit được dùng để điều chế phân lân.
- Xinvinit, cacnalit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) điều chế phân kali.
- Lưu huỳnh thiên nhiên, pirit dùng để điều chế axit sunfuric.

Mặc dù phần lớn các khoáng chất không phải quặng đều có chứa các hợp chất kim loại (như sunfat, photphat kim loại...) nhưng không phải là nguyên liệu để điều chế kim loại.

Nhiên liệu là những chất khoáng hữu cơ như than đá, dầu mỏ, khí thiên nhiên v.v...

Than là một hỗn hợp của nhiều hợp chất hữu cơ có cấu tạo phức tạp, chứa cacbon, hiđro, oxi, nitơ và lưu huỳnh. Từ lâu, than chỉ dùng để đốt. Đó là một chất đốt đắt tiền: để cung cấp cùng một nhiệt lượng, dùng than đắt hơn khí thiên nhiên 12 lần, hơn dầu mỏ 3 lần. Ngày nay, than được khai thác một cách toàn diện để sản xuất nhiều mặt hàng hoá chất.

Dầu mỏ là hỗn hợp phức tạp của hàng trăm chất khác nhau mà chủ yếu là hidrocarbon gồm ankan, naphten (xicloankan) và aren. Còn thành phần của khí thiên nhiên chủ yếu là hidrocarbon đồng đẳng của metan. Đa số những chất này là các chất dầu có giá trị để điều chế nhiều hợp chất hoá học.

1.3. Vai trò của nguyên liệu trong công nghiệp hoá chất

Nguyên liệu trong ngành công nghiệp hoá chất có một số đặc điểm:

- Chi phí về nguyên liệu chiếm tới 60% giá thành của sản phẩm hoặc hơn nữa.

Trong những năm gần đây, tỉ trọng giá trị nguyên vật liệu trong sản phẩm ngày càng tăng.

- Cùng một sản phẩm, có thể sản xuất từ nhiều nguyên liệu khác nhau. Như có thể sản xuất rượu etylic từ hạt ngũ cốc, gỗ đường, gỗ hoặc từ etylen.

- Từ một nguyên liệu, có thể điều chế nhiều sản phẩm. Lấy một ví dụ tương đối điển hình là benzen. Benzen là sản phẩm của công nghiệp hoá dầu, thường dùng làm dung môi; nhưng cũng là nguyên liệu rất quan trọng để điều chế phenol, clobenzen... là những bán sản phẩm trong công nghiệp sản xuất thuốc nhuộm, chất dẻo, sợi hoá học,...

Có thể nói, nguyên liệu đóng vai trò rất quan trọng trong công nghiệp hoá chất. Nó không những có ảnh hưởng lớn đến chất lượng và giá thành sản phẩm mà còn quyết định công nghệ sản xuất sản phẩm và tính kinh tế của công nghệ.

Ngoài nguyên liệu, trong công nghiệp hoá chất, người ta còn dùng nhiều vật liệu phụ khác. Những chất này không có mặt trong sản phẩm, nhưng không thể thiếu được trong quá trình sản xuất. Chúng có nhiều loại:

- Loại làm tăng tốc độ phản ứng: chất xúc tác, dung môi.
- Loại làm thay đổi nhiệt độ quá trình công nghệ: nhiên liệu, chất trợ dung.
- Loại làm tăng chất lượng sản phẩm: chất tẩy rửa và tinh chế.

2. Các phương pháp làm giàu nguyên liệu

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

Trước khi làm giàu, phải nghiền quặng để phá vỡ mối liên kết giữa các tinh thể hoặc các hạt quặng khác nhau. Sau đó, chọn một phương pháp thích hợp để làm giàu.

Có nhiều phương pháp làm giàu:

- Phương pháp cơ học;
- Phương pháp nhiệt;
- Phương pháp hoá học.

2.1. Phương pháp cơ học

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

+ *Tuyển nổi*: Đây là một trong những phương pháp phổ biến nhất, được thực hiện với quy mô lớn, có thể tách được quặng thành nhiều loại khác nhau. Quá trình tuyển nổi dựa vào tính chất thấm nước khác nhau của các loại quặng. Các hạt đá không phải quặng, ưa nước (dễ bị thấm nước) có xu hướng bị chìm vào trong lòng chất lỏng; còn các hạt quặng, kỵ nước (không thấm nước) bị đẩy ra khỏi chất lỏng. Cho nên, trong quá trình tuyển nổi, các hạt quặng – dù khối lượng riêng lớn hay nhỏ – đều nổi; còn đá không quặng, tuy khối lượng riêng thấp hơn quặng nhưng nặng hơn nước nên bị chìm. Hạt đá càng nhỏ, thì diện tích riêng càng lớn, độ thấm nước càng cao, càng dễ chìm. Vì vậy, khi tuyển nổi, quặng phải được nghiền mịn đến cỡ hạt khoảng 0,1–0,3mm.

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

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

+ *Tách bằng điện từ*: Phương pháp này dùng để tách vật liệu dễ nhiễm từ khỏi loại không nhiễm từ. Ví dụ để tách quặng sắt từ, cromit, rutin và những quặng từ tính khác khỏi đá không quặng.

+ *Tách bằng tính điện*: Phương pháp này dùng để tách các vật liệu có độ dẫn điện khác nhau. Nguyên lý cấu tạo thiết bị cũng tương tự như ở trường hợp điện từ. Chỉ có khác là nam châm được thay bằng điện cực nối với cực âm của bộ nắn điện. Các hạt quặng có độ dẫn điện cao tích điện âm và bị đẩy nên rơi xuống bunke xa, còn loại không dẫn điện thì rơi vào bunke ở dưới băng tải.

2.2. Phương pháp nhiệt

Phương pháp này dựa vào độ nóng chảy khác nhau của vật liệu trong hỗn hợp để tách. Khi đun nóng, các vật liệu dễ nóng chảy sẽ chảy khỏi quặng.

Người ta dùng phương pháp nhiệt để tuyển lưu huỳnh trong quặng chứa các chất khó nóng chảy.

2.3. Phương pháp hoá học

Trong phương pháp này, người ta dùng những chất có tác dụng hoà tan chọn lọc một trong các chất của hỗn hợp hoặc tạo thành một hợp chất để tách khỏi các chất khác nhờ tính nóng chảy, bay hơi hoặc kết tủa.

Trên đây, ta đã xét các phương pháp phổ biến để làm giàu các hệ rắn. Hiểu quá trình làm giàu nguyên liệu theo nghĩa rộng, thì nó sẽ bao gồm cả quá trình làm tăng nồng độ trong các hệ lỏng và khí.

Với các dung dịch lỏng, người ta làm tăng nồng độ chất tan bằng cách làm bay hơi dung môi hoặc hoà tan thêm cấu tử cần tăng nồng độ hoặc làm kết tủa (bay hơi) cấu tử cần giảm nồng độ.

Với các hệ khí, người ta tách riêng các cấu tử bằng cách hoá lỏng hỗn hợp rồi bay hơi phân đoạn, hấp phụ, hấp thụ...

3. Các phương hướng cơ bản giải quyết vấn đề nguyên liệu

Việc giải quyết vấn đề nguyên liệu một cách đúng đắn và toàn diện có ý nghĩa rất lớn lao. Dưới đây là những phương hướng cơ bản.

3.1. Tận dụng nguyên liệu địa phương

Trên cơ sở nghiên cứu những quá trình công nghệ thích hợp, bảo đảm được chất lượng sản phẩm, một trong những phương hướng quan trọng là tận dụng tối đa các dạng nguyên liệu địa phương. Như vậy, sẽ bảo đảm được sự độc

lập tự chủ trong xây dựng kinh tế, lại giảm được chi phí vận chuyển, do đó hạ giá thành sản phẩm.

Tận dụng nguyên liệu địa phương là một nhiệm vụ đặt ra không những cho mỗi quốc gia mà cả cho từng địa phương. Cần phải xây dựng và phát triển sản xuất có chú ý đến tính ưu việt của cơ sở nguyên liệu địa phương.

3.2. Dùng nguyên liệu rẻ tiền hơn và hạn chế sử dụng nguyên liệu gốc nông phẩm

Trước đây, trong ngành công nghiệp hoá chất, người ta dùng nhiều nguyên liệu nông phẩm. Như vậy, giá thành sản phẩm không những cao, mà còn ảnh hưởng lớn đến nguồn lương thực đang bị thiếu hụt.

Yêu cầu dành nông phẩm làm lương thực cho người và gia súc cũng như giảm giá thành các sản phẩm hoá chất đòi hỏi phải tăng cường sử dụng nguyên liệu gốc khoáng.

Chẳng hạn, rượu etylic, một nguyên liệu được dùng với khối lượng lớn trong công nghiệp cao su tổng hợp, sợi nhân tạo, chất dẻo,... trước đây được sản xuất từ khoai, ngô,... Ngày nay, người ta điều chế rượu tổng hợp bằng cách hidrat hoá etilen điều chế từ khí thiên nhiên, dầu mỏ,... Giá thành của rượu đi từ sản phẩm của dầu mỏ thấp hơn đi từ lương thực tới 3 lần.

Người ta còn chế biến dầu và khí để sản xuất axit axetic, glyxerin và chất béo dùng trong công nghiệp sản xuất chất tẩy rửa. Như vậy cũng tiết kiệm được một số lớn lương thực.

Trong nhiều ngành công nghiệp hữu cơ, người ta cũng dùng nhiều nguyên liệu khoáng để thay thế cho nguyên liệu gốc động vật và thực vật. Ví dụ: dùng nhựa tổng hợp thay cho chất béo động, thực vật để sản xuất chất giặt rửa tổng hợp axit béo, sơn và chất màu. Dùng phế liệu của công nghiệp cốc hoá

thay cho dầu thực vật để làm matit và sơn lót, vừa đỡ tốn nông phẩm vừa giải quyết được phế liệu.

Từ sau chiến tranh thế giới thứ hai, đặc biệt là những năm 60, dầu mỏ và khí thiên nhiên được sử dụng rất rộng rãi làm nguyên liệu thay cho than trong ngành công nghiệp hoá chất. Ở các nước công nghiệp hoá chất phát triển mạnh như Mỹ và các nước Tây Âu, dầu mỏ và khí thiên nhiên được dùng để sản xuất tới 80 - 90% các hợp chất hữu cơ. Lí do chủ yếu là dùng dầu mỏ và khí thiên nhiên rẻ hơn nhiều so với than, giá thành nhiều sản phẩm giảm xuống một nửa.

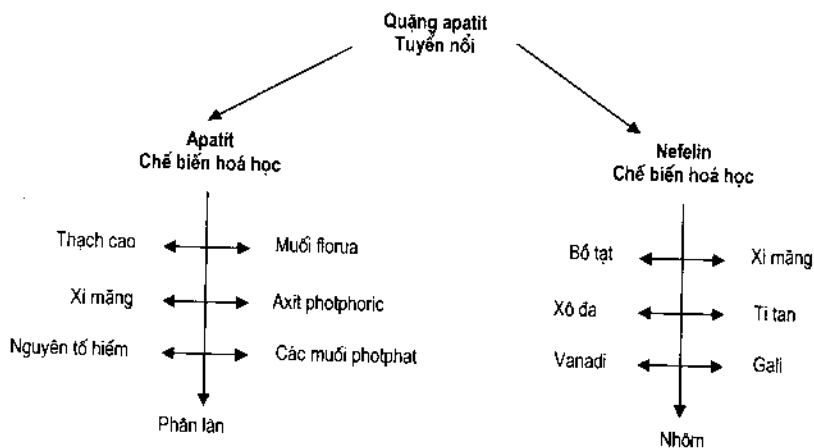
Trong những năm gần đây, do nguồn dầu mỏ và khí thiên nhiên đã cạn nhiều, trong khi đó lại tìm được nhiều mỏ than lớn, nên các nước lại có xu hướng tăng cường dùng than làm nguyên liệu; nhưng với công nghệ tiên tiến hơn, để sử dụng than tổng hợp và tiết kiệm hơn.

3.3. Sử dụng nguyên liệu một cách tổng hợp và hoàn toàn

Trong những năm gần đây, do sự phát triển kinh tế, nhu cầu nguyên liệu tăng rất nhanh. Trung bình, cứ 10 năm, nhu cầu dầu mỏ, khí thiên nhiên và than của thế giới lại tăng lên gấp đôi. Tình hình này đòi hỏi phải tìm các biện pháp nhanh chóng mở rộng cơ sở nguyên liệu cho các ngành sản xuất.

Cho nên, một nhiệm vụ quan trọng của việc sử dụng tổng hợp nguyên liệu là phải nghiên cứu và nhanh chóng áp dụng trong công nghiệp những quá trình công nghệ mới, bảo đảm sử dụng toàn diện các chất có trong nguyên liệu.

Ví dụ: apatit sau khi tuyển nổi (làm giàu) được chế biến thành các loại phân lân, axit photphoric và các muối của chúng, các muối florua, thạch cao, ximăng. Gần đây, người ta còn nghiên cứu để lấy từ apatit một số nguyên tố hiếm.



Hình 2.1. Sơ đồ sử dụng tổng hợp quặng apatit

Từ quá trình tuyển nổi này, còn lấy được nefelin $[(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2]$ trước đây coi là phế liệu. Ngày nay, trong các nhà máy luyện nhôm, người ta chế biến nefelin để lấy nhôm và nhiều chất khác như xôđa, bô tạt, gali kim loại, ximăng và gần đây cả titan và vanadi. Xôđa điều chế theo phương pháp này rẻ hơn phương pháp amoniac thông thường tới 3 lần (xem sơ đồ hình 2.1).

Như vậy, trong thực tế hình thành xí nghiệp hỗn hợp hoá chất – luyện kim và vật liệu xây dựng. Bằng cách tận dụng nefelin, hệ số sử dụng quặng tăng từ khoảng 60% lên tới 80%. Nếu lấy cả các kim loại hiếm, sẽ nâng hệ số này lên tới 96%.

Một phương hướng tận dụng nguyên liệu hết sức quan trọng khác là sử dụng chất thải. Xử lý chất thải công nghiệp và tiêu dùng là một trong những vấn đề cấp bách hiện nay trong khi các chất thải lại là nguồn nguyên liệu bổ sung rất tốt cho sản xuất hoá chất. Chẳng hạn, trong một tấn xỉ nung

pyrit ở các nhà máy sản xuất axit sunfuaric, có tới 0,51 tấn sắt, 128kg kẽm, 31kg đồng; ngoài ra còn có cả bạc và vàng. Do đó chất thải này là nguyên liệu tốt cho nhà máy luyện kim màu. Nhưng nếu không sử dụng được, chất thải này chiếm một diện tích khá lớn.

3.4. Liên hợp ngành công nghiệp hoá chất với các ngành công nghiệp khác

Ngày nay, tình hình phát triển kĩ thuật và công nghệ sản xuất cũng như trình độ tổ chức và quản lí sản xuất tự động hoá đã cho phép xây dựng những tổ hợp công nghiệp lớn, liên hợp nhiều ngành công nghiệp. Những tổ hợp này có nhiều ưu điểm:

- Khai thác nguyên liệu một cách toàn diện, đồng thời lại giải quyết được một cách triệt để vấn đề chất thải, bảo vệ được môi trường. Thậm chí, người ta còn tính đến khả năng thiết kế những quá trình sản xuất kín, không có chất thải.

- Sử dụng được năng lượng, nhiên liệu, nước một cách hợp lí.

- Tiết kiệm được đất đai.

- Giảm được sức lao động.

- Do đó, suất đầu tư thấp, năng suất cao.

Chính vì vậy, hiện nay đây là phương hướng tổ chức sản xuất ưu việt nhất, đang được áp dụng ngày càng nhiều.

4. Nước trong công nghiệp hoá chất

4.1. Vai trò của nước trong công nghiệp hoá chất

Nước là một trong những loại nguyên liệu thiên nhiên được dùng nhiều trong công nghiệp hoá chất. Các cơ sở sản xuất hoá chất không những dùng nhiều nước mà còn thải ra nhiều nước bẩn (xem bảng 3.2).

BẢNG 3.2 – LƯỢNG NƯỚC DÙNG VÀ THẢI RA CHO 1 TẤN SẢN PHẨM CÁC LOẠI (m³/TẤN SẢN PHẨM)

Sản phẩm	Nước dùng	Nước thải
Axit sunfuric	70	8
Xôđa	115	10
Amoniác	800	20
Axetilen	2800	330
Sợi hoá học	6000	300

Trong công nghiệp hoá chất, nước được dùng vào nhiều mục đích khác nhau:

- Dùng như một chất phản ứng, tham gia trực tiếp vào phản ứng tạo ra sản phẩm. Ví dụ nước tham gia vào phản ứng tạo các axit sunfuric axit nitric, tạo thành rượu etylic từ etilen; thực hiện quá trình thuỷ phân, tham gia vào quá trình điện phân như điện phân dung dịch muối ăn tạo thành xút ăn da; là nguyên liệu để điều chế hidro và oxi bằng điện phân...

- Dùng làm dung môi. Nước làm dung môi phổ biến cho nhiều axit, kiềm, muối và nhiều chất khác; để rửa và làm sạch các chất khí và chất rắn hiệu quả.

- Dùng làm môi trường tạo bọt trong quá trình tuyển nổi hoặc tuyển bằng các phương pháp ướt; làm môi trường tạo huyền phù và nhũ tương.

Đó là những trường hợp dùng nước vào mục đích công nghệ.

Còn với mục đích kĩ thuật, nước với số lượng lớn là chất tải nhiệt; người ta dùng nước để làm lạnh trong các thiết bị trao đổi nhiệt, thiết bị lạnh; dùng hơi nước để đốt nóng trong thiết bị gia nhiệt.

4.2. Phân loại nước thiên nhiên

Theo nguồn gốc, người ta chia nước trong thiên nhiên thành ba loại:

– *Nước khí quyển*: đó là nước mưa. Nước mưa chứa tương đối ít tạp chất mà chủ yếu chỉ có các khí hoà tan. Lượng và loại khí hoà tan thay đổi theo từng vùng. Nước mưa gần như không có muối hòa tan.

– *Nước mặt đất*: đó là nước hồ, ao, sông, ngòi, nước biển. Loại nước này không đồng nhất, thay đổi theo điều kiện đất đai, khí hậu, khu vực kinh tế và cả thời gian. Ngoài các tạp chất cơ học, chúng còn hoà tan nhiều muối hidrocacbonat, sunfat và clorua của kali, natri, magie, canxi.

Trong nước biển có nhiều muối natri clorua và các muối khác; có gần đủ các nguyên tố trong bảng tuần hoàn Mendêlêep.

– *Nước ngầm*: đó là nước giếng, nước mạch, giếng phun. Nước ngầm có chứa nhiều muối tan với thành phần thay đổi theo loại đất, đá mà nước đã lọc qua. Do đất và đá đóng vai trò của tầng lọc nên nước ngầm rất quan trọng và không có tạp chất hữu cơ.

4.3. Các yêu cầu về chất lượng nước

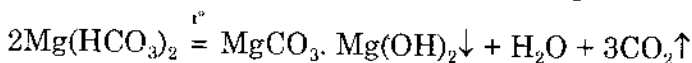
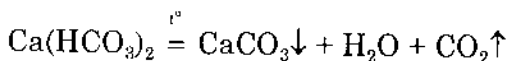
Chất lượng của nước được quyết định bởi các đặc trưng hoá học và vật lý như:

- Màu, mùi, độ trong, nhiệt độ.
- Tổng hàm lượng muối, độ cứng, tính oxi hoá và độ pH.

Tổng hàm lượng muối tính bằng số miligam kết tủa khô còn lại sau khi làm bay hơi 1 lít nước và sấy ở 110°C cho đến khi khối lượng không thay đổi. Lượng kết tủa này là các tạp chất khoáng và hữu cơ; nó cho biết mức độ tạp chất hoà tan trong nước.

Độ cứng của nước tạo bởi muối canxi và magie. Độ cứng tính bằng số mili đương lượng gam ion canxi và magie có trong 1 lít nước. Có ba loại độ cứng:

– *Độ cứng tạm thời* (còn gọi là độ cứng cacbonat) tính bằng nồng độ mili đương lượng gam của hidrocacbonat canxi và magie trong nước. Khi nước sôi, các muối này chuyển thành muối cacbonat không hoà tan và bị kết tủa theo phản ứng:



– *Độ cứng vĩnh viễn* (độ cứng không cacbonat) tính bằng nồng độ mili đương lượng gam của các loại muối canxi và magie khác (clorua, sunfat...) trong nước. Chúng vẫn còn lại trong nước sôi ở trạng thái tan.

– *Độ cứng toàn phần* là tổng hai độ cứng trên.

Nước có hàm lượng ion Ca^{2+} và Mg^{2+} 3 mili đương lượng gam/lít được gọi là *nước mềm*; từ 3–6 mili đương lượng gam/lít là *nước trung bình*; còn 6 mili đương lượng gam/lít gọi là *nước cứng*.

4.4. Xử lý nước trong công nghiệp

Mỗi ngành công nghiệp có những yêu cầu nhất định về chất lượng nước. Do đó, trước khi sử dụng, nước phải qua một quá trình xử lý nhằm đảm bảo các yêu cầu đề ra.

Thông thường, quá trình xử lý nước bao gồm các giai đoạn sau:

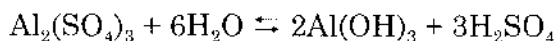
- Lắng, lọc để loại tạp chất cơ học trong nước;
- Làm mềm nước.

Trong trường hợp cần thiết còn tiến hành khử muối, làm trung hoà...

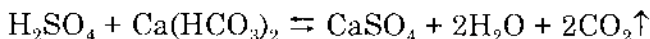
a. Quá trình lắng, lọc nước

Cho nước vào các bể lắng để dưới tác dụng của trọng trường, các tạp chất phân tán thô lơ lửng trong nước lắng xuống đáy bể. Quá trình này được tiến hành liên tục.

Sau đó, tiến hành lọc trong bằng cách đông tụ các hạt đất sét, protein và các hạt chất rắn rất nhỏ khác trong các thiết bị lọc. Các chất làm đông tụ thường là các chất điện li như muối $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ lưỡng tính, bị thủy phân tạo thành $\text{Al}(\text{OH})_3$ theo phản ứng:



Axit sunfuric tạo thành sau phản ứng, tác dụng với $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ có trong nước:



Keo $\text{Al}(\text{OH})_3$ mang điện dương tác dụng với các tạp chất mang điện âm (các hạt đất sét,...) trở thành hạt keo không mang điện, kết tủa nhanh. Đồng thời, còn có quá trình hấp thụ các chất hữu cơ mang màu lên mặt chất kết tủa.

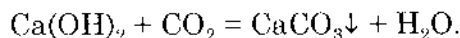
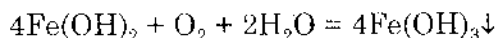
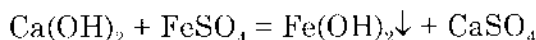
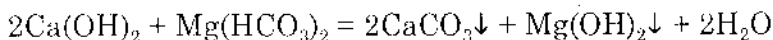
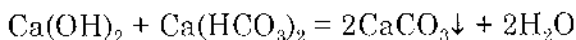
b. Quá trình làm mềm nước

Đó là quá trình tách các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} . Có nhiều phương pháp: dùng chất trao đổi ion (phương pháp hoá lý), dùng các hoá chất (phương pháp hoá học).

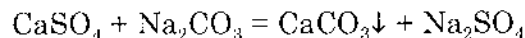
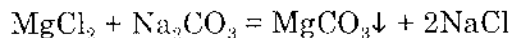
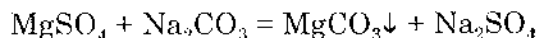
Phương pháp hoá học được dùng tương đối rộng rãi trong công nghiệp. Thực chất của phương pháp này là tạo thành các hợp chất không tan, kết tủa nhanh của canxi, magie. Có nhiều phương pháp làm mềm nước bằng hoá chất: phương pháp vôi (dùng vôi tôi); phương pháp xôđa (dùng xôđa khan); phương pháp xút (dùng xút ăn da); phương pháp photphat (dùng trinatri photphat).

Kinh tế và toàn diện nhất là phương pháp kết hợp, vừa loại được độ cứng tạm thời lẫn độ cứng vĩnh viễn, vừa cố định được CO_2 , vừa tách được ion sắt, lại đồng tụ được các hợp chất hữu cơ và các tạp chất khác. Đó là phương pháp vôi – xôđa – photphat. Tiến hành quá trình này như sau:

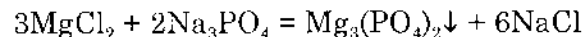
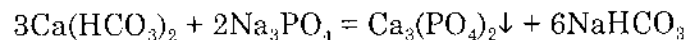
+ Đầu tiên xử lý nước bằng vôi tôi, để khử độ cứng tạm thời:



+ Tiếp tục xử lý bằng xôđa khan để khử độ cứng vĩnh viễn:



+ Dùng trinitriphotphat, có thể kết tủa Ca^{2+} và Mg^{2+} hoàn toàn hơn, đến nồng độ khoảng 0,03 mililít đương lượng gam/lít.



Các photphat kiềm thổ này rất ít tan. Đó chính là lí do khiến cho việc khử độ cứng bằng muối photphat trung tính được hoàn toàn.

c. Làm sạch nước thải công nghiệp

Công nghiệp hoá chất là một ngành tạo ra nhiều nước thải chứa nhiều chất độc với môi trường xung quanh.

Cần phải làm sạch nước thải nhằm:

– Bảo vệ nguồn nước khỏi bị nhiễm bẩn. Hiện nay, sự phát triển của ngành công nghiệp hoá chất cũng như sự tăng nhanh chóng số lượng các mặt hàng hoá chất đã làm cho các nguồn nước bị nhiễm bẩn nghiêm trọng, ảnh hưởng lớn đến sinh tì ái. Do đó, vấn đề bảo vệ nguồn nước, cải tạo các nguồn nước đã bị nhiễm bẩn là một vấn đề hết sức quan trọng và cấp bách.

Bảo vệ các nguồn nước là nhiệm vụ đầu tiên và quan trọng nhất của công tác làm sạch nước thải.

– Thu hồi các hoá chất trong nước thải. Trong những năm gần đây, người ta đã nghiên cứu phương pháp làm sạch nước thải ngay ở nơi tạo ra chúng, không để các loại chất thải trộn lẫn với nhau. Phương pháp làm sạch này gọi là làm sạch cục bộ.

Theo phương pháp này, căn cứ vào tính chất hoá lí của chất thải, người ta có thể dùng những phản ứng đặc trưng để thu hồi được nhiều sản phẩm có ích, đồng thời làm sạch nước thải đến mức độ cần thiết.

– Sử dụng lại nước thải. Sự tăng nhanh chóng lượng nước sử dụng trong công nghiệp hoá chất đã làm cho nhiều nước có nguy cơ thiếu nước ngọt. Do đó trong thời gian gần đây, vấn đề giảm lượng nước tiêu thụ cho sản xuất hoá chất đã trở thành một yêu cầu quan trọng.

Nhờ phương pháp làm sạch cục bộ, người ta không cần phải xử lí tinh mà chỉ cần làm sạch nước đến một mức độ cần thiết để sử dụng lại. Phương pháp tuần hoàn nước này không những đã làm giảm lượng nước tiêu hao mà còn hạ giá thành

sản xuất, vì giá thành nước tuần hoàn thấp hơn lấy từ nguồn nước. Phương pháp tuần hoàn nước đã làm cho việc cung cấp nước cho ngành công nghiệp hoá chất bột căng thẳng rất nhiều; nó cung cấp cho công nghiệp hoá chất tới 73% nhu cầu về nước.

Về kĩ thuật, người ta chia các phương pháp làm sạch nước thải ra làm các loại sau:

- Phương pháp cơ lí: lắng lọc.

- Phương pháp hoá lí: hấp thụ, chiết bằng dung môi không tan trong nước, chưng các chất độc bằng hơi nước. Phương pháp này thường dùng phổ biến để khử các chất độc hữu cơ như phenol, anilin, v.v...

- Phương pháp hoá học (trung hoà, oxi hoá, chuyển các chất độc sang dạng không độc...).

- Phương pháp sinh hoá: Đây là phương pháp dùng sinh vật để oxi hoá các hợp chất hữu cơ. Quá trình làm sạch sinh hoá thường được tiến hành trong các công trình làm sạch bằng phương pháp cơ lí hay hoá học như các bể lọc, lắng,... do đó, không những làm sạch được các hợp chất hữu cơ mà cả những chất bẩn khác. Chi phí làm sạch theo phương pháp này thấp. Tuy nhiên, phương pháp này có một số nhược điểm:

- + Các công trình làm sạch bằng phương pháp sinh hóa khá công kênh: vốn đầu tư cao; chế độ làm sạch theo phương pháp sinh hoá tương đối chặt chẽ, vì phạm chế độ này có thể làm ngừng hẳn quá trình làm sạch; năng suất phân huỷ không cao lắm.

- + Ngoài ra, cũng còn một số vấn đề chưa giải quyết được như chưa nghiên cứu được hết các loại vi sinh vật phân huỷ đồng thời một số loại hợp chất hữu cơ; còn chưa tìm được vi sinh vật để phân huỷ một số hợp chất hữu cơ khá ; chưa xử lí

được bùn thừa tạo ra trong quá trình làm sạch bằng phương pháp sinh hoá.

– Phương pháp gia nhiệt: đây là phương pháp hiện đang phát triển được dùng trong trường hợp chất thải chứa một số các hợp chất hữu cơ không khử được bằng phương pháp sinh hoá. Các chất độc hữu cơ khô thường được đốt hoặc làm bay hơi trong các lò xyclon.

Trong trường hợp nồng độ chất độc trong nước thải quá cao khiến cho việc dùng các phương pháp hiện hành ít hiệu quả, người ta áp dụng phương pháp cho nước thải và những giếng nước sâu, cách li với nguồn nước ngầm và giữ chúng trong lòng đất một thời gian dài. Phương pháp này chỉ có thể áp dụng trong những điều kiện địa chất thuỷ văn nhất định.

Trong ngành công nghiệp hoá chất, hiện nay người ta sử dụng tương đối rộng rãi các hệ thống làm sạch cục bộ có tuần hoàn nước kết hợp với làm sạch chung cho toàn nhà máy. Đây là một trong những phương pháp có triển vọng nhất.

5. Năng lượng trong công nghiệp hoá chất

5.1. Các dạng năng lượng chủ yếu được sử dụng trong công nghiệp hoá chất

Trong công nghiệp hoá chất, năng lượng được sử dụng không những để tiến hành các quá trình công nghệ mà còn dùng để thực hiện các mục đích khác như vận chuyển nguyên vật liệu, đập nghiền,... Mỗi loại quá trình đòi hỏi những dạng năng lượng khác nhau. Nói chung, công nghiệp hoá chất sử dụng những dạng năng lượng chủ yếu dưới đây:

– *Điện năng*: Điện năng được dùng trực tiếp để thực hiện các phản ứng hoá học (trong công nghiệp điện hoá, nhiệt điện), để làm sạch nguyên vật liệu (tuyển khoáng, làm sạch

khí...). Ngoài ra, điện năng được chuyển hoá thành cơ năng để chạy các máy móc và thiết bị.

– **Nhiệt năng:** Nhiệt năng được dùng rất rộng rãi trong công nghiệp hoá chất để làm nóng các chất phản ứng, thực hiện các quá trình biến đổi vật lí: tăng nhiệt độ, cô đặc, sấy khô, nấu chảy, chưng cất...

Nguồn mang nhiệt được sử dụng phổ biến trong các quá trình hoá học là hơi nước, hơi quá nhiệt và những hợp chất hữu cơ có nhiệt độ sôi cao.

– **Quang năng:** Năng lượng ánh sáng được dùng để thực hiện các phản ứng quang hoá. Trong những năm gần đây, do các phản ứng quang hoá được áp dụng ngày càng nhiều nên tỉ trọng năng lượng sử dụng dưới dạng ánh sáng cũng tăng tương ứng.

Trong các dạng năng lượng nêu trên, nhiệt là loại được sử dụng rộng rãi nhất trong công nghệ hoá học.

5.2. Các biện pháp sử dụng hợp lí năng lượng

Như trên đã nêu, năng lượng chiếm một tỉ trọng tương đối quan trọng trong giá thành sản phẩm của ngành công nghiệp hoá chất. Trung bình, năng lượng chiếm 11%, thậm chí tới 25% giá thành sản phẩm của ngành này. Không những thế, công nghiệp hoá chất là ngành sử dụng nhiều năng lượng nhất, có thể lên tới gần 40% tổng số năng lượng dùng trong các ngành công nghiệp và xây dựng. Cho nên sử dụng hợp lí năng lượng là một vấn đề hết sức quan trọng.

Công nghệ hoá học sử dụng các nguồn nhiên liệu (than đá, dầu mỏ, khí thiên nhiên) đồng thời lại là những nguồn nguyên liệu có tính chất sống còn đối với ngành công nghiệp hoá chất. Do đó, tiết kiệm năng lượng có nghĩa là tạo nguồn nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất.

Trong công nghiệp, sử dụng hợp lí năng lượng thường được hiểu là tiết kiệm nhiên liệu, điện, hơi nước... Theo phương hướng này, ngoài việc bảo đảm cách nhiệt tốt, giảm tổn thất nhiệt ra môi trường xung quanh, người ta còn tận dụng nhiệt thừa của sản phẩm và khí thải để gia nhiệt sơ bộ cho các chất phản ứng.

Chương 3

XÚC TÁC TRONG CÔNG NGHỆ HOÁ HỌC

Chất xúc tác làm tăng tốc độ của phản ứng hoá học. Trong công nghệ hoá học, các quá trình xúc tác ngày càng được sử dụng rộng rãi. Sản xuất hoá chất những năm gần đây có tới 90% sử dụng chất xúc tác.

Chất xúc tác kích thích làm tăng tốc độ phản ứng hoá học, mà không làm thay đổi các quy luật chung của hoá học và nhiệt động học. Xúc tác là một biện pháp êm dịu để tăng tốc độ phản ứng (khác với nhiệt độ là biện pháp không êm dịu).

Có những phản ứng nhờ xúc tác mới xảy ra. Thực ra những phản ứng ấy vẫn có, nhưng vì tốc độ quá nhỏ, hay vì có một phản ứng song song có tốc độ lớn hơn rất nhiều, nên trong thực tế ta không thấy được. Nhờ có xúc tác, tốc độ tăng lên rất nhiều, ta mới thấy phản ứng xảy ra.

Quá trình xúc tác có thể là đồng thể hay dị thể. Bản thân chất xúc tác có thể là rắn (R), lỏng (L) hay khí (K); nhưng phần lớn các chất phản ứng là khí. Trong các cơ thể sống, enzim làm xúc tác cho các phản ứng sinh hoá. Người ta đã sử dụng enzim trong công nghiệp hoá học và thực phẩm và nghiên cứu tổng hợp những chất xúc tác có cơ chế tương tự.

Xúc tác có thể dương (làm tăng tốc độ) hay âm (làm giảm tốc độ, còn gọi là chất ức chế, hay phản xúc tác).

Có những phản ứng chuỗi (như một số phản ứng polime hoá), lúc đầu người ta cho một chất vào để khởi đầu chuỗi (tức là để làm hoạt hoá những phân tử đầu tiên). Chất này gọi là chất khởi động, cũng làm nhanh phản ứng lên; nhưng

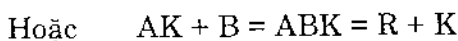
khác với xúc tác, nó bị tiêu hao trong quá trình vì nằm lại trong phân tử của sản phẩm cuối cùng.

1. Khái niệm chung về xúc tác

– Lí thuyết và cơ chế của xúc tác rất phức tạp và có nhiều điểm chưa rõ. Lí thuyết được chấp nhận nhất hiện nay là lí thuyết phản ứng trung gian. Theo lí thuyết này, xúc tác thay thế phản ứng chậm giữa các tác chất phản ứng



bằng hai hay nhiều phản ứng khác nhanh hơn

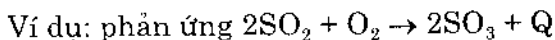


và cứ thế tiếp tục; chất xúc tác trở lại như cũ.

Mỗi phản ứng có một năng lượng hoạt hoá E nhất định. Theo phương trình Arrhenius

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

E càng nhỏ, tốc độ càng lớn và phản ứng càng dễ xảy ra. Năng lượng hoạt hoá của hai phản ứng (b) và (c) là E_b và E_c . Nếu $E_b < E_a$ và $E_c < E_a$, thì năng lượng hoạt hoá của phản ứng có xúc tác là E' nhỏ hơn E_a nhiều (hình 3.1) do đó phản ứng có xúc tác xảy ra dễ hơn, và có tốc độ lớn hơn.

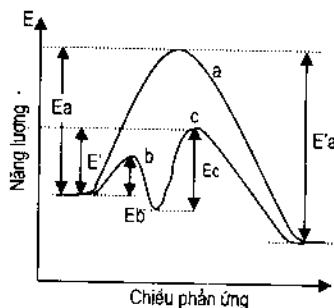


Nếu không có xúc tác, ở $693^\circ K$: $E = 420 \text{ KJ/mol}$.

Dùng xúc tác V_2O_5 thì $E' = 268 \text{ KJ/mol}$ ở nhiệt độ ấy. Tỷ lệ hằng số tốc độ là:

$$\frac{k'}{k} = \frac{k_0 e^{-E'/RT}}{k_0 e^{-E/RT}} = e^{(E-E')/RT} = e^{(420-268)/(8,3.693)}$$

$= e^{26,4} = 3.10^{11}$ nghĩa là tốc độ tăng lên 3.10^{11} lần.



Hình 3.1. Sơ đồ năng lượng của phản ứng không xúc tác và có xúc tác

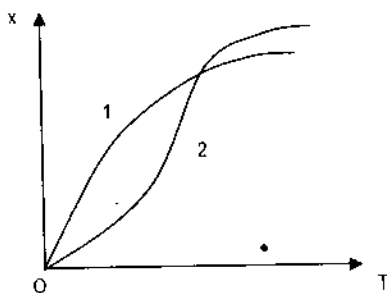
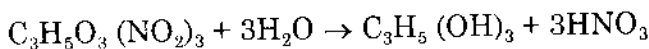
– Trở lại phản ứng (a). Năng lượng hoạt hoá E_a là năng lượng cần thiết để phá vỡ các liên kết; phải truyền cho hệ thống tác dụng năng lượng ấy. Nhưng tạo thành các liên kết mới thì hệ thống lại phát ra năng lượng E'_a , $E'_a - E_a$ là hiệu ứng năng lượng của phản ứng (thường dưới dạng nhiệt). Nếu $E'_a > E_a$, phản ứng phát nhiệt, nếu $E'_a < E_a$ phản ứng thu nhiệt.

Có thể $E'_a - E_a$ rất lớn, phản ứng xảy ra sẽ phát ra năng lượng lớn (có lợi về năng lượng), nhưng lại khó xảy ra nếu E_a quá lớn, vì "ngưỡng" phải vượt quá cao. Trái lại có thể $E'_a - E$ nhỏ, thậm chí $E'_a < E$, phản ứng tốn năng lượng, nhưng lại dễ xảy ra nếu E nhỏ, vì "ngưỡng" thấp.

– Chú ý rằng theo hình vẽ, E_a không lấy từ mức năng lượng thấp nhất (phản ứng c) mà lại lấy từ mức năng lượng ban đầu, vì có nguyên lí bù trừ. Hai phản ứng (b) và (c) không tách rời nhau, nên năng lượng tạo thành liên kết trong phản ứng này và năng lượng cần để phá vỡ liên kết trong phản ứng kia có thể bù cho nhau.

Tự xúc tác: Có những phản ứng mà sản phẩm lại là chất xúc tác cho bản thân phản ứng ấy, ta gọi là phản ứng tự xúc tác. Ví dụ trong hoàn nguyên Ni, Cu từ oxit bằng H_2 thì Ni và Cu tạo thành lại là xúc tác cho phản ứng hoàn nguyên.

– Trong tự xúc tác, tốc độ phản ứng lúc đầu nhỏ; nhưng phản ứng càng tiến hành thì sản phẩm (là chất xúc tác) tích lũy lại càng nhiều và do đó tốc độ phản ứng lại càng tăng nhanh (hình 3.2). Tất nhiên về cuối, tác chất còn ít, nồng độ giảm, nên lúc ấy tốc độ quá lớn có thể nguy hiểm. Ví dụ nitroglycerin phân huỷ thành glycerin và axit nitric:



Hình 3.2. Tốc độ phản ứng xúc tác (1) và tự xúc tác (2)

Axit nitric là xúc tác cho phản ứng phân huỷ, nên tốc độ phân huỷ lúc đầu rất chậm (thậm chí bằng không nếu không có vết axit và nhiệt độ không cao) sau tăng dần lên rất nhanh, đến lúc làm nổ cả khối nitroglycerin.

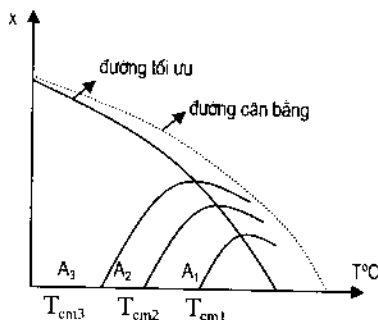
2. Các đặc điểm của chất xúc tác

2.1. Hoạt độ (hay hoạt tính): Đặc trưng chính của chất xúc tác là hoạt độ A, nghĩa là độ làm nhanh phản ứng

$$A = k'/k = e^{(E_0 - E)/RT}$$

E là năng lượng hoạt hoá của phản ứng không có xúc tác, E' là năng lượng hoạt hoá của phản ứng có xúc tác, k' là hằng số tốc độ của phản ứng có xúc tác, k là hệ số tốc độ của phản ứng không có xúc tác.

Đồ thị $x = f(T)$ (hình 3.3) biểu thị hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào nhiệt độ thông qua hiệu suất chuyển hoá x và nhiệt độ bắt đầu có sự chuyển hoá T_{cm} (gọi là nhiệt độ châm mồi). Xúc tác càng làm hạ năng lượng hoạt hoá nhiều, thì càng có hoạt độ cao và nhiệt độ bắt đầu xảy ra phản ứng với tốc độ đáng kể thấp. Đường $x = f(T)$ ứng với trị số A lớn hơn ở về bên trái và bên trên đường ứng với A nhỏ hơn.



Hình 3.3. Hoạt độ xúc tác phụ thuộc vào nhiệt độ

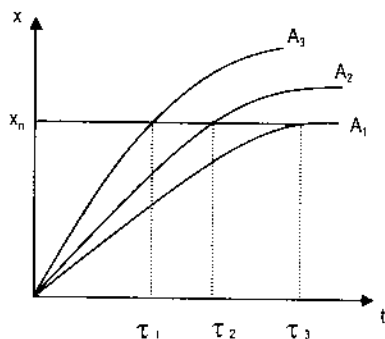
* Đối với phản ứng thuận nghịch phát nhiệt ($Q > 0$) thì có x_{max} . Nếu A lớn hơn thì x_{max} lớn hơn, còn x_{cb} sẽ lớn hơn khi ở T thấp hơn (hình 3.3).

* Đối với phản ứng thuận nghịch thu nhiệt ($Q < 0$): Đường A_3 ở trên A_2 , A_2 ở trên A_1 (hình 3.4) thì hoạt độ lớn hơn, tốc độ lớn hơn nên độ chuyển hoá lớn hơn.

Nhận xét:

– Nếu ta muốn có hiệu suất x_n thì thời gian cần thiết

đối với 3 xúc tác là τ_1 ; τ_2 và τ_3 , nếu $A_3 > A_2 > A_1$ thì $\tau_3 < \tau_2 < \tau_1$ (hình 3.4). Hoạt độ lớn hơn thì thời gian phản ứng ngắn hơn, thiết bị nhỏ hơn.



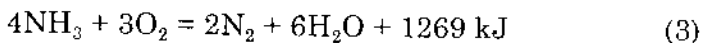
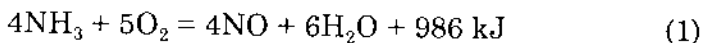
Hình 3.4. Ảnh hưởng của hoạt độ xúc tác đến thời gian đạt được độ chuyển hóa x

– A lớn hơn thì quá trình ban đầu tiến hành ở nhiệt độ thấp hơn, cấu trúc thiết bị phản ứng đơn giản hơn, điều khiển dễ hơn.

– A lớn hơn, T_{cm} thấp hơn, chất tham gia phản ứng và thiết bị ở nhiệt độ thấp hơn, ít phải gia nhiệt hơn.

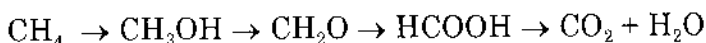
2.2. Tính chọn lọc

Thường một chất xúc tác chỉ có tác dụng cho một số phản ứng hay một số loại phản ứng thôi. Đây là tính chọn lọc của xúc tác. Ví dụ ta cần oxy hoá NH_3 để được NO (trong sản xuất axit nitric) nhưng ít nhất có ba phản ứng song song:



Nếu để tự nhiên thì cả ba phản ứng cùng xảy ra, mà hai phản ứng sau về mặt nhiệt động lại lợi hơn, vì phát nhiệt nhiều hơn. Người ta dùng xúc tác Pt có tác dụng chọn lọc đối với phản ứng (1), nhờ đó phản ứng (1) xảy ra chỉ trong vài phần vạn giây, trong khi các phản ứng (2) và (3) không chịu ảnh hưởng, tốc độ vẫn chậm, và thực tế coi như không xảy ra.

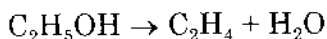
Ví dụ oxi hoá metan có các phản ứng nối tiếp:



Ta muốn có sản phẩm nào thì dùng xúc tác có độ chọn lọc cho phản ứng tương ứng.

Ví dụ rượu etylic $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ nếu dùng ZnO hay CuO thì dehidro hoá $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2$

nếu dùng Al_2O_3 thì dehidrat hoá:



Đặc biệt các xúc tác men (enzim) có độ chọn lọc rất cao, nhiều khi chỉ tác dụng đến một phản ứng cụ thể.

2.3. *Tính ngộ độc* (nhiễm độc)

Xúc tác ngộ độc nghĩa là mất hoàn toàn hay một phần hoạt tính do ảnh hưởng của một lượng nhỏ (có khi rất nhỏ) các chất, gọi là *chất đầu độc xúc tác*. Chất đầu độc xúc tác độc thường là tạp chất trong các chất tham gia phản ứng K hay L. Chất độc làm xúc tác mất hoạt tính bằng nhiều cách:

- Hoặc tác dụng hoá học với xúc tác thành một hợp chất không hoạt động về mặt xúc tác;

- Hoặc hấp phụ lên các trung tâm hoạt tính của xúc tác;

- Hoặc kết tinh lên bề mặt của xúc tác.

Ngộ độc có thể thuận nghịch (hay tạm thời), nghĩa là nếu

tác chất không còn tạp chất độc nữa thì xúc tác lại nhả chất độc ra và hoạt động lại; có thể không thuận nghịch (hay vĩnh viễn), nghĩa là dù tác chất không còn tạp chất độc, xúc tác cũng không hoạt động lại, và phải thay xúc tác mới hay phải tháo xúc tác ra để tái sinh.

Ảnh hưởng của chất độc khác nhau đối với các chất xúc tác khác nhau, và đối với các phản ứng khác nhau.

Muốn tránh cho xúc tác khỏi ngộ độc, người ta làm sạch các tác chất hết chất độc. Thường làm sạch rất phức tạp, thiết bị làm sạch công kênh hơn bản thân thiết bị phản ứng nhiều (vì cần độ sạch rất cao). Cho nên một vấn đề lớn là tìm các xúc tác có hoạt độ cao, mà ít nhạy với chất độc.

– Ngoài ngộ độc, hoạt độ xúc tác còn có thể bị giảm do xúc tác bị phá huỷ về mặt cơ khí, do nhiệt độ cao (các tinh thể xúc tác kết tinh lại khác đi, hoặc chảy ra rồi dính lại với nhau), do bề mặt xúc tác bị che phủ bởi các chất như bụi của không khí, các giọt dầu máy, hay các chất rắn do phản ứng tạo thành (trong cracking các hidrocarbon, xúc tác bị than tạo thành phủ lên, người ta phải đốt đi), v.v...

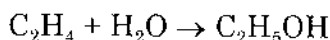
3. Xúc tác đồng thể và dị thể

3.1. Xúc tác đồng thể

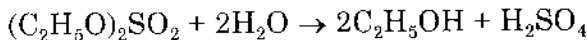
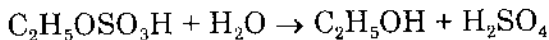
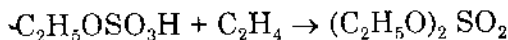
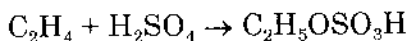
Các chất tham gia phản ứng và xúc tác ở cùng pha, có thể là K hay L. Người ta có thể tách và phân tích sản phẩm trung gian.

Ví dụ phản ứng sản xuất axit sunfuric từ SO_2 dùng khí nitroza $\text{NO} + \text{NO}_2$ làm xúc tác (phương pháp phòng chì).

Ví dụ xúc tác hydrat hoá etylen thành rượu etylic



Dùng axit sunfuric làm xúc tác đồng thể (etylen tan trong axit sunfuric)



Trong xúc tác đồng thể, tốc độ phản ứng không chỉ phụ thuộc nồng độ các chất tham gia phản ứng mà còn phụ thuộc nồng độ chất xúc tác. Cường độ phản ứng xúc tác đồng thể thường rất lớn (vì cùng pha). Tuy nhiên, nhược điểm là lúc kết thúc quá trình khó tách chất xúc tác ra khỏi sản phẩm, vì thể xúc tác bị tiêu hao, và sản phẩm bị lẫn tạp chất là xúc tác. Có một thời gian người ta ít dùng xúc tác đồng thể. Hiện nay đang có hướng nghiên cứu trở lại xúc tác đồng thể.

3.2. Xúc tác dị thể

3.2.1. Cơ chế

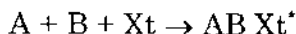
Trong xúc tác dị thể, tác dụng xúc tác thể hiện tập trung trên các trung tâm gọi là *tâm xúc tác*, là các phần của bề mặt có hoạt tính cao. Đây là các chỗ không đều đặn về hình học (lồi lõm không bằng phẳng); các chỗ nhô ra của các tinh thể, hay các khuyết tật của cấu trúc bề mặt.

Xúc tác rắn thường xốp, có nhiều lỗ.

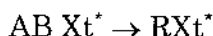
Quá trình gồm các giai đoạn sau:

- a. Khuếch tán các chất tham gia phản ứng từ dòng khí đến bề mặt hạt xúc tác (khuếch tán ngoài).
- b. Khuếch tán các chất tham gia phản ứng vào các lỗ của hạt xúc tác (khuếch tán trong).
- c. Hấp phụ hoạt tính (hay hấp phụ hoá học) của các chất tham gia phản ứng trên bề mặt (trong và ngoài) của hạt xúc tác,

tạo thành các hợp chất bề mặt không bền vững, là các phức hoạt hoá tác chất xúc tác.



d. Bố trí lại các nguyên tử để tạo thành các hợp chất bề mặt khác (cũng không bền vững) là các phức hoạt hoá sản phẩm – xúc tác.



e. Phân huỷ phức chất: $R X_t^* \rightarrow R + X_t$

g. Nhả sản phẩm khỏi bề mặt.

h. Khuếch tán sản phẩm ra khỏi lỗ (khuếch tán trong).

i. Khuếch tán sản phẩm từ hạt xúc tác ra dòng khí (khuếch tán ngoài).

Các hợp chất bề mặt không thể tách ra để phân tích được.

Bề mặt hạt xúc tác rất quan trọng nên người ta tìm cách tăng bề mặt chất xúc tác bằng cách dùng xúc tác dưới dạng hạt xốp. Bề mặt trong các lỗ gấp hàng nghìn lần bề mặt ngoài.

3.2.2. Động học quá trình xúc tác dị thể

Tốc độ của quá trình xúc tác quyết định bởi tốc độ giai đoạn chậm nhất. Tốc độ của từng giai đoạn lại phụ thuộc vào các thông số của giai đoạn ấy.

Giai đoạn c, d, e có tính chất hoá học; nếu nó chậm nhất thì quá trình ở miền động học và muốn làm nhanh thì tăng nhiệt độ.

Nếu giai đoạn a và b chậm nhất thì quá trình ở miền khuếch tán ngoài, biện pháp là tăng khuấy trộn.

Nếu giai đoạn b và g chậm nhất thì quá trình ở miền khuếch tán trong. Tốc độ khuếch tán trong nhỏ vì đường kính lỗ nhỏ, các chất tham gia phản ứng vào trong khó, nên chậm.

Biện pháp là tăng đường kính d của lỗ. Nhưng d tăng thì số lỗ giảm đi, kết quả tổng bề mặt lỗ giảm. Cho nên đối với mỗi chất xúc tác và mỗi phản ứng cần có d tối ưu. Người ta tìm cách sử dụng hết bề mặt lỗ bằng cách dùng lỗ không sâu, nghĩa là dùng các hạt không quá lớn.

Các phản ứng xúc tác theo đúng các quy luật cơ bản của các quá trình hoá học, nên ảnh hưởng của các thông số động học đến phản ứng xúc tác cũng như ảnh hưởng đến các phản ứng thường, trừ các điểm vừa nói.

4. Thành phần và yêu cầu của chất xúc tác rắn

4.1. Thành phần xúc tác

Xúc tác rất ít khi là một chất đơn độc. Thường nó là một hỗn hợp, gọi là khối xúc tác, gồm có chất xúc tác, chất nền và chất hoạt hoá.

– *Chất hoạt hoá* là chất làm tăng hoạt tính của xúc tác. Ví dụ các oxit kiềm làm tăng hoạt độ của V_2O_5 trong xúc tác sản xuất axit sunfuric. Cơ chế hoạt hoá phức tạp, có thể là tác dụng hoá học, hoặc thay đổi cấu trúc chất xúc tác, hoặc tăng bề dày hoạt tính, hoặc tăng độ bền nhiệt, hoặc bảo vệ chống độc.

– *Chất nền* (hay mang) là những chất trơ, bền nhiệt, xốp, trên đó người ta kết tủa chất xúc tác, hay đặt nó bằng cách nào khác, nhờ đó bề mặt tăng lên, độ bền tăng lên, không bị kết dính hay kết tinh lại. Các chất nền như đá bột, amiăng, silicagen, alumogel, alumosilicat, gốm, kaolin, than hoạt tính v.v...

4.2. Yêu cầu đối với chất xúc tác

Khối xúc tác phải đạt các yêu cầu: có độ chọn lọc và hoạt độ cần thiết; có độ bền tối đa đối với chất độc; có các tính chất

vật lí cần thiết (độ bền cơ khí, độ bền nhiệt, độ dẫn nhiệt nhất định...); dễ kiểm và rẻ tiền. Xúc tác thường có dạng hạt hay viên: nếu dùng tầng sôi thì hạt nhỏ 0,5 – 3mm; nếu hoạt độ lớn thì có thể là lưới rất mỏng, ví dụ lưới bằng hợp kim Pt – Pd – Rh để xúc tác oxi hoá NH_3 thành NO.

5. Các phương pháp chính để sản xuất khối xúc tác

5.1. Có thể dùng những khoáng thiên nhiên hay hỗn hợp chúng làm xúc tác, như alumosilicat, oxit sắt, bauxit.

5.2. Làm lưới bằng chất xúc tác.

5.3. Ép các bột, để có xúc tác hỗn hợp, hay ép xúc tác trộn với chất hoạt hoá, chất nền, và cả chất kết dính.

5.4. Tẩm chất nền xốp bằng dung dịch có chất xúc tác và chất hoạt hoá, sau đó sấy khô. Ví dụ xúc tác oxit, muối, axit và bazơ.

5.5. Kết tủa các hidroxit hay cacbonat từ dung dịch các muối, trên nền hay không nền, kèm theo tạo hình và nung.

5.6. Nấu chảy nhiều chất, có khi kèm theo hoà tan một chất (xúc tác cốt, khung), hay kèm theo hoàn nguyên kim loại từ các oxit, bằng H_2 hay các khí khác. Ví dụ nấu chảy Ni với Al, để rắn lại, rồi hoà tan Al, còn lại cốt Ni để làm xúc tác hidro hoá.

5.7. Xúc tác men (enzym) tan trong nước và là xúc tác đồng thể. Để tránh các nhược điểm của xúc tác đồng thể, người ta cố định xúc tác men (làm nó không tan trong nước) trên các nền rắn bằng các liên kết hoá học, vật lí, hay bằng biện pháp cơ học.

Chương 4

KỸ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HOÁ CHẤT VÔ CƠ CƠ BẢN

§1. SẢN XUẤT AXIT SUNFURIC

1. Vai trò của axit sunfuric

Axit sunfuric H_2SO_4 đã được biết tới từ lâu. Người đầu tiên điều chế H_2SO_4 từ sắt sunfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) trong phòng thí nghiệm là nhà giả kim thuật Ai Cập Geber vào thế kỉ thứ X. Giữa thế kỉ XV, Basilius Valentinus tổng hợp H_2SO_4 từ lưu huỳnh bằng cách đốt lưu huỳnh cùng với muối nitrat, sau đó hấp thụ khí sinh ra bằng nước trong các phòng chì – gọi là *phương pháp phòng chì*. Phương pháp điều chế H_2SO_4 với sự có mặt của nitơ oxit để oxi hoá SO_2 có tên gọi là *phương pháp nitơza*. Phương pháp nitơza để sản xuất H_2SO_4 ra đời vào năm 1793, sau này được hoàn thiện nhờ công lao của Cleman và Dezorm. Cuối thế kỉ XIX, Gay-Luytxac và Glover đã thay các phòng chì bằng các tháp hấp thụ chứa đệm nên đã nâng nồng độ H_2SO_4 từ 67% đến trên 75%.

Ngày nay phương pháp dùng xúc tác rắn để oxi hoá SO_2 thành SO_3 đã thay thế phương pháp nitơza. Trong phương pháp này, người ta thường dùng chất xúc tác là platin hoặc vanadi oxit, gọi là *phương pháp tiếp xúc*. Axit H_2SO_4 sản xuất bằng phương pháp tiếp xúc có nồng độ rất cao, trên 98% và thu được cả ôlêum. Tại nhà máy supephotphat Lâm Thao, H_2SO_4 được sản xuất theo phương pháp tiếp xúc, chất xúc tác để oxi hoá SO_2 thành SO_3 là vanadi oxit.

Axit H_2SO_4 được sử dụng rộng rãi nhất trong nền kinh tế quốc dân và cũng là một sản phẩm chủ yếu và quan trọng nhất của công nghiệp hoá học. Do vậy sản xuất H_2SO_4 trên thế giới ngày càng tăng. Ví dụ, nếu năm 1900 sản lượng axit sunfuric của toàn thế giới là 4,2 triệu tấn, năm 1937 – 18,8 triệu tấn và năm 1960 – 47 triệu tấn thì những năm 1980 đã lên tới trên 100 triệu tấn. Có người đã nói rằng căn cứ vào khối lượng axit sunfuric sử dụng trong mỗi năm, có thể đánh giá được trình độ phát triển của công nghiệp nước đó.

Phần lớn axit sunfuric được dùng để sản xuất phân bón, ví dụ sản xuất supephotphat, amoni sunfat. Một lượng khá lớn khác được dùng trong ngành chế tạo các nhiên liệu lỏng, ví dụ để làm sạch xăng dầu, parafin, mỡ bôi trơn, các hidrocarbon v.v... Axit sunfuric được sử dụng rộng rãi trong các ngành tổng hợp hữu cơ chế tạo các sunfoaxit, các phẩm nhuộm, sa arin v.v...; dùng trong các ngành luyện kim, mạ điện v.v... Hầu như mọi ngành sản xuất hoá học đều trực tiếp hoặc gián tiếp sử dụng axit sunfuric.

2. Nguyên liệu sản xuất axit sunfuric

Nguyên liệu để sản xuất axit sunfuric rất phong phú, bao gồm lưu huỳnh và các hợp chất của nó như các sunfua kim loại, sunfat và các phế thải chứa lưu huỳnh và hợp chất của lưu huỳnh.

2.1. Lưu huỳnh

Trong tự nhiên có các mỏ lưu huỳnh. Đó là nguyên liệu chủ yếu để sản xuất axit sunfuric. Dây chuyền sản xuất axit sunfuric đi từ lưu huỳnh đơn giản hơn đi từ các nguồn nguyên liệu khác. Các nước có nhiều lưu huỳnh là Mi, Nga, Canada...

2.2. Quặng pirit

Thành phần chủ yếu của quặng pirit là FeS_2 . Pirit sắt

nguyên chất chứa 53,44% S và 46,56% Fe, có màu vàng tươi. Trong thực tế, quặng pirit thường chứa một hàm lượng đáng kể các hợp chất của đồng, chì, selen, telur, flo, asen v.v... Vì vậy hàm lượng thực tế của S trong quặng chỉ đạt khoảng 50%. Nước ta cũng có quặng pirit, nhưng hàm lượng của S chỉ khoảng 15% nên chưa thể dùng trực tiếp làm nguyên liệu sản xuất axit sunfuric. Nguyên liệu để sản xuất axit sunfuric ở nhà máy supephotphat Lâm Thao của nước ta phải nhập từ nước ngoài.

2.3. Thạch cao

Thành phần chính của thạch cao là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hoặc CaSO_4 khan. Thường thường người ta dùng thạch cao vừa để sản xuất axit sunfuric, vừa để sản xuất xi măng bằng cách đốt thạch cao cùng đất sét và than trong lò quay. Khí thu được chứa SO_2 dùng cho sản xuất axit sunfuric, xỉ còn lại trộn với các phụ gia để làm xi măng.

2.4. Các chất phế thải công nghiệp chứa hợp chất của lưu huỳnh

Những phế thải của lò cao luyện gang, thép, lò luyện kim màu chứa khí SO_2 được sử dụng chế tạo axit sunfuric. Khí hidro sunfua sinh ra trong các lò cốc, khói của các lò đốt than chứa nhiều lưu huỳnh, các hợp chất lưu huỳnh tách ra từ dầu mỏ cũng là những nguồn nguyên liệu đáng kể cho sản xuất axit sunfuric. Ngoài ra hàng năm có thể thu hồi một lượng không nhỏ axit sunfuric từ các dung dịch thải của công nghiệp gia công kim loại.

3. Chế tạo khí SO_2 từ lưu huỳnh

Lưu huỳnh là một trong những nguyên tố có nhiều trong tự nhiên. Lưu huỳnh chiếm 0,1% khối lượng vỏ trái đất.

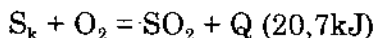
Trong tự nhiên, lưu huỳnh có thể ở dạng đơn chất hoặc hợp chất. Dù ở dạng đơn chất nhưng lưu huỳnh thường bị trộn lẫn vào các quặng khác. Muốn tách lưu huỳnh ra khỏi quặng, người ta phải nấu chảy lưu huỳnh.

Muốn nấu chảy lưu huỳnh, người ta thường phải dùng một loại lò có nhiều ngăn. Các lò này làm việc bán liên tục: dùng không khí nóng để đốt nóng quặng chứa lưu huỳnh, lưu huỳnh sẽ chảy lỏng, hoá hơi, một phần có thể bị cháy thành SO_2 . Khí SO_2 này được thu hồi để sản xuất H_2SO_4 . Quặng chứa trên 18% lưu huỳnh mới được dùng làm nguyên liệu. Hiệu suất tách lưu huỳnh bằng phương pháp này có thể đạt tới 98%.

Để khai thác lưu huỳnh từ quặng giàu lưu huỳnh, người ta thường dùng các thiết bị cao áp (autoclave). Hơi nước nóng ở áp suất 6at sẽ làm chảy lưu huỳnh có trong quặng và người ta thu được lưu huỳnh lỏng ở đáy của thiết bị cao áp và sau đó đưa vào thiết bị chứa. Nước và bã quặng thải ra ngoài.

Lưu huỳnh nguyên tố cũng có thể thu được khi chế biến các quặng pirit sắt và pirit đồng.

Sau khi thu được lưu huỳnh từ quặng, qua các giai đoạn tinh chế, lưu huỳnh được hoá lỏng và phun vào lò đốt cùng với không khí. Phản ứng cháy giữa lưu huỳnh và oxi theo phương trình phản ứng:



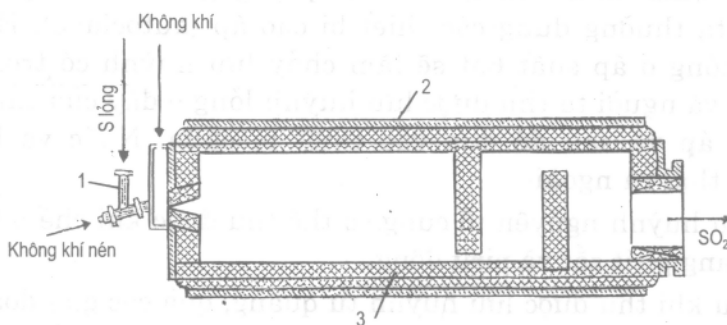
Phản ứng không thuận nghịch. Tốc độ phản ứng tăng theo sự tăng nhiệt độ và nồng độ các chất oxi hoá trong hỗn hợp khí. Nhiệt độ phản ứng tăng nhờ nhiệt toả ra trong quá trình phản ứng.

Tuỳ thuộc vào vật liệu xây dựng lò và ống dẫn khí, nhiệt

độ đốt lưu huỳnh có thể đạt tới 1200°C . Ở nhiệt độ này, phản ứng cháy diễn ra rất nhanh và lưu huỳnh cháy hoàn toàn.

Để điều chỉnh nhiệt độ của vùng phản ứng, người ta dùng không khí bổ sung vào lò đốt. Lưu huỳnh trước khi đưa vào lò đốt phải đập nhỏ, nấu chảy, lọc để loại bỏ tạp chất. Lưu huỳnh ở dạng lỏng được không khí nén đưa vào lò đốt sẽ hoá hơi và cháy ở đây. Khí thu được có nồng độ SO_2 đạt tới giá trị 16%.

Hình 4.1 mô tả sơ đồ lò đốt lưu huỳnh. Lò đốt có cấu trúc hình ống chia làm nhiều ngăn, lưu huỳnh bị đốt cháy hoàn toàn ở ngăn cuối cùng, vỏ lò bằng thép, phía trong lát gạch chịu lửa.



Hình 4.1. Lò đốt lưu huỳnh

1. Cửa; 2. Vỏ thép; 3. Lớp gạch chịu lửa

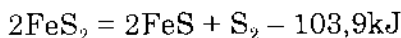
4. Chế tạo khí SO_2 từ quặng pirit sắt

4.1. Các phản ứng xảy ra trong quá trình đốt pirit

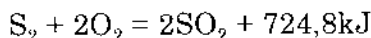
Trừ những nước có mỏ lưu huỳnh lớn, ở hầu hết các nước khác thường chế tạo khí SO_2 từ quặng pirit.

Khí đốt pirit trong các lò dùng để chế tạo khí SO_2 có các phản ứng hoá học sau đây xảy ra:

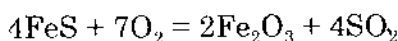
Pirit bị phân huỷ thành lưu huỳnh và FeS



Hơi lưu huỳnh cháy tạo thành SO_2



Sau khi lưu huỳnh tách ra, nguyên liệu trở nên xốp và FeS tiếp tục bị đốt cháy.



Cơ chế của quá trình cháy pirit trong không khí ở điều kiện sản xuất cho đến nay còn nhiều ý kiến bàn cãi. Có ý kiến cho rằng FeS bị oxi hoá trực tiếp thành Fe_2O_3 và SO_2 ; có ý kiến khác cho rằng đầu tiên tạo ra FeO, sau đó FeO bị oxi hoá tiếp thành Fe_2O_3 và Fe_3O_4 ; cũng có ý kiến trong quá trình ấy có tạo ra FeSO_4 ...

Kết quả của quá trình đốt pirit ta thu được hỗn hợp khí chứa từ 7–9% SO_2 , gần 10–11% O_2 và còn lại là N_2 cùng với một số tạp chất ta phải loại bỏ trong giai đoạn tinh chế sau này là hơi nước, SO_3 , As_2O_3 , SeO_2 , HF... và bụi. Trong hỗn hợp khí có lẫn SO_3 có thể là do sự phân huỷ muối sunfat tạo thành hoặc một phần SO_2 bị oxi hoá trên oxit sắt.

Thành phần xỉ của lò đốt chủ yếu là Fe_2O_3 và Fe_3O_4 có thể được sử dụng cho kĩ nghệ luyện gang hay sản xuất xi măng.

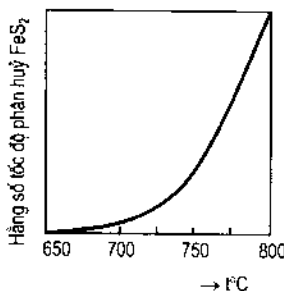
4.2. Các điều kiện ảnh hưởng đến quá trình đốt pirit

– **Nhiệt độ:** đây là quá trình đốt cháy nguyên liệu rắn cho nên nhiệt độ càng cao quá trình cháy càng nhanh, nhưng không thể tăng nhiệt độ một cách tùy ý vì rằng ở nhiệt độ như vậy sẽ gây nên hiện tượng kết khối của nguyên liệu làm giảm rõ rệt tốc độ của quá trình và dẫn đến tắc lò, ngừng sản xuất. Mặt khác nhiệt độ tăng cao sẽ làm giảm độ bền của lò. Do vậy

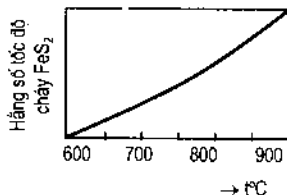
trong kĩ thuật, người ta thường duy trì nhiệt độ của quá trình đốt pirit trong khoảng từ 600–800°C. Vượt quá giới hạn này đều không có lợi.

Hình 4.2 cho thấy khi nhiệt độ tăng, hằng số tốc độ phân huỷ tăng, do vậy tốc độ phân huỷ tăng và tăng nhanh trong khoảng nhiệt độ 800°C. Năng lượng hoạt hoá của quá trình này khoảng 125 – 167kJ/mol.

Hình 4.3 cho thấy khi nhiệt độ tăng, tốc độ phản ứng cháy tăng lên. Năng lượng hoạt hoá của phản ứng vào khoảng 12,5kJ/mol.



Hình 4.2. Sự phụ thuộc của tốc độ phân huỷ pirit vào nhiệt độ



Hình 4.3. Sự phụ thuộc của tốc độ cháy pirit vào nhiệt độ

Cho nên tốc độ của quá trình đốt cháy FeS_2 chậm nhất quyết định tốc độ của toàn bộ quá trình đốt pirit sắt.

– *Diện tiếp xúc giữa nguyên liệu và oxi trong không khí:*
Phản ứng cháy của pirit trong không khí là một quá trình dị thể khí – rắn cho nên bề mặt tiếp xúc giữa quặng và không khí càng lớn, tốc độ quá trình càng cao. Do vậy người ta nghiền quặng tới kích thước thích hợp cho từng loại lò đốt, thường là nhỏ hơn 8mm. Nhưng kích thước quặng không được quá nhỏ do sẽ làm cho khí ra khỏi lò chứa nhiều bụi, khó khăn trong khâu tinh chế; mặt khác quặng có kích thước nhỏ quá dễ

bị kết khối ở nhiệt độ cao. Để tăng diện tiếp xúc, người ta còn tăng cường khuấy trộn để làm vỡ vụn vỏ oxit bao bọc quặng.

– *Lượng oxi thổi vào lò:* oxi thổi vào lò càng nhiều, tốc độ quá trình cháy của quặng pirit càng nhanh, nhiệt của quá trình toả ra càng lớn dẫn đến nhiệt độ của lò tăng cao vượt quá nhiệt độ thích hợp. Mặt khác oxi quá dư thừa sẽ làm giảm nhiệt độ lò do tiêu tốn nhiệt cho việc đốt nóng không khí (O_2 và N_2 dư) và sẽ pha loãng hàm lượng SO_2 dưới 7%, điều này không có lợi cho quá trình oxi hoá SO_2 thành SO_3 . Trong thực tế sản xuất, người ta cũng phải khống chế oxi vào lò sao cho sau quá trình cháy còn dư lại khoảng 11% trong hỗn hợp khí ra khỏi lò đốt đủ oxi dùng để oxi hoá SO_2 thành SO_3 ở giai đoạn tiếp theo.

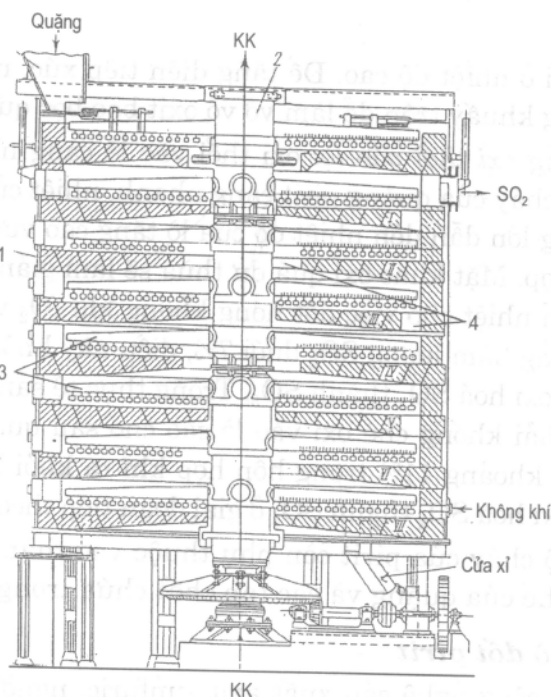
Tốc độ cháy của pirit còn phụ thuộc vào thành phần, cấu tạo tinh thể của quặng và các tạp chất chứa trong đó.

4.3. Lò đốt pirit

Trong công nghệ sản xuất axit sunfuric, người ta sử dụng những lò đốt khác nhau để đốt pirit có kích thước và thành phần thích hợp.

– *Lò đốt nhiều tầng* hay còn gọi là lò "bơi chèo" (hình 4.4).

Lò là một hình trụ cao khoảng 8m kể cả giá đỡ, đường kính 6m, vỏ bằng thép, phía trong xây gạch chịu lửa. Lò có 7 tầng đốt và một tầng trên cùng để sấy. Tầng trên cùng có cửa dẫn khí SO_2 . Tầng dưới cùng có nhiều cửa cho không khí đi vào lò. Giữa lò có một trục quay bằng gang, đường kính khoảng 0,9m gắn với các đòn cào có răng cào để đảo quặng. Khi trục lò quay, ngoài nhiệm vụ đảo quặng, các răng cào còn cào quặng từ tầng trên xuống tầng dưới. Trong trục lò là hệ thống dẫn không khí lạnh làm nguội trục lò và hệ thống đòn cào. Phía dưới của tầng lò cuối cùng là lỗ thải xỉ.



Hình 4.4. Lò đốt kiểu “bơi chèo”

1. Vách ngăn tầng; 2. Trục lò; 3. Đòn cào; 4. Cửa thông tầng.

Khi lò đốt hoạt động, quặng được đổ tự động từ bể chứa quặng vào tầng sấy trên đỉnh lò, các răng cào trên tầng sấy đảo quặng vào cào nó từ phía thành lò vào gần trục lò, qua các khe hở sát trục lò, quặng rơi xuống tầng đốt thứ nhất. Ở đây nhiệt độ khoảng 650°C , quặng bắt đầu phân hủy



Một phần lưu huỳnh bị đốt cháy ngay ở tầng này. Tiếp đó hệ thống đòn và răng cào tầng 1 lại cào quặng từ trục lò ra phía thành lò qua khe hở xuống tầng 2. Ở tầng 2, quặng lại

được chuyển vận qua các tầng xuống tới tầng 7 thì bị cháy hoàn toàn thành xỉ gồm các sắt oxit theo ống tháo xỉ ra khỏi lò.

Ở tầng 2, đại bộ phận lưu huỳnh bị cháy, một phần FeS cũng cháy, nhiệt độ của tầng lên tới 650–750°C. Ở tầng 3 và 4, quá trình cháy diễn ra mạnh nhiệt độ lên tới 800–850°C. Từ tầng 5 trở xuống quá trình cháy giảm dần.

Hỗn hợp khí SO₂ được lấy ra ở đỉnh lò.

Không khí để đốt quặng đi theo các cửa ở tầng 7 theo chiều ngược với chiều đi của quặng.

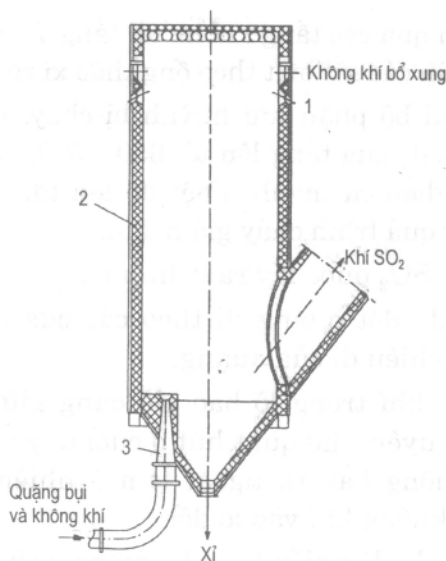
Áp suất của khí trong lò bao giờ cũng giữ thấp hơn áp suất ngoài khí quyển nhờ quạt hút ở cuối dây chuyền để hỗn hợp khí SO₂ không bay ra ngoài làm ô nhiễm môi trường xung quanh và không khí vào lò đốt.

Nguyên liệu cho lò nhiều tầng là quặng pirit có hàm lượng lưu huỳnh cao (khoảng ~ 50%), kích thước hạt quặng 6–8mm.

– Lò *phun* (hình 4.5)

Loại lò này cho phép đốt quặng pirit ở dạng bụi có hàm lượng lưu huỳnh thấp (có khi tới dưới 15%). Lò cao khoảng 10m, đường kính 4m. Lò cấu tạo rỗng. Quặng và không khí thổi từ phía dưới lò. Quá trình cháy không thực hiện trên các bề mặt sàn lò mà trong toàn bộ thể tích của lò. Phía đỉnh lò có không khí bổ sung. Sản phẩm của quá trình đốt dẫn ra ở phía dưới, hàm lượng SO₂ trong khí chiếm khoảng 12%.

Loại lò này có năng suất lớn hơn loại lò bơi chèo, có thể đốt cháy khoảng 100 tấn quặng trong một ngày. Nhưng nhược điểm của loại lò này là khí ra khỏi lò chứa rất nhiều bụi, gây khó khăn cho giai đoạn tinh chế.



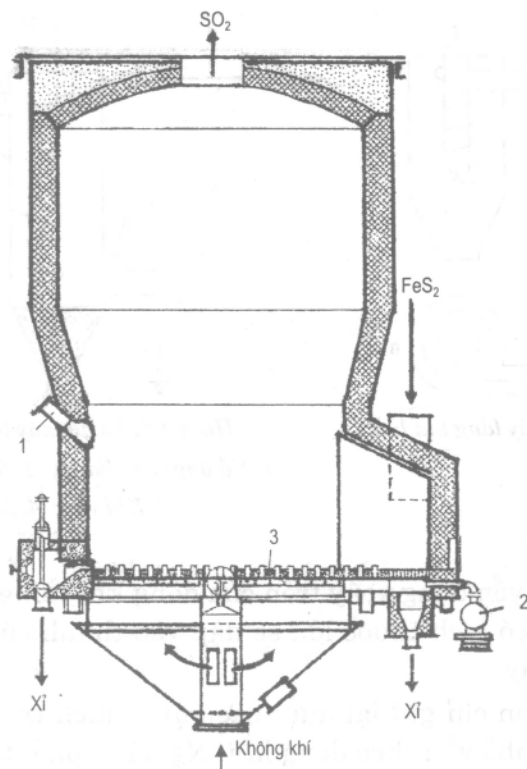
Hình 4.5. Lò phun đốt pirit

1. Vỏ; 2. Lớp lát vỏ lò bằng vật liệu chịu lửa; 3. Vòi phun quặng bụi và không khí

– Lò "tầng sôi" (hình 4.6)

Trong những năm gần đây, người ta bắt đầu đốt pirit ở trạng thái "sôi". Phần dưới của lò đốt có một lưới thép, trên lưới thép có quặng pirit đã được nghiền nhỏ đến kích thước thích hợp. Người ta thổi không khí qua lưới từ dưới lên với tốc độ giữ cho các hạt quặng chuyển động kiểu "lớp sôi" trên mặt lưới thép (ta có thể hình dung như một chất lỏng đang sôi). Ở trạng thái lơ lửng như vậy, quặng pirit sẽ bị đốt cháy rất nhanh để tạo ra hỗn hợp khí SO_2 . Loại lò này có thể đốt cháy 200 tấn quặng trong một ngày đêm.

Ngày nay người ta bắt đầu sử dụng không khí giàu oxi để đốt cháy quặng pirit, làm như vậy hỗn hợp khí thu được sẽ có hàm lượng SO_2 cao và chứa ít nitơ.

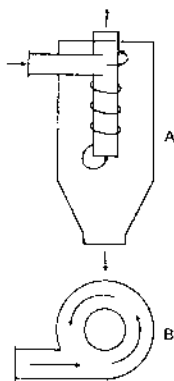


Hình 4.6. Lò "tảng sôi"

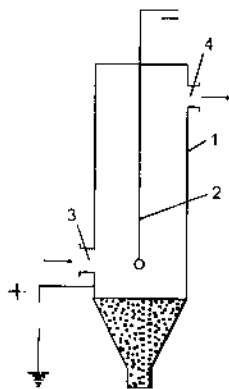
5. Tinh chế hỗn hợp khí SO_2

Hỗn hợp khí ra khỏi lò đốt ngoài SO_2 còn chứa rất nhiều tạp chất, như bụi, hơi nước, các oxit asen, selen v.v... Người ta không thể đưa ngay hỗn hợp khí đó vào giai đoạn oxi hoá SO_2 thành SO_3 , mà phải tinh chế nó.

5.1. Tách bụi ra khỏi hỗn hợp khí: Việc đầu tiên của quá trình tinh chế là tách bụi bằng các hệ thống lắng bụi nhờ lực li tâm, thường gọi là xiclon. Sơ đồ lắng bụi li tâm trình bày trên hình 4.7.



Hình 4.7. Máy lắng bụi li tâm



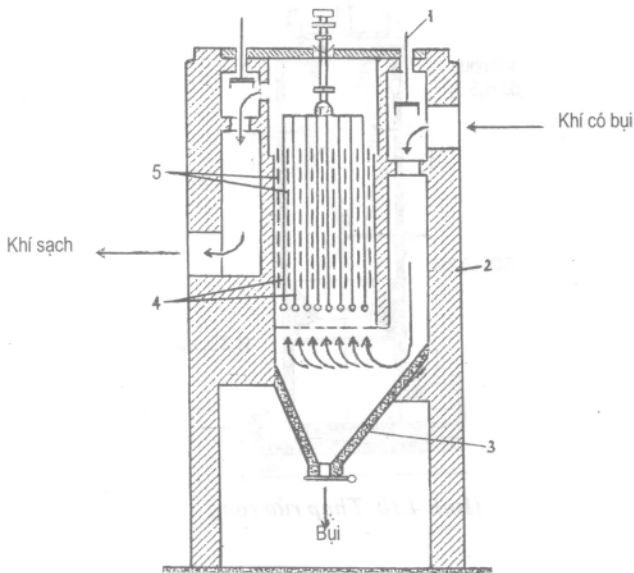
Hình 4.8. Sơ đồ máy lọc điện khô

**1. Vỏ ống (cực lắng); 2. Sợi dây âm cực;
3. Khí vào; 4. Khí ra**

Nhờ chuyển động xoáy tròn của dòng khí trong các xyclon, các hạt bụi có kích thước lớn sẽ đập vào thành của xyclon và rơi xuống đáy.

Các xyclon chỉ giữ lại được các bụi có kích thước lớn, còn các hạt bụi nhỏ vẫn theo dòng khí. Người ta phải tách các bụi này nhờ máy lọc điện. Sơ đồ nguyên tắc làm việc của máy lọc điện mô tả trên hình 4.8.

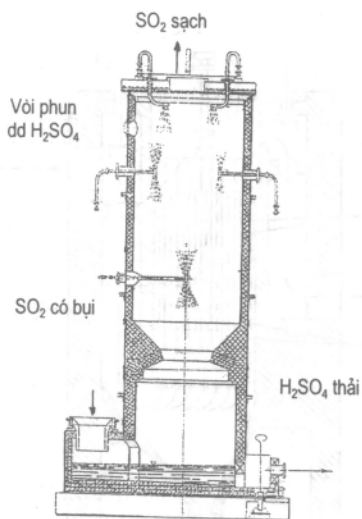
Nguyên tắc làm việc của máy lọc điện là tạo ra điện trường rất mạnh có khả năng ion hoá các chất khí. Các ion dương và electron sẽ chuyển động về các cực trái dấu; trên đường đi các electron gặp các hạt bụi làm cho hạt bụi cùng tích điện âm, cũng chuyển động về cực dương, bị giữ lại và được tách khỏi dòng khí. Sơ đồ của máy lọc điện trong thực tế sản xuất được mô tả trên hình 4.9.



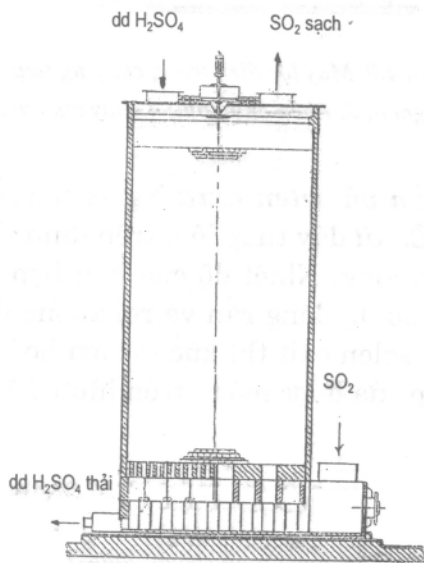
Hình 4.9. Máy lọc điện trong công nghiệp

1. Cửa van; 2. Tường gạch; 3. Phễu chứa bụi; 4. Dây âm cực; 5. Lưới lắng bụi.

5.2. Tách asen và selen oxit: Người ta cho hỗn hợp khí đi qua các tháp rửa từ đáy tháp lên, trên đỉnh tháp tưới dung dịch axit H_2SO_4 xuống. Nhiệt độ của hỗn hợp khí giảm, các oxit ở trạng thái hơi bị đóng rắn và rơi xuống đáy tháp. Nếu không tách asen, selen oxit thì xúc tác oxi hoá SO_2 sẽ bị ngộ độc. Mô hình tháp rửa được mô tả trên hình 4.10 và 4.11.



Hình 4.10. Tháp rửa rỗng

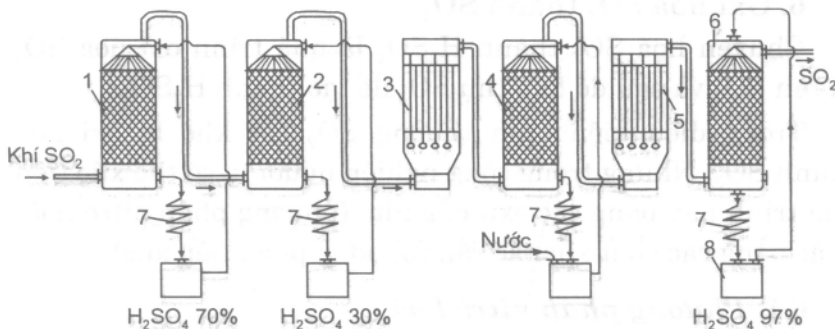


Hình 4.11. Tháp rửa có vật đệm

5.3. Tách "mù" H_2SO_4 : Trong quá trình rửa khí có tạo ra các hạt axit rất nhỏ ở dạng như sương mù chuyển động theo dòng khí. Người ta phải tách chúng để tránh cho xúc tác bị hỏng. Tách mù axit nhờ các máy lọc điện ướt. Nguyên lí làm việc tương tự như tách bụi bằng lọc điện khô.

5.4. Tách hơi nước: Đây là nhiệm vụ cuối cùng của quá trình tinh chế hỗn hợp khí SO_2 . Làm khô khí nhờ axit H_2SO_4 đặc tưới vào các tháp từ trên xuống còn khí từ dưới đi lên qua tháp.

Dây chuyền tinh chế hỗn hợp khí từ giai đoạn tách các asen, selen oxit được mô tả trên hình 4.12.



Hình 4.12. Sơ đồ làm sạch khí sunfuro

1,2. Tháp rửa; 3,5. Thiết bị lọc điện ướt; 4. Tháp tăng ẩm; 6. Tháp sấy khí sunfuro; 7. Làm lạnh; 8. Chứa axit H_2SO_4

Sau khi hỗn hợp khí SO_2 đi qua các lắng bụi li tâm và lọc điện khô, các bụi có kích thước lớn bị tách khỏi dòng khí, hỗn hợp khí SO_2 tiếp tục đi qua tháp rửa 1 và 2 từ phía dưới tháp. Từ đỉnh tháp người ta tưới dung dịch H_2SO_4 loãng. Sau khi qua hai tháp này, các bụi có kích thước nhỏ tiếp tục bị giữ lại. Do nhiệt độ của dòng khí bị hạ thấp, hơi oxit As_2O_3 và

SeO₂ cũng bị ngưng tụ thành oxit rắn và lắng ở đáy các tháp rửa. Sau khi qua hai tháp rửa, mù H₂SO₄ được tạo thành do khí SO₃ phản ứng với hơi nước tạo thành các giọt nhỏ H₂SO₄ bay theo dòng khí. Mù axit H₂SO₄ được tách ra khỏi hỗn hợp khí SO₂ nhờ hai thiết bị lọc điện ướt 3 và 5. Thiết bị 4 là tháp tăng ẩm nhằm mục đích làm tăng kích thước của các hạt mù H₂SO₄ để dễ tách ra khỏi hỗn hợp khí SO₂. Sau khi ra khỏi lọc điện ướt 5, hỗn hợp khí đi qua tháp 6 để làm khô khí nhờ H₂SO₄ đậm đặc 94–97%.

Sau khi hỗn hợp khí SO₂ được làm sạch khỏi các tạp chất và hơi nước được dẫn sang giai đoạn oxi hoá thành SO₃.

6. Oxi hoá SO₂ thành SO₃

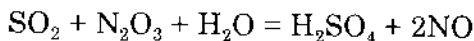
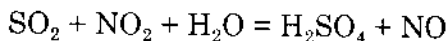
Chuyển hoá SO₂ thành H₂SO₄ là quá trình oxi hoá SO₂ thành SO₃ và sau đó hấp thụ SO₃ để tạo thành H₂SO₄.

Trong điều kiện bình thường SO₂ rất khó bị oxi hoá thành SO₃. Nhưng trong công nghiệp người ta có thể xúc tiến quá trình này bằng các oxit của nitơ (phương pháp nitro hoá) hoặc bằng các chất xúc tác rắn (phương pháp tiếp xúc).

6.1. Phương pháp nitơ hoá

Bản chất của phương pháp nitơ hoá là thực hiện quá trình oxi hoá SO₂ thành SO₃ nhờ sự có mặt của các oxit nitơ N₂O₃, NO₂. Các oxit này đóng vai trò như chất chuyển tiếp oxi của không khí.

Quá trình này có thể mô tả về mặt nguyên tắc bằng các phản ứng hóa học:

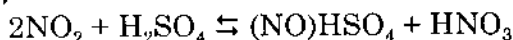
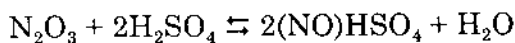


Oxit NO vừa mới hình thành lại phản ứng trực tiếp với oxi của không khí để tạo thành NO_2 và N_2O_3 .



Tuy nhiên, trong pha khí quá trình oxi hoá SO_2 thành SO_3 xảy ra rất chậm và đòi hỏi không gian lớn. Để khắc phục khó khăn này, trong công nghiệp người ta thực hiện quá trình oxi hoá trong pha lỏng trong các tháp có xếp vật đệm (nên phương pháp này còn gọi là *phương pháp tháp*).

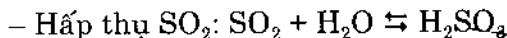
Sự tạo thành axit H_2SO_4 theo phương pháp nitơ hoá là một quá trình phức tạp. Các oxit nitơ N_2O_3 và NO_2 có thể tác dụng với H_2SO_4 theo các phương trình:



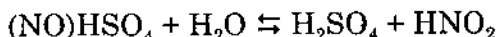
$(\text{NO})\text{HSO}_4$ – gọi là axit nitrozín sunfuric.

Tốc độ phản ứng của N_2O_3 với H_2SO_4 cao hơn so với NO_2 . Nếu dùng dư H_2SO_4 thì $(\text{NO})\text{HSO}_4$ sẽ hoà tan trong H_2SO_4 tạo thành một loại dung dịch có tên là nitroza.

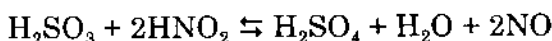
Khi đưa khí SO_2 vào tháp có tưới dung dịch nitroza sẽ xảy ra các phản ứng:



– Thuỷ phân của axit nitrozín sunfuric:



– Tạo thành axit H_2SO_4 :



Như vậy SO_2 đã bị oxi hoá trong pha lỏng tạo thành H_2SO_4 còn NO_2 trong thành phần của $(\text{NO})\text{HSO}_4$ bị khử thành NO . Quá trình này xảy ra trong tháp đầu tiên dọc theo chiều chuyển động của dòng khí.

Oxi hoá SO_2 thành H_2SO_4 trong pha lỏng bao gồm nhiều quá trình nối tiếp nhau xảy ra trên ranh giới giữa pha lỏng – khí và cả trong không gian phản ứng. Bởi vậy tốc độ của quá trình này không chỉ phụ thuộc vào sự khuếch tán của SO_2 và oxit của nitơ qua bề mặt phân chia mà còn phụ thuộc vào tốc độ của các phản ứng hoá học trong pha lỏng.

Quá trình hấp thụ SO_2 và oxi hoá SO_2 tăng khi tăng tốc độ thổi khí và mật độ tưới, tăng nhiệt độ và diện tiếp xúc. Nồng độ khí SO_2 trong khí phải đạt tới 15% và hàm lượng các oxit của nitơ trong H_2SO_4 tăng. Tốc độ hấp thụ SO_2 đồng thời phụ thuộc vào nồng độ của H_2SO_4 ban đầu (nồng độ thích hợp khoảng 57%).

NO không tương tác với H_2SO_4 , nên phải oxi hoá NO thành NO_2 và N_2O_3 bằng oxi trong không khí. N_2O_3 bị H_2SO_4 hấp thụ dễ dàng hơn so với NO_2 .

Để oxi hoá NO người ta phải đưa hỗn hợp khí NO và O_2 vào một tháp rồng. Khác với các phản ứng đồng thể khác, tốc độ phản ứng oxi hoá NO thành NO_2 giảm khi nhiệt độ tăng. Nếu tăng nhiệt độ từ $0^\circ \div 100^\circ\text{C}$, tốc độ phản ứng giảm đi ba lần.

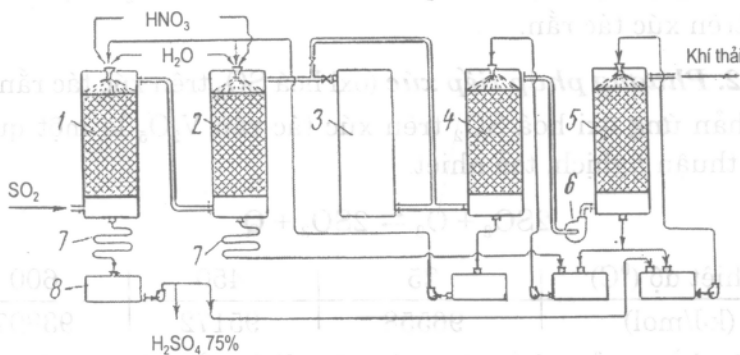
Tốc độ của quá trình hấp thụ các oxit của nitơ phụ thuộc vào tốc độ dòng khí, mật độ tưới và nồng độ H_2SO_4 . Tốc độ hấp thụ tăng khi tăng tốc độ dòng khí, tăng mật độ tưới và tăng nồng độ H_2SO_4 . Tốc độ hấp thụ giảm khi nhiệt độ giảm.

Tốc độ hấp thụ các oxit của nitơ bị quy định bởi các quá trình hoá học xảy ra trong pha lỏng và ít phụ thuộc vào các quá trình khuếch tán trong pha lỏng và pha khí.

Về lí thuyết ta tưởng như các oxit nitơ không bị tổn hao trong quá trình sản xuất. Nhưng trong thực tế, chúng có bị tổn hao do một phần tan trong axit H_2SO_4 , một phần theo dòng khí ra ngoài. Vì các oxit của nitơ độc nên quá trình sản xuất H_2SO_4 theo phương pháp này gây ô nhiễm môi trường rất mạnh. Chính vì vậy phương pháp này ngày nay không phát triển nữa và người ta đã phá huỷ.

H_2SO_4 sản xuất được có nồng độ thấp (75–77%) lẫn tạp chất, chỉ thích hợp cho việc sản xuất phân bón.

Số lượng tháp trong dây chuyền sản xuất H_2SO_4 theo phương pháp này có từ 4 đến 7 tháp. Mỗi tháp cao khoảng 18 mét, đường kính dưới 10 mét. Vỏ tháp bằng thép, trong lát vật liệu chịu axit và có xếp các vật đệm (hình 4.13).



Hình 4.13. Sơ đồ sản xuất axit sunfuric theo phương pháp nitro hoá

Hỗn hợp khí SO_2 sau khi làm sạch chứa khoảng 9% SO_2 , 9–10% O_2 được đưa vào tháp 1 sau đó vào tháp 2. Trong các tháp này được tưới dung dịch nitroza và nước, SO_2 bị chuyển hoá thành H_2SO_4 từ tháp 1 thu được H_2SO_4 có nồng độ 75–77%. Ra khỏi tháp 2, hỗn hợp khí hầu như không chứa SO_2 nhưng có

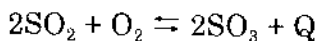
nhiều NO sinh ra trong quá trình chuyển hoá SO_2 thành H_2SO_4 . Phần lớn NO bị oxi hoá trong tháp rửa số 3 và một phần nhỏ trong tháp 4. Tại tháp 4 và 5 xảy ra quá trình hấp thụ N_2O_3 . Để hấp thụ N_2O_3 người ta lấy H_2SO_4 thu được ở tháp 1 tưới vào tháp 5. Sau khi hấp thụ N_2O_3 tạo thành nitroza loãng, người ta lại đưa nó sang tháp 4 để tiếp tục hấp thụ N_2O_3 trở thành nitroza đậm đặc và sau đó được dùng để tưới vào tháp số 1.

Người ta phải bổ sung HNO_3 vào tháp 1 và 2 để tạo các oxit nitơ.

Phương pháp nitro hoá chỉ phát triển trong những năm đầu của thế kỉ XX. Ngày nay phương pháp này không còn áp dụng nữa vì trong khí thải chứa nhiều oxit nitơ gây ô nhiễm môi trường. Phương pháp sản xuất H_2SO_4 phổ biến hiện nay là phương pháp tiếp xúc: quá trình oxi hoá SO_2 được thực hiện trên xúc tác rắn.

6.2. Phương pháp tiếp xúc (oxi hoá SO_2 trên xúc tác rắn)

Phản ứng oxi hoá SO_2 trên xúc tác rắn V_2O_5 là một quá trình thuận nghịch, toả nhiệt



Nhiệt độ (°C)	25	450	600
Q (kJ/mol)	96558	95172	93807

Cân bằng của phản ứng chuyển dịch về phía tạo thành SO_3 khi tăng áp suất và giảm nhiệt độ.

– *Ảnh hưởng của nhiệt độ:*

Giá trị của hằng số cân bằng:

$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

Phụ thuộc vào nhiệt độ như sau:

t°C	400	450	500	550	600	650	1000
K _p	442,4	137,3	50,0	20,5	9,37	4,68	0,167

Phản ứng oxi hoá SO₂ chỉ xảy ra với một tốc độ rõ rệt ở những nhiệt độ trên 400°C.

Đối với hỗn hợp khí có thành phần 9% SO₂, 8,2% O₂ và 82,8% N₂, mức độ oxi hoá SO₂ thành SO₃ ở nhiệt độ 475° là 94,6%. Nếu bổ sung không khí vào hỗn hợp trên (tức là tăng hàm lượng oxi) thì mức độ oxi hoá SO₂ sẽ tăng lên.

Đối với hỗn hợp khí có thành phần 7% SO₂, 11% O₂, 82% N₂, các điều kiện khác vẫn giữ nguyên (1at, 475°C), mức độ oxi hoá là 96,1%.

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến trạng thái cân bằng đối với hỗn hợp này như sau:

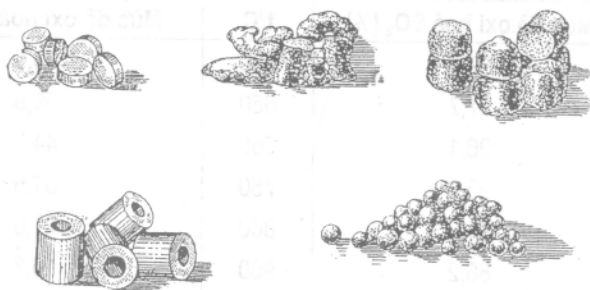
t°C	Mức độ oxi hoá SO ₂ (%)	t°C	Mức độ oxi hoá SO ₂ (%)
400	99,3	600	73,9
450	97,7	650	59,5
475	96,1	760	44,2
500	93,8	750	31,5
525	91,0	800	21,6
550	86,2	900	10,3
575	80,6	1000	5,0

– Chất xúc tác:

Các chất xúc tác cho quá trình oxi hoá khí SO₂ có thể chia thành hai nhóm. Nhóm thứ nhất là *các xúc tác chứa platin* gồm platin là cấu tử hoạt tính được mang trên các chất mang như amiăng, silicagen và một số các chất khác. Nhóm *xúc tác* thứ hai *bao gồm các oxit kim loại*.

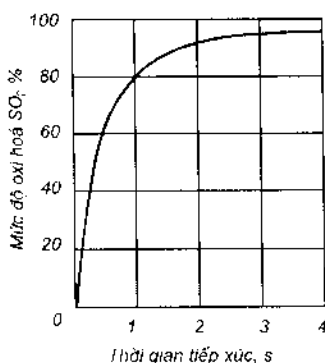
Trong lịch sử của công nghiệp sản xuất axit sunfuric, đầu tiên phổ biến là dùng xúc tác chứa platin, sau đó có dùng xúc tác sắt oxit. Trong mấy chục năm gần đây, trên thế giới cũng như ở nước ta, xúc tác được dùng phổ biến nhất là vanadi oxit cùng với một số chất phụ gia khác như oxit Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO ,... Các chất phụ gia có tác dụng làm tăng độ bền cơ học, nâng cao hoạt tính của chất xúc tác và làm cho chất xúc tác ít bị ngộ độc bởi các tạp chất. Chất xúc tác được tạo viên theo các hình khối khác nhau (hình 4.14).

Xúc tác platin có hoạt độ cao nhất, trên xúc tác này phản ứng oxi hoá SO_2 diễn ra ngay ở nhiệt độ 400°C . Xúc tác chứa vanadi oxit chiếm vị trí thứ hai; còn trên xúc tác sắt oxit Fe_2O_3 phản ứng này chỉ diễn ra ở 600°C . Mức độ dễ bị ngộ độc bởi arsen oxit As_2O_3 cũng theo trật tự như trên.

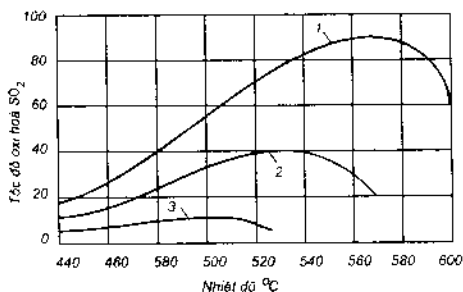


Hình 4.14. Các dạng viên xúc tác V_2O_5

Ở nhiệt độ dưới 450°C , hoạt độ xúc tác của vanadi oxit rất thấp. Người ta đã tính được rằng: ở những nhiệt độ trên 450°C năng lượng hoạt hoá của phản ứng vào khoảng 88kJ/mol còn ở nhiệt độ thấp hơn, năng lượng hoạt hoá gần bằng 160kJ/mol .



Hình 4.15. Sự phụ thuộc của mức độ chuyển hoá SO_2 thành SO_3 trên xúc tác vanadi oxit vào thời gian tiếp xúc



Hình 4.16. Tốc độ oxy hoá SO_2 phụ thuộc nhiệt độ khi mức độ oxy hoá bằng 70, 80 và 90%
1. ở 70%; 2. ở 80%; 3. ở 90%.

– Thời gian tiếp xúc:

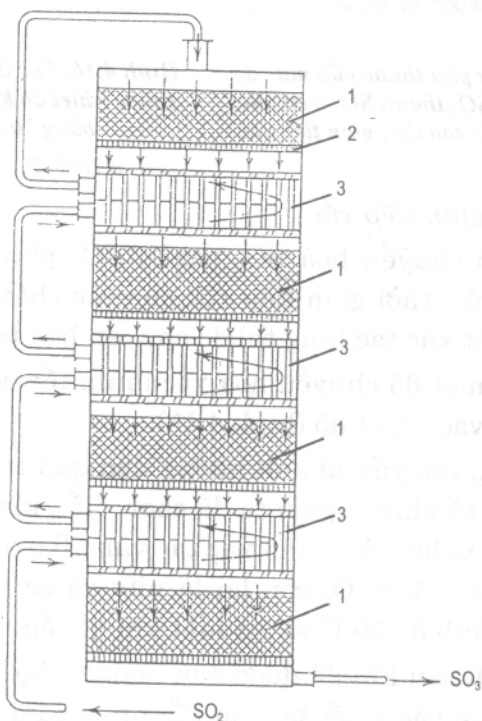
Mức độ chuyển hoá SO_2 thành SO_3 phụ thuộc vào thời gian tiếp xúc: thời gian tiếp xúc của các chất tham gia phản ứng với chất xúc tác tăng thì độ chuyển hoá tăng (hình 4.15).

Ở mỗi một độ chuyển hoá xác định, tốc độ của phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ (hình 4.16).

Kết hợp các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình oxy hoá SO_2 và các yếu tố khác, người ta đã chọn điều kiện thích hợp cho quá trình oxy hoá SO_2 trên xúc tác vanadi oxit là hỗn hợp khí chứa 7% SO_2 , 11% O_2 còn lại là nitơ và các khí khác; phản ứng tiến hành ở 450°C và áp suất khí quyển.

Khí SO_2 sau khi đã được đun nóng sơ bộ, đi vào đáy tháp tiếp xúc qua các thiết bị trao đổi nhiệt (đặt trong tháp tiếp xúc xen giữa các lớp xúc tác) để nâng nhiệt độ khí tới 450°C . Khí tiếp tục đi qua lớp xúc tác thứ nhất, ở đây 75% SO_2 bị oxy

hoá thành SO_3 . Nhiệt lượng toả ra nhiều. Nhiệt độ khí lên tới 600°C nên khí phải qua bộ phận trao đổi nhiệt trên cùng để hạ thấp xuống 450°C . Khí tiếp tục đi vào lớp xúc tác thứ hai, phản ứng oxi hoá lại xảy ra, nhiệt độ khí lại tăng lên, do đó khí lại phải qua bộ phận trao đổi nhiệt thứ hai,... Cứ như vậy cho hết lớp xúc tác thứ tư. Ra khỏi tháp tiếp xúc, 98% SO_2 đã bị oxi hoá (hình 4.17). Gần đây để oxi hoá SO_2 đạt độ chuyển hoá cao hơn, sau khi qua lớp xúc tác thứ ba, người ta hấp thụ SO_3 , sau đó lại dẫn hỗn hợp khí SO_2 qua lớp xúc tác thứ tư.



Hình 4.17. Tháp oxi hoá SO_2 qua 4 tầng xúc tác
1. Chất xúc tác; 2. Sàn đỡ xúc tác; 3. Ống trao đổi nhiệt.

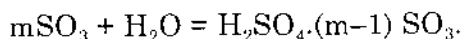
Đây là loại tháp oxi hoá SO_2 được sử dụng ở nhà máy hoá chất Lâm Thao.

Trong những năm gần đây, ở các nước tiên tiến bắt đầu sử dụng các tháp oxi hoá tầng sôi có nhiều ưu việt hơn.

7. Hấp thụ SO_3

Hấp thụ SO_3 là giai đoạn cuối cùng của sản xuất H_2SO_4 và được thực hiện trong các tháp hấp thụ. Chất lỏng được tưới từ đỉnh tháp xuống, hỗn hợp khí chứa SO_3 từ phía dưới tháp hấp thụ đi lên.

Trong sự tiếp xúc giữa chất khí và chất lỏng (dung dịch H_2SO_4), SO_3 tác dụng với nước trong dung dịch H_2SO_4 theo phương trình:



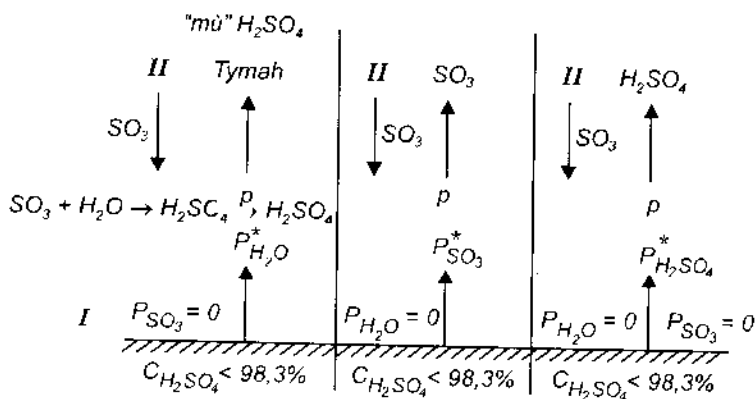
Tuỳ tỉ lệ giữa SO_3 và H_2O thu được axit H_2SO_4 có nồng độ khác nhau: $m = 1$ tạo thành H_2SO_4 có nồng độ 100%, $m > 1$ tạo thành ôlêum $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{SO}_3$ và $m < 1$ tạo thành axit có nồng độ nhỏ hơn 100%.

Sau quá trình hấp thụ, đại bộ phận SO_3 chuyển thành H_2SO_4 hoặc ôlêum, nhưng vẫn còn một phần rất nhỏ theo khí thải vào bầu không khí gây ô nhiễm môi trường, cho nên người ta phải tìm cách hấp thụ càng triệt để SO_3 càng tốt. Trong thực tiễn sản xuất người ta không dùng axit H_2SO_4 loãng để hấp thụ SO_3 mà thường dùng H_2SO_4 có nồng độ 98,3% và ôlêum. Điều này được giải thích bằng sơ đồ mô tả ở hình 4.18.

Trên sơ đồ đường nằm ngang là bề mặt của dung dịch H_2SO_4 và không khí, p^* là các áp suất cân bằng của các cấu tử.

Nếu nồng độ H_2SO_4 nhỏ hơn 98,3%, áp suất hơi bão hoà của H_2SO_4 rất nhỏ (gần bằng 0) còn áp suất hơi bão hoà của

nước tương đối lớn vì thế hơi nước thoát khỏi dung dịch H_2SO_4 và tác dụng với SO_3 trong dòng khí tạo thành hơi H_2SO_4 ; hơi H_2SO_4 vượt quá áp suất hơi bão hoà của nó nên bị ngưng tụ thành giọt nhỏ (gọi là mù H_2SO_4) bay theo dòng khí thải ra ngoài trời, gây tổn thất sản phẩm và gây ô nhiễm môi trường. Nếu dung dịch H_2SO_4 càng loãng thì tổn thất SO_3 càng lớn.

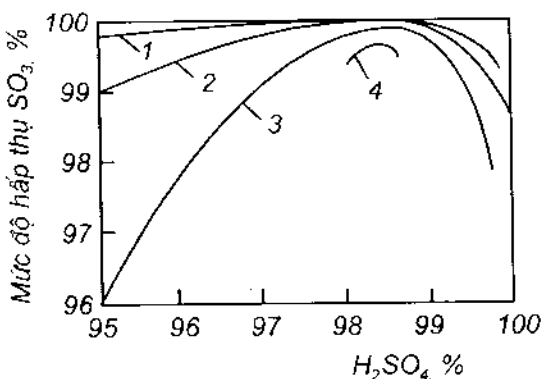


Hình 4.18. Sơ đồ sự hấp thụ SO_3 bằng H_2SO_4 có nồng độ khác nhau
(p^* —áp suất hơi bão hoà)

Nếu nồng độ H_2SO_4 bằng hoặc lớn hơn 98,3% thì áp suất hơi bão hoà của nước rất nhỏ, nên hơi nước trong pha khí rất ít, dù có tạo thành hơi H_2SO_4 nhưng không vượt quá áp suất hơi bão hoà của H_2SO_4 , do đó không tạo mù axit H_2SO_4 (áp suất hơi bão hoà của H_2SO_4 trên bề mặt dung dịch H_2SO_4 có nồng độ lớn hơn 98,3%, không nhỏ).

Ở nồng độ H_2SO_4 98,3%, áp suất hơi bão hoà của H_2O và SO_3 đều rất nhỏ, còn áp suất hơi bão hoà của H_2SO_4 lớn, nên không tạo mù H_2SO_4 và quá trình hấp thụ SO_3 đạt hiệu suất rất cao.

Hiệu suất hấp thụ SO_3 phụ thuộc vào nồng độ H_2SO_4 và nhiệt độ được mô tả trên hình 4.19.



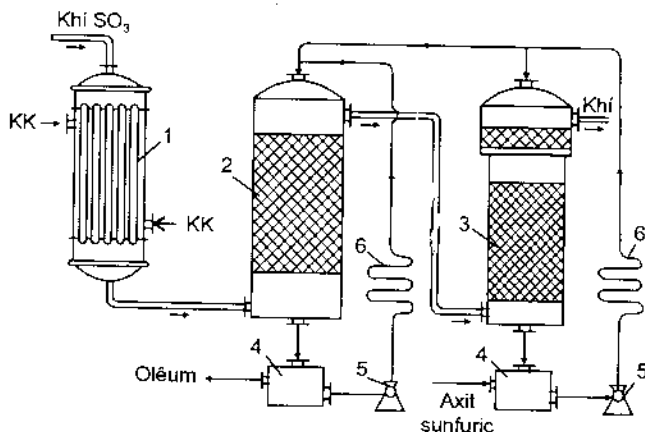
Hình 4.19. Sự phụ thuộc của mức độ hấp thụ SO_3 vào nhiệt độ và nồng độ H_2SO_4
 1. ở 60°C ; 2. ở 80°C ; 3. ở 100°C ; 4. ở 120°C

Qua các đồ thị cho thấy nhiệt độ càng cao hiệu suất hấp thụ càng giảm; nồng độ axit H_2SO_4 thích hợp vào khoảng 98,3%.

Điều kiện thích hợp của quá trình hấp thụ:

Mục đích của quá trình hấp thụ là làm sao cho SO_3 được hấp thụ hoàn toàn nhất, tổn thất SO_3 theo khí thải thấp nhất. Nếu mục đích đặt ra là sản xuất ôlêum đúng tiêu chuẩn (18,5 – 20% SO_3 tự do) thì người ta phải dùng phương pháp ngược dòng như sau: đầu tiên cho SO_3 gặp ôlêum trước, sau đó khí SO_3 còn lại cho tiếp xúc với H_2SO_4 98,3%. Nhiệt độ trong tháp phải duy trì không vượt quá 60°C , cho nên khí SO_3 trước khi vào tháp hấp thụ phải làm lạnh dưới 60°C ; dung dịch tưới tuần hoàn vào tháp hấp thụ cũng phải làm lạnh bằng nước trong các dàn làm lạnh.

Dãy chuyển và thiết bị của quá trình hấp thụ như trình bày trong hình 4.20.

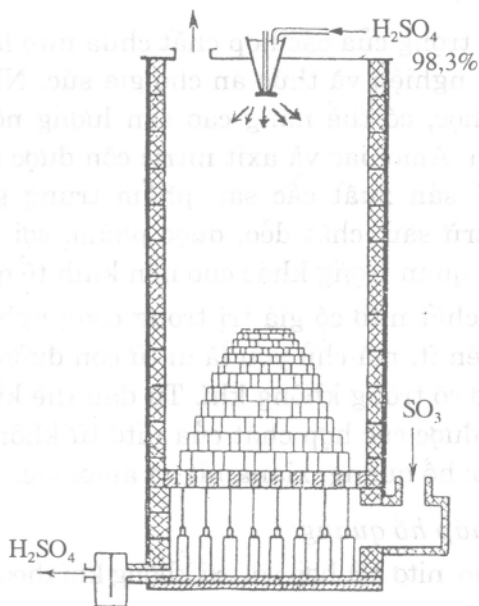


Hình 4.20. Sơ đồ hấp thụ SO_3

**1. Tháp làm lạnh ống chùm; 2 và 3. Tháp hấp thụ; 4. Thùng chứa;
5. Bơm; 6. Làm lạnh.**

Khí SO_3 trước khi đi vào tháp hấp thụ được làm lạnh nhờ thiết bị làm lạnh bằng nước trong các hệ thống ống chùm (1) đến nhiệt độ dưới 60°C , sau đó liên tiếp đi qua tháp (2) và (3). Từ đỉnh tháp (2) người ta tưới ôlêum có hàm lượng SO_3 tự do nhỏ hơn 1% so với ôlêum thành phẩm, còn từ đỉnh tháp (3) người ta tưới dung dịch H_2SO_4 98,3% $\pm$ 0,5%. Chất lỏng thu được từ các tháp lại được làm lạnh nhờ các dàn lạnh (6) và tưới tuần hoàn lên đỉnh tháp. Hiệu suất của quá trình hấp thụ đạt trên 99%.

Các tháp hấp thụ (hình 4.21) có vỏ thép, phía trong xây gạch chịu axit. Trong ruột tháp người ta xếp các vòng đệm sứ để tăng diện tiếp xúc giữa tương khí và tương lỏng và do vậy làm tăng tốc độ của quá trình hấp thụ.



Hình 4.21. Tháp hấp thụ SO_3

§2 TỔNG HỢP AMONIAC

1. Vai trò của các hợp chất nitơ và các phương pháp tổng hợp chúng từ không khí

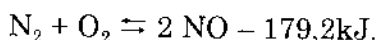
Các hợp chất của nitơ có vai trò quan trọng trong đời sống của động thực vật và con người. Nó là một trong các nguyên tố cơ bản tạo ra prôtít. Prôtít là thức ăn chính cho người và động vật. Hợp chất chủ yếu để tổng hợp prôtít trong thực vật là amoniac và các muối của axit nitric. Vì vậy một

ứng dụng quan trọng của các hợp chất chứa nitơ là làm phân bón trong nông nghiệp và thức ăn cho gia súc. Nhờ sử dụng phân bón hoá học, có thể nâng cao sản lượng nông nghiệp một cách cơ bản. Amoniac và axit nitric còn được dùng trong công nghiệp để sản xuất các sản phẩm trung gian, thuốc nhuộm, thuốc trừ sâu, chất dẻo, dược phẩm, sợi hoá học và nhiều hàng hoá quan trọng khác cho nền kinh tế quốc dân.

Nguồn hợp chất nitơ có giá trị trong công nghiệp, có sẵn trong thiên nhiên ít, mà chủ yếu là đi từ con đường tổng hợp chúng đi từ nitơ có trong không khí. Từ đầu thế kỉ XX, người ta đã tổng hợp được các hợp chất của nitơ từ không khí theo ba phương pháp: hồ quang, xianamit và amoniac.

– *Phương pháp hồ quang:*

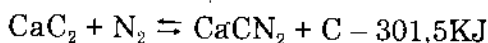
Ở nhiệt độ cao, nitơ kết hợp với oxi không khí theo phản ứng



Ở nhiệt độ cao tạo thành nhiều NO hơn, tuy vậy hiệu suất của phản ứng vẫn không lớn. Phản ứng diễn ra thuận nghịch, vì vậy để tránh quá trình phân huỷ NO, cần làm lạnh nhanh hỗn hợp, sau đó tiến hành oxi hoá NO thành NO_2 và hấp thụ NO_2 bằng nước sẽ thu được HNO_3 hoặc phản ứng với $\text{Ca}(\text{OH})_2$ để tạo ra $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Năng lượng tiêu tốn cho 1 tấn nitơ liên kết là 60.000KWh.

– *Phương pháp xianamit:*

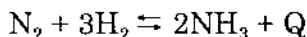
Cánxi cacbua tác dụng trực tiếp với N_2 ở nhiệt độ 1000°C , theo phản ứng



Xianamit thu được (chứa 18–20% nitơ) được dùng trong công nghiệp hoá học và luyện kim màu. Năng lượng tiêu tốn

là 10–12 triệu KWh cho 1 tấn nitơ liên kết. Phương pháp này trong công nghiệp hiện nay ít được dùng.

– *Phương pháp amoniac:*



Đây là phương pháp kinh tế hơn các phương pháp khác, tiêu phí điện năng ít hơn, nên được ứng dụng rộng rãi. Nhà máy tổng hợp NH_3 đầu tiên trên thế giới được xây dựng ở Đức năm 1913

2. Tổng hợp amoniac

2.1. Các phương pháp sản xuất nitơ và hidro

a. Nitơ

Không khí chứa 78% N_2 , 21% O_2 , 0,9% Ar và một ít các khí khác như CO_2 , H_2 , Ne, He, Xe. Những khí này đều được ứng dụng rộng rãi trong lĩnh vực kinh tế.

Bằng phương pháp hoá lỏng không khí ở $P = 50\text{at}$, $t = -140^\circ\text{C}$ và dựa vào nhiệt độ sôi khác nhau của các khí, người ta tách riêng các khí có trong không khí. Bảng dưới đây cho ta nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi và điểm tới hạn của các khí cơ bản O_2 , N_2 và Ar trong thành phần không khí.

Khí	Nhiệt độ nóng chảy $^\circ\text{C}$	Nhiệt độ sôi $^\circ\text{C}$	Điểm tới hạn	
			Nhiệt độ $^\circ\text{C}$	Áp suất (at)
O_2	- 218,4	- 182,95	- 118,8	51,35
Ar	- 189,2	- 185,7	- 122,7	49,6
N_2	- 209,9	- 195,8	- 147,8	34,6

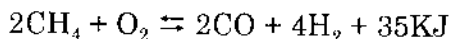
Trong công nghiệp người ta tiến hành làm sạch sâu ở áp suất cao để tạo không khí lỏng, sau đó cho không khí dần nở để tách các thành phần của không khí và thu được N_2 dùng cho quá trình tổng hợp NH_3 .

b. Hidro

Trong công nghiệp có thể dùng một trong những phương pháp sau đây để điều chế H_2 cung cấp cho quá trình tổng hợp amoniac:

– Chuyển hoá khí metan hoặc đồng đẳng của metan

Cho metan tác dụng với hơi nước, O_2 và CO_2 ở nhiệt độ cao từ $800-1100^\circ C$, không có xúc tác hoặc có xúc tác niken mang trên nhôm oxit hoặc magie oxit. Trong điều kiện có xúc tác thường duy trì ở nhiệt độ thấp hơn ($800-900^\circ C$). Phản ứng xảy ra như sau:



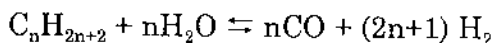
Chuyển hoá tiếp tục của CO bằng hơi nước có xúc tác và ở nhiệt độ $400 - 500^\circ C$



Phản ứng tổng quát chuyển hoá metan bằng hơi nước là



Các đồng đẳng của metan tác dụng với hơi nước cũng diễn ra tương tự



Chuyển hoá cacbon oxit bằng hơi nước.

– Hoá lỏng khí cốc, điện phân nước hoặc điện phân dung dịch NaCl

Bằng cách hoá lỏng khí cốc, các khí khác chuyển sang trạng thái lỏng, còn hidro ở dạng khí, chưa bị hoá lỏng.

c. Chế tạo hỗn hợp nitơ và hiđro

Trong công nghiệp người ta thường điều chế nguyên liệu tổng hợp amoniac (khí tổng hợp) bằng các phương pháp sau:

- Chuyển hoá khí thiên nhiên;
- Khí hoá than;
- Phân li khí cốc.

Khí cho không khí và hơi nước tác dụng với than sẽ tạo thành hỗn hợp trong đó thành phần chủ yếu là N_2 và H_2 , dùng cho quá trình tổng hợp NH_3 . Hiện nay nhà máy phân đạm Hà Bắc sản xuất theo phương pháp này.

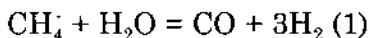
Hiện nay trên thế giới sử dụng rộng rãi quá trình khí hoá dưới áp suất cao và rifominh xúc tác trong pha khí để sản xuất N_2 và H_2 dùng cho tổng hợp NH_3 . Nguyên liệu là sản phẩm của quá trình chế biến dầu mỏ (cặn dầu, các sản phẩm của quá trình chưng cất, xăng nhẹ v.v...). Tác nhân oxi hoá là oxi, không khí và hơi nước. Phương pháp này cho năng suất cao và hiệu quả kinh tế lớn.

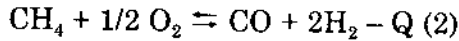
Quá trình chuyển hoá khí thiên nhiên mà thành phần chủ yếu của nó là metan cũng là phương pháp được sử dụng rộng rãi vì khí thiên nhiên có trữ lượng lớn và sản phẩm của quá trình chế biến rẻ hơn so với các phương pháp khác. Quá trình chuyển hoá khí thiên nhiên bao gồm 2 giai đoạn lớn:

- + Điều chế khí tổng hợp chứa N_2 và H_2 ;
- + Làm sạch khí tổng hợp.

** Điều chế khí tổng hợp chứa N_2 và H_2*

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





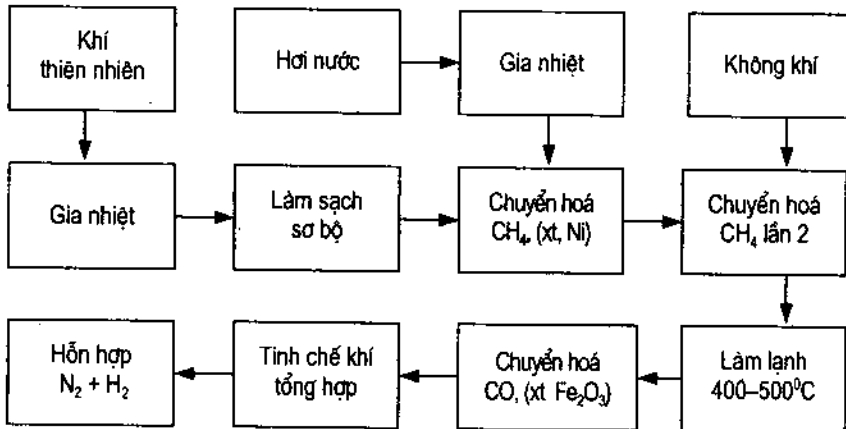
Khí cacbon oxit tạo thành được chuyển hoá tiếp thành hidro và khí cacbonic:



Tuỳ theo chất oxi hoá được sử dụng mà trong công nghiệp có ba loại công nghệ chuyển hoá:

- Chuyển hoá bằng hơi nước có xúc tác;
- Chuyển hoá bằng hơi nước và oxi có xúc tác;
- Chuyển hoá không có xúc tác bằng oxi hay không khí giàu oxi.

Dưới đây là sơ đồ chuyển hoá khí thiên nhiên bằng hơi nước với xúc tác là niken.



Kết thúc quá trình chuyển hoá cacbon oxit (CO) thu được hỗn hợp khí ngoài N_2 , H_2 còn lẫn các khí khác có thành phần: nitơ 20,6%; hidro 59,8%; khí cacbonic 15,2%; cacbon oxit 4,0% và metan 0,4%.

* *Làm sạch khí tổng hợp*

Dù được chế tạo theo phương pháp nào thì trong hỗn hợp khí nitơ, hiđrô dùng để tổng hợp amoniac cũng thường chứa một số tạp chất. Ví dụ thành phần khí than ẩm:

	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	O ₂	CH ₄	H ₂ S
%	40	18–20	31,7	8	0,2	0,5	0,1

Người ta sử dụng các phương pháp sau đây để làm sạch khí:

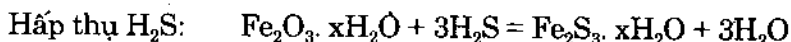
- Hấp thụ các tạp chất bằng chất hấp thụ ở trạng rắn;
- Hấp thụ bằng các chất lỏng;
- Ngưng tụ bằng làm lạnh sâu;
- Hiđro hoá có xúc tác.

Phương pháp hấp thụ bằng các chất lỏng được áp dụng rộng rãi trong quá trình làm sạch khí tổng hợp NH₃ để tách H₂S, CO₂ và CO ra khỏi hỗn hợp N₂ và H₂. Sau đây là các giai đoạn làm sạch khí:

- Tách bụi, tro và dầu: Trong khí vừa sản xuất có chứa một lượng bụi, tro và dầu có lẫn khí qua van và đường ống, gây ảnh hưởng xấu đến xúc tác và mài mòn thiết bị. Có thể khử bụi, tro bằng rửa nước, qua lọc điện khô hoặc lọc điện ướt. Khử sạch dầu bằng lọc hoặc li tâm quán tính.

- Tách H₂S: Có thể làm sạch H₂S bằng cả phương pháp vật lí và hoá học. Phương pháp hoá học bao gồm phương pháp khô và phương pháp ướt.

- Trong phương pháp khô người ta làm sạch khí bằng chất rắn chứa sắt hiđroxit, một ít CaO và mặt cửa. Bản chất của quá trình là H₂S tác dụng với sắt hiđroxit tạo thành sắt sunfua. Sắt sunfua được tái sinh bằng không khí hoặc oxi. Phản ứng xảy ra như sau:



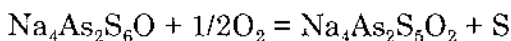
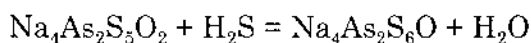
Tái sinh chất hấp thụ: $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 3/2\text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$

Tổng quát: $3\text{H}_2\text{S} + 3/2\text{O}_2 = 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$

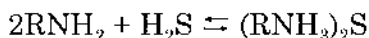
– Trong phương pháp ứt, người ta dùng dung dịch muối asenic trong môi trường kiềm để hấp thụ H_2S . Sau đó dùng không khí tái sinh dung dịch hấp thụ và tách lưu huỳnh.

Phản ứng xảy ra:

Hấp thụ H_2S :



– Để làm sạch H_2S có thể dùng cả hỗn hợp dung dịch mono, di hoặc trietanolamin với sunfolan $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2$. Phản ứng với monoetanolamin xảy ra:



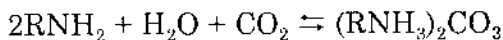
trong đó R là nhóm $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.

Quá trình hấp thụ tiến hành ở $20-40^\circ\text{C}$. Tái sinh dung dịch hấp thụ ở 100°C , khí H_2S thoát ra, dung dịch quay lại thiết bị làm sạch. H_2S thoát ra khỏi dung dịch có thể dùng sản xuất H_2SO_4 .

• Tách CO_2 :

– CO_2 hoà tan nhiều trong nước, đặc biệt dễ bị hấp thụ bằng kiềm. Đầu tiên người ta rửa khí bằng nước lạnh ở áp suất 16 – 25 atm, tuổi trong các tháp đệm, CO_2 được hấp thụ một lượng lớn. Sau đó cho nước qua tước bin để giảm áp suất xuống 1 atm, do đó khí sẽ thoát ra khỏi nước. Khí này chứa 80% CO_2 , 11% H_2 và một ít N_2 , H_2S , dùng sản xuất cacbonat và các sản phẩm khác; còn nước sau khi làm lạnh quay trở lại tháp tưới.

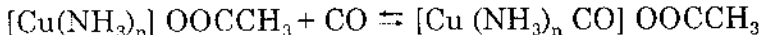
– Khí CO_2 còn được lọc sạch bằng dung dịch kiềm hoặc chất hấp thụ có độ hấp thụ CO_2 lớn hơn nước. Ngày nay dùng rộng rãi etanolamin để làm sạch CO_2 , tạo thành cacbonat và bicacbonat amin theo phản ứng:



Đun nóng dung dịch để tách CO_2 .

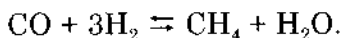
• Tách CO:

– Để tách CO người ta dùng phương pháp đồng amoniac: dùng phức Cu với NH_3 ở áp suất cao (120 – 300atm) và nhiệt độ thấp hơn 25°C , hiệu suất hấp thụ lớn. Thường dùng dung dịch đồng axetat, cacbonat hoặc fomiat trong amoniac. Với dung dịch đồng axetat, phản ứng hấp thụ CO xảy ra theo phản ứng:



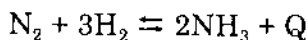
Dung dịch sau khi hấp thụ tiến hành tái sinh ở $77-79^\circ\text{C}$ và áp suất thường, khi đó CO sẽ tách khỏi dung dịch. Dung dịch sau khi tái sinh, lại quay về tháp hấp thụ CO và được bổ sung thêm NH_3 do mất mát trong quá trình tái sinh. Hàm lượng CO còn lại trong khí tổng hợp là 0,003%. Để tách các khí hidro cacbon (CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 v.v...) người ta làm lạnh sâu tương tự như làm lạnh khí lò cốc.

– Làm sạch vi lượng CO còn được tiến hành bằng cách hidro hoá có xúc tác Ni/Cr ở nhiệt độ 150°C , áp suất 3atm. Phản ứng xảy ra như sau:



2.2. Cơ sở lý thuyết tổng hợp NH_3

Quá trình tổng hợp NH_3 tiến hành theo phản ứng:



Đây là phản ứng thuận nghịch, tỏa nhiệt, giảm thể tích. Vì vậy cân bằng sẽ chuyển dịch về phía tạo thành NH_3 khi tăng áp suất và giảm nhiệt độ.

– Hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất có thể xác định theo công thức:

$$Q = 4,2(9457 + 0,545 + \frac{840.6.10^5}{T} + \frac{4597.10^{11}}{T^3} - P + 5.35T + 2,52.10^{-4}T^2 - 1.60.10^{-6}T^3) \text{ J/mol}$$

T: nhiệt độ tuyệt đối (K)

P: áp suất của hệ (atm)

Hiệu ứng nhiệt ở 500°C với các áp suất khác nhau, tính theo phương trình trên:

Áp suất (atm)	1	100	300	600	1000
Q (kJ/mol)	50,2	52,0	55,3	61,4	68,8

– Hàm lượng NH_3 thu được ở cân bằng phụ thuộc vào áp suất và nhiệt độ (với hỗn hợp khí nitơ – hydro không có tạp chất) được đưa ra dưới đây:

Thành phần NH_3 trong hỗn hợp cân bằng

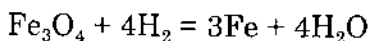
Nhiệt độ ($^\circ\text{C}$)	Thành phần NH_3 ở các áp suất (%)	
	300 atm	1000 atm
200	89,94	98,29
300	70,96	92,55
400	47,00	79,82
500	26,44	57,17
600	13,77	31,43
700	7,28	12,82

Qua đây một lần nữa cho thấy rằng muốn tạo thành nhiều NH_3 phải tiến hành phản ứng ở áp suất cao và nhiệt độ thấp.

Nếu không dùng xúc tác, phản ứng tổng hợp NH_3 xảy ra chậm. Vì vậy để đảm bảo hiệu suất và tốc độ phản ứng đủ lớn phải tiến hành ở $400 - 500^\circ\text{C}$ và có mặt xúc tác.

– Đối với phản ứng tổng hợp NH_3 các chất xúc tác có thể là sắt, platin, osmi, mangan, vonfam, uran, rodi và các kim loại có lớp electron sát lớp vỏ chưa bão hoà. Trong số đó sắt, osmi, rodi và uran có hoạt tính cao nhất. Trong công nghiệp hầu hết người ta dùng xúc tác sắt, gồm 2 loại: một loại ở dạng sắt oxit và một loại ở dạng ferixianua (hiện nay ít dùng). Thành phần chủ yếu của xúc tác sắt oxit là FeO và Fe_2O_3 , có thêm phụ gia là Al_2O_3 và K_2O hoặc Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO . Trong xúc tác sắt oxit, hàm lượng $\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \approx 0,5$ (theo tỉ lệ nguyên tử), tương đương với Fe_3O_4 .

Ở dạng sắt oxit không có tác dụng xúc tác, chỉ sau khi Fe_3O_4 bị khử oxi bằng H_2 hoặc hỗn hợp $\text{N}_2 + \text{H}_2$ thành Fe ở dạng tập hợp các nguyên tử, khi ấy các chất xúc tác mới có hoạt tính. Phản ứng hoàn nguyên như sau:



Tác dụng của phụ gia được giải thích như sau: Khi thêm phụ gia Al_2O_3 vào xúc tác Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) thì Al_2O_3 kết hợp với FeO hình thành FeAl_2O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Hai hợp chất trên ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ và $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) được hình thành ở nhiệt độ cao, trong lò điện điều chế xúc tác; có mạng lưới tinh thể thuộc họ Spinen cho nên dễ hình thành hỗn hợp tinh thể. Xúc tác Fe_3O_4 bị H_2 hoàn nguyên thành Fe , còn Al_2O_3 không bị hoàn nguyên; nên khi thêm Al_2O_3 thì tinh thể sắt khó kết tinh lại vì nó nằm ở giữa Al_2O_3 , ngăn ngừa được sự lớn lên

của các tinh thể sắt nhỏ. Khi đó diện tích bề mặt riêng của chất xúc tác lớn, làm cho hoạt tính xúc tác cao. Ngoài ra khi hàm lượng Al_2O_3 lớn, tính chịu nhiệt của xúc tác cũng cao. Nếu hàm lượng Al_2O_3 quá lớn sẽ không có lợi vì khó hoàn nguyên sắt oxit. Mặt khác do Al_2O_3 thể hiện tính axit nên gây khó khăn cho quá trình thoát NH_3 khỏi bề mặt xúc tác.

Việc thêm K_2O vào giúp cho electron của xúc tác dễ tách ra, có lợi cho quá trình hấp thụ N_2 và H_2 trên bề mặt xúc tác.

CaO và SiO_2 chủ yếu tăng tính bền nhiệt của xúc tác. Tạp chất H_2S và các hợp chất chứa S làm ngộ độc vĩnh viễn xúc tác. Nếu khí có 0,1% S khiến hoạt tính giảm 50% và chỉ cần 1% S khiến xúc tác mất hoàn toàn hoạt tính. Oxi và các chất chứa oxi (H_2O , CO , CO_2) gây ngộ độc tạm thời đối với xúc tác sắt. Khi xúc tác bị ngộ độc có thể tái sinh lại.

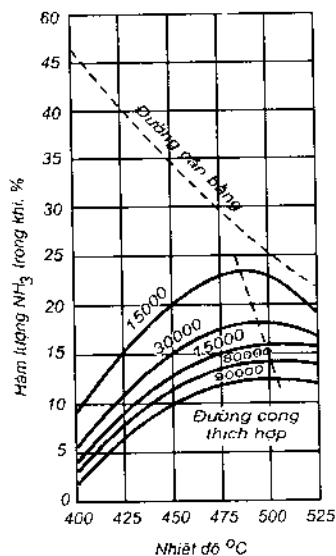
– Hàm lượng NH_3 phụ thuộc vào tốc độ thể tích và nhiệt độ được biểu thị trên hình 4.22. Phân tích đồ thị cho thấy với xúc tác, áp suất và thành phần khí đã cho, lượng sản phẩm cực đại không phụ thuộc vào nhiệt độ, mà là hàm số của thời gian tiếp xúc giữa khí và xúc tác. Đường cong thích hợp nối các điểm cực đại của hàm lượng NH_3 nằm trong khoảng dao động hẹp của nhiệt độ (480–500°C). Hiện nay thường duy trì ở tốc độ thể tích thích hợp 20000 – 40000 $\text{nm}^3/\text{m}^3 \text{ h}$.

2.3. Dây chuyền và thiết bị tổng hợp NH_3

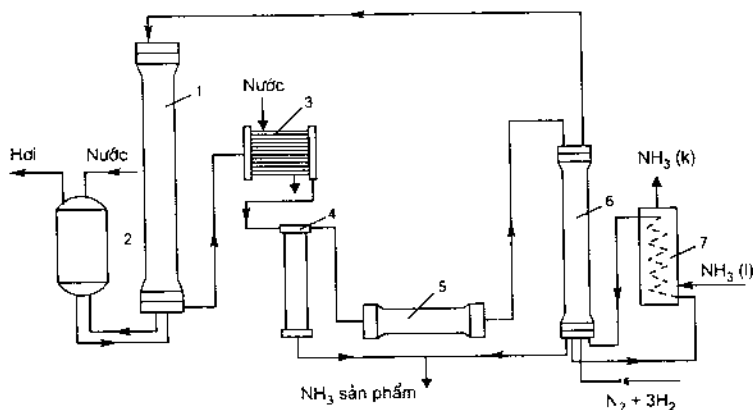
Tuỳ theo áp suất sử dụng để tổng hợp NH_3 người ta chia quá trình tổng hợp thành 3 hệ thống:

- Hệ thống làm việc ở áp suất thấp 100 – 150atm.
- Hệ thống làm việc ở áp suất trung bình 250 – 600atm.
- Hệ thống làm việc ở áp suất cao 600 – 1000atm.

Trong đó hệ thống làm việc ở áp suất trung bình được dùng rộng rãi nhất, bởi vì ở áp suất này việc tách NH_3 dễ dàng (hình 4.23).



Hình 4.22. Sự phụ thuộc hàm lượng NH_3 thu được vào nhiệt độ tổng hợp và tốc độ thể tích ($\text{nm}^3/\text{m}^3.\text{h}$) ở $P = 300\text{atm}$



Hình 4.23. Sơ đồ tổng hợp NH_3 ở áp suất trung bình

1. Tháp tổng hợp; 2. Nồi hơi; 3. Làm lạnh bằng nước; 4. Thiết bị phân li;
5. Máy nén khí tuần hoàn; 6. Thiết bị ngưng tụ; 7. Thiết bị làm lạnh bằng amoniac lỏng.

Hỗn hợp khí H_2 , N_2 đi vào tháp tổng hợp (1) theo chiều từ trên xuống, tại tháp đây diễn ra sự tạo thành NH_3 . Hỗn hợp khí H_2 , N_2 , NH_3 được đưa ra khỏi tháp ở nhiệt độ $400^\circ C$, cho qua nồi phát sinh hơi nước (2), rồi quay trở lại tháp tổng hợp. Nhiệt độ của khí giảm xuống $90-100^\circ C$, đưa sang máy làm lạnh bằng nước (3) ở áp suất 300atm chỉ có NH_3 bị ngưng tụ, qua thiết bị phân li (4) tiếp theo đó khí đi qua tháp ngưng tụ (6) nhờ bơm tuần hoàn (5), tại tháp ngưng tụ NH_3 được làm lạnh tiếp bằng NH_3 lỏng bay hơi (7) nên NH_3 lại tiếp tục bị ngưng tụ và tách ra khỏi hỗn hợp khí chưa tham gia phản ứng. Khí H_2 , N_2 còn lại từ tháp ngưng tụ lại quay trở về tháp tổng hợp để tiếp tục tham gia phản ứng.

Hỗn hợp khí mới đưa bổ sung vào chu trình từ phía dưới tháp ngưng tụ (6). Ở đây nó được rửa bằng NH_3 lỏng để làm sạch CO_2 , dầu mỡ và hơi ẩm.

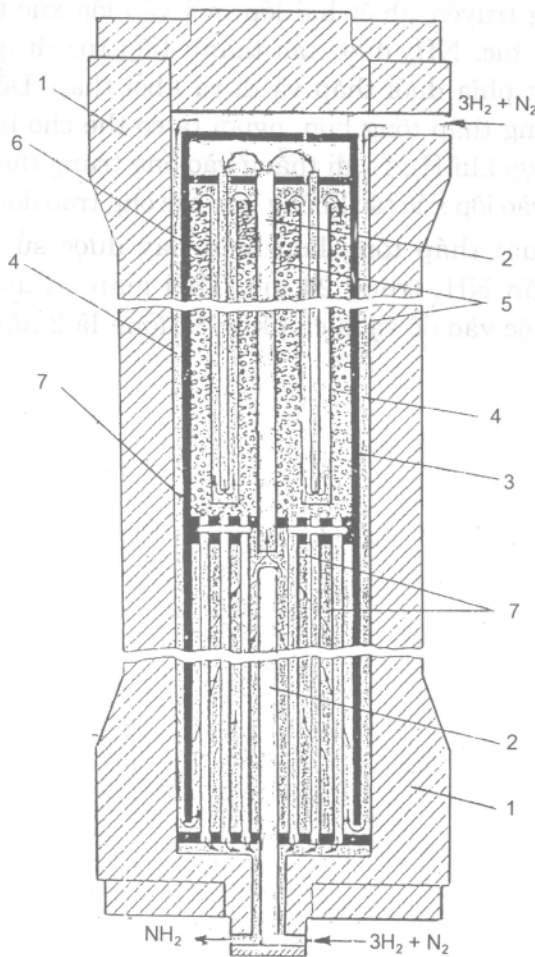
Tháp tổng hợp amoniac là thiết bị chính và quan trọng nhất của dây chuyền tổng hợp NH_3 (hình 4.23). Tháp có cấu tạo hình trụ bằng thép vững chắc, dày 176–200mm, cao 12–20m, đường kính trong của tháp khoảng 1–1,4m. Tháp được đặt thẳng đứng, phần trên và dưới tháp được nối với nhau bởi ghi bằng thép và thép tấm.

Với loại tháp làm việc ở áp suất trung bình thì phần trên đặt hộp đựng xúc tác, phần dưới là bộ phận truyền nhiệt. Vỏ tháp có lớp cách nhiệt. Xúc tác đặt trên ghi. Để điều chỉnh nhiệt độ trong lớp xúc tác, người ta đặt các ống lồng ống làm chức năng trao đổi nhiệt, để xúc tác không bị hoá nhiệt.

Hỗn hợp H_2 , N_2 đưa vào tháp tổng hợp từ trên xuống dưới qua không gian giữa vỏ tháp và hộp đựng xúc tác, rồi được đốt nóng trong bộ phận truyền nhiệt ở phần dưới tháp sau đó đi vào ống trung tâm chuyển lên phần trên của hộp đựng xúc

tác, qua ống truyền nhiệt hai lớp mới vào lớp xúc tác. Sau khi qua lớp xúc tác, NH_3 được tạo thành tiếp tục đi qua bộ phận truyền nhiệt phía dưới tháp và đi ra khỏi tháp. Để điều chỉnh nhiệt độ trong tháp tổng hợp, người ta có thể cho trực tiếp một luồng hỗn hợp khí H_2 , N_2 đi thẳng vào ống trung tâm theo chiều từ dưới lên vào lớp xúc tác không qua các ống trao đổi nhiệt.

Năng suất tháp tổng hợp hiện nay được sử dụng từ 50 đến 1500 tấn NH_3 trong 24 giờ. Thời gian sử dụng của xúc tác phụ thuộc vào độ sạch của khí, thường là 2 năm.



Hình 4.24. Tháp tổng hợp NH_3

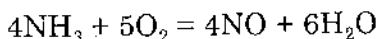
1. Vỏ tháp tổng hợp; 2. Ống dẫn khí trung tâm;
3. Hộp đựng xúc tác; 4. Khoảng không gian giữa hộp xúc tác và vỏ tháp;
5. Các ống trao đổi nhiệt trong khối xúc tác; 6. Chất xúc tác;
7. Ống trao đổi nhiệt giữa NH_3 và H_2 , N_2 và dẫn NH_3 ra.

§3 KỸ THUẬT SẢN XUẤT AXIT NITRIC

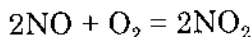
1. Khái niệm chung

Đầu thế kỉ XVII, người ta sản xuất HNO_3 bằng cách cho H_2SO_4 đậm đặc tác dụng với diêm tiêu. Về sau, do nguồn nguyên liệu hạn chế, cho nên đầu thế kỉ 20 người ta dùng phương pháp hồ quang điện thay thế, trực tiếp sản xuất NO từ N_2 và O_2 trong không khí ở nhiệt độ cao. Nhược điểm của phương pháp này là tiêu hao nhiều điện năng. Từ khi tổng hợp trực tiếp được NH_3 từ N_2 và H_2 thì sản xuất HNO_3 trong công nghiệp theo phương pháp oxi hoá NH_3 . Quá trình bao gồm ba bước:

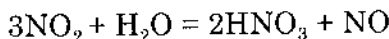
– Oxi hoá amoniac bằng phương pháp tiếp xúc thành NO



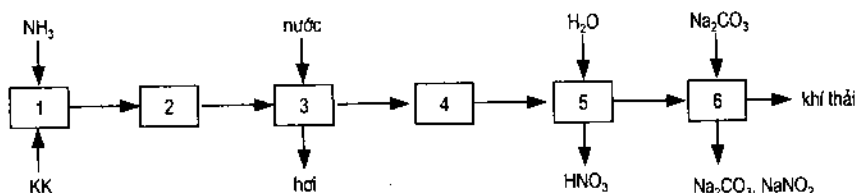
– Oxi hoá NO thành NO_2



– Hấp thụ đinitơ oxit



Người ta có thể thực hiện quá trình ở áp suất cao hay ở áp suất thường. Dưới đây là sơ đồ sản xuất HNO_3 ở áp suất thường:

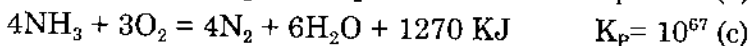
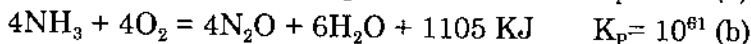
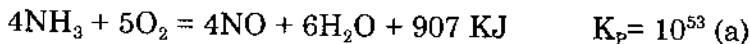


Amoniac và không khí được lọc hết các tạp chất có ảnh hưởng đến hoạt độ của xúc tác ở khâu 1. Ở khâu 2, NH_3 được oxi hoá đến NO ; ở khâu 3 và 4 hỗn hợp thu được (gọi là khí nitroza) được làm lạnh, và NO bắt đầu bị oxi hoá thành NO_2 ; NO_2 ấy được hấp thụ bằng nước (ngưng từ hỗn hợp khí thu được ở khâu 3), tạo thành HNO_3 . Tại đây NO tiếp tục bị oxi hoá thành NO_2 và được hấp thụ bằng nước thành axit nitric. Khí còn lại chuyển sang khâu 6, ở đó NO và NO_2 còn lại được hấp thụ bằng xôđa.

2. Cơ sở hoá lí của sản xuất HNO_3

2.1. Oxi hoá amoniac

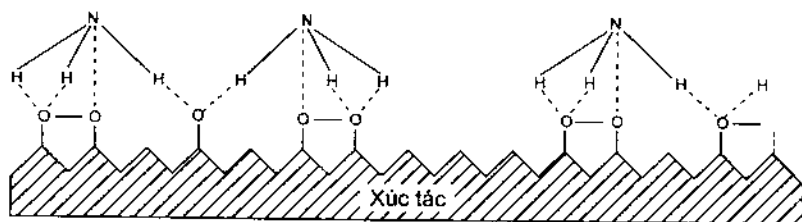
Amoniac có thể được oxi hoá theo ba phản ứng sau, với hằng số cân bằng K_p tính ở 900°C :



Trong thực tế cả ba phản ứng đều một chiều, và vì thế tương quan giữa tốc độ các phản ứng quyết định hướng của quá trình. Nếu không có xúc tác thì ở nhiệt độ lớn hơn 900°C quá trình chủ yếu tạo thành nitơ. Muốn tạo thành NO , phải dùng xúc tác có độ chọn lọc cao đối với phản ứng (a).

2.1.1. Chất xúc tác có thể là platin (Pt), hay hợp kim của platin với Rh , Pd , hay oxit Fe và Ni thêm oxit Mn , Co v.v... Pt và các hợp kim của platin có hoạt độ cao hơn, có độ chọn lọc lớn hơn, nên được dùng nhiều hơn.

Cơ chế của phản ứng xúc tác biểu diễn trên hình 4.25. Bề mặt hoạt hoá của xúc tác hấp thụ oxi tạo thành hợp chất trung gian, rồi hấp phụ NH_3 thành phức; phức ấy phân huỷ, trả lại xúc tác, tạo thành NO và H_2O .



Hình 4.25. Sơ đồ oxy hoá NH_3 trên bề mặt Pt

Sơ đồ liên kết cũ trên bề mặt liên kết mới

* Platin nguyên chất ở nhiệt độ cao dễ mất độ bền, nên người ta dùng hợp kim Pt với Rh và Pd. Rh làm tăng hoạt độ của Pt, nhưng đắt, nên người ta chỉ dùng hàm lượng thấp (thường dùng hợp kim 93% Pt, 4% Pd và 3% Rh).

Xúc tác dùng dưới dạng lưới dệt bằng các sợi platin nhỏ 0,06–0,09mm, 1cm² có 1024 lỗ. Chế tạo xúc tác như vậy sẽ làm bề mặt tăng và do đó hoạt độ tăng.

Thời gian tiếp xúc tối ưu là 0,0001–0,0002 giây, lâu hơn nữa thì các phản ứng phụ tăng lên. Vì thế chiều dày xúc tác nhỏ: chỉ dùng một số lớp lưới đặt lên nhau (nếu 1atm thì 3–4 lưới, nếu 7–9atm thì 16–20 lưới).

* Xúc tác Pt rất nhạy với các tạp chất có trong không khí hay trong amoniac, nhất là đối với PH_3 . Trong khí có 2.10⁻⁵% PH_3 thì hoạt tính đã giảm đi 80% (ngộ độc vĩnh viễn). Các hợp chất lưu huỳnh và một số chất khác cũng độc: trong khí có 1% H_2S thì hoạt tính giảm đi vài phần trăm (ngộ độc tạm thời). Bụi không khí, gỉ kim loại hay dầu nhờn từ máy nén cũng làm giảm hoạt tính của xúc tác. Muốn lấy không khí giảm ít chất có hại, người ta lấy không khí từ ngoài xí nghiệp bằng ống cao 100–150m. Mặc dầu vậy, vẫn có một lượng nhỏ tạp chất ảnh hưởng đến xúc tác. Vì thế thường kì phải tái

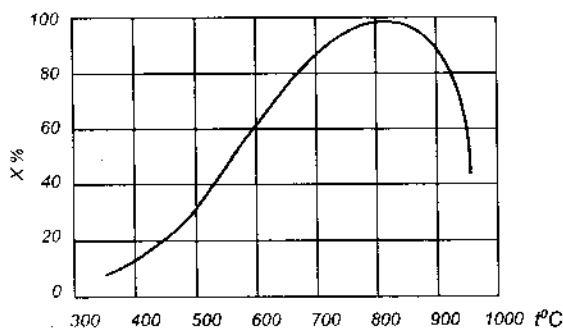
sinh xúc tác bằng axit clohydric HCl 10–15% ở 50–70°C. Nếu oxi hoá NH_3 ở áp suất thường thì 6–8 tháng tái sinh một lần; nếu áp suất cao thì 15–20 ngày một lần.

Trong quá trình làm việc, xúc tác trở thành dòn, dễ rơi thành bụi và bị luồng khí kéo theo. Người ta có đặt thiết bị thu hồi, nhưng phần lớn bụi vẫn mất đi. Nhiệt độ, áp suất càng cao và hàm lượng Rh càng thấp thì xúc tác mất càng nhiều. Ở 1 at và 800°C thì cứ 1 tấn axit bị mất đi 0,04–0,06g; còn ở 8at và 900°C thì mất từ 0,13 đến 0,16g. Khi xúc tác mất đến 30% phải đưa nấu lại. Lưới làm việc ở áp suất thường được 1,5 năm.

* Người ta đã nghiên cứu tìm xúc tác khác rẻ hơn Pt. Có hoạt độ cao nhất là các xúc tác oxit của: Fe – Cr, Cr – Ni, Co – Ni song vẫn kém Pt. Vì thế người ta thường dùng xúc tác hai bậc: bậc 1 dùng Pt – Rh, bậc 2 dùng Fe – Cr đặt sâu, dày 50 – 65mm và gồm những viên xúc tác kích thước 5x4mm. Theo cách này qua bậc 1 oxi hoá đạt 85–90% và cả hai bậc đạt 97%. Nếu chỉ dùng lưới Pt – Rh thì đạt 97,5–98%, nhưng hao phí Pt gấp 3 lần.

2.1.2. Nhiệt độ

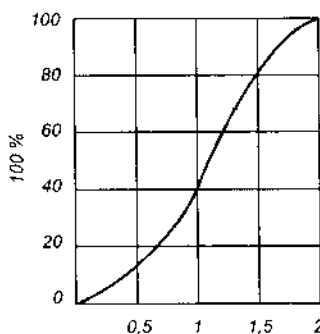
Với xúc tác là Pt nguyên chất, phản ứng oxi hoá NH_3 bắt đầu từ 145°C, tạo thành N_2 , N_2O và NO. Ở nhiệt độ thấp, hiệu suất NO thấp (hình 4.26). Nhiệt độ tăng lên đến một mức độ nào đó, thì hiệu suất chuyển hoá NH_3 thành NO (x_{NO}) tăng, nhưng nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì x_{NO} lại giảm vì có các phản ứng phụ. Nhiệt độ tối ưu là 800–840° ở áp suất thường và 900° ở áp suất khoảng 9 at.



Hình 4.26. Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hoá NH_3 thành NO vào nhiệt độ

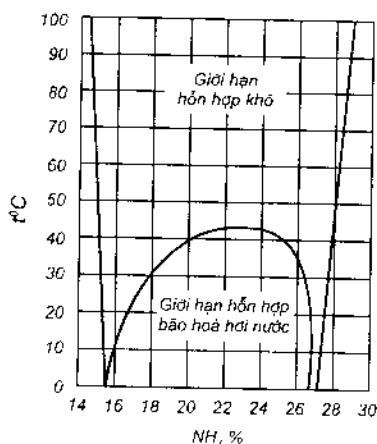
2.1.3. Oxi của không khí

Tỉ lệ $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ trong hỗn hợp khí ảnh hưởng đến hiệu suất chuyển hoá của phản ứng tạo NO (hình 4.27). Nếu theo đúng tỉ lệ hợp thức $\text{O}_2 : \text{NH}_3 = 1,25$ (theo thể tích) thì hiệu suất tạo NO thấp mà tỉ lệ ấy lại rơi vào khu vực nguy hiểm nổ của hỗn hợp.



Hình 4.27. Sự phụ thuộc hiệu suất NO vào tỉ lệ $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ (mol)

Hình 4.28 biểu diễn khu vực có nguy hiểm nổ của hỗn hợp amoniac – không khí. Trục hoành là hàm lượng amoniac trong hỗn hợp (%), trục tung là nhiệt độ (t °C).

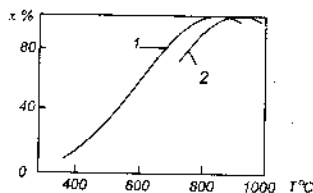


Hình 4.28. Giới hạn nổ của hỗn hợp NH_3 – không khí khó và bão hoà hơi nước

Đường 1 và 2 là giới hạn nổ dưới và trên của hỗn hợp, nghĩa là ở khoảng giữa hai giới hạn ấy có nguy cơ nổ của hỗn hợp, còn nếu $\%\text{NH}_3$ nhỏ hơn giới hạn dưới hay lớn hơn giới hạn trên thì không nguy hiểm. Vì thế người ta lấy tỉ lệ $\text{O}_2 : \text{NH}_3$ cao hơn, bằng 1,7–2,0 ứng với thành phần NH_3 trong hỗn hợp amoniac – không khí bằng 10–12%, thấp hơn giới hạn dưới của khu vực có nguy hiểm nổ. Tỉ lệ ấy vừa đảm bảo an toàn, vừa cho hiệu suất oxi hoá NH_3 cao hơn (vì dư oxi). Và lại oxi dư ấy cần dùng để oxi hoá NO thành NO_2 .

2.1.4. Áp suất

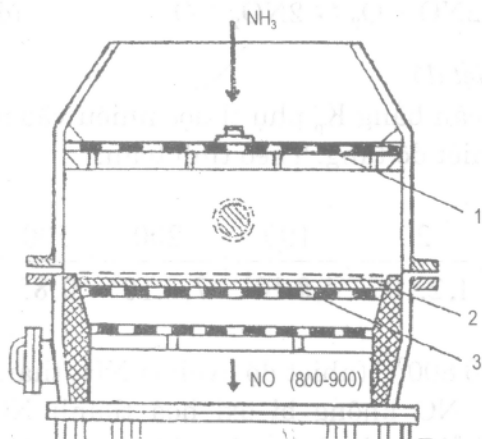
Khi tiến hành oxi hoá NH_3 , nếu tăng áp suất thì hiệu suất giảm ít nhiều (hình 4.29) nhưng tốc độ phản ứng tăng.



Hình 4.29. Sự phụ thuộc của hiệu suất chuyển hoá NH_3 thành NO vào áp suất và nhiệt độ 1 – 1 at, 2 – 8at

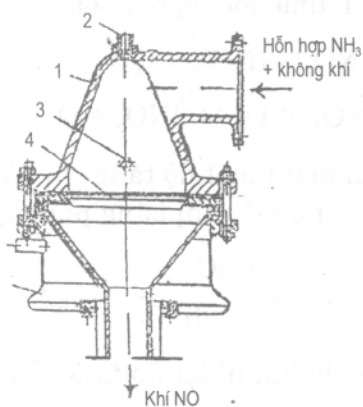
Hình 4.30 là sơ đồ tháp oxy hóa ở áp suất khí quyển.

Hình 4.31 là sơ đồ tháp oxy hóa ở áp suất 8atm.



Hình 4.30. Tháp oxy hoá NH_3 thành NO ở áp suất thường

1. Lưới phân phối khí; 2. Xúc tác platin; 3. Xúc tác phi platin.

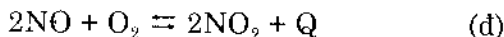


Hình 4.31. Tháp oxy hoá NH_3 thành NO ở áp suất cao

1. Vỏ thiết bị; 2. Kính quan sát; 3. Cửa sổ để châm môi; 4. Lưới xúc tác;
5. Vỏ bọc nước.

2.2. Oxi hoá NO

Phản ứng oxi hoá NO diễn ra theo phương trình;



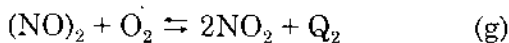
2.2.1. Nhiệt độ

Hằng số cân bằng K_p phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ, giảm mạnh nếu nhiệt độ tăng. Theo tính toán:

$$\frac{t^{\circ}\text{C}}{K_p} : \frac{20}{1,2 \cdot 10^{14}} : \frac{100}{1,8 \cdot 10^8} : \frac{200}{7,4 \cdot 10^4} : \frac{500}{0,85} : \frac{800}{5,6 \cdot 10^{-3}}$$

Như vậy ở 800°C (nhiệt độ oxi hoá NH_3 thành NO), K_p rất nhỏ; thực tế NO không bị oxi hoá thành NO_2 . Muốn tạo thành NO_2 phải làm lạnh hỗn hợp khí xuống 100°C .

Trái với thông thường, ở đây nhiệt độ giảm thì tốc độ lại tăng. Đó là vì phản ứng (đ) xảy ra theo cơ chế: đầu tiên tạo thành đime rồi đime mới bị oxi hoá:



$Q_1 > 0$, nên nếu nhiệt độ tăng thì nồng độ $(\text{NO})_2$, giảm, do đó tốc độ phản ứng biểu thị bằng phương trình:

$$u = \frac{dC_{\text{NO}_2}}{dt} = k \cdot C_{\text{O}_2} \cdot C_{(\text{NO})_2}$$

cũng giảm. Do đó khi nhiệt độ tăng thì tốc độ tạo thành NO_2 giảm, và ngược lại.

2.2.2. Áp suất

Tăng áp suất thì tốc độ tăng lên nhiều và độ chuyển hoá cũng tăng lên. Vì giai đoạn oxi hoá NO là giai đoạn quyết định nên tăng áp suất có lợi cho cả quá trình.

2.2.3. Oxi không khí

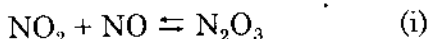
Tăng thành phần oxi trong không khí thì lượng NO trong hỗn hợp tăng lên, và tốc độ oxi hoá cũng tăng.

* Tốc độ oxi hoá NO nhỏ nên thể tích thiết bị oxi hoá NO ở áp suất thường cần phải lớn. Cũng vì thế nên ở áp suất thường người ta chỉ oxi hóa đến 92% NO, còn lại thì dùng xôđa hấp thụ cùng với NO₂.

* Nếu làm lạnh, NO₂ có thể polime hoá



hay tác dụng với NO



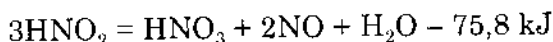
Tốc độ cả hai phản ứng rất lớn, cân bằng thành lập ngay lập tức, nên không ảnh hưởng đến giai đoạn sau của quá trình ở tháp hấp thụ. Sau khi NO₂ tự do bị hấp thụ, nồng độ của nó trong khí giảm đi, thì ngay lập tức các phản ứng (h) và (i) tiến hành theo chiều ngược, giải phóng NO₂.

2.3. Hấp thụ NO₂ bằng H₂O

Nước phản ứng với NO₂



HNO₂ không bền nên bị phân huỷ



Phản ứng tổng quát



Như thế là phản ứng hấp thụ lại tái sinh một lượng NO cần oxi hoá lại, cho nên song song với hấp thụ NO_2 có quá trình oxi hoá NO.

Quá trình hấp thụ đây là quá trình khí – lỏng, cơ chế là NO_2 khuếch tán qua lớp khí ở giới hạn chia pha đến bề mặt lỏng, rồi được hấp thụ. Lúc cuối quá trình, nồng độ NO_2 trong khí còn thấp, thì khuếch tán chậm, và tốc độ quá trình nhỏ. Muốn tăng hấp thụ thì hạ nhiệt độ.

Với hỗn hợp nitơ oxit thu được từ hỗn hợp NFi_3 – không khí chứa 10–12% NH_3 , nếu hấp thụ ở áp suất thường thì chỉ được axit nồng độ 47–50%. Ở nhiệt độ thấp tuy hấp thụ vật lý tăng hơn, nhưng tốc độ phản ứng hoá học $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ lại giảm đi, nên nồng độ axit tăng không nhiều.

Tăng áp suất sẽ tăng quá trình hấp thụ: nếu ở áp suất 8at thì thu được axit HNO_3 có nồng độ 60–62%.

3. Dây chuyền sản xuất axit nitric loãng

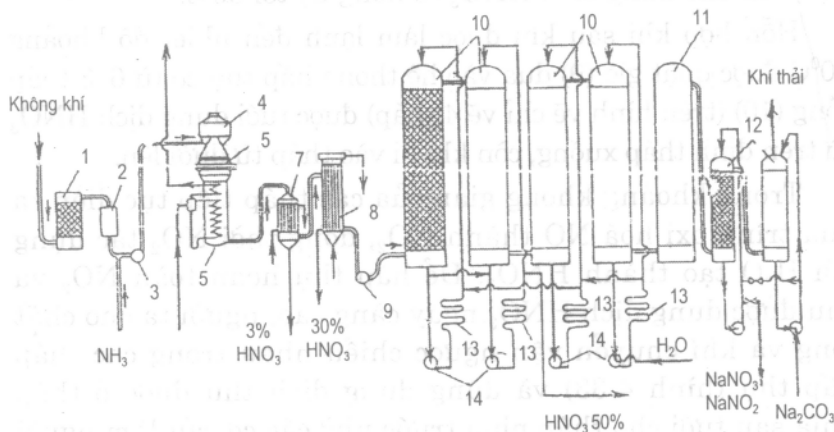
3.1. Sản xuất HNO_3 ở áp suất thường

Sơ đồ kỹ thuật sản xuất axit nitric ở áp suất khí quyển được mô tả ở hình 4.32. Không khí lấy từ ngoài xí nghiệp qua một ống có chiều cao 100–150m, cho qua lưới lọc bột (1) để tách tạp chất cơ học và hoá học sau đó qua lọc bằng các tấm nỉ (2) để tách bụi.

Amoniac cũng được lọc qua than cốc và cactông để tách tạp chất cơ học và dầu.

Amoniac và không khí được trộn lẫn trong quạt gió (3) tạo ra hỗn hợp khí chứa 10–12% amoniac và được quạt gió

thổi vào bộ phận lọc bằng các lớp cactông (4) đặt ở phần trên của thiết bị oxi hoá NH_3 , sau đó hỗn hợp khí đi vào thiết bị oxi hoá (5). Ở phần giữa của thiết bị oxi hoá, người ta căng các lưới xúc tác Pt–Rh. Qua lưới xúc tác, mức độ oxi hoá NH_3 đạt 97 – 98%.



Hình 4.32. Sơ đồ dây chuyền sản xuất HNO_3 ở áp suất thường

1, 2. Thiết bị lọc

3. Quạt gió

4. Lọc qua lớp Cactông

5. Thiết bị oxi hoá NH_3

6. Nồi hơi

7, 8. Thiết bị làm lạnh

9. Quạt gió

10. Các tháp hấp thụ NO_2

11. Oxi hoá NO

12. Tháp hấp thụ NO , NO_2 dư

13. Làm lạnh axit

14. Bơm.

Nhiệt độ của hỗn hợp khí nitroza (hỗn hợp các oxit nitơ) ra khỏi vùng oxi hoá đạt tới 800°C được dẫn ngay vào nồi hơi (6) đặt phía dưới thiết bị oxi hoá để tạo ra hơi nước quá nhiệt có áp suất 40atm và nhiệt độ 450°C .

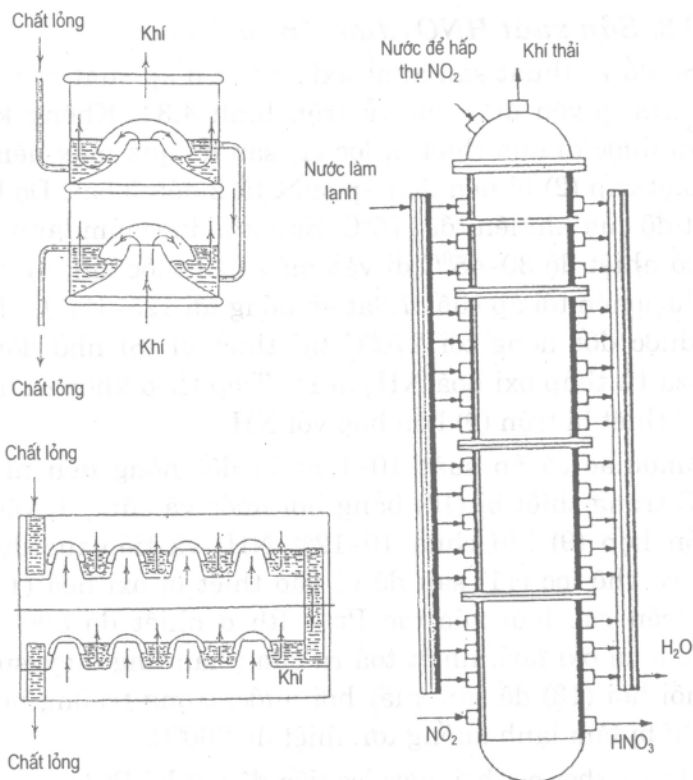
Hỗn hợp khí nitroza ra khỏi nồi hơi có nhiệt độ 160°C . Việc làm lạnh tiếp theo hỗn hợp khí được thực hiện trong các

thiết bị làm lạnh (7) và (8). Tại đây có sự ngưng tụ một phần hơi nước và NO bị oxi hoá thành NO_2 . Trong thiết bị (7) nồng độ NO_2 đã tương đối khá do đó diễn ra sự tương tác giữa NO_2 và H_2O tạo ra dung dịch HNO_3 có nồng độ 5%. Trong thiết bị (8) cũng tương tự như vậy, nhưng nồng độ NO_2 tại đây cao hơn nên cho dung dịch HNO_3 có nồng độ tới 30%.

Hỗn hợp khí sau khi được làm lạnh đến nhiệt độ khoảng 30°C được quạt gió (9) đưa vào hệ thống hấp thụ có từ 6–8 tháp rồng (10) (trên hình vẽ chỉ vẽ 4 tháp) được tưới dung dịch HNO_3 từ trên đỉnh tháp xuống, còn khí đi vào tháp từ dưới lên.

Trong khoảng không gian của các tháp tiếp tục diễn ra quá trình oxi hoá NO thành NO_2 , đồng thời NO_2 tác dụng với H_2O tạo thành HNO_3 . Để hấp thụ hoàn toàn NO_2 và thu được dung dịch HNO_3 ngày càng cao, người ta cho chất lỏng và khí chuyển vận ngược chiều nhau trong các tháp hấp thụ (hình 4.33) và dùng dung dịch thu được ở tháp phía sau tưới cho tháp phía trước nhờ các cơ cấu làm nguội axit (13) và các bơm (14). Axit thành phẩm được lấy ra ở tháp thứ hai có nồng độ 45 – 50%. Mức độ hấp thụ NO_2 đạt 92 – 94%. Người ta phải dùng nhiều tháp hấp thụ bởi vì tốc độ oxi hoá NO chậm do đó làm chậm cả quá trình. Mặt khác, cuối giai đoạn nồng độ các oxit NO ngày càng nhỏ nên càng làm giảm tốc độ oxi hoá oxit NO. Do vậy phải kéo dài thời gian để oxi hoá hoàn toàn NO hơn, tránh tổn thất NO và chống ô nhiễm môi trường.

Sau khi đi qua các tháp hấp thụ, hỗn hợp khí vẫn còn một hàm lượng nhỏ NO, người ta phải cho qua tháp (11) gọi là tháp oxi hoá để oxi hoá gần như hoàn toàn NO thành NO_2 , sau đó khí qua tháp hấp thụ (12) tưới bằng dung dịch xôđa. Các oxit nitơ (NO và NO_2) bị hấp thụ tạo thành các muối



Hình 4.33. Tháp hấp thụ NO_2
(Cấu tạo bên trong tháp hấp thụ)



Có thể thay xôđa bằng nước vôi.

Sau khi qua tháp hấp thụ, khí được thải vào khí quyển bằng các ống khói cao. Có thể oxi hoá NH_3 bằng không khí giàu oxi hoặc oxi nguyên chất.

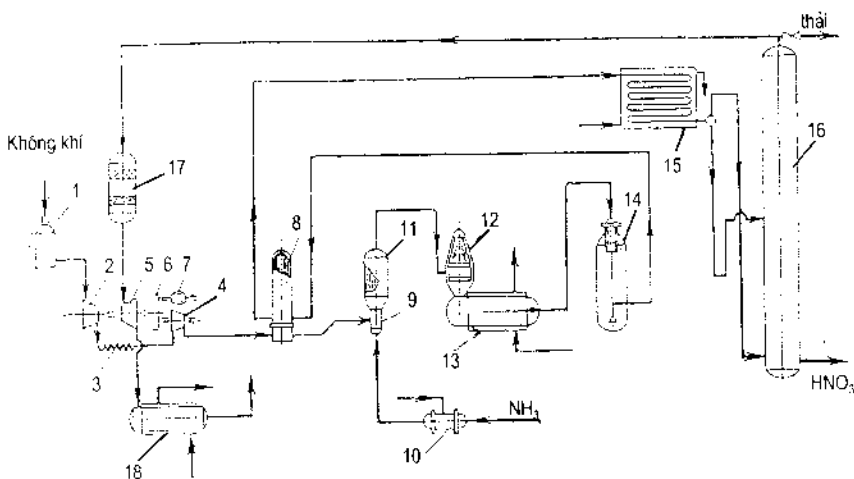
3.2. Sản xuất HNO_3 dưới áp suất cao

Sơ đồ kĩ thuật sản xuất axit nitric ở áp suất cao hơn áp suất khí quyển được mô tả trên hình 4.34. Không khí khí quyển được đi qua thiết bị lọc (1) sau đó qua máy nén tuốc-bin một cấp (2) bị nén đến áp suất từ 2 đến 3,5at. Do bị nén, nhiệt độ của khí lên tới 175°C . Sau khi được làm lạnh tại (3), khí có nhiệt độ $30\text{--}45^\circ\text{C}$ đi vào máy nén tuốc bin (4), tại đây khí được nén tới áp suất 7,3at và nóng tới $125\text{--}135^\circ\text{C}$. Tiếp đó khí được đốt nóng tới 270°C tại thiết bị (8) nhờ dòng khí nitroza từ tháp oxi hoá NH_3 đi ra. Tiếp theo không khí nóng đi vào thiết bị trộn (9) hỗn hợp với NH_3 .

Amoniac có áp suất 10–12at bị đốt nóng đến nhiệt độ 150°C trong thiết bị (10) bằng hơi nước và cũng đi vào thiết bị hỗn hợp (9) khí chứa 10–12% NH_3 và tiếp tục được lọc bằng cơ chế lọc (11) sau đó đi vào thiết bị oxi hoá (12). Tại đây, trên các lưới xúc tác Pt – Rh ở nhiệt độ $890\text{--}900^\circ\text{C}$, amoniac bị oxi hoá, nhiệt toả ra của phản ứng được sử dụng cho nồi hơi (13) để sản xuất hơi nước; trong trường hợp này các khí bị làm lạnh xuống tới nhiệt độ 260°C .

Khí ra khỏi nồi hơi được lọc tiếp để giữ lại Pt trong thiết bị thu hồi (14) rỗng. Tại thiết bị (14) xảy ra quá trình oxi hoá NO thành NO_2 (mức độ oxi hoá đạt 80%). Do phản ứng này nhiệt độ của hỗn hợp khí bị đốt nóng tới $300\text{--}310^\circ\text{C}$, người ta lại dẫn khí qua thiết bị (8) để nhường nhiệt và hạ xuống 175°C . Tiếp đó khí được làm lạnh bằng nước trong thiết bị (15) đến $50\text{--}55^\circ\text{C}$. Tại thiết bị làm lạnh diễn ra quá trình NO_2 phản ứng với nước tạo thành dung dịch HNO_3 có nồng độ không vượt quá 52%.

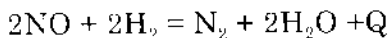
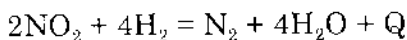
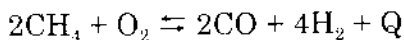
Hỗn hợp khí ra khỏi thiết bị (15) đi vào tháp hấp thụ (16) trong đó đặt các đĩa hấp thụ dạng lưới. Tại đây, NO_2 bị nước hấp thụ tạo thành HNO_3 nồng độ 55%.



Hình 4.33. Sơ đồ dây chuyền sản xuất HNO_3 ở áp suất cao

- | | |
|------------------------------|-------------------------|
| 1. Lọc không khí | 10. Lò đốt nóng |
| 2. Máy nén tước bin 1 cấp | 11. Máy lọc |
| 3. Làm lạnh trung gian | 12. Lò oxy hoá NH_3 |
| 4. Máy nén tước bin 2 cấp | 13, 18. Nồi hơi |
| 5. Máy nén tước-bin khí | 14. Oxi hoá NO |
| 6. Bộ chuyển | 15. Làm lạnh |
| 7. Mô tơ | 16. Tháp hấp thụ NO_2 |
| 8. Lò đốt | 17. Thiết bị chuyển hoá |
| 9. Trộn NH_3 với không khí | 18. Nồi hơi. |

Để làm sạch khí thải chứa NO , người ta đốt nóng khí đến $370 - 420^\circ C$ và cho thêm vào khí một ít khí tự nhiên và đưa chúng vào thiết bị chuyển hoá (17). Tại đây xảy ra các phản ứng xúc tác bằng paladi.



Nhiệt của quá trình này được sử dụng để sản xuất hơi nước trong nồi hơi (18).

Dây chuyền dưới áp suất có những ưu điểm so với dây chuyền ở áp suất thường:

1. Lượng oxit nitơ chuyển thành axit đạt 98–99%, và nồng độ axit đạt 60–62%. Không cần hấp thụ kiềm.
2. Thể tích cột hấp thụ nhỏ hơn hàng chục lần.
3. Chi phí cơ bản để chế tạo thiết bị và lượng thép đặc biệt giảm đi.
4. Khai thác giản đơn hơn.

Tuy nhiên tiêu hao xúc tác nhiều hơn và tổn nhiều năng lượng để nén khí hơn.

Vì thế gần đây người ta bắt đầu dùng sơ đồ phối hợp oxi hoá amoniac ở áp suất từ 1at – 4at rồi oxi hoá NO và hấp thụ NO_2 ở 12at.

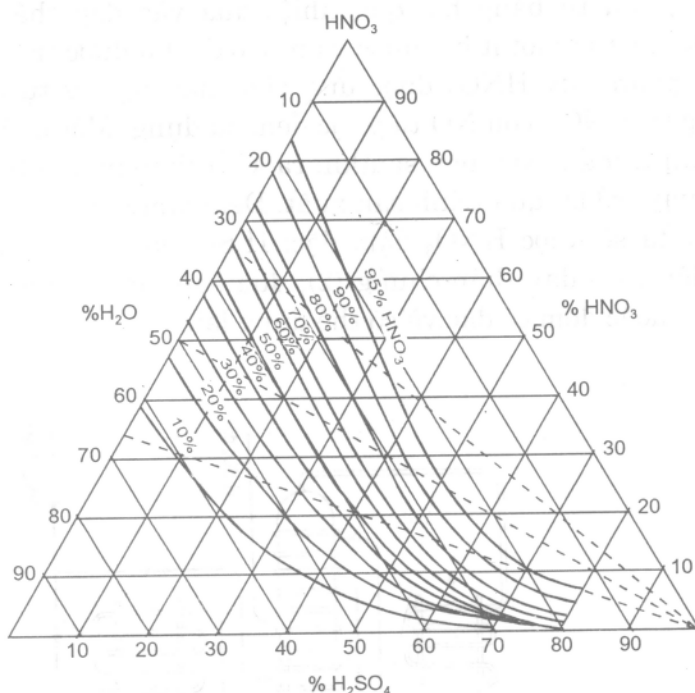
4. Sản xuất axit nitric đậm đặc

Có thể sản xuất bằng cách cô đặc axit loãng, hoặc có thể trực tiếp tổng hợp axit đậm đặc.

4.1. Cô đặc axit loãng nhờ dùng axit sunfuric nồng độ cao

Axit nitric có một điểm đáng phí ở $121,9^\circ\text{C}$ với nồng độ 68,4% (đồ thị sôi của các dung dịch HNO_3 trong nước ở hình 4.35). Như vậy cô axit bằng phương pháp bốc hơi chỉ đạt đến nồng độ 68,4%. Muốn được nồng độ cao hơn, phải dùng một chất có tính chất háo nước, lấy nước của axit nitric. Chất được dùng là axit sunfuric. Axit sunfuric kết hợp với nước tự do của axit nitric loãng, tạo thành các hidrat của H_2SO_4 sôi ở nhiệt độ cao hơn axit nitric 100%, nhờ đó ở hơi bốc lên hàm lượng

HNO_3 cao hơn ở pha lỏng, và có thể chọn điều kiện để hơi gần hoàn toàn là HNO_3 .

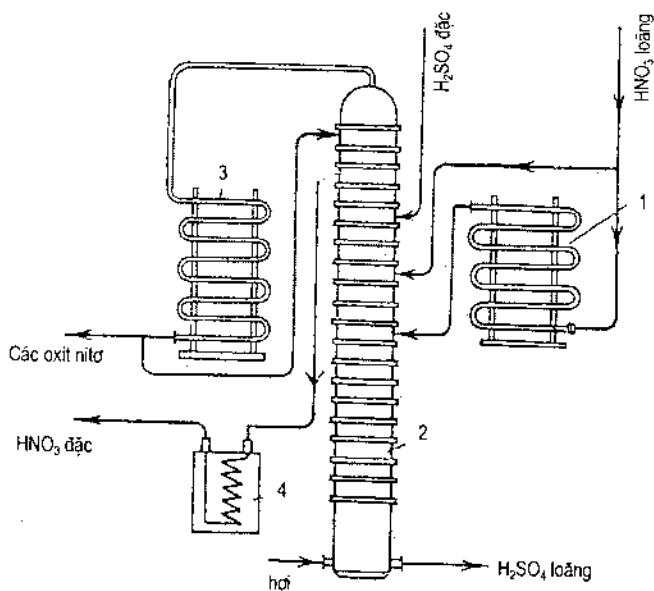


Hình 4.34. Thành phần trong hơi của hỗn hợp ba cấu tử $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$

Giản đồ trạng thái hệ ba cấu tử $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{SO}_4$ (hình 4.35) cho ta biết thành phần tương hơi trong hỗn hợp đó. Nếu ta tăng hàm lượng H_2SO_4 trong hệ 3 cấu tử với hàm lượng HNO_3 trong pha lỏng xác định thì lượng HNO_3 trong hơi sẽ tăng lên, còn lượng H_2O lại giảm xuống.

Tiến hành chưng HNO_3 loãng có axit H_2SO_4 đậm đặc trong tháp đĩa hoặc đệm làm bằng gang chịu axit có thêm 14 – 18% silic (hình 4.36). H_2SO_4 đưa vào một đĩa phía trên

tháp chưng (2) HNO_3 loãng đưa vào các đĩa phía dưới tháp chưng (2) sau khi cho qua thiết bị bốc hơi (1). Đun nóng hỗn hợp ba cấu tử bằng hơi quá nhiệt đưa vào dây tháp. Hơi HNO_3 có chứa một ít hơi nước và nitơ oxit thu được trong quá trình phân huỷ HNO_3 được đưa vào tháp ngưng tụ (3) để ngưng tụ HNO_3 , còn NO tiếp tục đem sử dụng. Một phần NO hoà tan trong HNO_3 nên sau khi ra khỏi tháp ngưng tụ được cho quay trở lại quá trình sản xuất. Đem làm lạnh sản phẩm tại (4) ta sẽ được HNO_3 đậm đặc; H_2SO_4 loãng có nồng độ 70% lấy ra ở đáy tháp chưng (2), đưa sang làm lạnh (5) để thải ra hoặc đem cô đặc và có thể dùng lại.



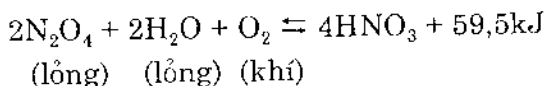
Hình 4.36. Sơ đồ cô đặc axit nitric loãng

1. Thiết bị bốc hơi; 2. Tháp chưng; 3. Thiết bị ngưng tụ; 4. Thiết bị làm lạnh.

Lượng H_2SO_4 tiêu tốn 3–4 tấn/1tấn HNO_3 .

4.2. Tổng hợp trực tiếp HNO_3 đậm đặc từ NO

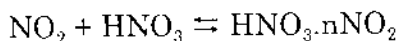
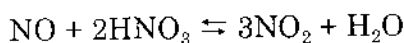
Phản ứng tiến hành như sau:



Phản ứng được thực hiện ở 75°C và 50atm. Khó khăn ở đây là việc điều chế ra N_2O_4 lỏng. Người ta có thể điều chế N_2O_4 lỏng từ việc ngưng tụ khí nitơ oxit $(\text{NO}_2)_2$. Khi làm lạnh dưới áp suất hoặc khi hấp thụ bằng HNO_3 đậm đặc ở nhiệt độ thấp, N_2O_4 tách ra khỏi HNO_3 và làm lạnh nó để chuyển thành trạng thái lỏng.

Muốn điều chế N_2O_4 bằng cách ngưng tụ trực tiếp đòi hỏi khí NO phải được oxi hoá hoàn toàn thành NO_2 và hàm lượng NO ban đầu phải cao. Nhiệt độ làm lạnh không thấp hơn -8°C , vì khi đó N_2O_4 sẽ kết tinh.

Phương pháp thứ hai để có N_2O_4 lỏng là dựa vào tính tan tốt của NO_2 trong HNO_3 đậm đặc (97 – 98%) gọi là nitroôlêum. Khi đó xảy ra các phản ứng:



Khi hàm lượng nitơ oxit trong khí là 10–11% và được hấp thụ bằng HNO_3 98% thì có thể điều chế được dung dịch chứa 30% NO_2 . Đun nóng dung dịch này đến 80°C sẽ tách được NO_2 khỏi dung dịch ở trạng thái khí sau đó làm lạnh và ngưng tụ ở -8°C .

N_2O_4 (hay $(\text{NO}_2)_2$) thu được dùng để tổng hợp trực tiếp HNO_3 .

Chương 5

KỸ THUẬT ĐIỆN HOÁ SẢN XUẤT XÚT-CLO

1. Đại cương về công nghệ điện hoá

1.1. Những khái niệm cơ bản

Người ta gọi những quá trình hoá học xảy ra dưới tác dụng của dòng điện một chiều là *quá trình điện hoá*. Dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện li tạo nên *hiện tượng điện phân*; đó là quá trình phân huỷ các chất điện li và tạo nên ở các điện cực những chất mới. Thiết bị thực hiện quá trình điện phân được gọi là *thùng điện phân*. Các điện cực của thùng điện phân được quy ước gọi như sau: *anôt* là cực dẫn dòng điện từ mạch ngoài vào thùng điện phân, *catôt* là cực mà dòng điện từ thùng điện phân đi ra. Khi có dòng điện một chiều đi qua dung dịch điện li, các anion chạy đến anôt, còn các cation chạy đến catôt và phóng điện trên các điện cực này.

Quá trình điện phân chỉ xảy ra khi điện áp cung cấp cho thùng điện phân lớn hơn một trị số gọi là *điện áp phân huỷ*. Mỗi chất điện li có một trị số điện áp phân huỷ nhất định. *Điện áp phân huỷ bằng hiệu đại số các thế anôt và catôt*. Thế anôt và thế catôt gọi chung là thế điện cực, chính là hiệu điện thế giữa điện cực tương ứng và dung dịch.

Thế anôt và thế catôt còn được gọi là thế phóng: g điện của anion và cation. Thế điện cực cần để ion phóng điện, tính

theo lí thuyết, thường thấp hơn thực tế. Điện thế tối thiểu cần thiết tính theo lí thuyết gọi là thế điện cực thuận nghịch, được tính theo công thức:

$$E = E_0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \ln C$$

Trong đó: E – Thế điện cực thuận nghịch, tính bằng von

C – Nồng độ ion tính theo đương lượng gam/lít

F – Số Faraday $F = 96.500$ culông

T – Nhiệt độ điện phân, tính bằng K

R – Hằng số khí lí tưởng. $R = 1$ at/mol.độ

n – Số điện tích mà ion trao đổi trên điện cực

E_0 – Thế điện cực tiêu chuẩn tính bằng von. Nó chính là thế điện cực thuận nghịch khi $C = 1$ đương lượng gam/lít.

Độ chênh lệch giữa giá trị thực và lí thuyết của thế điện cực gọi là quá thế. Quá thế phụ thuộc vào điều kiện điện phân: vật liệu điện cực, tính chất bề mặt của nó, mật độ dòng điện, nhiệt độ điện phân...

1.2. Những ứng dụng thực tế của các quá trình điện hoá

Các phương pháp điện hoá được ứng dụng ngày càng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp.

Chúng được sử dụng rộng rãi để điều chế hiđro và oxi, xút clo, các hợp chất chứa oxi của clo (hypoclorat, clorat); để tổng hợp các hợp chất vô cơ như axit peroxidisulfuric ($H_2S_2O_8$) và muối của nó là các persulfat dùng để điều chế nước oxi già, các hợp chất peroxit, pemanganat, dioxit mangan.

Gần đây, người ta bắt đầu dùng phương pháp điện hoá để tổng hợp các hợp chất hữu cơ.

Phương pháp điện hoá được sử dụng để thuỷ luyện các kim loại như đồng, niken, kẽm, coban, catdimi... và cả các kim loại bột; nó cũng được dùng để điện phân môi trường nóng chảy nhằm điều chế các kim loại kiềm và kiềm thổ (natri, kali...), các kim loại hiếm và đất hiếm,...

Các quá trình điện hoá cũng được dùng để sản xuất các nguồn điện hoá (pin, acquy) và mạ điện.

Trong những sản phẩm đã nêu trên, có những loại có thể sản xuất được bằng những phương pháp hoá học khác.

Nói chung so với phương pháp hoá học, phương pháp điện hoá có nhiều ưu điểm:

- Công nghệ đơn giản;
- Sử dụng nguyên liệu và năng lượng toàn diện hơn;
- Tạo được nhiều sản phẩm có giá trị, có độ sạch cao.

Tuy nhiên, các phương pháp điện hoá cũng có một nhược điểm lớn là tiêu hao nhiều năng lượng; do đó chi phí năng lượng chiếm một tỉ lệ tương đối cao trong sản phẩm.

ĐIỆN THẾ TIÊU CHUẨN CỦA MỘT SỐ PHẢN ỨNG ĐIỆN CỰC

Dạng oxi hoá	Dạng khử	Số n	E_0 (von)	Dạng oxi hoá	Dạng khử	Số n	E_0 (von)
K^+	K	1	- 2,92	$2H^+$	H_2	2	0,0
Na^+	Na	1	- 2,71	Cu^{2+}	Cu	2	+0,34
Mg^{2+}	Mg	2	- 2,38	Ag^+	Ag	1	+0,80
Al^{3+}	Al	3	-1,66	O_2+2H^+	$2OH^-$	2	+0,40
Zn^{2+}	Zn	2	- 0,76	I_2	$2I^-$	2	+0,54
Fe^{2+}	Fe	2	- 0,44	Br_2	$2Br^-$	2	+1,07
Ni^{2+}	Ni	2	- 0,23	Cl_2	$2Cl^-$	2	+1,36

QUÁ THỂ TÁCH HIĐRO VÀ OXI PHỤ THUỘC VÀO VẬT LIỆU LÀM ĐIỆN CỰC

Vật liệu làm điện cực	Quá thế nhỏ nhất tách (von)	
	Hiđro	oxi
Platin (Pt)	0,0	+ 0,24
Panadi (Pd)	0,0	+ 0,42
Niken (Ni)	- 0,14	+ 0,12
Grafit (C)	- 0,13	+ 1,09
Sắt (Fe)	- 0,76	+ 1,31
Đồng (Cu)	- 0,19	+ 0,25
Chì (Pb)	- 0,40	+ 0,30
Thuỷ ngân (Hg)	- 1,57	-

2. Vai trò của các sản phẩm điện phân dung dịch NaCl

Xút và clo là hai hoá chất cơ bản. Clo dùng để sản xuất các dung môi, sản xuất các hoá chất dùng cho tổng hợp cao phân tử như PVC và các hoá chất độc, thuốc trừ sâu DDT, 666. Clo còn dùng để tẩy trắng vải sợi, sản xuất axit clohidric dùng trong công nghiệp điều chế nước chấm, mì chính, v.v... Xút được dùng trong công nghiệp xà phòng, giấy, sợi nhân tạo, luyện kim màu và tuyển khoáng. Công nghiệp hoá học dùng xút để sản xuất chất dẻo, chất màu, bán thành phẩm hữu cơ, dược phẩm. Công nghiệp dầu mỏ dùng xút để gia công nhiên liệu lỏng và các sản phẩm tổng hợp v.v...

Đầu tiên người ta sản xuất xút bằng phương pháp hoá học, sau đó đã tìm ra *phương pháp điện phân*. Điện phân muối ăn để sản xuất xút – clo được thực hiện theo 2 phương pháp. Phương pháp thứ nhất là *phương pháp catôt rắn* hay

gọi là phương pháp màng, đã được Vasuk và Giukho phát minh năm 1879. Thứ hai là *phương pháp catôt lỏng* hay gọi là phương pháp catôt thuỷ ngân, đã được A.P. Lidôp và V.A. Ghikhômirôp phát minh năm 1882 – 1883 và đưa vào sản xuất công nghiệp từ năm 1884.

Hiện nay trên thế giới 50% clo được sản xuất theo phương pháp catôt thuỷ ngân, 46% theo phương pháp màng, còn 4% theo các phương pháp khác. Bảng dưới đây cho một số số liệu kĩ thuật so sánh hai phương pháp.

	Phương pháp màng ngân	Phương pháp catôt thuỷ ngân
NaCl [t/t NaOH].	1,6	1,3
Điện [KWh/t NaOH]	2350 – 2700	3120 – 3250
Hơi nước [t/t NaOH]	3,5 – 4,5	–
Hg [kg/t NaOH]	–	0,2
Tạp chất trong NaOH [%]	1 – 2	0,1
Nồng độ xút [g/l]	130 – 150	620 – 700

Trong cả 2 phương pháp, giai đoạn đầu là việc tinh chế làm sạch nước muối, tiếp theo là giai đoạn điện phân và cuối cùng là chế biến các sản phẩm xút và clo. Ở nước ta đã có một số cơ sở sản xuất xút – clo nhà máy hoá chất Việt Trì, Giấy Bãi Bằng...

3. Tinh chế nước muối

Nguyên liệu sản xuất xút – clo là muối ăn. Muối ăn có thể dùng muối biển, muối hồ, muối mỏ. Trong muối ăn, sau khi khai thác được ở dạng hạt, có chứa nhiều tạp chất. Như muối ở một vùng của Liên Xô cũ có thành phần: 97,7 – 99,6% NaCl; 0,08% MgCl₂; 1,4% CaSO₄; 1% H₂O.

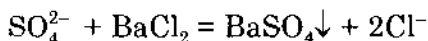
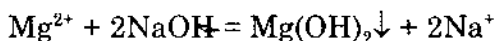
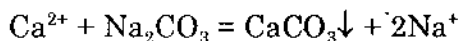
Trước khi điện phân muối cần phải tinh chế để loại Ca^{2+} , Mg^{2+} cũng như SO_4^{2-} để chúng không ảnh hưởng đến quá trình điện phân. Hàm lượng SO_4^{2-} tăng sẽ làm tăng quá trình ăn mòn anốt graphit, tăng Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} sẽ tạo thành các hợp chất hidroxit và cacbonat không tan lấp lỗ màng, giảm lưu lượng của màng, tăng điện thế trên màng. Hàm lượng cho phép Ca^{2+} là 0,005 g/l, Mg^{2+} là 0,001 g/l và SO_4^{2-} là 4 g/l đối với phương pháp catốt rắn.

Còn riêng phương pháp catốt thuỷ ngân, cần đuổi sạch clo trước khi tách nước muối loãng ra khỏi thùng điện phân để sử dụng lại hoà tan muối. Nếu không đuổi sạch clo, khi quay lại thùng điện phân, clo dư sẽ đến khử catốt làm tiêu tốn điện.

Có nhiều phương pháp tinh chế nước muối, chung quy đều dựa trên cơ sở các phản ứng chuyển các tạp chất Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} thành các chất kết tủa.

3.1. Phương pháp xôđa – kiềm

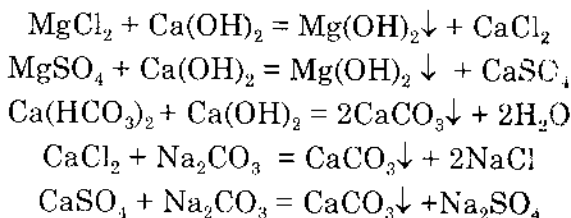
Theo phương pháp này, người ta dùng Na_2CO_3 , NaOH (xôđa – kiềm) và BaCl_2 để kết tủa các tạp chất. Trong dung dịch nước muối sẽ xảy ra phản ứng



Người ta thường cho NaOH và Na_2CO_3 dư để kết tủa hoàn toàn. Sau đó phải trung hoà bằng HCl . Khi tinh chế tiến hành ở nhiệt độ cao để CaCO_3 kết tủa tinh thể lớn và độ hoà tan giảm, dễ dàng cho quá trình lọc.

3.2. Phương pháp sữa vôi – xôđa

Phương pháp này tiến hành khi lượng Mg^{2+} trong dung dịch nhiều. Kết tủa Mg^{2+} và Ca^{2+} theo những phản ứng sau:



Các muối kết tủa được lắng lọc cùng với đất, cát, rác bẩn, dung dịch nước muối trong được đưa vào thùng điện phân. Yêu cầu nước muối sau khi tinh chế đạt:

NaCl:	310 g/l
Ca^{2+} :	0,01 g/l
Mg^{2+} :	0,005 g/l
Na_2CO_3 :	0,1 g/l
NaOH:	0,1 g/l

4. Điện phân dung dịch NaCl theo phương pháp catốt rắn

4.1. Các quá trình điện cực

Trong dung dịch muối NaCl khi chưa có dòng điện một chiều chạy qua có các quá trình:



Khi cho dòng điện một chiều chạy qua dung dịch, các ion trái dấu chuyển về các cực: tới catốt có cation H^+ và Na^+ và

tới anốt có các anion OH^- và Cl^- . Vấn đề là ion nào sẽ phóng điện trước ở các điện cực.

a. Sự phóng điện của các anion OH^- và Cl^- trên anốt:

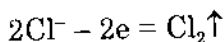
Thế điện cực của ion OH^- trong dung dịch trung tính là +0,83 von. Cũng trong điều kiện ấy, điện thế thuận nghịch phóng điện của Cl^- là + 1,33 von. Như thế trên anốt, oxi sẽ thoát ra chứ không phải clo. Bởi vậy, để cho quá trình xảy ra trên anốt là clo phóng điện theo ý muốn thì phải chọn điện cực nào trên đó có quá thế thoát clo rất nhỏ.

Vật liệu anốt bền trong môi trường clo và có quá thế nhỏ nhất, quá thế oxi lớn nhất, trước tiên phải kể đến platin. Vì giá quá đắt nên trong thực tế nó không được sử dụng. Hiện nay người ta sử dụng anốt titan mạ platin hoặc phủ các oxit RuO_2 và TiO_2 lên nền titan. Những điện cực như thế rất bền và có quá thế clo thấp, quá thế oxi cao. Trên anốt graphite, quá thế clo nhỏ (0,25 von) và quá thế oxi lớn (1,09 von). Thế phóng điện của các ion trên điện cực grafit như sau:

$$E_{\text{POH}^-} = E_{\text{OH}^-} + \eta_{\text{O}_2}/\text{graphit} = 0,83\text{V} + 1,09\text{ V} = 1,92\text{ von}$$

$$E_{\text{PCl}^-} = E_{\text{Cl}^-} + \eta_{\text{Cl}_2}/\text{graphit} = 1,33\text{ v} + 0,25\text{ V} = 1,58\text{ von}$$

Trong môi trường điện phân anốt graphite tương đối bền, nhưng kém bền hơn các loại điện cực bằng platin hoặc mạ platin; khi có dòng điện một chiều chạy qua sẽ có phản ứng trên anốt graphite



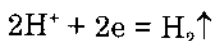
b. Sự phóng điện của các cation H^+ và Na^+ trên catốt rắn:

Thế điện cực của H^+ trong môi trường trung tính là -0,4 von và Na^+ là -2,29 von. Cho nên trên điện cực rắn mặc dù nồng độ H^+ rất nhỏ, nhưng chỉ có ion H^+ phóng điện được, do

thế cực của H^+ dương hơn của Na^+ rất nhiều. Nếu kể cả quá thế khi dùng catôt sắt ($\eta_{H_2/sắt} = 0,76$ von) thì thế phóng điện của H^+ trên catôt sắt mới chỉ bằng

$$E_{pH^+} = E_{H^+} + \eta_{H_2/Fe} = -0,41V - 0,76V = -1,17 \text{ von}$$

và vẫn dương hơn thế cực phóng điện của Na^+ ($E_{Na^+} = -2,29$ von). Vì vậy trên catôt rắn sẽ có quá trình:

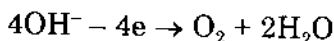


Muốn cho Na^+ phóng điện phải tiến hành điện phân trên catôt thuỷ ngân là điện cực có quá thế thoát H_2 rất lớn.

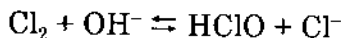
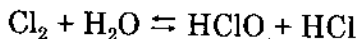
4.2. Các phản ứng phụ khi điện phân

Trên catôt chỉ có H_2 thoát ra và tạo thành $NaOH$ trong dung dịch với hiệu suất 100%. Phản ứng phụ trên catôt không có.

Trên anôt có phản ứng phụ và oxi thoát ra theo phương trình sau:

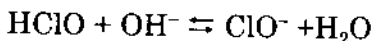


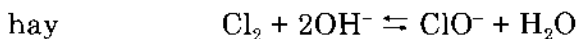
Phản ứng tiếp theo là do Cl_2 hoà tan trong dung dịch theo phản ứng



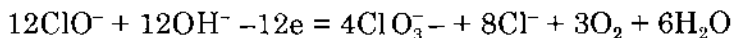
Nếu tăng nồng độ $NaCl$ và tăng nhiệt độ thì độ hoà tan của Cl_2 giảm, hạn chế được 2 phản ứng trên.

Khi ion OH^- chuyển vào vùng anôt, chúng trung hoà $HClO$

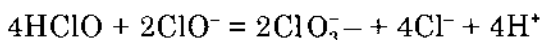




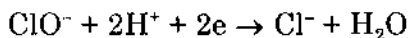
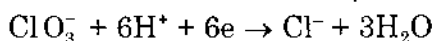
Điện thế phóng điện của ion Cl^- âm hơn của ClO^- bởi vậy ClO^- có thể phóng điện trên anôt.



Clorat cũng có thể tạo thành do phản ứng hoá học



Ion ClO^- và ClO_3^- có thể bị khử trên catôt đến Cl^- :



Do đó khi điện phân dung dịch NaCl để điều chế xút – clo cần phải hạn chế khả năng trộn lẫn sản phẩm. Hiệu suất dòng điện phụ thuộc vào mức độ phân riêng hoàn toàn sản phẩm anôt và catôt, vào độ hoà tan của clo trong vùng anôt. Vì vậy thường điện phân phải có màng ngăn giữa anôt và catôt. Màng ngăn chống được sự khuếch tán của dung dịch kiềm từ catôt sang anôt. Để ngăn ngừa khả năng điện di của ion OH^- (OH^- chuyển vận về phía anôt), người ta phải điện phân dung dịch chuyển động liên tục từ anôt đến catôt.

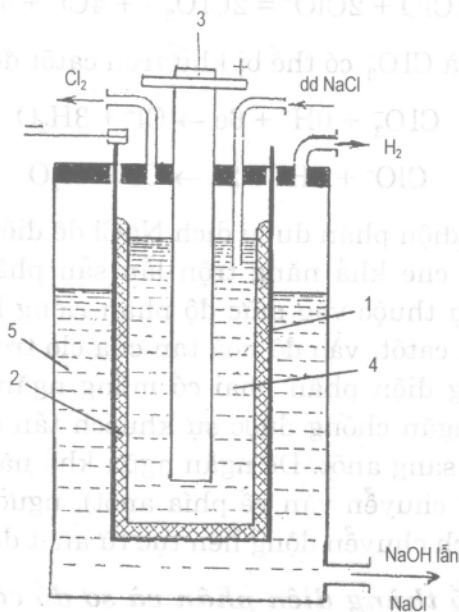
4.3. Sơ đồ thùng điện phân và sơ đồ công nghệ sản xuất xút theo phương pháp catôt rắn

a. Sơ đồ thùng điện phân (hình 5.1)

– **Anôt:** Anôt (3) trong thùng điện phân catôt rắn cần bền hoá học trong môi trường axit, bền cơ học cao, độ dẫn điện lớn. Điều quan trọng là nó phải có quá thế clo nhỏ và quá thế oxi lớn. Ngoài ra vật liệu đó cần rẻ tiền và dễ gia công.

Trước đây người ta thường dùng than và manhetit. Song

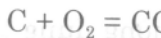
anôt than có điện trở lớn, độ dẫn điện thấp và độ trơ lớn. Đã có một thời gian dài người ta dùng anôt graphit. Nói chung trong môi trường điện phân, anôt graphit bền, quá thế clo không lớn. Anôt graphit bị phá huỷ do sự oxi hoá của oxi thoát ra trên anôt, khi đó anôt bị cháy từng phần, còn một số bị rơi rụng thành từng mẩu nhỏ, gọi là anôt bị ăn mòn. Ăn mòn chung bao gồm ăn mòn hoá học và ăn mòn cơ học.



Hình 5.1. Sơ đồ điện phân catôt rắn với dung dịch chuyển động

1. Catôt sắt; 2. Màng ngăn; 3. Anôt graphit; 4. Vùng anôt; 5. Vùng catôt.

Ăn mòn hoá học gây ra do phản ứng:



Theo thời gian, dần dần anốt bị tới ra, lúc này ăn mòn cơ học đóng vai trò quan trọng. Sử dụng anốt titan mạ platin cho phép giảm diện thể thùng điện phân, giảm tiêu tốn năng lượng điện do giảm hiệu điện thế mất trên dung dịch và điện cực. Hiện nay anốt loại này được sử dụng phổ biến.

– *Màng ngăn*: Yêu cầu cơ bản đối với màng là có độ bền hoá học cao, độ dẫn điện lớn và rẻ. Màng được chuẩn bị từ những vật liệu không dẫn điện, dòng điện qua màng sau khi các lỗ màng được lấp đầy dung dịch. Màng sử dụng đầu tiên là màng amiăng. Hiện nay còn dùng loại màng amiăng Krizotil ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Có thể là bìa amiăng, vải amiăng hay sợi amiăng, phụ thuộc cấu tạo của thùng điện phân. Thùng điện phân nhà máy hoá chất Việt Trì dùng sợi amiăng.

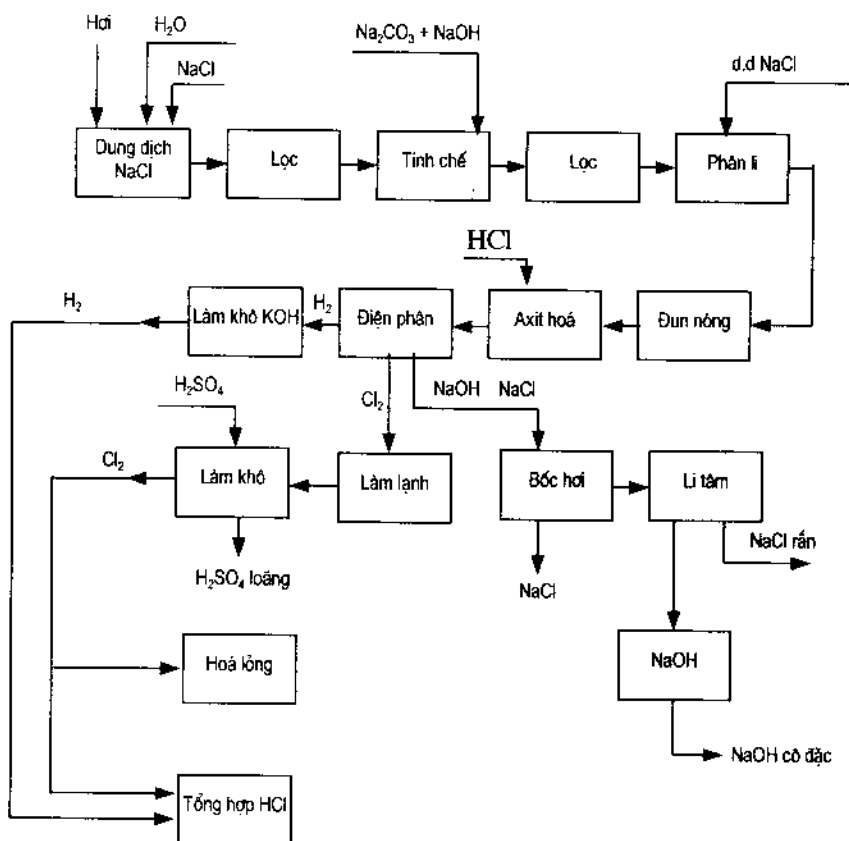
Phương pháp gia công tạo màng bằng hút chân không sẽ tạo được màng amiăng bám trên catốt thành lớp dày. Trước khi sử dụng phải sấy khô màng. Nếu ion Ca^{2+} và Mg^{2+} có nhiều trong dung dịch, chúng sẽ kết tủa ở dạng hidroxít và cacbonat bám trên màng. Các cặn cơ học, graphít do ăn mòn rơi rụng bám vào làm cho lỗ màng nhỏ đi, dẫn đến làm giảm lưu lượng màng và giảm hiệu suất dòng điện.

– *Catốt*: Vật liệu làm catốt trước hết phải có quá thế hiđro thấp, độ bền hoá học cao trong môi trường điện phân, có độ dẫn điện cao, độ bền cơ học lớn, thuận tiện gia công, rẻ, dễ áp dụng. Thoả mãn yêu cầu đó là thép. Vì vậy người ta dùng catốt thép. Catốt thép cũng bị ăn mòn. Sau 3 – 5 năm bị ăn mòn rõ rệt và phải thay.

b) Sơ đồ công nghệ phân xưởng sản xuất xút – clo theo phương pháp catôt rắn

Cũng có những thùng điện phân catôt đồng, nhưng trong môi trường Cl_2 , catôt thép chịu ăn mòn hơn đồng nên chủ yếu vẫn dùng catôt thép.

Cấu tạo catôt thép phải đạt mục đích làm tăng bề mặt làm việc và làm cho H_2 dễ thoát ra, cho nên có thể đục lỗ hoặc làm thành dạng lưới.

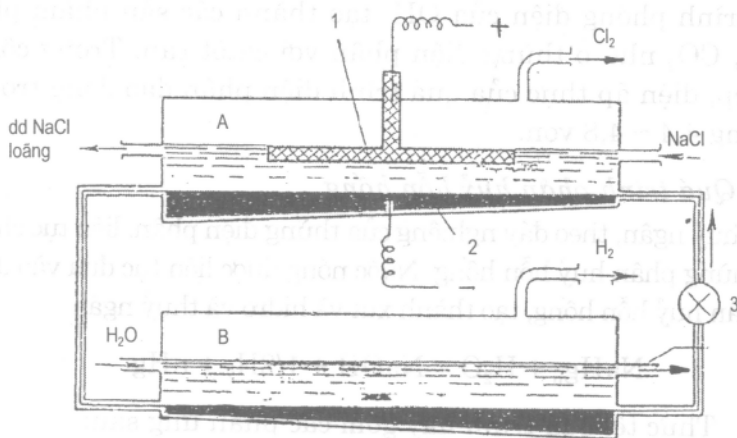


5. Điện phân dung dịch NaCl theo phương pháp catôt thuỷ ngân

Trong phương pháp sản xuất xút và clo theo phương pháp catôt thuỷ ngân, quá trình chia làm 2 giai đoạn. Giai đoạn điện phân và giai đoạn phân giải hỗn hống natri thuỷ ngân. Trong thùng điện phân, clo tạo trên anôt graphit hay anôt ruteni oxit, còn hỗn hống natri thuỷ ngân NaHg_n tạo thành trên anôt thuỷ ngân. Sau đó hỗn hống NaHg_n từ thùng điện phân chảy vào thiết bị phân giải, ở đó hỗn hống sẽ bị phân giải tạo thành xút và hidro thoát ra và thuỷ ngân được sửa lại làm catôt.

5.1. Cơ sở lí thuyết của quá trình điện phân

Hình 5.2 trình bày sơ đồ nguyên lí của hệ thống điện phân muối ăn với catôt thuỷ ngân. Hệ thống gồm hai bộ phận: thùng điện phân (A) và thùng phân huỷ hỗn hống (B).



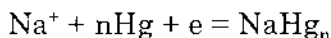
Hình 5.2. Sơ đồ nguyên lí quá trình điện phân muối ăn theo phương pháp catôt thuỷ ngân

1. Anôt graphit; 2. Catôt thuỷ ngân; 3. Bơm tuần hoàn thuỷ ngân

** Quá trình điện phân*

Thùng điện phân dùng graphit làm anôt và dòng thủy ngân lưu động làm catôt. Nước muối được liên tục đưa vào thùng điện phân.

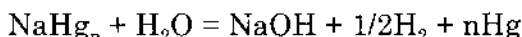
Natri có khả năng tạo hỗn hống với thủy ngân, tạo nên hiện tượng khử phân cực mà kết quả là làm cho điện thế phóng điện của Na^+ trên thủy ngân thấp hơn điện thế tiêu chuẩn ($-2,17$ von). Trong khi đó, quá thế của hiđrô trên catôt hỗn hống loãng rất lớn, làm cho điện thế phóng điện thực cao hơn điện thế thuận nghịch nhiều ($-0,415$ von). Điện thế thực tế để hiđrô phóng điện với tốc độ lớn phải khoảng -2 von, còn của natri khoảng $-1,2$ von. Do đó, thực tế trên catôt thủy ngân chỉ có ion Na^+ phóng điện và tạo thành hỗn hống NaHg_n .



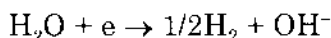
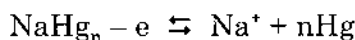
Trên anôt graphit, ngoài Cl_2 là sản phẩm chính, còn có quá trình phóng điện của OH^- tạo thành các sản phẩm phụ là O_2 , CO_2 như ở thùng điện phân với catôt rắn. Trong công nghiệp, điện áp thực của quá trình điện phân dao động trong khoảng $4,4 \sim 4,8$ von.

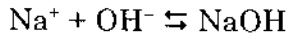
** Quá trình phân huỷ hỗn hống*

Thủy ngân, theo đáy nghiêng của thùng điện phân, liên tục chảy vào thùng phân huỷ hỗn hống. Nước nóng được liên tục đưa vào đây để phân huỷ hỗn hống, tạo thành xút và hiđrô và thủy ngân



Thực tế, quá trình này gồm các phản ứng sau:





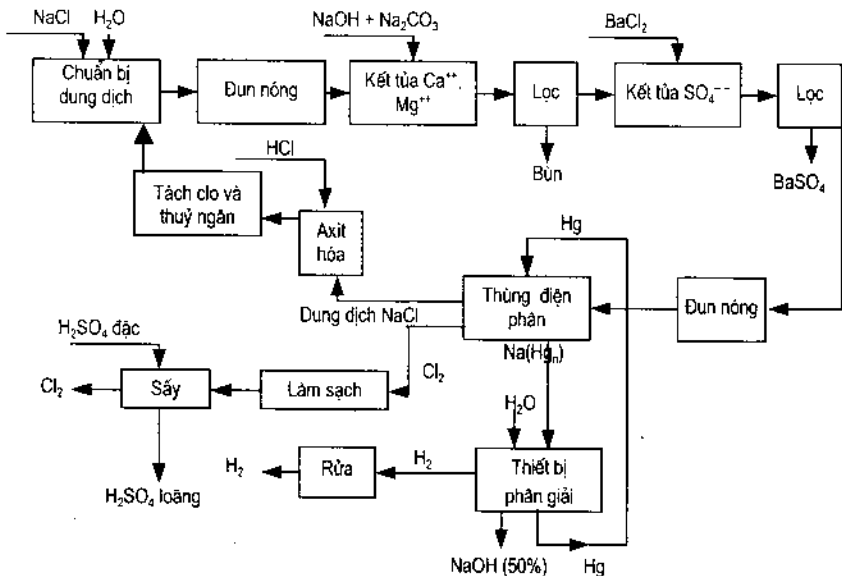
Để đẩy nhanh tốc độ phân huỷ hỗn hống, người ta dùng các tấm graphit làm các catôt hở. Cùng với anôt hỗn hống và dung dịch kiềm tạo thành một nguyên tố galvanic, các catôt này có tác dụng làm giảm quá thế phóng điện của hidro; do đó, làm tăng nhanh tốc độ phân huỷ hỗn hống.

5.2. Thiết bị điện phân và sơ đồ công nghệ

* Thiết bị điện phân:

Điện cực của thùng điện phân và anôt giống như phương pháp catôt rắn. Anôt graphit trong thùng thuỷ ngân làm việc ở môi trường axit hơn trong phương pháp màng, nhiệt độ điện phân thấp hơn nên tổn thất graphit ít hơn phương pháp màng.

* Sơ đồ công nghệ sản xuất xút – clo theo phương pháp catôt thuỷ ngân:



Catôt của thùng điện phân là một lớp thuỷ ngân dày 3–5mm, góc nghiêng 25–75mm. Hiện nay có khuynh hướng giảm chiều dày lớp thuỷ ngân. Hàm lượng natri trong hỗn hống vào thùng là 0,05%, ra khỏi thùng là 0,1–0,3%.

6. So sánh hai phương pháp điện phân

Phương pháp điện phân với catôt thuỷ ngân có một ưu điểm lớn là điều chế được xút sạch có nồng độ rất cao, gấp tới 5–6 lần nồng độ điều chế bằng phương pháp điện phân màng cách. Do đó, trong nhiều trường hợp, có thể sử dụng chúng trực tiếp, không cần phải qua tinh chế và cô đặc. Chính vì vậy, phương pháp thuỷ ngân tiết kiệm được nhiều hơi nước và năng lượng dùng để cô đặc xút. Nhưng so với phương pháp màng cách, nó có nhiều nhược điểm:

- Tiêu hao nhiều điện năng. Năng lượng điện một chiều cần để sản xuất một tấn NaOH gấp khoảng 1,3 lần so với phương pháp màng cách.

- Vốn đầu tư rất cao, cao hơn phương pháp màng cách tới 40%.

- Phải dùng thuỷ ngân là kim loại quý, hiếm, đồng thời lại độc hại nhiều. Do có nhiều nhược điểm như vậy, nên nếu không cần xút sạch (như trong công nghiệp sản xuất sợi nhân tạo), phương pháp điện phân màng cách sử dụng thích hợp hơn, kinh tế hơn, đặc biệt ở những nước có nhiều khó khăn về điện.

Tuy nhiên, do phương pháp thuỷ ngân sản xuất ra sản phẩm có độ sạch cao hơn hẳn so với các phương pháp khác, nên tỉ trọng xút sản xuất bằng phương pháp này trên thế giới vẫn tương đối cao.

Ngoài hai phương pháp trên, còn có hai phương pháp sản xuất xút khác: phương pháp Sonvay và phương pháp màng trao đổi ion.

+ Phương pháp Sonvay chỉ còn ở một số nước, không còn được sử dụng trong các nhà máy mới.

+ Phương pháp màng trao đổi ion, hiện vẫn còn trong giai đoạn thí nghiệm.

Nguyên lí điện phân bằng phương pháp màng trao đổi ion như sau:

Catôt và anôt được ngăn cách bằng màng trao đổi cation thành hai ngăn: ngăn cực dương và ngăn cực âm.

Nước muối được đưa vào ngăn cực dương. Ion Cl^- phóng điện trên anôt tạo thành khí clo. Ion Na^+ qua màng trao đổi cation vào ngăn cực âm. Tại đây, ion Na^+ phản ứng với nước tạo xút, còn ion H^+ phóng điện trên catôt tạo thành hidro.

Như vậy, hiệu suất dòng điện trong phương pháp này bằng hiệu suất tách cation của màng trao đổi ion.

Phương pháp điện phân bằng màng trao đổi ion được sử dụng trong ngành điện phân xút từ năm 1996.

7. Chế biến các sản phẩm của quá trình điện phân

7.1. Cô đặc dung dịch NaOH

Sau khi điện phân, dung dịch NaOH ra khỏi thùng điện phân theo phương pháp catôt sắt chứa 100–140g/l NaOH và 160–180g/l NaCl. Đó chưa phải là thành phẩm vì nồng độ xút còn quá thấp, nồng độ muối còn lớn. Vì vậy phải cho bốc hơi dung dịch kiềm để được nồng độ NaOH không nhỏ hơn 42% và nồng độ NaCl không lớn hơn 4% hay được kiềm rắn hàm lượng NaOH 92–94%. Khi tăng nồng độ NaOH, độ hoà tan

của NaCl giảm xuống nên NaCl tách ra ở dạng muối rắn, quay trở lại quá trình hoà tan.

Việc bốc hơi dung dịch kiềm tiến hành trong các thiết bị chưng cất cho đến nồng độ 46–49% NaOH (700–750g/l NaOH). Thường trong 2 hay 3 thiết bị đầu là bốc hơi tuần hoàn tự nhiên. Còn thiết bị cuối để đưa nồng độ kiềm lên cao 700–750g/l NaOH là thiết bị có bơm nhiệt. Muốn sản xuất xút rắn phải bốc hơi tiếp tục trong những chảo lớn, nhiệt độ cô lên tới 500°C.

7.2. Sản xuất Cl_2 và H_2 thành phẩm

Clo ra khỏi thùng điện phân chứa một lượng lớn hơi nước, gây ăn mòn thiết bị, không thể vận chuyển và sử dụng được, vì vậy phải tiến hành sấy khí clo ẩm. Khi ra khỏi thùng điện phân, clo nóng được làm lạnh, phần lớn hơi nước được ngưng tụ, tiếp tục sấy bằng H_2SO_4 đặc. Clo khô được đưa đi hoá lỏng ở áp suất 3–6at và nhiệt độ trong giới hạn 5–25°C. Clo lỏng dễ dàng vận chuyển đến các nơi tiêu thụ. Hidro ra khỏi thùng điện phân cũng được làm lạnh, rửa bằng nước, sấy bằng H_2SO_4 đặc hoặc xút rắn. H_2 điều chế từ phương pháp catốt thuỷ ngân chứa 50–80mg Hg/m³ khí. Chúng được tách ra trong ống hút. Sau khi làm lạnh và sấy, hàm lượng Hg giảm xuống 20–30mg/m³ H_2 .

7.3. Tổng hợp HCl từ Cl_2 và H_2 . Sản xuất axit HCl

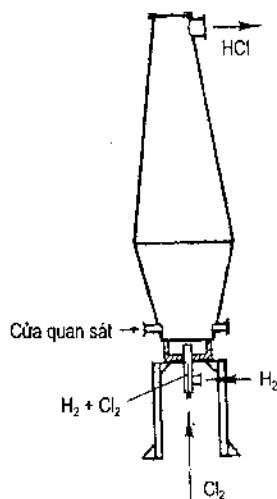
a. *Tổng hợp hidro clorua HCl:* Người ta tổng hợp hidro clorua từ clo và hidro là sản phẩm của quá trình điện phân dung dịch NaCl



Trong thực tế, người ta đốt H_2 trong Cl_2 ở nhiệt độ 2300 – 2400°C để đạt được hiệu suất chuyển hoá lớn hơn. Hỗn hợp phản ứng dư 5–10% H_2 cho phép đốt cháy hoàn toàn Cl_2 . Lò đốt H_2 được mô tả trên hình 5.3.

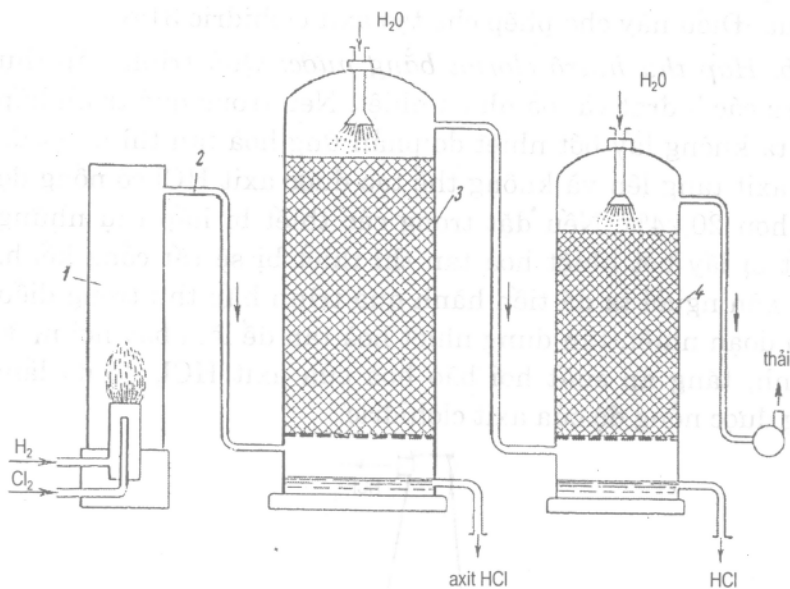
Thiết bị có nắp đậy ở phía trên bằng nắp amiăng để phòng nổ. Phần dưới của lò đốt có lát gạch chịu lửa và đặt một ống có cấu tạo đặc biệt để làm đèn đốt H_2 và Cl_2 ; ống trong dẫn khí clo và ống ngoài dẫn khí hiđro. Tổng hợp HCl từ Cl_2 và H_2 cho ta một hỗn hợp khí chứa 80–90% hiđro clorua. Điều này cho phép chế tạo axit clohidric 31%.

b. Hấp thụ hiđrô clorua bằng nước: Quá trình hấp thụ tạo ra các hidrat và toả nhiều nhiệt. Nếu trong quá trình hấp thụ ta không lấy bớt nhiệt do phản ứng hoà tan thì nhiệt độ của axit tăng lên và không thể tạo được axit HCl có nồng độ cao hơn 20,24%. Nếu đặt trong các thiết bị hấp thụ những thiết bị lấy bớt nhiệt hoà tan thì thiết bị sẽ rất công kênh. Cho nên người ta đã tiến hành quá trình hấp thụ trong điều kiện đoạn nhiệt, tận dụng nhiệt hoà tan để làm bay hơi nước nhanh, tăng áp suất hơi bão hoà của axit HCl , do đó làm tăng được nồng độ của axit clohidric.



Hình 5.3. Sơ đồ lò đốt khí $H_2 + Cl_2$

Tháp hấp thụ được sử dụng phổ biến hiện nay là các tháp có xếp các loại đệm chịu axit (sứ, chất dẻo, faolit v.v...). Với một tháp cao 6,4m, đường kính 0,45m thì trong một ngày đêm có thể thu được 30 tấn axit (hình 5.4).



Hình 5.4. Sơ đồ sản xuất axit HCl

1. Lò đốt $H_2 + Cl_2$; 2. Ống dẫn khí; 3, 4. Tháp hấp thụ HCl

Chương 6

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT PHÂN BÓN HOÁ HỌC

Công nghiệp sản xuất phân bón hoá học là một ngành rất quan trọng và có vai trò rất lớn trong việc phát triển nông nghiệp, đảm bảo lương thực cho con người. Do vậy nó là một ngành phát triển rất nhanh và chiếm một tỉ phần hàng hoá rất lớn của công nghiệp sản xuất hoá chất. Trung bình cứ khoảng 10 năm, sản lượng của ngành sản xuất phân bón lại tăng gấp hai lần (năm 1985 cả thế giới sản xuất khoảng 81 triệu tấn, năm 2000 sản xuất khoảng 162 triệu tấn) với tỉ lệ các chất dinh dưỡng $N/P_2O_5/K_2O = 0,1 : 0,29 : 0,34$.

Song song với việc tăng sản lượng liên tục, chủng loại phân bón cũng thay đổi không ngừng. Xu hướng cơ bản của thế giới trong sản xuất và tiêu thụ phân bón trong những năm tới là sản xuất các loại phân bón có hàm lượng các chất dinh dưỡng cao và chứa đa nguyên tố như urê, amophôt, nitrophôt..., các phân vi lượng, phân phức hợp...

1. Công nghệ sản xuất phân đạm

1.1. Đại cương về phân đạm

Trong ba loại phân khoáng chính (đạm, lân, kali), phân đạm là loại có tốc độ phát triển cao nhất, đồng thời cũng chiếm một tỉ trọng cao nhất trong sản lượng phân bón thế giới. Trong 85 triệu tấn chất dinh dưỡng sản xuất năm 1975

trên toàn thế giới, có 40 triệu tấn N (chiếm 47%), 25 triệu tấn P_2O_5 (chiếm 29,5%) và 20 triệu tấn K_2O (chiếm 23,5%).

Phần lớn phân đạm được sử dụng ở dạng rắn, trong đó khoảng 80% ở dạng phân đơn và 20% ở dạng phân phức hợp. Loại phân đơn là amôn nitrat và urê, có các nhóm dinh dưỡng dưới dạng các ion amôn (NH_4^+), nitrat (NO_3^-) và nhóm amin ($-NH_2$).

Trước đây, amôn sunfat là loại được sản xuất với tỉ lệ cao, nhưng đã được amôn nitrat và urê có hàm lượng N cao hơn thay thế. Những năm gần đây, sản lượng loại phân amôn nitrat cũng giảm đi do thiếu axit nitric và do tăng cường sản xuất phân phức hợp. Nhược điểm cơ bản của loại phân amôn nitrat là có thể nổ rất mạnh, nên khó bảo đảm an toàn trong quá trình sản xuất, tàng trữ và vận chuyển; hơn nữa, hàm lượng NO_3^- cao trong lá rau, quả gây độc cho người nên hiện nay không dùng NH_4NO_3 làm phân bón.

Do có nhiều ưu điểm như hàm lượng đạm cao, không gây nổ, ít hút ẩm, hầu như không thải chất độc trong quá trình sản xuất... nên urê đang trở thành loại phân đạm chủ yếu.

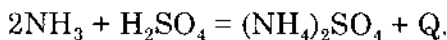
Thực tế, mọi loại phân đạm đều sản xuất từ amoniac, mà giá amoniac chiếm khoảng 60–75% giá thành phân đạm. Do đó, chi phí sản xuất một tấn phân đạm các loại đều gần bằng nhau.

1.2. Sản xuất amôni sunfat $(NH_4)_2SO_4$

1.2.1. Khái niệm chung

Amôni sunfat chứa 21% đạm, chủ yếu được ứng dụng làm phân bón, ít kết khối, cho nên việc bón ruộng không gặp khó khăn trở ngại. Nhưng nhược điểm của nó là độ axit sinh lí lớn, nghĩa là khi thực vật hấp thu gốc amôni, để lại trong đất gốc SO_4^{2-} , do đó nếu sử dụng lâu dài sẽ tạo nên độ axit làm

xấu dung dịch đất. Các phương pháp công nghiệp cơ bản trong sản xuất amôni sunfat đều dựa vào sự trung hoà axit sunfuric bằng amoniac



Người ta sử dụng NH_3 trong khí cốc và khí than, đồng thời cũng dùng NH_3 tổng hợp. Amôni sunfat được sử dụng làm phân bón thường sản xuất đi từ amoniac của khí cốc vì ngày nay công nghiệp luyện than cốc khá phát triển. Trong khí lò cốc chứa khá nhiều NH_3 ($7 - 10\text{g/m}^3$). Còn NH_3 tổng hợp được sử dụng để chế tạo những phân đạm giàu hơn và quý hơn. Sau đây sẽ giới thiệu phương pháp sản xuất $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ từ khí lò cốc.

1.2.2. Sản xuất $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ từ NH_3 của khí lò cốc

Có ba phương pháp sản xuất: gián tiếp, trực tiếp và bán trực tiếp.

– *Phương pháp gián tiếp*: Khí cốc từ lò ra được làm lạnh, nhựa và chất lỏng trên nhựa bão hòa NH_3 sẽ được ngưng tụ. NH_3 còn lại trong khí được hấp thụ trực tiếp bằng nước. Chưng cất chất lỏng thu được và chất nước trên nhựa sẽ thu được NH_3 , sau đó hấp thụ bằng axit sunfuric. Phương pháp này đòi hỏi thiết bị lớn và tiêu hao năng lượng nhiều, vì vậy ít được ứng dụng.

– *Phương pháp trực tiếp*: Dùng axit sunfuric hấp thụ NH_3 trực tiếp từ khí cốc nóng từ lò ra. Nhiệt độ khí cốc là 110°C , cao hơn nhiệt độ ngưng tụ của hơi nước ở trong khí. Phương pháp này cũng ít được dùng do kĩ thuật phức tạp và không thu hồi được gốc piridin quý giá.

– *Phương pháp bán trực tiếp*: Là phương pháp được sử dụng phổ biến. Theo phương pháp này, người ta làm lạnh khí đến $25 - 30^{\circ}\text{C}$ để ngưng tụ. Chất ngưng tụ bị phân ra làm hai lớp: dưới là nhựa và ở trên là nước trên nhựa hòa tan một phần NH_3 .

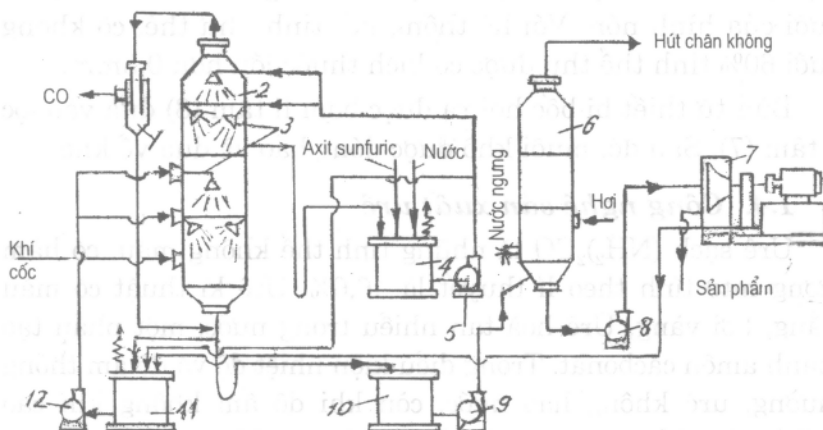
Lớp nước trên nhựa được đưa vào chế biến để tách NH_3 , sau đó NH_3 này được đưa vào hấp thụ bằng axit sunfuric, cùng với khí cốc chứa amoniac còn lại sau khi đã ngưng tụ nhựa.

Quá trình hấp thụ amoniac từ khí cốc có thể tiến hành trong những thiết bị bão hòa (phương pháp bão hòa) hoặc trong những thiết bị rửa khí (phương pháp không bão hòa).

Trước đây người ta đã tiến hành chế biến amoniac của khí cốc thành $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ trong các thiết bị bão hòa amoniac bằng axit sunfuric, trong đó các quá trình bão hòa và kết tinh được kết hợp với nhau. Việc kết hợp hai quá trình ấy trong một thiết bị đã không cho phép duy trì chế độ kĩ thuật thích hợp với cả hai quá trình, nghĩa là đảm bảo cho việc hấp thụ NH_3 từ khí cốc hoàn toàn hơn và tạo được khả năng tạo thành những tinh thể amôni sunfat lớn. Phương pháp không bão hòa đã khắc phục được các nhược điểm đó và hiện nay người ta sử dụng phương pháp này. Theo phương pháp này, các quá trình hấp thụ và kết tinh tiến hành riêng rẽ. Hấp thụ NH_3 tiến hành trong thiết bị rửa khí, còn kết tinh amôni sunfat ở những thiết bị kết tinh.

Dây chuyền sản xuất amôni sunfat từ NH_3 của khí cốc bằng phương pháp không bão hòa: Trên hình 6.1 mô tả sơ đồ sản xuất $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ bằng phương pháp không bão hòa của Anh. Khí cốc vào thiết bị rửa (2) không có đệm, có các vòi phun (3), NH_3 bị hấp thụ ở đây. Thiết bị rửa khí được phân ra làm 2 cấp. Cấp thứ nhất (phần dưới thiết bị) được tưới

bằng dung dịch nước ốt amôni sunfat chứa 1% H_2SO_4 dư. Cấp thứ hai (phía trên của thiết bị) được tưới bằng dung dịch chứa 10–12% H_2SO_4 dư. Nhiệt độ duy trì 47–55°C. Khí cốc ra khỏi thiết bị hấp thụ qua tách bọt (1) và dẫn đi để tiếp tục chế biến.



Hình 6.1. Sơ đồ sản xuất amoni sunfat từ amoniac của khí cốc bằng phương pháp không bão hoà

**1. Tách bọt; 2. Hấp thu loại phun; 3. Các vòi phun;
4, 10 và 11. Thùng chứa; 5, 8, 9 và 12. Bơm; 6. Thiết bị bốc hơi; 7. Li tâm.**

Đưa axit sunfuric và nước vào thùng (4), từ đó quá trình tuần hoàn dung dịch ở phần trên của thiết bị rửa được thực hiện bởi bơm (5). Dung dịch nước ốt chảy ra từ phần dưới của thiết bị chứa 40% amôni sunfat vào thùng chứa (11) và bằng bơm (12) tưới vào phần dưới của thiết bị rửa. Dung dịch từ phần trên của thiết bị rửa khí theo bơm (5) và dung dịch nước ốt từ máy li tâm (7) cũng vào thùng chứa (11). Các bơm (5) và (12) có năng suất lớn (220–240, $m^3/giờ$) để đảm bảo tốt cho việc tuần hoàn trong thiết bị rửa.

Một bộ phận dung dịch từ khu vực dưới của thiết bị rửa đi ra được lấy vào thùng chứa (10) và bằng bơm (9) đưa vào thiết bị bốc hơi cô đặc (6). Việc bốc hơi được thực hiện trong chân không (650–680mmHg), những tinh thể được tạo thành rơi xuống phần hình nón dưới và ở đây chúng được giữ lâu ở trạng thái lơ lửng do việc cung cấp dung dịch mới vào phía dưới của hình nón. Với hệ thống kết tinh như thế, có không dưới 60% tinh thể thu được có kích thước lớn hơn 0,5mm.

Bùn từ thiết bị bốc hơi ra được bơm li tâm (8) đưa vào lọc li tâm (7). Sau đó, muối khô được đóng bao và đưa về kho.

1.4. Công nghệ sản xuất urê

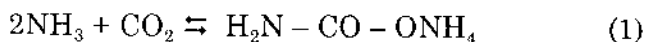
Urê sạch $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ là những tinh thể không màu, có hàm lượng nitơ tính theo lí thuyết là 46,6%. Urê kĩ thuật có màu trắng, hơi vàng, Urê hoà tan nhiều trong nước, một phần tạo thành amôn cacbonat. Trong điều kiện nhiệt độ và độ ẩm thông thường, urê không háo nước; còn khi độ ẩm không khí cao (95%) thì urê háo nước mạnh. Nó ít vón cục, không cháy nổ.

Urê không những có hàm lượng đạm cao mà còn có các tính chất vật lí tốt như trên nên nó là một loại phân đạm tốt, được sản xuất ngày càng nhiều.

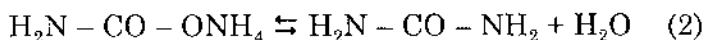
Ngoài tác dụng làm phân bón, urê còn được dùng để điều chế nhựa urê – fomandehit dùng trong việc sản xuất chất dẻo, keo dán, tấm gỗ... Nó được dùng để làm thuốc tẩy dầu mỡ, sản xuất sợi tổng hợp urilon.

Urê được tổng hợp từ amoniac và khí cacbonic. Quá trình được thực hiện ở nhiệt độ 180 – 200°C áp suất 200at qua hai giai đoạn:

– Điều chế amôni cacbamat từ amônicac và khí cacbonic:



– Khử nước của amôn cacbamat thành urê:



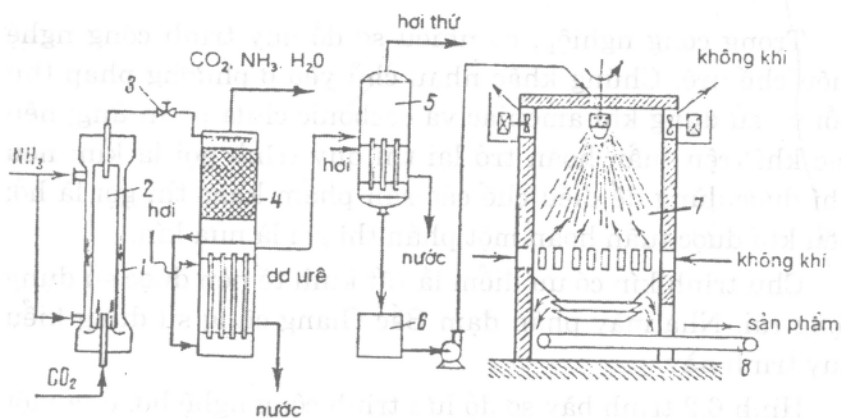
Trong công nghiệp, có nhiều sơ đồ quy trình công nghệ điều chế urê. Chúng khác nhau chủ yếu ở phương pháp thu hồi và sử dụng khí amoniac và cacbonic chưa phản ứng; nếu các khí trên tuần hoàn trở lại thì quy trình gọi là kín; nếu khí được dùng để điều chế các sản phẩm khác thì gọi là hở; nếu khí được tuần hoàn một phần thì gọi là nửa kín.

Chu trình kín có ưu điểm là rất kinh tế nên được sử dụng rộng rãi. Nhà máy phân đạm Bắc Giang cũng sử dụng kiểu quy trình này.

Hình 6.2 trình bày sơ đồ lưu trình công nghệ hở, qua một lần chưng.

Khí CO_2 , NH_3 được nén tới áp suất 200at và đi vào tháp tổng hợp (1) có vỏ thép chống ăn mòn. Trong tháp tổng hợp có hình trụ bằng thép. Khí CO_2 được dẫn thẳng vào hình trụ trong (2), NH_3 đi trong khoảng không gian giữa hình trụ trong và thành tháp hấp thụ sau đó vào hình trụ trong. Tại hình trụ trong có nhiệt độ $180 - 200^\circ\text{C}$ và áp suất 200at diễn ra phản ứng giữa CO_2 và NH_3 để tạo thành cacbamat. Sản phẩm được dẫn sang tháp chưng luyện (4). Qua van giảm áp (3), áp suất giảm tới áp suất khí quyển các khí CO_2 , NH_3 dư và hơi nước bị tách ra trên đỉnh tháp chưng luyện. Tại tháp chưng luyện người ta dùng hơi nóng để chưng luyện cacbamat thành urê. Dung dịch urê ra khỏi tháp chưng luyện lại được đưa vào thiết bị bay hơi (5) để thu được dung dịch urê đậm đặc có nồng độ 99,5% và đưa vào bể chứa (6). Từ bể chứa dung dịch urê được phun vào tháp tạo hạt (7). Tại tháp tạo hạt người ta thổi không khí nóng từ dưới lên, nhờ

vậy người ta thu được urê kết tinh ở dạng hạt tròn rơi xuống phía dưới tháp và theo băng tải ra nơi cân và đóng bao.



Hình 6.2. Sơ đồ lưu trình công nghệ điều chế urê theo phương pháp chung một cấp

1. Tháp tổng hợp; 2. Hình trụ trong của tháp tổng hợp; 3. Van giảm áp suất;
4. Tháp chưng luyện; 5. Tháp bay hơi; 6. Bể chứa dung dịch urê đậm đặc;
7. Tháp tạo hạt; 8. Băng tải.

2. Công nghệ sản xuất phân lân

Trên thế giới, những loại phân lân đơn chủ yếu là supephotphat đơn và supephotphat kép. Ở nước ta, ngoài supephotphat đơn, còn sản xuất các loại phân lân khác như phân lân nóng chảy, quặng photphat nghiền.

Supephotphat đơn là loại phân lân được sản xuất đầu tiên, và trong nhiều năm là loại phân lân duy nhất. Mặc dù hiện còn chiếm 25–30% tổng sản lượng phân lân, nhưng do hàm lượng chất dinh dưỡng thấp (16–20% P_2O_5) nên nhiều nước không xây dựng thêm nhà máy supephotphat đơn mới.

Bắt đầu từ những năm 50, việc sản xuất supephotphat kép trên thế giới đã phát triển rất mạnh mẽ.

Ngoài việc dùng làm phân bón trực tiếp, cả supephotphat đơn và kép còn được dùng làm phân trộn.

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất phân lân là quặng photphat. Đó là một loại nguyên liệu có thành phần biến động nhất trong công nghiệp phân bón. Hàm lượng photphat dạng tạp chất và tỉ lệ của chúng trong quặng thay đổi rất rộng. Người ta xác định chất lượng quặng theo hàm lượng P_2O_5 .

Nguồn quặng photphat chủ yếu của nước ta là mỏ apatit Lao Cai (Hoàng Liên Sơn).

2.1. Công nghệ sản xuất supephotphat đơn

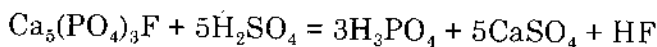
Supephotphat đơn ở dạng bột hay hạt, có màu xám sáng hay sẫm. Thành phần tương đối phức tạp, bao gồm các hợp chất monocanxi photphat $[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$, canxi sunfat $(CaSO_4)$ hỗn hợp với canxi sunfat nửa nước $(CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O)$, keo silic $(SiO_2 \cdot nH_2O)$, quặng chưa phân huỷ... ở pha rắn và dung dịch axit photphoric ở pha lỏng.

Chất lượng của supephotphat được xác định bởi hàm lượng P_2O_5 hấp thụ được gọi là P_2O_5 hữu hiệu, có trong phân bón dưới dạng các hợp chất tan trong nước $[Ca(H_2PO_4)_2; H_2PO_4; Mg(H_2PO_4)_2]$ và trong dung dịch xitrat $(CaHPO_4; MgHPO_4; \text{photphat của sắt và nhôm})$. P_2O_5 hữu hiệu có khoảng 14 – 21% trong supephotphat đơn.

Supephotphat đơn được điều chế bằng cách dùng axit sunfuric phân huỷ quặng photphat (apatit). Thực chất của quá trình này là chuyển muối canxi photphat trung tính không tan $Ca_3(PO_4)_2$, tồn tại trong quặng dưới dạng $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ hoặc $Ca_5(PO_4)_3F$ thành các muối photphat axit tan trong nước, chủ yếu là monocanxi photphat $Ca(H_2PO_4)_2$.

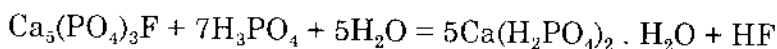
Quá trình phân huỷ apatit bằng axit sunfuric xảy ra theo hai giai đoạn:

– Phân huỷ quặng tạo thành axit photphoric



Giai đoạn này tiến hành trong khoảng từ 30 – 40 phút. Canxi sunfat, đầu tiên kết tủa dưới dạng $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, nhưng ở điều kiện nhiệt độ cao, chuyển dần thành CaSO_4 .

– Axit photphoric tạo thành phân huỷ quặng thành monocanxi photphat:



Nếu phản ứng thực hiện hoàn toàn thì chừng 70% apatit bị phân huỷ ở giai đoạn đầu. Phần còn lại được phân huỷ tiếp ở giai đoạn sau.

Nếu dư axit sunfuric hoặc trong trường hợp apatit không bị phân huỷ hết ở giai đoạn sau, trong sản phẩm sẽ có axit photphoric tự do.

Nồng độ axit sunfuric rất quan trọng đối với quá trình sản xuất supephotphat. Nếu axit có nồng độ thấp dưới 63% thì canxi sunfat sẽ kết tủa dưới dạng tinh thể lớn, nên tốc độ phân huỷ photphat sẽ cao. Nhưng không thể dùng axit có nồng độ thấp được vì chứa nhiều nước làm sản phẩm bị ẩm, hàm lượng P_2O_5 bị giảm. Nếu tăng nồng độ axit lên cao hơn 63% thì canxi sunfat sẽ kết tủa, hao phí quặng photphat, làm chậm quá trình phân huỷ. Nếu tiếp tục tăng nồng độ axit, thì tốc độ phân huỷ quặng lại tăng dần. Trong sản xuất photphat, người ta dùng axit có nồng độ cao hơn nồng độ có tốc độ phân huỷ tối thiểu

này. Trong điều kiện khuấy liên tục, nồng độ axit tốt nhất cho quá trình phân huỷ quặng là 68–68,5%.

Nhiệt độ phản ứng duy trì khoảng 110–120°C. Để đảm bảo nhiệt độ này, nhiệt độ ban đầu của axit sunfuric phải khoảng 60–70°C. Ở nhiệt độ này, tốc độ phân huỷ quặng cao, độ ẩm của sản phẩm thấp.

Với các điều kiện trên, axit photphoric tạo thành có nồng độ khoảng 46% P_2O_5 . Đây là nồng độ tối ưu cho giai đoạn hai của quá trình phân huỷ quặng. Giai đoạn hai xảy ra với tốc độ giảm dần. Trong sản phẩm còn có axit photphoric tự do và quặng chưa phản ứng. Phải một thời gian dài, quá trình phân huỷ apatit mới kết thúc. Tùy theo tính chất của nguyên liệu và điều kiện sản xuất, thời gian này thay đổi trong khoảng từ 5 đến 20 ngày. Nhiệt độ thích hợp nhất cho giai đoạn này là 35–45°C. Trong giai đoạn này, người ta thường đánh tơi sản phẩm để tốc độ phân huỷ quặng được nhanh hơn. Quá trình này được thực hiện trong kho.

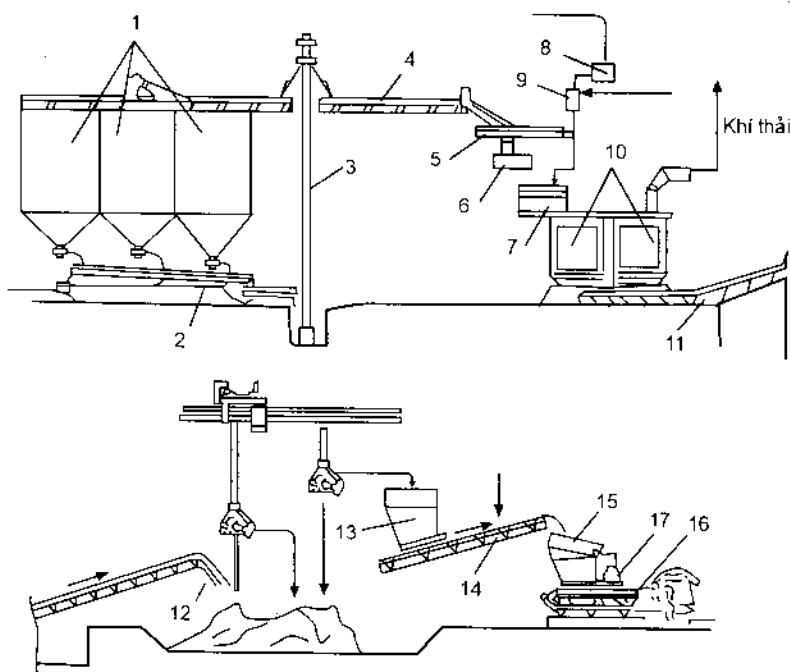
Hình 6.3 trình bày sơ đồ quy trình công nghệ điều chế supephotphat đơn.

Quặng photphat nghiền từ thùng chứa (1), được không khí thổi theo máng (2) vào gầu nâng (3), qua băng tải (4) và vít tải (5) vào bộ định lượng kiểu băng tải (6), rồi từ đó liên tục đi vào thiết bị trộn (7). Mặt khác, axit sunfuric từ thùng cao vị (8), liên tục vào thiết bị pha loãng axit (9) để pha loãng bằng nước tới nồng độ khoảng 68,5%, rồi được đưa vào thiết bị (7) với số lượng, nồng độ và nhiệt độ được khống chế chặt chẽ.

Trong thiết bị trộn, hỗn hợp axit và quặng photphat được trộn trong vài phút. Bùn nhão tạo thành, liên tục được đưa vào buồng supephotphat (10) để quặng tiếp tục phân huỷ.

Buồng supephotphat có cấu tạo trình bày trên hình 8.6 là loại phổ biến nhất.

Buồng hình trụ, vỏ thép, lót diaba, quay chậm (một vòng hết 1,5–2,5 giờ), theo chiều mũi tên quanh ống cố định ở tâm làm nhiệm vụ tháo sản phẩm. Ống nối chắc với nắp cố định bằng bê tông và với tấm chắn bằng gang để chia thiết bị thành các vùng nạp liệu và tháo sản phẩm.



Hình 6.3. Sơ đồ quy trình công nghệ sản xuất supephotphat theo phương pháp liên tục
1. Thùng chứa; 2. Máng; 3. Gầu nâng; 4, 11, 14, 16. Băng tải; 5. Vít tải; 6. Bộ định lượng; 7. Thiết bị trộn; 8. Thùng cao vị; 9. Thiết bị pha loãng; 10. Buồng supephotphat; 12. Máy rải phân; 13. Bунке; 15. Sàng; 17. Máy nghiền

Supephotphat ở trong thiết bị rắn dần, vì vậy, ở bên trong buồng supephotphat còn có một hệ thống cất sản phẩm, quay với tốc độ 8-10 vòng/phút theo chiều ngược với chiều quay của buồng hình trụ.

Sản phẩm đã cất, theo ống ở tâm rơi xuống băng tải (11) để vào kho. Cuối băng tải, supephotphat còn nóng, rơi xuống máy rải phân (12). Trong quá trình này, phân bay bớt hơi nước và nguội đi, người ta dùng gầu xúc sản phẩm đổ thành đống cao 6-8m; thỉnh thoảng lại đảo để làm lạnh tiếp tục và do đó làm tăng tốc độ phân huỷ. Khi xuất xưởng, người ta dùng gầu xúc phân vào bunke (13), từ đó phân theo băng tải (14) vào sàng (15). Sản phẩm qua sàng sẽ được băng tải (16) đưa xuống tàu hoả. Các cục sản phẩm không qua sàng phải qua máy nghiền (17).

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

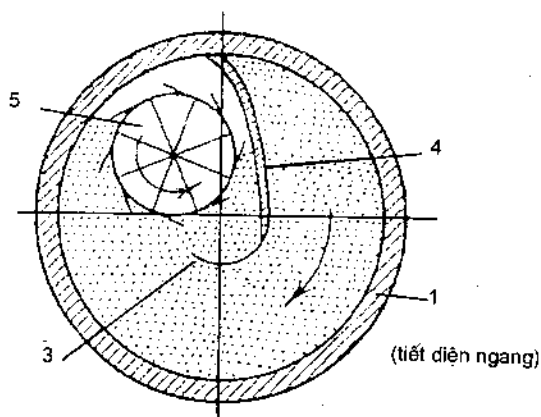
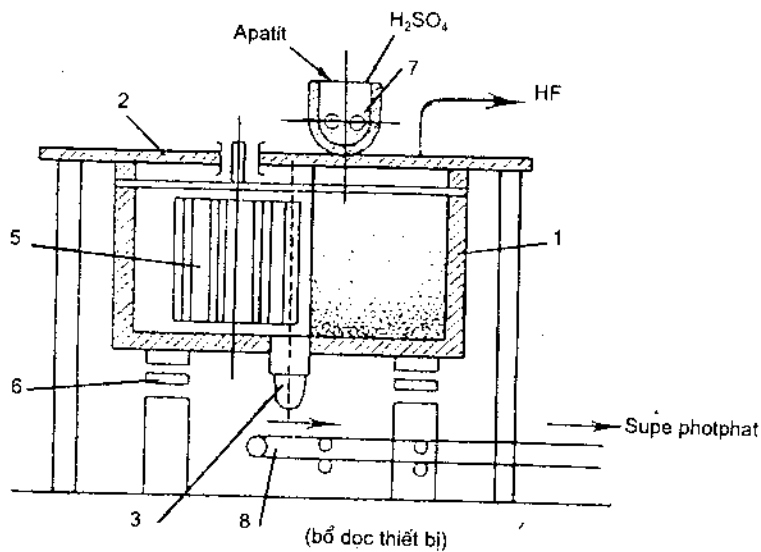
P_2O_5 không dưới 14-19%:

Độ ẩm không quá 13-15%:

Axit photphoric tự do (tính theo P_2O_5) không quá 5 - 5,5%.

Supe đơn rất khó bón bằng máy gieo hạt, vì nó dẻo, dễ vón cục và dính bết. Người ta khắc phục nhược điểm này bằng cách tạo hạt.

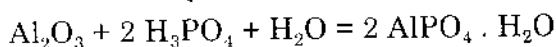
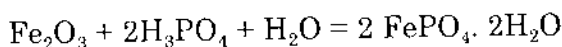
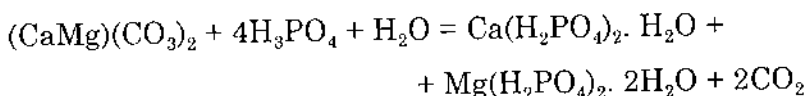
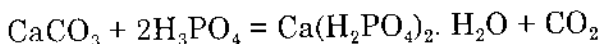
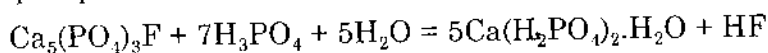
Về hình dáng bên ngoài cũng như về thành phần các pha, supephotphat kép về căn bản không khác supephotphat đơn, chỉ hầu như không có canxi sunfat. Supephotphat kép là loại phân lân đậm đặc, có hàm lượng P_2O_5 hữu hiệu khoảng 42 - 48%, tồn tại chủ yếu dưới dạng monocanxi photphat và một số axit photphoric tự do. So với supephotphat đơn, các điều kiện sử dụng supephotphat không có gì khác. Ưu điểm căn bản của nó là lượng chất vô ích thấp, do đó chi phí đóng gói, vận chuyển, tàng trữ... đều giảm tương ứng.



Hình 6.4. Buồng supephotphat
1. Vỏ; 2. Nắp; 3. ống tháo sản phẩm; 4. Vách ngăn cố định;
5. Dao cắt; 6. Trục đỡ; 7. Thùng trộn; 8. Băng tải.

2.2. Công nghệ sản xuất supephotphat kép

Supephotphat kép được điều chế bằng cách dùng axit photphoric phân huỷ photphat thiên nhiên. Các phản ứng chủ yếu của quá trình phân huỷ photphat thiên nhiên bằng axit photphoric như sau:



Trong công nghiệp, có hai phương pháp chủ yếu để sản xuất supephotphat kép: phương pháp buồng và phương pháp dây chuyền (không dùng buồng).

Sơ đồ lưu trình công nghệ của phương pháp buồng giống như sơ đồ điều chế supephotphat đơn theo phương pháp liên tục, có ủ sản phẩm trong kho, đã trình bày trên hình 6.3.

Axit photphoric dùng trong phương pháp này là axit đậm đặc. Nồng độ axit tối ưu để phân huỷ apatit khoảng 52,5 – 55,5% P_2O_5 .

Theo phương pháp này, nhiệt độ của thiết bị trộn rất quan trọng: nếu nhiệt độ ban đầu của axit khoảng 50–70°C thì nhiệt độ duy trì trong thiết bị trộn khoảng 80–90°C. Thời gian phản ứng giữa axit và apatit khoảng 5–6 phút.

Thời gian phản ứng ở buồng supephotphat khoảng 1 giờ. Hiệu suất phân huỷ apatit trong buồng khoảng trên 70%.

Sau khi ở buồng supephotphat ra, sản phẩm được đưa

vào kho ủ trong khoảng 25 ngày. Trong thời gian này, apatit tiếp tục được phân huỷ và hiệu suất tăng lên 77–80%. Sản phẩm sau khi ủ được đem nghiền và tạo hạt.

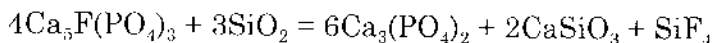
2.3. Sản xuất phân lân bằng phương pháp nhiệt

2.3.1. Phân lân thuỷ tinh

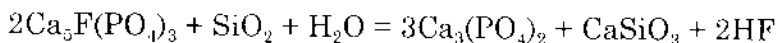
Canxi magie photphat hay còn gọi là phân lân thuỷ tinh có thành phần chủ yếu là photphat, canxi và magie. Nguyên liệu dùng để chế tạo gồm photphat thiên nhiên trộn với khoáng chứa MgO , CaO , SiO_2 (như secpentin, ôlevin, dolomit) theo một tỉ lệ xác định, mang nung chảy ở nhiệt độ cao 1450–1500°C trong lò nhiệt độ cao hoặc trong lò điện. Phôi liệu chảy lỏng từ lò ra được làm lạnh nhanh bằng nước, thu được bán sản phẩm là các hạt rắn giống như thuỷ tinh vụn. Bán sản phẩm hạt sau khi ráo nước mang sấy khô và nghiền mịn (kích thước hạt không quá 1,1mm) thu được sản phẩm có hàm lượng P_2O_5 tan trong axit xitric 2% được thực vật tiêu hoá (axit xitric do rễ cây tiết ra trong đất).

Trong quá trình nung, magie không dính vào mạng tinh thể của canxi photphat, mà tác dụng của magie thể hiện chủ yếu trong việc tạo những magie silicat dễ nóng chảy, ngăn ngừa sự kết tinh của flo apatit và chúng có khả năng làm giảm độ nhớt của phôi liệu đã chảy lỏng.

Phôi liệu trong quá trình nóng chảy có xảy ra những phản ứng hoá học:



hoặc

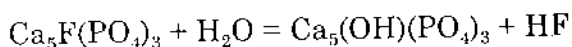


$Ca_3(PO_4)_2$ tồn tại ở dạng α và β . Dạng vô định hình α dễ tan, cây dễ hấp thụ, nhưng được hình thành ở nhiệt độ lớn

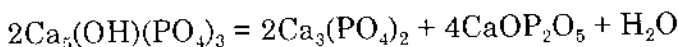
hơn 1180°C. Nếu làm lạnh từ từ, dạng α sẽ không tan kết tinh thành β không tan trong môi trường axit yếu, do đó không thể dùng làm phân bón. Khi làm lạnh nhanh sẽ giữ được dạng vô định hình α chưa chuyển thành dạng tinh thể β . Đó là yếu tố kỹ thuật quan trọng trong sản xuất phân lân thủy tinh. Thành phần sản phẩm thu được 19,5–22,5% P_2O_5 (trong đó 19–21% P_2O_5 hiệu quả), 9–14% MgO ; 30% CaO ; 23% SiO_2 ; 7,5% Al_2O_3 và 1,8%F, sau khi nghiền mịn có các tính chất lý học rất tốt.

2.3.2. Phân lân thủy nhiệt

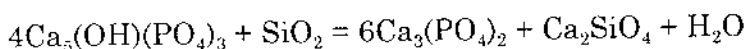
Quá trình sản xuất phân lân thủy nhiệt còn gọi là sản xuất photphat khử flo. Mục đích của quá trình là tách flo trong mạng tinh thể apatit bền chắc bằng nhiệt và hơi nước (thủy nhiệt) để thu được những sản phẩm canxi photphat hiệu quả trong chăn nuôi và trồng trọt. Ở nhiệt độ 1400 – 1500°C với sự có mặt của hơi nước, các photphat được khử F hoàn toàn và nhanh nhất. Phản ứng đầu tiên xảy ra là sự thay thế các ion flo bởi ion hiđroxi



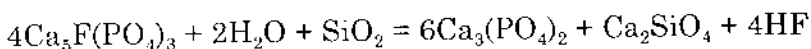
Sản phẩm cuối cùng của sự phân huỷ là tạo thành tricanxi và tetracaxi photphat



Người ta đưa thêm SiO_2 vào phối liệu (2 – 50%) SiO_2 sẽ tham gia vào phân huỷ hiđro apatit



Phương trình tổng quát là



Ở nhiệt độ cao các sản phẩm trên chảy lỏng.

Phối liệu chảy lỏng ra khỏi lò được làm lạnh bằng nước phun với áp lực 7 atm sẽ tạo thành hạt trên máng bê tông lót gạch. Sau đó bán sản phẩm được làm ráo nước, sấy và nghiền. Phân lân thuỷ nhiệt được chế tạo từ apatit giàu và cát, có chứa α -canxi photphat tan tốt trong axit xitric 2%. Tùy thuộc vào thành phần quặng và lượng SiO_2 (từ 2–50% khối lượng photphat) hoặc đá vôi đưa vào (~40% lượng photphoric chứa SiO_2 cao) mà phân lân thuỷ nhiệt chứa 20–39% P_2O_5 tổng từ 19–30% P_2O_5 tan trong axit xitric; 28–55% CaO; 2,7–48,7 SiO_2 , 0,01–0,3%F và một số tạp chất khác.

3. Công nghệ sản xuất phân kali

Phân kali có 2 nhóm: nhóm có clo (dưới dạng clorua) và nhóm không có clo. Loại có clo là kali clorua (KCl). Loại không có clo thường dùng là kali sunfat (K_2SO_4). Hiện nay phân kali clorua chiếm chủ yếu (80–90%) trong tổng sản lượng phân kali.

3.1. Phân kali clorua

Nguyên liệu để chế phân kali clorua là quặng chứa kali clorua. Có thể dùng muối tự nhiên trực tiếp làm phân bón. Muối được dùng nhiều nhất là xinvinit, hỗn hợp của KCl và NaCl. Cũng có thể dùng quặng xinvinit nghiền trộn với kali clorua kĩ thuật để làm phân bón.

Các loại phân trên ít được sử dụng. Người ta thường dùng sản phẩm của quá trình chế biến các loại muối này. Nguyên liệu được dùng chủ yếu vẫn là xinvinit. Quá trình chế biến, nhằm tách kali clorua, được thực hiện bằng các phương pháp hoà tan rồi kết tinh phân đoạn hoặc tuyển nổi hay hỗn hợp.

3.1.1. Phương pháp hoà tan rồi kết tinh phân đoạn

Nguyên lí của quá trình này dựa trên cơ sở: độ tan của KCl tăng nhanh theo nhiệt độ, còn độ tan của NaCl hầu như không thay đổi. Do đó, khi làm lạnh dung dịch này, chỉ có KCl kết tinh. Quá trình công nghệ điều chế KCl bao gồm các công đoạn chủ yếu sau:

- Hoà tan xinvinit bằng nước cái và để lắng dung dịch KCl.
- Làm lạnh dung dịch KCl và kết tinh KCl.

3.1.2. Phương pháp tuyển nổi

Phương pháp trên có nhược điểm là tốn năng lượng, công kênh và phải dùng vật liệu chống ăn mòn. Ngoài ra, các tinh thể muối tạo thành không đủ lớn, nên dễ vón cục.

Phương pháp tuyển nổi tiến hành ở nhiệt độ thường, thiết bị không tốn kém. Ngoài ra, lại tạo được những tinh thể lớn.

Nguyên tắc của phương pháp này là dựa vào độ thấm nước khác nhau của các loại hạt quặng để tách riêng KCl. Chất tuyển nổi thường dùng là hiđroclorua octadêxilamin ($C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$). Chất tuyển nổi cũng hấp phụ cả các hạt đất sét có trong quặng xinvinit, tạo thành lớp bọc bền, cản trở quá trình tuyển quặng. Do đó, để đỡ tốn chất tuyển nổi, cần phải tách sơ bộ đất sét trong bùn quặng. Việc tách đất sét cũng được thực hiện bằng chất tuyển nổi.

Vì vậy, quá trình tuyển KCl được thực hiện qua hai giai đoạn:

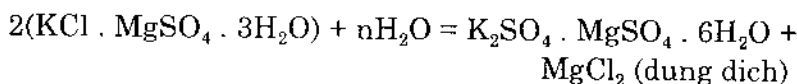
- Loại đất sét ra khỏi xinvinit;
- Sau đó, tách KCl khỏi quặng.

3.2. Phân kali sunfat

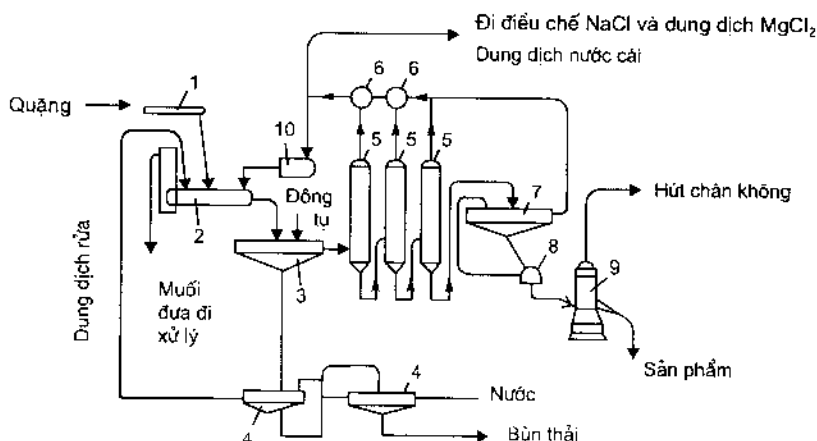
Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất kali sunfat là quặng canit – xinvinit có chứa các khoáng chất tan trong nước như

canit và xinvin và các muối không tan hoặc khó tan khác. Tuy theo tỉ lệ giữa canit và xinvin mà trong quá trình chế biến quặng, ta có thể thu được sản phẩm dưới dạng kali sunfat K_2SO_4 hoặc xênit $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ hoặc hỗn hợp của chúng. Tùy loại quặng mà lưu trình sản xuất phân kali có khác nhau. Dưới đây ta xét loại phân kali magiezi.

Phân bón gọi là kali magiezi chứa chủ yếu loại $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$. Khi sản xuất loại phân bón này, người ta còn thu thêm được muối ăn, dung dịch $MgCl_2$. Loại phân bón này được hình thành khi tỉ lệ K/Mg trong quặng là 1:6. Phản ứng tạo thành phân kali magiezi như sau:



Hình 6.5 nêu sơ đồ công nghệ sản xuất phân kali magiezi.



Hình 6.5. Sơ đồ công nghệ sản xuất phân kali magiezi

1. Băng tải; 2. Thiết bị hoà tan; 3. Thiết bị lắng; 4. Thiết bị cô bùn;
5. Thiết bị kết tinh chân không; 6. Thiết bị ngưng tụ bề mặt; 7. Thiết bị cô đặc;
8. Máy lọc li tâm; 9. Lò sấy tăng sôi; 10. Thiết bị gia nhiệt.

Quặng nghiền được bằng tải (1) đưa vào thiết bị hoà tan (2), hoà tan bằng nước ở nhiệt độ khoảng 65–75°C. Phần quặng không tan được đưa đi lấy muối ăn, còn dung dịch bão hoà kali magiezi có những hạt muối nhỏ và lẫn bùn được đưa vào thiết bị lắng (3) để lắng các hạt huyền phù. Để tăng tốc độ của quá trình lắng, người ta cho thêm dung dịch poliacrilamit 0,25% có tác dụng làm đông tụ keo.

Bùn lắng ở thiết bị (3) ra, trước khi thải, được đưa vào bồn thiết bị cô bùn (4), rửa bùn bằng nước nóng theo phương pháp ngược dòng. Dung dịch rửa bùn được đưa vào thiết bị hoà tan (2) để hoà tan quặng.

Để tách xênit, dung dịch ở thiết bị (3) ra được làm lạnh trong hệ thống gồm khoảng mười thiết bị kết tinh chân không (5). Hơi thứ ở bốn thiết bị kết tinh chân không đều được làm ngưng tụ trong các thiết bị ngưng tụ bề mặt (6), làm lạnh bằng nước cái hồi lưu. Hơi thứ của sáu thiết bị kết tinh chân không còn lại được ngưng tụ trong các thiết bị ngưng tụ barômet, làm lạnh bằng nước lạnh.

Ở thiết bị kết tinh chân không ra, dung dịch được đưa vào thiết bị cô đặc (7). Sau đó dung dịch được đưa xuống máy lọc li tâm (8). Nước lọc được đưa trở về thiết bị cô đặc (7). Kali magiezi thu được, được đưa vào lò tăng sôi (9) để khử nước.

Nước cái ở thiết bị cô đặc (7) ra, sau khi qua các thiết bị (6), một phần được đưa vào thiết bị gia nhiệt (10), tăng nhiệt độ đến 105–110°C rồi vào thiết bị hoà tan (2); còn phần lớn được đưa đi điều chế muối ăn và dung dịch $MgCl_2$.

4. Phân phức hợp

Khác với các loại phân đơn đã nêu trên, chỉ có một loại nguyên tố dinh dưỡng, phân phức hợp có hai hoặc ba loại nguyên

tố dinh dưỡng chủ yếu (đạm, lân, kali); đôi khi còn có thêm những chất dinh dưỡng được qui định phù hợp với yêu cầu của nông nghiệp. Thông thường là các loại tỉ lệ nêu ở bảng 6.1.

BẢNG 6.1. TỈ LỆ CÁC NGUYÊN TỐ DINH DƯỠNG CHỦ YẾU CỦA MỘT SỐ LOẠI PHÂN PHỨC HỢP (TÍNH THEO TRỌNG LƯỢNG CỦA N, P_2O_5 , K_2O)

N	1	1	1	1	1	1	1	1
P_2O_5	1	1	1,5	1,5	2,5	4	1	1
K_2O	1	1,5	1	1,5	0	0	1	1,5

Phân phức hợp chia làm hai loại: phân trộn và phân hỗn hợp.

Phân hỗn hợp là loại phân điều chế bằng phản ứng hoá học giữa các chất đầu. Chúng thường là phân đậm đặc hoặc phân siêu đậm đặc. Còn phân trộn được điều chế bằng cách trộn cơ học các loại phân đơn.

Hiện nay, phân phức hợp được sử dụng tương đối rộng rãi, lên tới gần một nửa nhu cầu phân khoáng trên thế giới. Nguyên nhân là do phân phức hợp có hiệu quả kinh tế cao hơn các loại phân đơn. Ngoài ra, phân phức hợp còn cung cấp cho đất các nguyên tố dinh dưỡng được đồng đều hơn.

4.1. Phân hỗn hợp

Có nhiều loại phân hỗn hợp

– Loại đi từ axit photphoric: amônphôt, diamônphôt, nitrôamônphôt, diamônitrôphôt, nitrôamônphôtka, diamônitrôphôtka.

– Loại đi từ sản phẩm của quá trình phân huỷ photphat bằng axit nitric: nitrôphôtka, nitrôphôt.

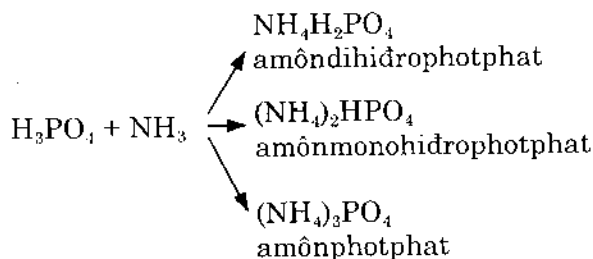
– Các loại phân hỗn hợp khác.

Dưới đây ta xét một số loại hỗn hợp phổ biến nhất.

4.1.1. Phân amônphôt

Phân amônphôt chính là muối amônhiđrôphotphat, có lẫn một phần amônmonohiđrôphotphat, sản phẩm của quá trình trung hoà axit photphoric bằng amoniác. Ngoài ra, còn có các hợp chất khác như những muối không tan trong nước: $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{HPO}_4)_2$... Tỉ lệ giữa P_2O_5 và N trong amônphôt tương đối phù hợp với yêu cầu về các nguyên tố dinh dưỡng của đất: $\text{P}_2\text{O}_5/\text{N} = 1/4$.

Khi trung hoà axit photphoric bằng amoniác, thực tế ta thu được 3 muối:



Amônphotphat rất không bền, ở nhiệt độ gần 30°C bị phân huỷ tạo thành amônmonohiđrôphotphat và amoniác:



Amônmonohiđrôphotphat tuy có bền hơn amônphotphat lại có tỉ lệ $\text{P}_2\text{O}_5/\text{N}$ phù hợp với nhu cầu của cây trồng hơn amônđihiđrôphotphat nhưng cũng là loại muối không bền. Ở nhiệt độ gần 70°C , nó cũng bị phân huỷ thành amônđihiđrôphotphat và amoniác:



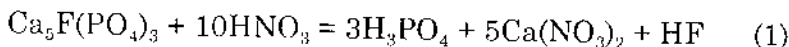
Amôndihidrophotphat là muối bền, là thành phần chủ yếu của phân amônphôt (khoảng 80 – 90%). Phần còn lại là amônmonohidrophotphat.

4.1.2. Nitrôphôt và nitrôphôtka

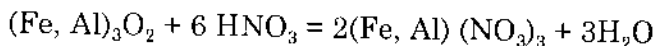
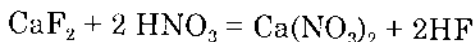
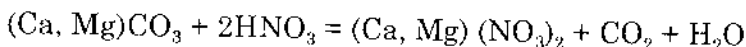
Nitrôphôt là phân đạm – lân, nitrôphôtka là đạm – lân – kali. Chúng được điều chế trên cơ sở xử lí dung dịch sản phẩm của phản ứng giữa quặng photphat và axit nitric.

– Quá trình phân huỷ photphat bằng axit nitric

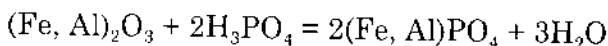
Đó là một quá trình phức tạp, được mô tả bằng phản ứng tổng quát:



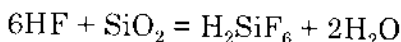
Trong quá trình này, những tạp chất có trong quặng như carbonat của canxi và magie, oxit của sắt và nhôm, canxi florua cũng phản ứng với axit nitric tạo thành các nitrat tương ứng:



Các oxit của sắt và nhôm cũng tác dụng với axit photphoric tạo thành trong phản ứng chính, tạo ra các photphat không tan trong nước, làm mất P_2O_5 .



Axit HF hình thành trong phản ứng phân huỷ quặng tác dụng với SiO_2 có trong quặng tạo thành H_2SiF_6 theo phương trình phản ứng:



Quá trình phân huỷ quặng ít phụ thuộc vào nồng độ axit. Người ta thường dùng axit nitric 47 – 55% với lượng dư khoảng 2 – 5% so với yêu cầu của phản ứng. Nhiệt độ tiến hành phản ứng thường trong khoảng 45 – 50°C.

Do kết quả của phản ứng phân huỷ quặng photphat, ta thu được dung dịch axit photphoric và canxi nitrat có các tạp chất gồm nitrat của sắt, nhôm và axit H_2SiF_6 . Ngoài ra, còn có axit nitric tự do. Dung dịch này thường được gọi là phần chiết nitrat.

4.2. Phân trộn

Phân trộn được sản xuất bằng cách trộn cơ học các loại phân (đơn hoặc hỗn hợp) với nhau và với các bán sản phẩm. Có hai phương pháp trộn: trộn khô và trộn ướt.

4.2.1. Công nghệ trộn phân khô

Bằng cách trộn, người ta sản xuất được các loại phân có tỉ lệ các chất dinh dưỡng khác nhau, đáp ứng được các nhu cầu của cây trồng. Tuy nhiên, người ta không thể trộn các loại phân bất kì với nhau vì giữa một số loại phân có thể xảy ra phản ứng hoá học làm giảm chất, làm thay đổi tính chất vật lí của phân, không có lợi cho cây trồng (tăng độ hút ẩm, dễ vón cục...). Phân trộn phải bảo đảm các yêu cầu: nồng độ các chất dinh dưỡng cao và giữ chúng đạt một tỉ lệ nhất định; đồng đều về thành phần; trong quá trình vận chuyển, tàng trữ trong kho, không bị phân lớp; có tính chất vật lí tốt.

Có nhiều phương pháp trộn, một trong những phương pháp đó là trộn lẫn các loại phân bột rồi tạo hạt. Ưu điểm của phương pháp này là trong mỗi hạt có đủ các chất dinh dưỡng của phân trộn.

Phân bột các loại được trộn trong thiết bị trộn thùng quay, sau đó đưa sang thiết bị tạo hạt kiểu thùng quay hay đĩa.

Ở một số nước, người ta dùng phương pháp trộn phân hạt. Nhược điểm của phương pháp này là dần dần, phân bón bị phân lớp theo cỡ hạt; hiện tượng này được gọi là sự phân tụ hạt. Để khắc phục hiện tượng phân tụ, phải trộn các hạt cùng cỡ; ngoài ra phải hạn chế việc vận chuyển.

BẢNG 6.2. MỘT SỐ LOẠI PHÂN TRỘN PHỔ BIẾN

Số TT	Cấu tử trộn	Thành phần các chất dinh dưỡng (%)		
		N	P ₂ O ₅	K ₂ O
1	Amôninitrat, amônphôt, supephotphat kép, kali clorua	16	16	16
2	Urê, amônphôt, kali clorua	10	20	20
3	Amônphôt, amôninitrat, kali clorua	6	24	24
4	Supephotphat kép, amôninitrat, kali clorua, phụ gia trung hoà	19,3	19,3	19,3
		15,4	30,8	15,4
		12,3	21,5	24,5
		17,2	17,2	17,2
		13,9	13,9	13,9

4.2.2. Công nghệ trộn phân ướt

Trong phương pháp này, ngoài phân rắn, còn trộn cả các bán sản phẩm lỏng (axit, nước amoniac). Trong quá trình trộn, giữa các cấu tử thường xảy ra các phản ứng hoá học. Vì vậy, phân trộn theo phương pháp này được gọi là phân trộn – hỗn hợp.

Theo phương pháp này, đồng thời với quá trình trộn, người ta còn cho thêm amoniac khí hoặc amoniac nước để amôn hoá phân bón. Cả ba quá trình trộn amôn hoá và tạo hạt đều được thực hiện trong cùng một thiết bị amôn hoá – tạo hạt kiểu thùng quay. Để trung hoà amoniac dư, người ta

dùng axit photphoric hoặc axit sunfuric để đảm bảo pH của môi trường trong lúc trộn khoảng 5 – 6.

Sau khi trộn, hỗn hợp được đưa vào máy sấy thùng quay, sấy đến độ ẩm khoảng 3%, rồi làm lạnh, sàng. Loại lớn hơn 4mm được đem nghiền rồi đưa trở lại sàng.

Chương 7

KỸ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT SILICAT

Silicat là tên gọi chung của các vật liệu và sản phẩm chứa oxit silic, được hình thành khi mang các nguyên liệu khoáng vật, khai thác từ vỏ quả đất như đá, đất, cát. Chúng có những tính chất kỹ thuật với giá trị rất khác nhau. Phần lớn các tính chất quý giá đó là nhờ trong mạng lưới phân tử của chúng có cấu trúc đặc biệt, ví dụ các nhóm tứ diện SiO_4^{4-} , liên kết chặt chẽ với nhau tạo thành khung xương bền vững. Đặc trưng cấu tạo nhóm này là sự liên kết chặt chẽ giữa ion Si^{4+} (nằm ở tâm của tứ diện) và ion O^{2-} (nằm ở đỉnh tứ diện) làm cho silicat có tính cứng rắn và khó nóng chảy. Silicat còn nhiều tính chất khác như độ bền hoá, độ bền nhiệt, tính kết dính, cách điện, cách âm. Có sản phẩm trắng, trong suốt hoặc có màu sáng đẹp...

Ngày nay kỹ thuật silicat còn đi vào nghiên cứu các sản phẩm không chứa silic. Ví dụ như vật liệu chịu lửa manhêzit, dolomit, crôm – manhêdit... hoặc các chất kết dính dolomit... Phương pháp sản xuất các sản phẩm này giống silicat, nên đưa chúng vào nhóm công nghệ silicat.

Sản phẩm silicat được sử dụng nhiều trong công nghiệp và các ngành kinh tế quốc dân. Chúng rất đa dạng, nhiều hình vẽ, nhưng có thể chia thành ba nhóm chính: chất kết dính, thủy tinh và sitan, gốm và vật liệu chịu lửa.

1. Nguyên liệu sản xuất sản phẩm silicat

Có hai loại: nguyên liệu chính và nguyên liệu phụ.

1.1. Nguyên liệu chính

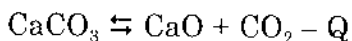
Nguyên liệu chính cung cấp đủ các oxit theo thành phần hoá học của từng sản phẩm (bảng 7.1). Thường dùng các khoáng vật như đất, đá, cát, bã thải công nghiệp và một số hoá chất thường dùng như sau:

BẢNG 7.1. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CHỦ YẾU CỦA MỘT SỐ SẢN PHẨM SILICAT

Tên sản phẩm	Thành phần hoá học %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO : MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃
Canhke ximăng			63 – 0,5			
Poóc lăng	21–24	4–7	67 : 1,5		0,5–1	2–4
Mộc sứ loại A	69,5	19,7	0,5 : 0,8		5,7	0,9
Mộc sứ loại B	70,3	22,6	0,3 : 0,1	4,1	1,7	0,8
Mộc sứ loại C	63,6	30,5	0,5 : 0,2	1,5	0,7	0,5
Men sứ loại I	78,2	10,4	0,6 : 3,5		6,3	0,3
Men sứ loại II	76,9	12,9	1,0 : 3,4		5,1	0,7
						Các oxit khác
Thủy tinh kính cửa	70–73	1,5–2	8–10	–	14–15	B ₂ O ₃ 0–1
TT chai lọ	73–75	–	6–10 : 0–3	0–3	15–16	PbO ₃ 0–3,5
TT bát đĩa	55–57	–	– : –	10–3	–	B ₂ O ₃ 2–3
TT bồn hoá	68–70	3–5	6–8 : 1–2	5–6	8–10	PbO 4,5
TT quang học	47–65	–	– : –	6	–	B ₂ O ₃ 6–13
Sợi thủy tinh	48–56	10–10	5–16 : 0–8	–	5–2	
TT sitan	75–85	2–10		4	–	Ag ₂ O 0,01–0,03 Li ₂ O 9–15

1.1.1. Đá vôi (cung cấp chủ yếu CaO)

Là loại nham thạch thiên nhiên, có độ cứng^(*) từ 3 đến 4, tạo thành từng vĩa lớn. Đá có độ tập hợp hạt lớn gọi là đá vôi, hạt nhỏ là đá phấn. Đá vôi tái kết tinh thành tinh thể lớn hơn gọi là đá cẩm thạch. Thành phần khoáng canxit chủ yếu là CaCO_3 . Ngoài ra còn chứa các tạp chất đất sét, MgCO_3 , quặng SiO_2 , oxit sắt. Khi đốt nóng đá vôi bị phân huỷ:



Phản ứng phân huỷ bắt đầu, gần 600°C và mãnh liệt nhất ở hơn 900°C , sản phẩm tạo ra CaO hoạt động, dễ có khả năng phản ứng với các cấu tử khác. Nếu nung cao hơn 1200°C , CaO tạo ra có cấu trúc không hoàn chỉnh gọi là vôi già, khả năng phản ứng kém hơn, ví dụ phản ứng với nước có khi hàng tháng mới xảy ra. Đá vôi là nguyên liệu nung vôi, xi măng; cho vào phối liệu men sứ, thuỷ tinh và làm chất khoáng hoá trong sản xuất gạch chịu lửa đi-nat. Hầu hết các tỉnh miền Bắc nước ta đều có đá vôi chất lượng từ trung bình trở lên đến tốt. Thành phần hoá học một số đá vôi nêu ở bảng 7.2, người ta còn dùng vỏ sò, đá san hô và một số loại đá khác để cung cấp CaO.

1.1.2. Đất sét – cao lanh (cung cấp chủ yếu là Al_2O_3 , ngoài ra còn SiO_2)

Đất sét – cao lanh là loại nham thạch trầm tích mảnh bé, do các quá trình phong hoá đá phún xuất (như đá hoa cương) mà thành. Đất sét và cao lanh có thành phần hoá học gần

^(*) Chú thích: Theo Moóc, khoáng vật được chia ra 7 loại độ cứng, gọi là độ cứng theo thang Moóc. Đá tan là khoáng mềm nhất có độ cứng bằng 1. Cứng nhất là kim cương, có độ cứng bằng 7.

giống nhau, chủ yếu là hiđro – alumino – silicat. Nhưng do thành phần số lượng các loại khoáng và tạp chất khác nhau, cỡ hạt khác nhau nên chúng có những đặc điểm khác nhau. Đất sét hạt mịn chứa nhiều khoáng dẻo nên dẻo hơn, có nhiều tạp chất sắt nên có màu từ vàng, nâu đến đỏ. Cồn cao lạnh ít dẻo hơn, chứa nhiều nhôm hơn, ít tạp chất sắt, các hạt to hơn và trắng hơn.

Đất sét – cao lạnh là tập hợp của nhiều loại khoáng. Ví dụ một vài khoáng chính^(*): Caolinit $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ hạt mịn (0,1–3 μ) cấu tạo lát mỏng, không trương nở trong nước, ít dẻo, khả năng hấp thụ thấp; Haloydit $\text{Al}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ trương nở trong nước khá lớn, khi đốt nóng 40°C biến thành metahaloydit tương đối dẻo hơn, haloydit caolinit luôn luôn đi kèm với nhau. Mica $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})(\text{OH})_2$ do chứa nhiều K nên khi đốt nóng 900 – 1000°C sẽ dễ chảy, dễ phồng. Mica thuỷ ngân lâu dài trở thành cao lạnh và đất sét.

Monoternit có hàm lượng khá cao trong đất sét, có độ phân tán cao hơn coalinit và độ trương nở lớn, độ hấp thụ monoternit trung bình. Monoternit $\text{Al}_2(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_n\text{nH}_2\text{O}$ có cỡ hạt rất nhỏ, có độ dẻo, độ trương nở lớn, khả năng hấp thụ cao. Nó có nhiều trong đất sét bề mặt v.v...

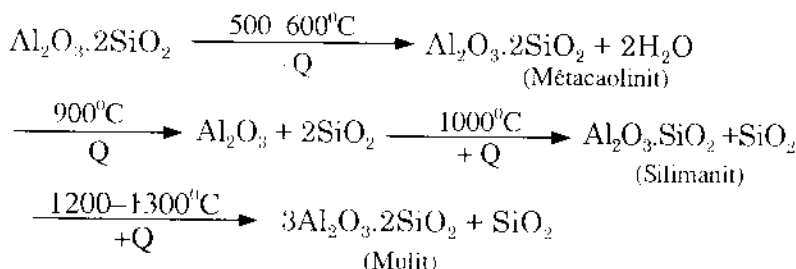
Đặc trưng quan trọng của đất sét – cao lạnh là tính dẻo. Khi hiđrat hoá, nước chui vào mao quản, kèm theo sự trương nở thể tích các phân tử, do đó làm tăng lượng nước hút vào.

(*) Ghi chú: khoáng có thể viết theo công thức cấu tạo (biểu diễn nhóm chính của mạng lưới cấu trúc), viết theo thành phần hoá học (quy về các oxit). Để cho gọn ta viết tắt công thức thành phần hoá học bằng cách dùng chữ cái biểu diễn tên oxit, với chỉ số bằng số phân tử của oxit có trong khoáng (C viết tắt của CaO , S– SiO_2 , A– Al_2O_3 , F– Fe_2O_3 , M– $\text{MgC}\dots$).

Ví dụ: caolinit: $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ hay $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hay $\text{AS}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Đất sét – cao lanh càng dễ chuyển sang trạng thái dẻo, càng có độ ẩm cần thiết để tạo hình.

Khi đốt nóng, đất sét – cao lanh sẽ mất nước và biến đổi. Có nhiều ý kiến, ta nêu một số ý kiến theo sơ đồ sau đây, qua nghiên cứu một loại đất chủ yếu là khoáng caolinit:



Qua đây (và một số ý kiến khác) ta thấy:

– Đất sét – cao lanh khi đốt nóng sẽ mất nước trong các mao quản, chúng bị co thể tích. Loại càng dẻo, độ co càng lớn.

– Khi nung xi măng, từ khoảng 900°C cả đá vôi và đất sét phân huỷ thành các oxit, chúng bắt đầu tác dụng với nhau ở trạng thái rắn, tạo thành một số khoáng trong clinke.

– Khi nung gốm sứ, vật chịu lửa samôt, nguyên liệu chủ yếu là đất sét – cao lanh, khoáng tạo thành cuối cùng trong sản phẩm là mulit Al_2Si_2 và một số SiO_2 ở dạng kết tinh.

Đất sét – cao lanh là nguyên liệu của gốm sứ, vật chịu lửa, xi măng. Nước ta có những mỏ cao lanh lớn như Hải Dương, Phú Thọ, Thái Nguyên, Tuyên Quang. Thành phần hoá học một số đất sét – cao lanh nêu ở bảng 7.2.

**BẢNG 7.2. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CHỦ YẾU CỦA MỘT SỐ
NGUYÊN LIỆU CHÍNH**

Nguyên liệu	Thành phần hoá học %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	KNaO	Mất khi nung
Đá vôi Nam Hà		0,3	0,2	54,65	0,2		
Đá vôi Hà Tĩnh		0,7	0,17	52,7	1,52		
Đá vôi Hải Phòng		0,1		54,02	0,7		
Đất sét chịu lửa	46-62	25-39	0,4- -2,7	0,2- -3,8	0,2-1	0,3-3	8-18
Đất sét khó chảy	53-73	16-28	1-9	0,5-2	0,3- -2,6	0,7- -3,2	4-12
Đất sét dễ chảy	55-80	7-21	3-12	0,5- -1,5	0,5-3	1-5	3-15
Đất sét Trúc Thôn	66,88	21,75	1,71	0,6	0,2	2,65	6,48
Cao lanh Từ Lạc	72,68	18,96	1,12	0,55	0,2	2,65	4,4
Tràng thạch K	64,7	18,4	-	-	-	16,9	-
Tràng thạch Na	68,6	19,6	-	-	-	11,8	-
Tràng thạch Ca	43,0	36,9	-	20,1	-	-	-
Đá Talk	63,37	1,28	0,58	1,54	33,19	-	-
Cát Thạch Anh	97,00	1,00	0,4	0,5	0,6	-	-
Quắc Lạng Sơn	98,4	0,9					
Quắc Phú Thọ	97-98	1,56 -1,74					
Quắc Thanh Hoá	89	0,97					
Dolomit Lào Cai	-	0,26	0,26	29,99	22,8	2,9	46,99
Dolomit Phú Thọ	0,3	0,31	0,04	30,24	22,4		46,71
Dolomit Thanh Hoá	1,57	0,59	0,81	29,24	22,2		42,71

1.1.3. Thạch anh là khoáng chứa SiO_2 (có loại gần như tinh khiết) rất phổ biến trong thiên nhiên. Vì bền hoá cao, ít bị phong hoá, có độ cứng bằng 7. Tồn tại ở hai dạng: cát thạch anh và đá quắc. Cát ở dạng tinh thể hạt nhỏ, nếu ít tạp chất thì trong suốt hoặc màu trắng sữa. Quắc là những khối SiO_2 lớn (còn gọi là sa thạch).

Cát thạch anh là nguyên liệu chính nấu thủy tinh. Quắc là nguyên liệu chính sản xuất gạch chịu lửa điat và một phần nhỏ phối liệu sứ hoặc men sứ. Nước ta có nhiều bãi cát tốt như ở Cát Bà, Bình Trị Thiên, và nhiều mỏ quắc: Bản Thi (Lạng Sơn), Đồn Vàng (Phú Thọ), Tĩnh Gia (Thanh Hoá). Thành phần xem ở bảng 7.2.

1.1.4. Tràng thạch (còn gọi fenpat) có công thức hoá học $\text{R}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ cung cấp Al_2O_3 , SiO_2 và $(\text{KNa})\text{O}$ là loại đá màu xám, độ cứng bằng 6 – 6,5. Trong thiên nhiên thường gặp ở dạng: tràng thạch kali $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, tràng thạch natri $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ và tràng thạch canxi $\text{Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, chúng thường ở dạng liên khoáng kali – natri hay *ka-li* – canxi. Tràng thạch là chất trợ dung tốt cho sứ, cung cấp Al_2O_3 và kiềm cho thủy tinh. Ở nước ta có nhiều ở Phú Thọ, Thanh Hoá... (thành phần xem ở bảng 7.2).

1.1.5. Hoạt thạch (đá tan) là khoáng mềm, có độ cứng bằng 1. Cấu tạo hạt ở dạng rời hoặc khối đặc sít, chứa khoáng chủ yếu là talc: $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$. Khi đốt nóng, talc mất nước ở 700 – 900°C tạo ra enstatit (thành phần chủ yếu là $2\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ hoặc $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$). Ở 1000 – 1300°C chuyển sang proenstatit và 1250 – 1300°C là clinoenstatit (các dạng thù hình của enstatit). Từ 1300°C đã xuất hiện pha lỏng. Talc là một phần của phối liệu thủy tinh và sứ, có nhiều ở Phú Thọ. Thành phần xem bảng 7.2.

1.1.6. Dolomit là loại đá vôi chứa nhiều MgCO_3 có độ cứng bằng 4. Khoáng chính là dolomit $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$, khi nung phân huỷ tạo ra CaO , MgO . Là nguyên liệu của chất kết dính dolomi, gạch chịu lửa dolomi, góp một phần cho phối liệu thuỷ tinh, gốm sứ. Trong thuỷ tinh, dolomi còn có tác dụng khử bọt. Nước ta có nhiều mỏ dolomi ở Lào Cai, Phú Thọ, Thanh Hoá. Thành phần xem bảng 7.2.

1.1.7. Thạch cao thiên nhiên và anhidric

Thạch cao thiên nhiên ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) mềm, có độ cứng bằng 2. Thường cấu trúc tinh thể hình lăng trụ dài, có màu từ xám đến trắng đục. Anhidric (CaSO_4) độ cứng bằng 3 – 3,5. Thường nằm dưới lớp thạch cao thiên nhiên, nó dễ tác dụng với nước tạo ra thạch cao thiên nhiên. Hai loại này là nguyên liệu sản xuất thạch cao, làm phụ gia điều chỉnh của xi măng, axit sunfuric.

1.1.8. Các loại phế thải công nghiệp như xỉ lò cao, xỉ nhiệt điện, bã thải của công nghiệp nhôm... nhằm tận dụng các thành phần oxit có trong quặng thải, để thay thế một phần nguyên liệu khoáng hoặc bổ sung cho phối liệu.

1.1.9. Các hoá chất hoặc vật liệu nhân tạo: Có những thành phần mà khoáng vật không cung cấp đủ, ta phải cho vào bằng các hoá chất thô: xôđa, Na_2SO_4 , B_2O_3 , H_3BO_4 , PbO ,... và ngay cả một số nguyên tố hiếm quý.

1.2. Nguyên liệu phụ

Là những khoáng vật, hoá chất hoặc vật liệu nhân tạo khi cho vào phối liệu sẽ làm tốt thêm một tính chất nào đó của sản phẩm, hoặc tạo điều kiện cho một giai đoạn của quá trình công nghệ... Vì nguyên liệu phụ dùng theo yêu cầu

riêng của từng loại sản phẩm, cho nên sẽ nêu cụ thể ở phần sản xuất từng sản phẩm.

2. Sản xuất chất kết dính

Chất kết dính là vật chất khoáng ở dạng bột nghiền mịn, có được khi nung đá vôi, thạch cao hoặc hỗn hợp đá vôi, đất sét. Trộn bột với nước, trở nên dẻo, thuận tiện cho việc tạo hình, sau một thời gian cứng rắn lại. Theo tính chất chủ yếu chia làm ba loại:

– *Chất kết dính trong không khí*: chỉ có khả năng đông rắn và giữ được độ bền trong không khí gồm vôi, thạch cao, các chất kết dính manhezi.

– *Chất kết dính chịu nước*: có khả năng đông rắn và giữ được độ bền cả ở trong nước gồm vôi thủy, xi măng La Mã, xi măng poóc lăng, xi măng alumin và các loại xi măng khác trên cơ sở xi măng poóc lăng.

– *Chất kết dính đặc biệt*: có những tính chất đặc biệt như chịu axit, chịu nhiệt, đông rắn nhanh...

Trong xây dựng, chất kết dính được sử dụng ở các dạng: bột nhào (gắn và tạo hình), vữa xây, vữa trát, bê tông, bê tông cốt thép.

2.1. Sản xuất vôi

2.1.1. Giới thiệu chung

Nung các loại nham thạch chứa CaCO_3 sẽ được CaO gọi là vôi sống, cho vào nước được vôi tôi. Trộn vôi tôi với cát, xỉ... để trong không khí sẽ đông rắn lại. Vôi dùng làm vữa xây trát, đóng gạch silicat, dùng trong nông nghiệp bón đất chua. Trong hoá chất dùng để tẩy, để điều chế bột nhẹ, dùng trong công nghiệp soda.

Người ta phân vôi thành các loại:

- Vôi béo: ít tạp chất, dễ tôi
- Vôi gầy: nhiều tạp chất, tôi khó
- Vôi ít MgO ($\text{MgO} < 5\%$)
- Vôi nhiều MgO ($\text{MgO}: 5\text{--}20\%$)
- Vôi dolomi ($\text{MgO}: 20\text{--}40\%$)
- Vôi tôi nhanh: thời gian tôi ~ 10 phút
- Vôi tôi chậm: thời gian tôi trên 30 phút.

2.1.2. Nguyên liệu để sản xuất vôi

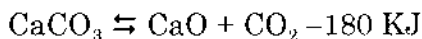
Nguyên liệu chủ yếu là các nham thạch thiên nhiên có chứa CaCO_3 , gọi là đá vôi. Đá vôi chia làm 3 loại:

Loại A:	95% CaCO_3	2,5% MgCO_3	2,5% tạp chất đất sét
Loại B:	82% CaCO_3	10% MgCO_3	8% tạp chất đất sét
Loại C:	50% CaCO_3	40% MgCO_3	8% tạp chất đất sét

2.1.3. Sản xuất vôi

a. Nung vôi

Khi nung, đá vôi bị phân huỷ để tạo thành CaO và CO_2 , phản ứng thuận nghịch và thu nhiệt:



b. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nung vôi

– Nhiệt độ ở nhiệt độ $> 600^\circ\text{C}$, đá vôi bắt đầu phân huỷ. Tăng nhiệt độ, quá trình phân huỷ tăng. Khi nhiệt độ $> 900^\circ\text{C}$ quá trình phân huỷ xảy ra mãnh liệt. Trong thực tế người ta nung vôi ở $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$. Nếu nhiệt độ trên 1200°C thì các oxit trong tạp chất như SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 sẽ tác dụng với CaO tạo thành các khoáng canxi silicat ($\text{CaO}.\text{SiO}_2$), canxialuminat ($\text{CaO}.2\text{Al}_2\text{O}_3$; $5\text{CaO}.3\text{Al}_2\text{O}_3$) và canxiferit

($2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Vôi thu được ở nhiệt độ cao như vậy có tính chất của vôi thủy. Vôi loại này khó tôi, hoạt tính giảm.

– Áp suất: Để phản ứng chuyển dịch về phía tạo thành CaO thì CO_2 phải được tách khỏi vùng phản ứng. Ở nhiệt độ 900°C áp suất phân huỷ CaCO_3 bằng áp suất khí quyển bên ngoài và ở đây CaCO_3 phân huỷ mạnh nhất. Vì vậy trong lò vôi điều kiện thoáng khí là cần thiết.

– Kích thước nguyên liệu: Nguyên liệu cho vào lò to nhỏ khác nhau dễ sinh hiện tượng có chỗ vôi sống và có chỗ vôi quá lửa. Kích thước nguyên liệu bé, thời gian nung được rút ngắn, nhưng quá bé dễ bị vỡ vụn, tắc lò và vôi vụn lẫn vào tro nhiên liệu. Kích thước còn phụ thuộc vào cấu tạo lò nung. Thông thường đá cỡ 60–200mm, lớn nhất không quá 300mm. Điều kiện quan trọng là cần có sự đồng đều, không to quá và nhỏ quá. Kích thước nhiên liệu ứng với cỡ nguyên liệu trên, từ 40–600mm.

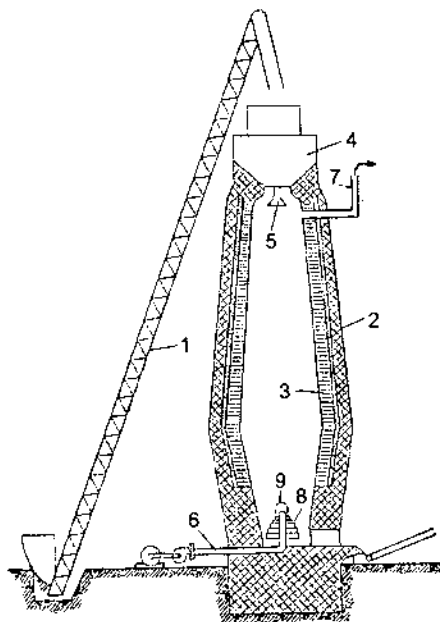
– Thành phần hoá học: Vôi ít tạp chất dễ nung, dễ tôi. Nếu lẫn nhiều tạp chất sét, tạo thành vôi thủy khó tôi. Nếu lẫn nhiều MgCO_3 , khi phân huỷ tạo MgO . Oxit này hidrat hoá chậm và không có tính ổn định. Đá vôi chứa trên 95% CaCO_3 , thấp hơn 2,5% MgCO_3 dùng nung vôi là tốt nhất.

c. *Lò nung vôi*: Có nhiều loại lò nung vôi: lò đẩy, lò đứng, lò vòng, lò quay, lò tầng sôi. Phổ biến hiện nay, người ta dùng lò đứng kiểu liên tục; ở Việt Nam còn dùng phổ biến loại lò đẩy sản xuất vôi gián đoạn. Hiện nay, một số cơ sở sản xuất vôi dùng lò đứng nửa liên tục và liên tục.

– Lò đẩy: là loại lò thủ công, dung tích lò có thể đến 150m^3 , kích thước nguyên liệu xếp vào lò từ 150–300mm. Lò làm việc gián đoạn từng mẻ theo chu kì 12 đến 20 ngày, trong đó thời gian nung 5–9 ngày. Nhiên liệu là các loại than,

củi. Lò đẩy xây dựng đơn giản, vốn ít, dùng được các loại nhiên liệu khác nhau nhưng năng lượng tiêu tốn lớn khoảng 50–30% theo sản phẩm, chừng 16.800KJ/kg CaO, phẩm chất kém, làm việc nặng nhọc.

– Lò đứng: làm việc nửa liên tục hoặc liên tục, thủ công hoặc cơ khí hoá. Có thể dùng nhiên liệu rắn, khí hoặc bán khí. Kích thước lò: đường kính 1–4m; cao 8–20m, nguyên liệu vào lò cỡ 60–80mm đối với lò thông gió cưỡng bức tự nhiên. Tiêu tốn nhiên liệu tùy theo dạng nhiên liệu từ 4180 – 6400KJ/kg CaO (hình 7.1).



Hình 7.1. Lò đứng nung vôi liên tục

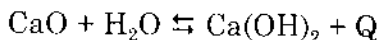
- 1. Tời tải đá vôi; 2. Vỏ lò; 3. Gạch chịu nhiệt; 4. Phễu nạp liệu; 5. Nón phân bố;
6. Ống dẫn không khí vào; 7. Khí ra lò; 8. Ghi lò; 9. Mũ gió.**

2.1.4. Ứng dụng của vôi

Vôi dùng phổ biến cho các công trình xây dựng ở trên cạn không đòi hỏi cường độ cao. Vôi pha thêm phụ gia thủy để sản xuất các loại xi măng có cường độ thấp.

Vôi sử dụng trong công nghiệp hoá chất: sản xuất gạch silicat, điều chế CaCO_3 tinh khiết làm phụ gia cho công nghiệp xà phòng, thuốc đánh răng, cao su. Vôi còn được sử dụng trong công nghiệp tinh chế đường, tẩy vôi sợi, khử chua đất trong nông nghiệp, chống ẩm cho kho tàng.

2.1.5. Tôi vôi: Cho vôi sống vào nước có phản ứng



Đây là quá trình dị thể rắn – lỏng tỏa nhiệt.

– Ở nhiệt độ cao, màng keo Ca(OH)_2 tạo ra ít tan trong nước, nên ngăn cản nước xâm nhập vào trong để hydrat hoá CaO tiếp. Vì thế phải giảm nhiệt độ khi tôi.

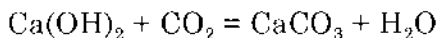
– Vôi ít tạp chất, giàu CaO dễ tôi. Vôi nung già khó tôi.

– Hạt vôi sống nhỏ, tôi nhanh hơn. Vôi bảo quản lâu trong không khí sẽ có lớp màng Ca(OH)_2 và CaCO_3 tạo ra bao quanh cục vôi (do tác dụng với H_2O và CO_2 của khí quyển) ngăn cản sự xâm nhập của nước, nên khó tôi hơn.

– Lượng nước nhiều hơn lí thuyết 2–3 lần vì sữa vôi ngậm nước tạo thành gel.

– Tôi vôi tiến hành trong thùng quay, có cánh khuấy với bộ phận làm lạnh bằng nước. Vôi tôi nên ủ lâu để vôi chín vì có những phần hydrat hoá rất chậm. Nếu dùng ngay, sau khi cấu kiện đã cứng rắn, các phần này mới hút ẩm làm nở thể tích, do đó làm nổ mặt các cấu kiện.

2.1.6. Sự đông rắn của vôi: Sữa vôi tách nước lí học, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dần dần kết tinh ra từ dung dịch bão hoà, gặp CO_2 sẽ cacbonat hoá:



Trong nước, vôi không đông rắn được vì thiếu CO_2 và phải nhả nước vào môi trường. Vôi đông rắn chậm vì lớp $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và CaCO_3 ngăn cản CO_2 xâm nhập và nước thoát ra. Khi đông rắn, vôi co thể tích. Trộn cát và xỉ vào vôi để chống co, tạo khe hở cho CO_2 vào và H_2O ra. Mặt khác, chúng là phần cứng để tăng cường độ cho vữa vôi. Trộn thêm rỉ đường, rơm, mùn cưa, bột giấy... ngoài tác dụng trên, các nguyên liệu này gặp vôi sinh ra khí CO_2 ngay trong vữa kích thích đông rắn nhanh, vì tạo ra hợp chất $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

2.2. Sản xuất xi măng poóc lăng

2.2.1. Đại cương về xi măng poóc lăng

Xi măng poóc lăng là chất kết dính chịu nước quan trọng. Tuy điều kiện môi trường sử dụng mà người ta sử dụng nhiều loại xi măng poóc lăng khác nhau. Nguyên liệu để sản xuất xi măng chủ yếu đi từ đá vôi và đất sét. Quá trình sản xuất gồm 3 công đoạn chính:

- Chuẩn bị nguyên liệu và phối liệu (theo yêu cầu của phương pháp sản xuất).
- Nung phối liệu đến 1450°C và làm lạnh đột ngột qua 675°C , tạo ra những hạt kết khối gọi là clanhke.
- Nghiền clanhke, trộn thêm phụ gia và đóng bao bột xi măng.

Công đoạn 1 và 2 là quan trọng nhất vì nó quyết định chất lượng clanhke, công đoạn 3 chủ yếu là quá trình cơ học. Tính chất và thành phần của xi măng phụ thuộc chủ yếu vào

tính chất và thành phần của clanhke. Vì thế nghiên cứu sản xuất xi măng cơ bản là nghiên cứu sản xuất ra clanhke.

2.2.2. *Những đặc trưng của thành phần clanhke*

Trong clanhke có một số oxit chính (xem bảng 7.1), chúng kết hợp với nhau tạo thành khoáng. Như vậy, thành phần clanhke có thể đặc trưng bằng thành phần hoá học các oxit, bằng thành phần các khoáng, hoặc bằng tỉ lệ các oxit chính (gọi là hệ số hoặc modun).

+ Đặc trưng clanhke bằng thành phần hoá học

Theo phương pháp phân tích hoá học, cho ta thành phần clanhke (như bảng 7.1), ta xét vai trò từng oxit.

– CaO là thành phần chủ yếu (63–67%), yêu cầu phải liên kết với SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 để tạo thành khoáng. Nếu CaO tự do, gây tác hại cho sự biến đổi thể tích cấu kiện (giống vôi già). Tăng CaO , xi măng đông rắn nhanh nhưng tính chịu nước giảm.

– SiO_2 là thành phần quan trọng. Nó cũng phải kết hợp với CaO tạo ra khoáng kết dính và chịu nước. Tăng SiO_2 trong clanhke sẽ tăng độ bền sunfat của xi măng.

– Al_2O_3 : kết hợp với CaO tạo ra các khoáng rắn nhanh, nhưng độ bền nước và môi trường sunfat kém, kém bền ở nhiệt độ cao.

– Fe_2O_3 : làm nhiệm vụ hạ thấp nhiệt độ xuất hiện pha lỏng, tạo điều kiện phản ứng tạo khoáng C_3S thuận lợi. Tăng Fe_2O_3 , xi măng sẽ đông rắn chậm, nhưng bền trong môi trường sunfat và trọng lượng riêng của xi măng tăng lên.

– MgO : trong clanhke có hại, giống CaO tự do.

– Na_2O và K_2O làm tốc độ ninh kết của xi măng không ổn định, tạo ra những vết loang lỗ trên bề mặt cấu kiện.

+ Đặc trưng clanhke bằng thành phần khoáng

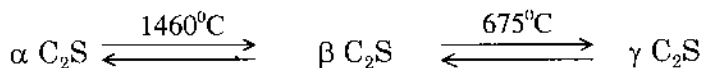
Nếu kí hiệu $\text{CaO} = \text{C}$, $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$ và $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$ thì khi nhìn qua kính hiển vi phân cực, ta thấy clanhke chứa các khoáng chất chủ yếu là alit (C_3S) và bêlit (C_2S) (chiếm 80%). Phần còn lại là chất đệm gồm các alominat canxi, xelit (thường là C_4AF) và vật chất không kết tinh, khi làm lạnh tạo thành pha thuỷ tinh. Ngoài ra còn một lượng CaO tự do, SiO_2 tự do và tinh thể periclac (MgO). Ta xét sự hình thành và tính chất một số khoáng.

● Các khoáng silicat canxi:

Trong clanhke chỉ có hai loại: C_3S và C_2S .

C_3S là khoáng quan trọng nhất, được tạo thành ở khoảng 1338–1450°C và chỉ tạo thành khi có mặt pha lỏng. Khi nghiền mịn, C_3S có tính kết dính rõ rệt, tốc độ đông rắn nhanh và cường độ cao. Việc tạo ra nhiều C_3S khi đông rắn thuỷ phân ra Ca(OH)_2 làm giảm độ bền nước (khắc phục bằng cách cho thêm phụ gia thuỷ có SiO_2 hoạt tính để tác dụng với Ca(OH)_2).

C_2S có 3 dạng thù hình



Nếu có $\gamma \text{ C}_2\text{S}$ thì xi măng bị giảm cường độ. Nếu có $\beta \text{ C}_2\text{S}$ chuyển sang $\alpha \text{ C}_2\text{S}$, thể tích nở thêm 10% làm xi măng tả thành bột. Chỉ có α và β có tính đông rắn (tính kết dính). Nung xi măng ở 1450°C nên không có $\alpha \text{ C}_2\text{S}$. Để duy trì $\beta \text{ C}_2\text{S}$ phải làm lạnh nhanh clanhke qua 675°C để $\beta \text{ C}_2\text{S}$ không kịp chuyển sang $\gamma \text{ C}_2\text{S}$. Đồng thời khi nung cho thêm phụ gia khoáng hoá là Cr_2O_3 , B_2O_3 tạo điều kiện tăng trưởng và ổn định $\beta \text{ C}_2\text{S}$.

Cơ cấu làm lạnh của lò quay tốt hơn lò đứng nên chất lượng clanhke lò quay tốt hơn. C_2S đông rắn chậm hơn C_3S , cường độ ban đầu không cao, càng về sau càng phát triển tốt.

● Các khoáng aluminat canxi: trong clanhke xi măng poóc lăng chỉ có hai loại C_3A và C_5A_3 . C_3A là khoáng đông rắn nhanh nhất, khi đông rắn toả nhiều nhiệt, cường độ ban đầu phát triển cao. Nhưng C_3A không bền nước bằng các các silicat.

C_5A_3 không bền, chuyển dần thành C_3A và CA . Khoáng C_5A_3 có quá trình ninh kết rất nhanh và cường độ ban đầu phát triển cao hơn cả C_3A .

– Các khoáng alumôferit canxi và ferit canxi: trong clanhke chỉ có C_4AF và C_2F . Khoáng C_4AF tồn tại ở dạng dung dịch rắn. Cả C_4AF và C_2F đều có tính kết dính, quá trình đông rắn chậm và cường độ kém hơn C_3S , C_3A ... Nhưng đặc điểm của chúng là bền nước và là khoáng nặng nhất trong clanhke xi măng poóc lăng.

– Các hợp chất chứa kiềm, thường gặp là $K_2O.23CaO.12SiO_3$ và $Na_2O.8CaO.3Al_2O_3$. Chúng có trong xi măng rất ít nhưng làm giảm chất lượng của xi măng nên phải hạn chế đưa kiềm vào theo phối liệu.

– Các oxit chưa phản ứng như CaO , SiO_2 , MgO đều ảnh hưởng không tốt đến xi măng.

Hàm lượng các khoáng trong clanhke có giới hạn rộng $C_3S - 10 \div 50\%$; $C_2S - 22 \div 38\%$; $C_3A - 7 \div 12\%$; $C_4AF - 10 \div 15\%$ còn lại là pha thủy tinh. Tổng số các khoáng chính bao giờ cũng chiếm khoảng $95 \div 96\%$ (pha thủy tinh $4 \div 5\%$).

2.2.3. Nguyên liệu và nhiên liệu

Để sản xuất xi măng poóc lăng, người ta dùng những nguyên liệu sau:

– Đá vôi: chủ yếu cung cấp CaO. Trong đá vôi có lẫn tạp chất đất sét và cát quắc SiO_2 . Các tạp chất này cũng là thành phần của xi măng nên cũng đưa chúng vào để tính toán phối liệu.

Để cung cấp CaO còn dùng đá phấn, đá cẩm thạch, đá hoa cương...

– Đất sét: cung cấp oxit Al_2O_3 , Fe_2O_3 và SiO_2 . Trường hợp đất sét không cung cấp đủ Fe_2O_3 thì phải dùng quặng sắt thêm vào. Tạp chất của đất sét thông thường là các oxit kiềm, không có lợi cho xi măng poóc lăng.

– Các phụ gia: để tăng cường hoặc hạn chế một tính chất nào đó của xi măng, ta còn đưa thêm vào một số phụ gia. Tùy thuộc yêu cầu mà đưa phụ gia vào nhiều hay ít, trước hay sau khi nung.

– Nhiên liệu nung xi măng thường dùng nhiên liệu lỏng, nhiên liệu khí và nhiên liệu rắn nghiền mịn. Khi dùng nhiên liệu rắn (than đá), nếu nung ở lò đứng thì than nghiền lẫn cùng với phối liệu, nếu nung ở lò quay thì hạt than được phun thẳng vào vùng nung của lò. Như vậy tro than (gồm các oxit của đất sét, đá vôi...) lẫn hoàn toàn vào phối liệu và sản phẩm xi măng. Cho nên khi tính toán phối liệu phải kể đến thành phần của tro than.

Từ những lí do nêu trên, yêu cầu nhiên liệu rắn nung xi măng phải ít tro. Loại than dùng cho lò đứng phải ít chất bốc dễ cháy âm ỉ trong viên phối liệu. Còn dùng cho lò quay, cần tạo ngọn lửa cháy dài nên than phải nhiều chất bốc.

2.2.4. Quá trình nung luyện clanhke

Khi nung, đất sét bị mất nước, đá vôi bị phân huỷ tạo thành những oxit hoặc những hợp chất có hoạt tính cao, phản ứng được với nhau (xem lại phần nguyên liệu đất sét và

phản ứng khi nung đá vôi). Các phản ứng này có thể xảy ra ngay ở pha rắn, có thể ở pha lỏng, nóng chảy. Lò nung xi măng làm việc theo nguyên tắc: phối liệu chuyển động từ vùng nhiệt độ thấp đến vùng nhiệt độ cao nhất, sau đó được làm lạnh nhanh. Vì thế mức độ phản ứng tạo khoáng cũng phụ thuộc vào mức độ tăng nhiệt độ của phối liệu trong lò.

– Ở khoảng nhiệt độ nhỏ hơn 600°C , đất sét mất nước lí học và hoá học. Đá vôi chưa phân huỷ.

– Khoảng $600 - 800^{\circ}\text{C}$: đất sét bắt đầu phân huỷ thành oxit Al_2O_3 và 2SiO_2 . Đá vôi bắt đầu phân huỷ tạo ra CaO .

– Khoảng $800 - 1000^{\circ}\text{C}$, xảy ra phản ứng ở trạng thái rắn: Al_2O_3 tác dụng với CaO tạo ra $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$, tăng dần nhiệt độ sẽ tạo thành các khoáng aluminat canxi có độ bazic cao hơn như C_5A_3 rồi C_3A .

– Vào khoảng 900°C oxit sắt Fe_2O_3 (do đất sét phân huỷ) hoặc có trong phối liệu, tác dụng với CaO tạo thành C_2F . Ở 1250°C , C_2F tham gia phản ứng với aluminat (C_3A) canxi để tạo thành alumo – pherit canxi (như C_4AF).

– Phản ứng của CaO với SiO_2 bắt đầu ở nhiệt độ khoảng $800-900^{\circ}\text{C}$ tạo thành C_2S . Nếu cấu trúc SiO_2 là vô định hình thì phản ứng này tiến hành rất dễ dàng, với SiO_2 tinh thể thì khó khăn hơn.

Như vậy các khoáng chính như C_3A , C_5A_3 , C_2S , C_4AF hầu hết được tạo thành ở vùng nhiệt độ dưới 1300°C , và các phản ứng xảy ra ở pha rắn. Khoáng quan trọng nhất là C_3S do tác dụng C_2S và CaO ở trạng thái rắn xảy ra rất chậm. C_3S chủ yếu được tạo thành khi hỗn hợp phản ứng có mặt pha lỏng.

– Tối khu vực nhiệt độ cao nhất của lò 1450°C , các aluminat canxi, alumo – ferit canxi nóng chảy thành pha lỏng, nhờ đó

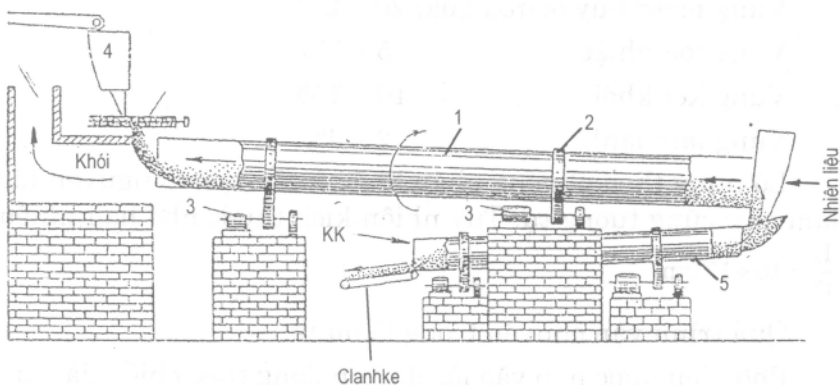
C_2S và CaO khuếch tán vào pha lỏng, tiến hành phản ứng với nhau tạo thành khoáng C_3S . Như vậy trong việc nung phối liệu, điều chủ yếu là phải tạo ra được C_3S (với hàm lượng hơn 50% tổng số khoáng), cho nên phải nung phối liệu đến trạng thái kết khối. Nhiệt độ nung thành phần hoá học nguyên liệu, độ mịn phối liệu, lượng pha lỏng tạo thành khi nung, tốc độ nạp nguyên liệu vào lò, phương pháp nung và làm lạnh clanhke,... là những yếu tố quan trọng để tạo ra clanhke có chất lượng tốt.

Nung xi măng bằng lò đứng hoặc lò quay.

+ Lò đứng: là một mô hình trụ đứng, rỗng, chiều cao: đường kính bằng 3,4 – 4 lần. Chia làm 3 vùng: vùng sấy, vùng nung và vùng làm lạnh.

+ Lò quay (lò nằm nghiêng) (hình 7.2)

Lò quay là loại lò được sử dụng phổ biến ở các nhà máy hiện đại như Hoàng Thạch, Hải Phòng, Bỉm Sơn, Bút Sơn v.v...



Hình 7.2. Lò quay nung xi măng

**1. Vỏ lò bằng thép; 2. Bánh răng truyền động; 3. Động cơ truyền động;
4. Phễu nạp nguyên liệu; 5. Làm lạnh clanhke.**

Loại này có thể nung theo phương pháp khô hoặc phương pháp ướt.

Lò nung theo phương pháp ướt còn gọi là lò quay, có thiết bị trao đổi nhiệt bên trong. Về chất lượng, phương pháp ướt có độ đồng đều cao nhất, điều kiện vệ sinh trong sản xuất dễ đảm bảo tốt hơn.

Loại lò quay theo phương pháp ướt là một ống kim loại hình trụ rỗng, đặt nghiêng 1 góc $3 - 5^{\circ}$, tỉ số
$$\frac{\text{Chiều cao}}{\text{Đường kính}} = \frac{L}{D} = 30 - 40 \text{ lần.}$$

Toàn bộ chiều dài lò được đặt trên hệ thống đỡ có con lăn, đặt trên trụ lò bằng bê tông. Lò làm việc theo nguyên tắc ngược chiều: nguyên liệu vào đầu cao (đầu lạnh) chuyển ra đầu thấp (đầu nóng của lò), nhiên liệu và khí đi vào đầu thấp. Lò chia làm 6 vùng:

Vùng sấy và đốt nóng 50 – 60% chiều dài lò (đầu cao)

Vùng phân huỷ (canxi hoá) 20 – 23%

Vùng toả nhiệt 5 – 7%

Vùng kết khối 10 – 15%

Vùng làm lạnh 2 – 4%

Lò nung theo phương pháp khô về cấu tạo và nguyên tắc làm việc cũng tương tự. Tuy nhiên kích thước nhỏ hơn nhiều
$$\frac{L}{D} = 15 - 17 \text{ lần.}$$

Quá trình vận chuyển trong lò nung:

Phối liệu được nạp vào lò, chuyển động theo chiều dài của lò chủ yếu là trượt trên bề mặt lớp lót vỏ lò với tốc độ khác nhau tùy theo kích thước hạt. Thời gian vật liệu lưu trong lò vào khoảng 3 – 6 giờ.

Ở vùng sấy, nếu theo phương pháp ướt, độ ẩm vào khoảng 29 – 53%. Độ ẩm ra khỏi vùng sấy không được < 8–10% (tránh hiện tượng cháy xích và bụi theo khí thải ra nhiều), cuối vùng sấy nhiệt độ đạt 200°C.

Vùng đốt nóng, nhiệt độ 200–650°C vật liệu mất nước hoá học.

Vùng canxi hoá, nhiệt độ 650–1200°C. CaCO_3 và MgCO_3 , đất sét được phân huỷ hoàn toàn cho các oxit riêng biệt và hoạt tính như SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO kết hợp với các oxit này cho các khoáng như C_2F , CA , C_2S ,...

Vùng phản ứng toả nhiệt, $t^0 = 1200^\circ\text{C}$ – 1300°C tạo các khoáng C_2S , C_2F , C_4AF , C_3A_3 , đồng thời phát sinh một lượng CaO tự do, MgO .

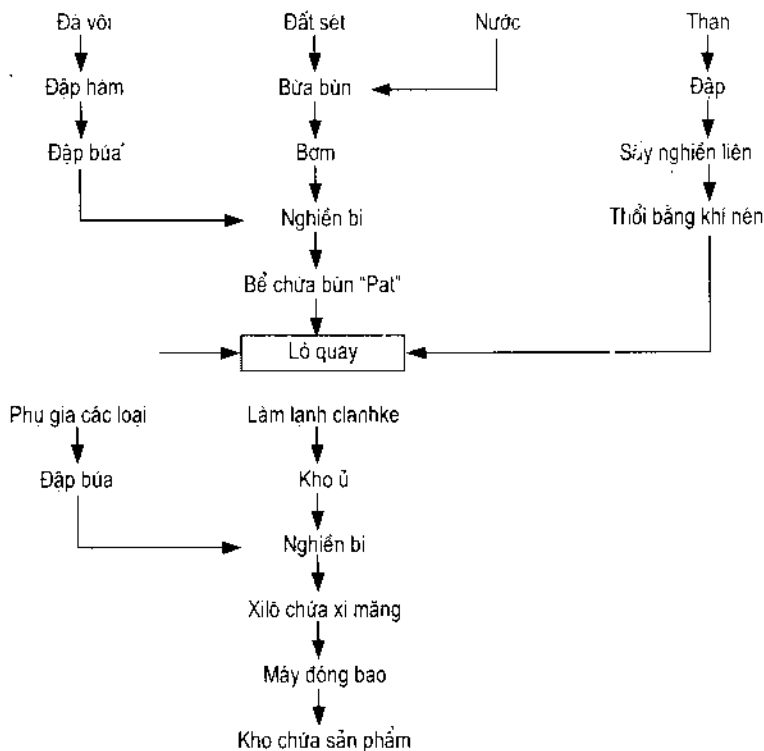
Vùng kết khối, $t^0 = 1300$ – 1450°C . Một phần phối liệu bị nóng chảy tạo chất lỏng. Sản phẩm bắt đầu kết khối. Hàm lượng pha lỏng khoảng 15–35%. Nếu hàm lượng pha lỏng thấp hơn, pha lỏng khó kết khối, nhiệt độ nung phải cao, vật liệu lót lò dễ hỏng nhưng clanhke có chất lượng cao. Ngược lại hàm lượng pha lỏng cao hơn clanhke tạo cục rất lớn, vật liệu đóng thành từng tảng bám vào lò làm ảnh hưởng đến sự vận chuyển của lò.

Vùng làm lạnh, $t^0 = 1300$ – 1000°C , một phần pha lỏng kết tinh, còn C_2S , C_3A , C_4AF , MgO , CaO tự do tách ra ở dạng tinh thể, một phần pha lỏng đông cứng lại thành thuỷ tinh clanhke.

Vật liệu ra khỏi lò nung nhiệt độ 100–200°C. Đây mới là bán thành phẩm kiêm phụ gia, tiếp tục ủ, nghiền và đóng bao để chống ẩm và dễ vận chuyển.

Có 3 phương pháp sản xuất, chủ yếu phụ thuộc vào lò nung. Việc chọn dây chuyền tùy theo điều kiện kinh tế và kỹ thuật (nguyên liệu, năng lượng, thiết bị, chất lượng xi măng,

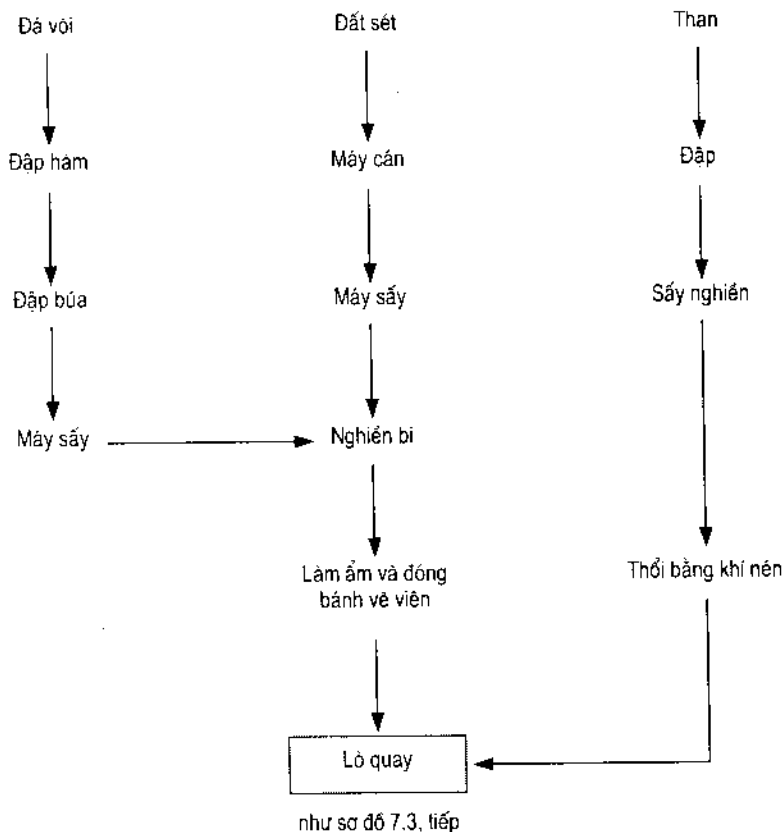
vốn đầu tư...). Ta so sánh một vài điểm của các phương pháp (hình 7.3, 7.4, 7.5).



Hình 7.3. Sơ đồ sản xuất xi măng theo phương pháp ướt lò quay

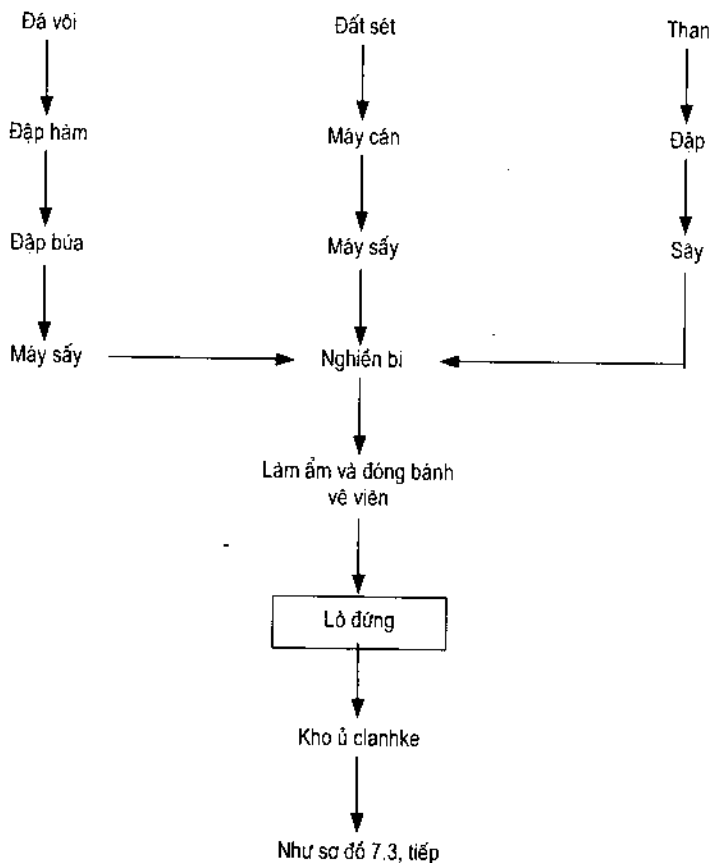
-- Phương pháp ướt lò quay tiêu tốn năng lượng cho đập nghiền ít, nhưng năng lượng để nung lại nhiều hơn các phương pháp khô.

– Diện tích sản xuất theo phương pháp khô nhỏ hơn vì lò quay theo phương pháp này ngắn, còn lò đứng thì mặt bằng xây dựng nhỏ.



Hình 7.4. Sơ đồ sản xuất xi măng theo phương pháp khô lò quay

- Chất lượng sản phẩm: Phương pháp ướt tốt hơn vì nguyên liệu vào đồng đều hơn. Chất lượng xi măng lò quay tốt hơn lò đứng vì phối liệu nung được đảo trộn và sản phẩm lò quay làm lạnh tốt hơn.
- Vệ sinh công nghiệp: Phương pháp ướt tốt hơn do phương pháp khô bụi hơn.



Hình 7.5. Sơ đồ sản xuất xi măng theo phương pháp khô lò đứng

2.2.5. Quá trình gia công clanhke thành xi măng poóc lăng

Sau khi ra khỏi lò nung, clanhke được làm nguội nhanh đến nhiệt độ 100–200°C. Đây mới là bán thành phẩm, cần phải tiếp tục quá trình ủ, nghiền mịn, đóng bao.

Ủ clanhke: mục đích làm lạnh clinke, có thời gian để CaO tự do hút ẩm của không khí chuyển thành Ca(OH)_2 làm

nở thể tích. Viên clanhke nứt nẻ dễ nghiền. Ủ trong các nhà bao che thoáng, có gầu trực đảo trộn.

Thời gian ủ từ 10 ngày đến hàng tháng (thường 10–15 ngày).

– Nghiền clanhke: nhằm tăng bề mặt của hạt xi măng để phản ứng với nước tốt khi ninh kết đóng rắn. Độ mịn bột xi măng càng cao, cường độ xi măng càng lớn. Với xi măng poóc lăng P400 (mác 400kg/cm^2) thường có độ mịn là 8–10% còn lại chân sàng N^{00085} (4900 lỗ/cm^2) $\sim 0,06\text{mm}$.

Nghiền xi măng bằng máy nghiền bi; khi nghiền cho thêm các loại phụ gia cần thiết cho xi măng như phụ gia điều chỉnh tốc độ ninh kết $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và phụ gia thủy.

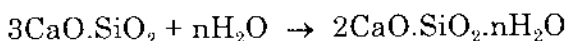
– Chứa và đóng bao: bột xi măng chứa trong các xilô có dung tích 1000–10.000 tấn, có bố trí thông gió và thiết bị rút xi măng đem đi đóng bao. Xi măng được đóng trong các bao giấy cách ẩm, trọng lượng 50kg, hoặc đóng vào thùng gỗ, thùng tôn, stéc... để vận chuyển đến nơi sử dụng. Trong giai đoạn đóng bao, chú ý rút ngắn thời gian để chống ẩm cho xi măng.

Nói chung tránh bảo quản xi măng lâu trong kho. Khi bảo quản lâu trong không khí, xi măng dễ hút ẩm và vón cục do CO_2 và hơi nước tác dụng. Trung bình xi măng bảo quản trong kho với điều kiện tốt trong ba tháng giảm chất lượng 10–20%, sau sáu tháng giảm 15–30% và sau 1 năm giảm 25–40%.

2.2.6. Sự đóng rắn của xi măng poóc lăng

a. Phản ứng giữa các khoáng xi măng với nước

– Khoáng C_3S tác dụng với nước, gây ra phản ứng thủy phân



– Khoáng C_3A tác dụng với nước gây ra phản ứng hidrat hoá. Sản phẩm là $3CaO.Al_2O_3.(10-12)H_2O$ ở nhiệt độ thấp. Khi tăng nhiệt độ, chuyển dần thành $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$.

– Khoáng C_3A_3 tác dụng với nước, gây ra phản ứng thủy phân, sản phẩm là $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ và $Al(OH)_3$.

– Khoáng C_4AF tác dụng với nước, gây ra phản ứng thủy phân và sản phẩm là $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ và $CaO.Fe_2O_3.pH_2O$.

– Khoáng C_2F tác dụng với nước, gây ra phản ứng hidrat hoá sản phẩm là $2CaO.Fe_2O_3.qH_2O$.

b. Các giai đoạn của quá trình lí học khi đông rắn

Xét về mặt lí học, quá trình đông rắn gồm 3 giai đoạn:

– Giai đoạn hoà tan: xảy ra nhanh, tốc độ không đáng kể.

– Giai đoạn ninh kết: sau khi hoà tan, các khoáng tồn tại ở dạng "gel" (keo). "Gel" tách nước mất dần tính dẻo trở thành trạng thái rắn. Tốc độ ninh kết là thời gian mất tính dẻo đó.

– Giai đoạn đông rắn: sau khi ninh kết, khối xi măng cứng rắn dần và phát triển cường độ.

Phụ gia điều chỉnh là thạch cao, cho vào làm chậm giai đoạn ninh kết. Ví dụ: các aluminat hoà tan tạo ra "gel", một phần "gel" hoà tan tách ra ion hoá trị ba Al^{3+} có lực keo tụ lớn làm tốc độ ninh kết nhanh. Khi cho thạch cao tác dụng với hidro – aluminat hoà tan tạo thành hidro – sunfo – aluminat không hoà tan. Dung dịch mất ion hóa trị ba, lực keo tụ giảm, tốc độ ninh kết chậm lại. Thực tế thường giữ khoảng thời gian từ khi bắt đầu đến khi kết thúc ninh kết 0,75–12 giờ.

3. Sản xuất thủy tinh

Thủy tinh là vật thể vô định hình, đồng nhất, đẳng hướng; có được khi làm quá lạnh chất nóng chảy của oxit silic với các oxit khác. Dựa vào công dụng và một số tính chất cơ bản, thủy tinh được phân thành các loại:

- Thủy tinh dùng trong xây dựng: kính là, thủy tinh bọt, gạch thủy tinh, thủy tinh cốt thép.

- Thủy tinh dân dụng: chai lọ, bao bì, cốc, bát, đĩa...

- Thủy tinh bền hoá bền nhiệt: dụng cụ thí nghiệm, thủy tinh thạch anh, thủy tinh hàm lượng SiO_2 cao, thủy tinh làm bóng đèn phích nước.

- Thủy tinh quang học: dùng trong dụng cụ quang học, có thể trong suốt hoặc có màu.

- Thủy tinh điện chân không.

- Thủy tinh sợi và cốt thép: dùng trong công nghệ vỏ tàu thủy, các chi tiết bao che bền hoá, bền cơ.

- Thủy tinh an toàn: làm kính ô tô, máy bay (tác động lực lớn không bị vỡ, hoặc khi vỡ không tạo thành mảnh sắc).

- Men tráng kim loại: là loại thủy tinh có độ co giãn nhiệt tương đương với kim loại cần tráng.

- Thủy tinh đặc biệt: có những tính chất đặc biệt như thủy tinh tôi chịu va đập và chịu nhiệt cao hơn, thủy tinh ngăn hoặc cho một số tia đi qua...

- Sitan: là loại thủy tinh có các tính thể kết tinh đều đặn, độ bền nhiệt, bền hoá và bền cơ rất cao.

3.1. Nguyên liệu và phối liệu nấu thủy tinh

3.1.1. Nguyên liệu nấu chính: cung cấp các oxit bảo đảm thành phần hoá học của thủy tinh (như bảng 7.1) gồm có:

– Cát là thành phần chủ yếu, chiếm 60 – 70% lượng phối liệu, cung cấp SiO_2 ; tạp chất Fe_2O_3 có hại, làm thuỷ tinh có màu nên thông thường hàm lượng Fe_2O_3 trong cát phải nhỏ, không vượt quá 0,1 – 0,25%. Với thuỷ tinh cao cấp, Fe_2O_3 nhỏ hơn 0,01%. Người ta có thể nấu thuỷ tinh với thành phần gần 100% SiO_2 sẽ thu được thuỷ tinh có chất lượng rất cao, nhưng nhiệt độ nấu thuỷ tinh này khá lớn (khoảng 1700°C).

– Trùng thạch cung cấp chủ yếu Al_2O_3 cho thuỷ tinh, làm tăng độ bền nhiệt, bền cơ, bền hoá cho thuỷ tinh. Ngoài ra, nó còn cung cấp cho thuỷ tinh oxit kim loại kiềm và SiO_2 .

– Đá vôi và dolomi cung cấp CaO và MgO làm tăng độ bền hoá, hạ thấp nhiệt độ nấu cho thuỷ tinh.

– Hàn the (borac) có công thức $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ cung cấp B_2O_3 và một phần oxit kiềm. Dùng borac tăng tính bền nhiệt, bền hoá cho thuỷ tinh. Thường borac chỉ dùng cho thuỷ tinh thí nghiệm và thuỷ tinh bóng đèn, phích nước.

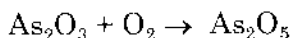
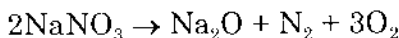
– Xôđa (Na_2CO_3) hoặc natri sunfat Na_2SO_4 , kali cacbonat K_2CO_3 cung cấp oxit kiềm, nhằm hạ thấp nhiệt độ nấu của thuỷ tinh. Ngoài ra, khi phân huỷ chúng toả khí có tác dụng khử bọt ở nhiệt độ thấp. Đưa nhiều kiềm nhiệt độ nấu sẽ giảm nhưng chất lượng sẽ kém (độ bền hoá, độ bền nhiệt).

– Mảnh thuỷ tinh vỡ được dùng một lượng có thể tới 15 – 30%. Mảnh vỡ được coi như một phối liệu của thuỷ tinh nhưng phải bổ sung thêm chất chảy, bổ sung thêm các oxit bị mất mát hoặc bay hơi do nấu lần trước. Có thể nấu thuỷ tinh gần 100% mảnh vỡ, nhưng thuỷ tinh bị vân vì độ nhót lớn. Bổ sung các hoá chất sau này không đảo trộn đều được.

3.1.2. *Nguyên liệu phụ* làm thay đổi tính chất nào đó của thuỷ tinh hoặc rút ngắn thời gian nấu. Nguyên liệu phụ bao gồm:

– Chất khử bột: Cho vào phối liệu, đến nhiệt độ cao bị phân huỷ, tạo thành các bong bóng khí, kéo bột của thuỷ tinh hoặc liên kết với bột khí trong thuỷ tinh kéo chúng ra khỏi khối thuỷ tinh lỏng làm thuỷ tinh trở nên trong suốt. Sự dịch chuyển bong bóng còn làm thuỷ tinh được đảo trộn tốt hơn. Chất khử bột thường dùng như oxit asenic, oxit ăngtimoan, các nitrat, các sunfat... Ví dụ: khi dùng oxit asenic và natri nitrat kết hợp thì cơ chế như sau:

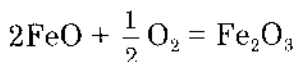
Ở nhiệt độ thấp, NaNO_3 phân huỷ cho oxi tự do, As_2O_3 kết hợp oxi đó, tạo thành oxit có hoá trị cao hơn



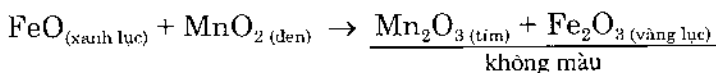
Ở nhiệt độ cao, As_2O_5 phân huỷ thành $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$. Oxi tạo bong bóng, lúc này độ nhớt thuỷ tinh nhỏ, nên bong bóng dễ tập trung nổi lên kéo theo bột trong thuỷ tinh.

As_2O_3 (thạch tín) rất độc nên thuỷ tinh y tế phải thay bằng oxit ăngtimoan Sb_2O_3 ít độc hơn. Hàm lượng chất khử bột trong phối liệu thường dùng 0,25 – 1%.

– Chất khử màu: Thuỷ tinh dễ có màu (xanh, vàng hoặc nâu...). Có màu là vì trong thuỷ tinh có tạp chất sắt. Có thể khử màu bằng cách chuyển màu đậm thành màu nhạt. Ví dụ cho thêm chất oxi hoá vào phối liệu (NaNO_3), sẽ chuyển FeO (xanh lục) về dạng Fe_2O_3 (vàng lục) thì khối thuỷ tinh sáng hơn:



Hoặc dùng phương pháp pha màu:



- Chất nhuộm màu: gồm hai loại:
 - + Chất nhuộm màu phân tử, gồm màu của các oxit vô cơ như oxit mangan có màu tím; oxit coban có màu xanh đậm, oxit catđimi, oxit crôm có màu vàng.
 - + Chất nhuộm màu khuếch tán keo, gồm các hợp chất của vàng, đồng, ăngtimoan nằm trong thuỷ tinh ở dạng phân tán keo. Sau khi thuỷ tinh đã tạo hình, đem gia nhiệt lần hai thì có màu. Ví dụ ta cho màu ngọc tím, Cu_2O và Sb_2O_3 cho màu đỏ...
- Chất làm gọn đục: chủ yếu dùng các chất chứa flo như CaF_2 , Na_2SiF_6 , AlF_3 ... làm cho thuỷ tinh có màu trắng sữa, giống màu của sứ.

3.2.3. *Phôi liệu*

a. Yêu cầu của phôi liệu

- Cỡ hạt: nếu to quá khó nấu, vận chuyển bị phân lớp, nếu nhỏ quá nấp vào lò bị bay bụi. Ví dụ yêu cầu các loại nghiền như cát, đá vôi, dolomi, tràng thạch cỡ hạt lớn nhất là 0,7mm. Đối với xôđa, sunfat cỡ hạt lớn nhất khoảng 0,85mm.
- Độ ẩm: nguyên liệu quá khô khi trộn dễ phân lớp làm thành phần thuỷ tinh không đồng nhất khi nấu. Nguyên liệu quá ẩm nấp vào lò gặp nhiệt độ cao đột ngột bốc hơi nước sẽ cuốn cả bụi phôi liệu bay đi. Yêu cầu độ ẩm phôi liệu là 3-5%; thường làm ẩm cát trước rồi trộn để các nguyên liệu khác bám dính quanh hạt cát, tạo điều kiện phản ứng dễ dàng.
- Hàm lượng khí: phôi liệu phải có chất tạo khí đủ ở nhiệt độ cao để khuấy trộn khối thuỷ tinh lỏng trong giai đoạn nấu.
- Độ đồng nhất: phải đảm bảo để khối thuỷ tinh được đồng nhất không gây ra vân trong sản phẩm.

b. Chuẩn bị phối liệu

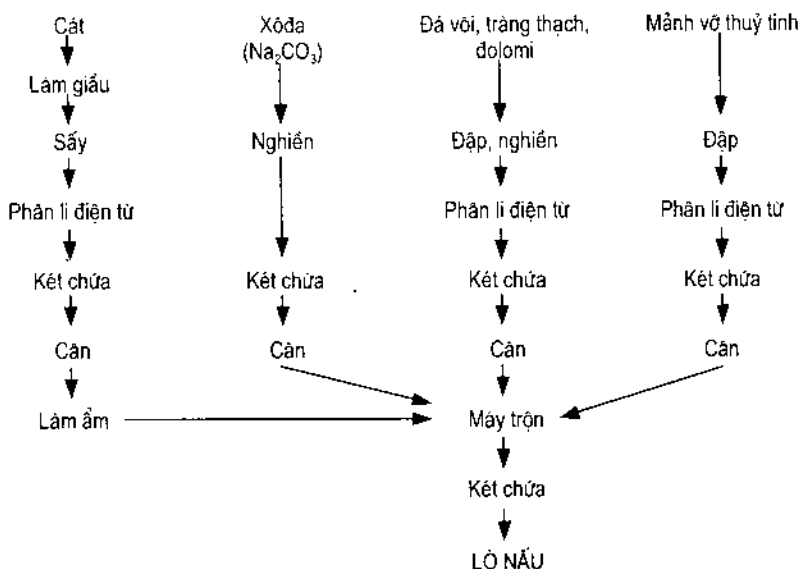
+ Làm giàu cát: chủ yếu tách oxit sắt và các tạp chất hữu cơ... để tách tạp chất của sắt.

+ Sấy nguyên liệu: các loại đá đập nghiền rồi sấy (ở dưới 400°C). Cát sấy ở nhiệt độ cao hơn $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$.

+ Đập, nghiền, sàng nguyên liệu: đến cỡ hạt yêu cầu khoảng 7mm. Phải sàng phân loại cỡ hạt mới trộn đồng đều được. Để tránh hàm lượng sắt do các chi tiết bị mòn làm bẩn phối liệu, thiết bị đập nghiền thường làm bằng thép đặc biệt.

+ Đóng bánh: Khi nạp phối liệu vào lò có nhiệt độ cao, hơi ẩm phối liệu bay đột ngột làm tổn thất bụi phối liệu và gây sai số thành phần phối liệu. Để khắc phục, người ta ép phối liệu thành bánh để nạp vào lò.

3.2. Quá trình sản xuất sản phẩm thủy tinh



Sơ đồ chuẩn bị phối liệu thủy tinh

3.2.1. Các giai đoạn nấu

Tuỳ theo nhiệt độ nấu, người ta chia ra 5 giai đoạn sau:

– Giai đoạn tạo silicat: nhiệt độ đến $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$. Đặc điểm giai đoạn này là phần lớn khí trong phối liệu bay đi. Các phản ứng giữa các oxit chủ yếu ở trạng thái rắn. Cuối quá trình là các hợp chất silicat, không còn từng cấu tử riêng biệt.

– Giai đoạn tạo thuỷ tinh: nhiệt độ khoảng $1150\text{--}1300^{\circ}\text{C}$. Toàn bộ vật chất đã chảy lỏng, khối thuỷ tinh đã trong, nhưng còn vân và bong bóng.

– Giai đoạn khử bọt: nhiệt độ khoảng $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$, ở nhiệt độ này độ nhớt khối thuỷ tinh bé, chất khử bọt bị phân huỷ tạo khí, khí thoát ra làm đảo lộn khối thuỷ tinh lỏng. Cuối giai đoạn, những khí thấy được bằng mắt thường đã bay ra hết. Giữa pha khí và pha lỏng có sự cân bằng. Khối thuỷ tinh trong suốt.

– Giai đoạn đồng nhất: lưu ở nhiệt độ khử bọt. Khối thuỷ tinh không còn vân và bọt nữa. Cả khối thuỷ tinh đã đồng nhất.

– Giai đoạn làm lạnh: giảm nhiệt độ khối thuỷ tinh lỏng đến xuống $1100\text{--}1300^{\circ}\text{C}$, ứng với độ nhớt đảm bảo quá trình tạo hình sản phẩm.

Sự phân chia thành các giai đoạn như trên chỉ là tương đối. Có trường hợp chia làm ba giai đoạn: tạo silicat và thuỷ tinh (gộp giai đoạn 1 và 2), khử và đồng nhất hóa (giai đoạn 3 và 4) và làm lạnh.

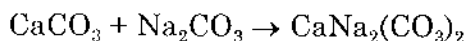
3.2.2. Các phản ứng khi nấu thuỷ tinh

Phối liệu đưa vào nấu thuỷ tinh có thể từ 2 nguyên liệu: cát, xôđa; cũng có thể từ 3 nguyên liệu: cát, đá, đá vôi và nhiều nguyên liệu hơn nữa (rất nhiều cấu tử khác nhau). Để hiểu khái quát, chúng ta xem xét các phản ứng giữa những

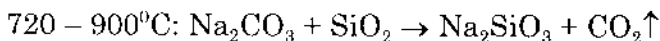
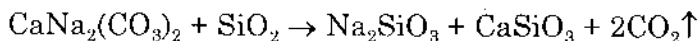
cấu tử chính, có tính chất lí thuyết. Thực tế, quá trình nấu thủy tinh phức tạp hơn nhiều vì mỗi loại nguyên liệu lại gồm nhiều cấu tử.

– Phản ứng hỗn hợp hai cấu tử: chủ yếu là tạo ra các silicat. Qua quá trình nghiên cứu, người ta thấy rằng hỗn hợp SiO_2 và Na_2CO_3 bắt đầu phản ứng ở 720°C . Hỗn hợp SiO_2 và Na_2SO_4 bắt đầu phản ứng ở 1120°C và mãnh liệt ở 1400°C . Hỗn hợp SiO_2 và Ca_2CO_3 bắt đầu phản ứng ở khoảng 800°C và mãnh liệt ở $1100 - 1250^\circ\text{C}$. Tuy nhiên nếu tỉ lệ cấu tử thay đổi thì nhiệt độ nấu phải thay đổi, ví dụ $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 3,0 + 3,5$ thì nhiệt độ nấu từ $1250 - 1350^\circ\text{C}$.

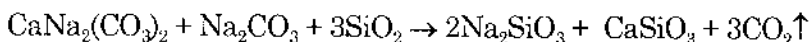
– Phản ứng hỗn hợp 3 cấu tử (áp dụng với trường hợp nấu thủy tinh từ 3 cấu tử $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO}$ đi từ 3 nguyên liệu cát – xôđa – đá vôi). Ở $100 - 120^\circ\text{C}$, nước trong phối liệu bay hơi. Đến 600°C hình thành cacbonat kép:



$600 - 800^\circ\text{C}$: phân huỷ muối kép, hình thành các silicat và toả khí CO_2



$740 - 900^\circ\text{C}$: muối kép và xôđa nóng chảy, tác dụng với SiO_2 tạo thành các silicat

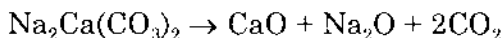


813°C : $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ nóng chảy

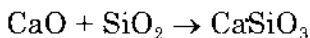
855°C : Na_2CO_3 nóng chảy

912°C : CaCO_3 phân huỷ thành $\text{CaO} + \text{CO}_2$

960°C: cacbonat kép phân huỷ thành các oxit



1010°C: tạo canxi silicat từ các oxit



Tăng cao nhiệt độ hơn nữa, các silicat chảy lỏng biến thành thuỷ tinh. Với phối liệu 3 cấu tử, phản ứng toả CO_2 sớm hơn so với phối liệu 2 cấu tử và tạo thành muối kép ở nhiệt độ thấp.

Trường hợp 4, 5 cấu tử thì phản ứng phức tạp hơn nữa.

3.2.3. Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình nấu thuỷ tinh

– Nhiệt độ cao thì thời gian nấu ngắn đi. Ví dụ: nấu một loại thuỷ tinh thường, ở 1300°C mất 15 giờ. Nhưng nấu ở 1400°C chỉ mất 5 giờ. Tuy nhiên nhiệt độ tăng ảnh hưởng tới độ bền vật liệu lót lò và nồi nấu. Loại thuỷ tinh thông thường nấu ở 1400–1500°C.

– Thành phần hoá học: tăng oxit kim loại kiềm và kiềm thổ dễ nấu, nhưng chất lượng (độ bền hoá nhiệt) thuỷ tinh kém; còn B_2O_3 , Al_2O_3 , Si_2O_3 tăng làm nhiệt độ nấu thuỷ tinh phải cao song chất lượng thuỷ tinh cao.

3.2.4. Lò nấu thuỷ tinh

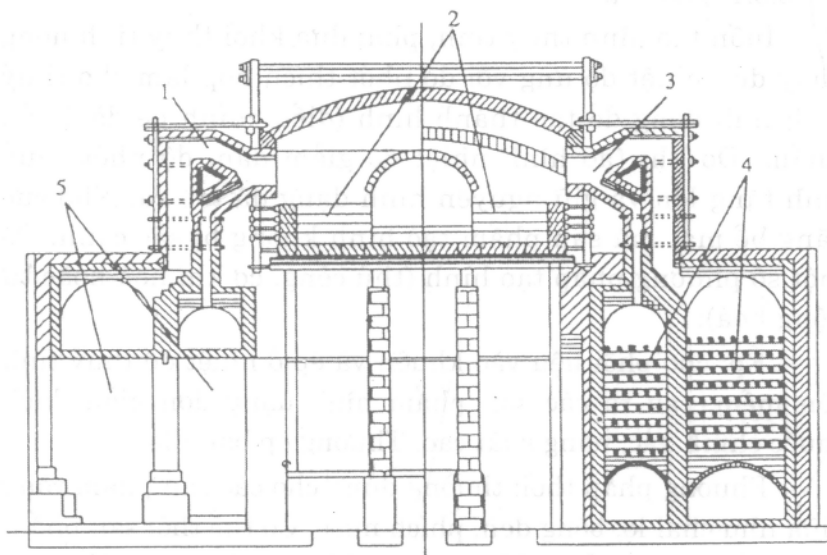
Trong thực tế người ta dùng hai loại lò nấu thuỷ tinh: lò gián đoạn và lò liên tục.

a. Lò gián đoạn: phối liệu cho vào lấy ra từng mẻ một. Lò gián đoạn gồm lò nôi và lò bể.

– Lò nôi: có loại dùng nhiệt truyền trực tiếp trên bề mặt thuỷ tinh, hoặc dùng nhiệt đối gián tiếp qua thành nôi. Lò có nhiều dạng: kiểu con vịt, kiểu lọ hoa. Lò nôi có thể đặt một hoặc nhiều nôi. Dung tích nôi có thể chứa 100 – 200kg thuỷ tinh.

– Lò bể: để giải quyết vấn đề năng suất, các lò nổi được thay bằng lò bể, dung tích từ 1–5 tấn/1 mẻ nấu.

b. Lò liên tục: Lò liên tục có năng suất rất cao. Phôi liệu và thuỷ tinh cho vào và lấy ra liên tục. Kích thước lò rộng 2–5m, dài 8–10m hoặc rộng 8–10m, dài 20–30m. Năng suất từ 5–100 tấn/24giờ (hình 7.6).



Hình 7.6. Lò bể nấu thuỷ tinh

1,3. Cửa đốt khí than khô + không khí; 2. Bể nấu thuỷ tinh;

4,5. Buồng hồi nhiệt

Phần bể gồm hai ngăn: nấu và sản xuất, ngăn cách nhau bằng bức tường chắn. Thuỷ tinh đạt yêu cầu chạy qua một ống nối giữa 2 ngăn. Thường để đảm bảo nhiệt độ ở bể sản xuất, người ta bố trí một buồng đốt phụ.

Khí thải đi qua buồng thu hồi nhiệt, không khí và khí đốt đi vào nhận nhiệt ở gạch lát để hâm nóng. Khí thải ra và không khí đốt đi vào theo từng chu kì, đổi nhiệm vụ các buồng thu hồi nhiệt. Khí đốt và không khí vào lò đạt $900 - 1100^{\circ}\text{C}$.

3.3. Tạo hình và gia công sản phẩm thuỷ tinh

3.3.1. Tạo hình

Muốn tạo hình thuỷ tinh, phải đưa khối thuỷ tinh nóng chảy đến nhiệt độ ứng với độ nhớt thích hợp làm cho thuỷ tinh linh động dễ tạo thành hình (điều chỉnh bề dày) sản phẩm. Do khi tạo hình nhiệt độ giảm dần, độ nhớt thuỷ tinh tăng lên và giữ nguyên hình dạng đã tạo ra. Nhờ sức căng bề mặt mà sản phẩm tạo hình không bị sắc cạnh. Có một số phương pháp tạo hình (thủ công, cơ khí hoá hoặc tự động hoá):

- Ép: cho phối liệu vào khuôn và ép ở nhiệt độ thuỷ tinh còn mềm, tạo ra các sản phẩm hình dạng đơn giản, kích thước chính xác, năng suất cao. Thường ép bát, đĩa...

- Phương pháp thổi: thường dùng cho các sản phẩm rỗng giữa như chai lọ, bóng đèn, phích nước. Có thể thổi sản phẩm dày, mỏng, to, nhỏ, có khuôn hoặc không có khuôn. Nguyên tắc làm việc là lấy phôi vào một đầu ống, rồi thổi vào đầu ống kia, phôi sẽ phồng to ra hoặc ép vào thành khuôn. Có thể thổi thủ công hoặc bằng máy.

- Phương pháp kéo để tạo các thanh thuỷ tinh. Nếu vừa kéo vừa thổi sẽ tạo hình được ống thuỷ tinh; vừa kéo vừa ép sẽ tạo hình được tấm hoặc thanh như kính lá.

- Phương pháp dát: dùng cho các sản phẩm có bề dày và diện tích lớn, không dùng được phương pháp kéo.

– Chấp nối: gia công nhiệt các chi tiết thuỷ tinh đến nhiệt độ chảy mềm, rồi chấp nối với nhau. Việc chấp nối chỉ tiến hành cho các chi tiết cùng loại thuỷ tinh. Phương pháp này tạo được hình dáng của những sản phẩm phức tạp.

3.3.2. Gia công sản phẩm thuỷ tinh

a. Gia công nhiệt

+ Hấp (hay ủ) là quá trình gia công nhiệt thuỷ tinh tiếp theo giai đoạn tạo hình. Thuỷ tinh sau khi tạo hình thường có ứng lực nội, phân bố không đều trong sản phẩm, làm cho thuỷ tinh dễ nứt vỡ. Hấp tức là lưu thuỷ tinh ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ chuyển từ giòn sang dẻo của nó. Khi đó sẽ khử hết ứng lực trong sản phẩm, sản phẩm bền hơn. Nếu hấp ở nhiệt độ thấp chưa khử hết ứng lực hoặc phải tốn quá nhiều thời gian; nếu ở nhiệt độ cao hơn, sản phẩm bị biến dạng. Tìm được đúng nhiệt độ hấp (tùy thành phần hoá học và độ dày sản phẩm) chỉ cần 2 phút là khử hết ứng lực. Hấp ở trong các lò hấp kiểu lò hầm, thường ở 400–600°C.

+ Tôi thuỷ tinh là quá trình ngược lại với hấp, gây cho thuỷ tinh có ứng lực đều đặn trên toàn bộ bề mặt sản phẩm. Thuỷ tinh tôi bền cơ và bền nhiệt gấp nhiều so với thuỷ tinh thường (còn gọi là thuỷ tinh an toàn) vì khi vỡ vụn thành hạt không sắc cạnh. Vì thế dùng thuỷ tinh tôi làm kính ô tô, tàu hoả, kính cửa...

Khi tôi, đốt thuỷ tinh đến nhiệt độ cao hơn nhiệt độ dẻo khoảng 80°C, sau đó làm lạnh nhanh bằng không khí, dầu mỡ. Thời gian đốt nóng và làm lạnh nhanh khi tôi tùy thuộc vào thành phần hoá học và bề dày sản phẩm.

b. Gia công cơ học

Mài và đánh nhẵn, nhằm bảo đảm kích thước chính xác hoặc yêu cầu nhẵn của kính quang học. Vật liệu mài và đánh

nhấn phải cứng hơn thủy tinh như bột cát thạch anh, corun (Al_2O_3), kim cương.

c. Gia công hoá học

Dùng hoá chất làm thay đổi bề mặt thủy tinh

+ Dùng HF (axit flohydric) khắc lên bề mặt thủy tinh để tạo những dấu vết theo ý muốn.

+ Dùng ete silicon etylic $[\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]$ để tráng lớp màng lên thủy tinh, nhằm thay đổi chiết suất của nó.

+ Vẽ các men (thủy tinh) lên bề mặt sản phẩm thủy tinh...

+ Tráng bạc, tráng nhôm lên bề mặt thủy tinh...

4. Sản xuất gốm – sứ

4.1. Khái niệm

Gốm là danh từ chỉ những sản phẩm được gia công từ những nguyên liệu chủ yếu là cao lanh và đất sét được tạo hình, sấy và nung đến nhiệt độ kết khối. Có thể chia gốm thành 2 loại.

– Gốm thô: là sản phẩm chưa kết khối hoặc kết khối chưa cao (thường có màu nâu vì lẫn sắt, có thể tráng men hoặc không tráng men), bề mặt mảnh vỡ thô, cấu trúc không sít đặc, có cỡ hạt lớn. Đó là:

+ Vật liệu xây nhà: gạch chỉ, gạch rỗng, khối sành rỗng, tấm panen.

+ Vật liệu lợp: ngói lợp mái, ngói lợp đỉnh, panen tấm...

+ Sản phẩm ống sành: dẫn nước, chum, vại...

+ Sản phẩm trang trí: khối sành lát diện, gạch lát diện, gạch lát nền, các loại tấm hoa văn...

– Gốm mịn (gốm tinh vi, gốm tinh) bao gồm sản phẩm có độ kết khối cao, mặt gãy đồng nhất, cỡ hạt mịn, độ xốp và độ hút nước bé. Vết mảnh vỡ của xương mịn và sáng. Sản phẩm được

bọc một lớp men mỏng. Đa số gốm mịn có màu trắng, một số khác có màu giống bề ngoài gốm thô. Gốm tinh gồm:

- + Những sản phẩm kết khối cao, sít đặc, cứng, mảnh vỡ mịn gồm sứ điện, sứ vệ sinh, sứ dân dụng, sành dạng đá, sành dân dụng, sành chịu axit và chịu nhiệt.

- + Những sản phẩm xốp (chỉ một phần kết khối) ít cứng hơn, gồm các loại bán sứ dân dụng (bát, chén, đĩa), bán sứ kỹ thuật (sành vệ sinh, sành xây dựng, các loại sành khác).

- + Vật liệu chịu lửa: ở nhiệt độ cao không bị biến dạng, không bị nóng chảy. Dùng để lót lò hoặc thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao như: gạch dinat, samôt, cromanhedi...

- + Gốm đặc biệt: gốm dùng trong kỹ thuật radio, trong kỹ thuật điện và điện tử, buồng đốt các lò phản ứng hạt nhân các động cơ phản lực và tên lửa, các loại chịu lửa cao cấp...

Sự phân loại như trên chỉ là tương đối. Trong sản xuất thực tế, người ta tách vật liệu chịu lửa ra một nhóm riêng của sản phẩm silicat. Theo thói quen người ta gọi nhiều sản phẩm gốm mịn là sứ, vì vậy có tên kép là gốm sứ. Ngày nay, danh từ gốm mở rộng để chỉ các loại sản phẩm nung hay không nung, không chỉ từ nguyên liệu chứa SiO_2 như trước, mà có thể là loại oxit khác.

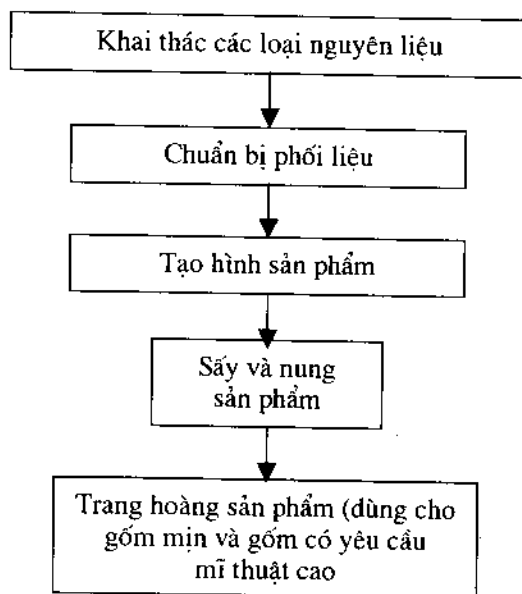
4.2. Nguyên liệu sản xuất gốm

Nguyên liệu chủ yếu dùng trong sản xuất gốm là đất sét. Đất sét có độ co rất lớn, làm cho sản phẩm dễ nứt và biến dạng nên cần phải thêm phụ gia gây vào phối liệu để giảm độ co và biến dạng sản phẩm, giảm thời gian sấy. Dùng nguyên liệu gây và phụ gia có thể điều chỉnh tính chất kỹ thuật cần thiết cho sản phẩm. Nguyên liệu gây thường dùng là cát thạch anh, đá thạch anh, samôt cao lanh

(cao lanh nung ở $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$), mảnh vỡ mộc sành sứ (chưa nung). Phụ gia thường dùng là phụ gia chảy, còn gọi là chất trợ dung như tràng thạch, và phụ gia chảy như than, mùn cưa..., mục đích làm tăng độ xốp trong quá trình nung gạch ngói.

4.3. Phương pháp sản xuất gốm

Để sản xuất gốm thường phải qua các giai đoạn sau:



Có 3 phương pháp chính để sản xuất gốm:

Phương pháp dẻo;

Phương pháp bán khô;

Phương pháp đúc rót.

Mỗi phương pháp có ưu và nhược điểm riêng, có thể khái quát như sau:

– Phương pháp dẻo thích hợp với loại đất sét có độ ẩm cao, dây chuyền sản xuất đơn giản, quá trình nén ép dễ dàng, nhưng sản phẩm sau khi tạo hình độ ẩm còn lớn, dễ biến dạng và cần phải sấy tốn nhiều thời gian.

– Phương pháp bán khô thích hợp với loại đất sét có độ ẩm trung bình và bé. Sản phẩm tạo hình có kích thước ổn định, quá trình sấy nhanh chóng, nhưng trong quá trình sản xuất cần phải dùng các thiết bị đập nghiền, sàng và thiết bị nén ép tương đối phức tạp.

– Phương pháp đúc rót, thực hiện qua khuôn thạch cao, chủ yếu dùng cho các sản phẩm mỏng, có nhiều chi tiết và hình dáng phức tạp, thường dùng cho sản xuất đồ sứ, tấm lát... Quá trình chuẩn bị phối liệu theo phương pháp này khá phức tạp, các thiết bị phụ tùng công kênh, năng suất lại không cao bằng phương pháp trên.

4.4. Nung sản phẩm gốm thô

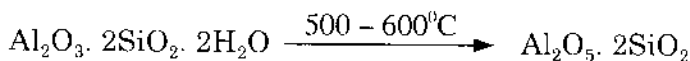
Quá trình nung sản phẩm gốm thô được tiến hành qua bốn giai đoạn.

4.4.1. Giai đoạn sấy khô ở 100–200°C

Trong thực tế sản xuất, trước khi đưa vào lò nung, sản phẩm đã được đưa vào lò sấy nhằm mục đích đảm bảo cường độ sản phẩm, đồng thời làm giảm bớt độ ẩm. Ở lò nung có nhiệt độ cao hơn, nước còn lại trong sản phẩm được tách ra hoàn toàn (độ ẩm của sản phẩm đưa vào lò nung tốt nhất là 5%). Điều cần chú ý ở giai đoạn này là ở 80–120°C, nước bốc hơi mạnh có thể làm nứt viên mộc.

4.4.2. Giai đoạn đốt nóng ở 200–900°C

Ở nhiệt độ từ 200–400°C các tạp chất hữu cơ cháy. Từ 500–600°C nước hoá học trong đất sét được tách ra kèm theo hiệu ứng thu nhiệt.



Từ 700–900°C các cacbonat phân huỷ, các chất kiềm trong đất sét tác dụng với các cấu tử khác như SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 tạo thành chất nóng chảy. Trong giai đoạn này, cấu trúc tinh thể của các khoáng trong đất sét chưa bị phá huỷ nên độ co, độ xốp ít thay đổi. Vì thế có thể cho phép nâng nhanh nhiệt độ.

4.4.3. Giai đoạn nung cao lửa ở 900–1050°C

Ở nhiệt độ này, mạng lưới tinh thể của đất sét bị phân huỷ. Độ co lớn. Ở nhiệt độ 950°C khoáng mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) bắt đầu hình thành, đồng thời tridimit và cristobalit cũng xuất hiện do sự biến đổi thù hình SiO_2 . Trong giai đoạn này, việc nâng nhiệt độ cần thận trọng và ở cuối giai đoạn thực hiện các quá trình hãm nhiệt để quá trình nung thực hiện được hoàn toàn.

4.4.4. Giai đoạn làm nguội: nhiệt độ từ 1050°C hạ xuống 40–50°C

Từ 1050°C–600°C: làm lạnh nhanh.

Từ 600–500°C làm lạnh từ từ, vượt qua nhiệt độ nguy hiểm 573°C (α quắc $\rightleftharpoons$ β quắc) gây nên tình trạng nứt vỡ sản phẩm.

Từ 500–40°C: làm lạnh nhanh: cristobalit: 230°C; tridimit: 173°C.

Người ta thực hiện các quá trình nung gốm thô trong các lò nung như lò dây, lò vòng, lò tuynen.

4.5. Sản xuất gốm mịn – sản xuất sứ

4.5.1. Nguyên liệu

Trong sản xuất sứ, nguyên liệu cũng như trong sản xuất gốm nói chung, tuy nhiên là vì gốm mịn nên ngoài nguyên liệu dùng cho mộc còn có dùng cho men nên người ta còn dùng

thạch anh, cao lanh, tràng thạch (fenpat). Ngoài ra để tăng cường một số tính chất của men sứ, người ta còn dùng đá “tan” (talc) $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, đá phấn (CaCO_3), đolomi $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ và một số oxit riêng biệt để tạo các màu cần thiết.

Trong sản xuất, căn cứ vào thành phần hoá học của mộc, men và nguyên liệu (bảng 7.1 và 7.2), người ta có thể tính được lượng nguyên liệu cần thiết dùng cho từng loại.

Ví dụ:

+ Nguyên liệu dùng cho một loại mộc sứ:

– Đất sét: 30 – 10%

– Cao lanh: 40 – 52%

– Tràng thạch: 10 – 12%

+ Nguyên liệu dùng cho một loại men sứ:

– Đất sét: 2 – 5%

– Thạch anh: 30 – 38%

– Tràng thạch: 50 – 55%

– Talc: 10%

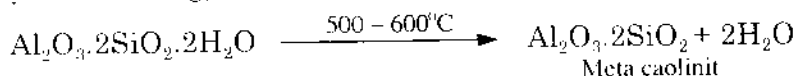
Sau khi gia công nguyên liệu người ta chuẩn bị phối liệu cho sứ gồm 3 loại: dẻo, hồ đúc rót, bột khô để ép.

4.5.2. Nung sứ

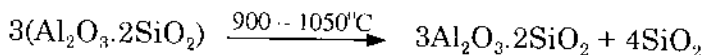
Sản phẩm sứ trước khi đưa vào lò nung phải được sấy trong các lò sấy (sấy phòng, sấy xích, lò sấy tuynen hoặc lò sấy đèn chiếu...). Nhiệt độ sấy vào khoảng 110–120°C, độ ẩm cuối cùng 1–2%.

Lí thuyết về sự tạo thành sứ

Trong mộc sứ có đất sét, cao lanh, thạch anh, tràng thạch. Khi nung, đất sét bị phân huỷ:



Đồng thời tràng thạch nóng chảy tạo ra pha lỏng hoà tan các phần tử trên của đất sét và SiO_2 của thạch anh. Các oxit Al_2O_3 và SiO_2 hoà tan trong pha lỏng đến bão hoà tạo thành khoáng mulit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$):



Khoáng mulit (chiếm từ 10–30%) và các hạt SiO_2 chưa hoà tan sẽ hình thành bộ xương cứng của sứ (bộ khung cứng) còn pha thuỷ tinh sẽ lấp đầy các khoảng trống của bộ khung đó. Phần thuỷ tinh trong sứ bao gồm thuỷ tinh tràng thạch, thuỷ tinh silic do SiO_2 của thạch anh, của cao lanh phân huỷ. Pha thuỷ tinh có thể chiếm tới 35 – 60%.

4.6. Tráng men và trang hoàng sản phẩm

Men là lớp thuỷ tinh mỏng 0,1–0,3mm có tác dụng bảo vệ bề mặt, tránh tác dụng của các hoá chất và làm tăng vẻ đẹp của sản phẩm.

Có 2 loại men: men dễ chảy và men khó chảy.

Men dễ chảy có nhiều oxit kim loại kiềm, kiềm thổ, oxit chì, một ít oxit silic, nhiệt độ nóng chảy khoảng 950–1180°C.

Men khó chảy chứa nhiều oxit silic và chảy ở nhiệt độ 1180–1350°C.

Chuẩn bị men:

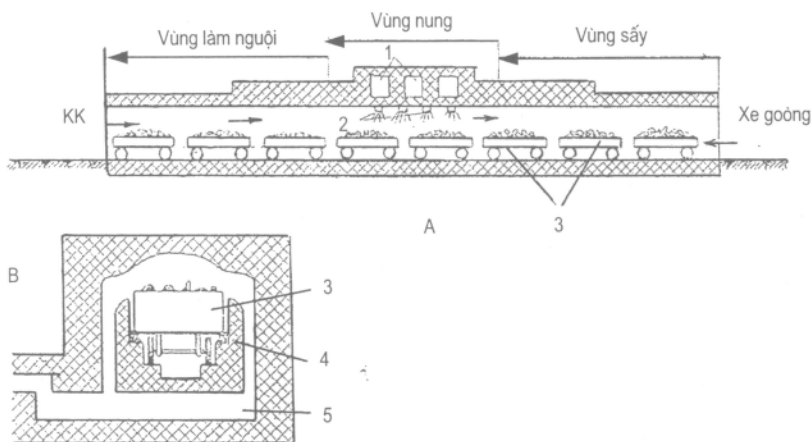
+ Chuẩn bị men nguyên liệu tương tự như chuẩn bị hồ đúc rót.

+ Chuẩn bị men nấu chảy: nấu men như nấu thuỷ tinh, sau đó cho men vào nước để chúng vỡ vụn rồi đem nghiền mịn, có cho thêm 5–10% đất sét, cao lanh để chống lắng.

+ Tráng men: người ta tráng men lên sản phẩm bằng nhiều phương pháp: nhúng, dội, phun và lăn men. Có thể

trắng men lên sản phẩm sau giai đoạn sấy rồi đem nung – nung một lần. Nếu tráng men lên sản phẩm đã nung rồi thì nung lại – nung hai lần.

+ Người ta có thể trang trí sản phẩm cho đẹp bằng các chất màu, là những oxit kim loại màu khi ở nhiệt độ cao tác dụng với SiO_2 , Al_2O_3 ... tạo thành các hợp chất nhuộm màu. Có hai loại: màu trên men và màu dưới men. Nếu là loại màu trên men thì sau khi nung sản phẩm (đã có men), người ta đem dính màu (dán hoa) và nung lại lần thứ hai (còn gọi là nung hoa). Nhiệt độ nung lần này: $600\text{--}850^\circ\text{C}$.



Hình 7.7. Lò tuynen nung gốm sứ

A – Mặt cắt dọc lò

B – Mặt cắt ngang

1. Ống dẫn khí đốt; 2. Đèn khí; 3. Toa chở sản phẩm;
4. Mặt cắt ngang rãnh lò; 5. Đường dẫn khói.

Nếu là màu dưới men thì người ta dính màu lên sản phẩm lúc chưa tráng men (vẽ hoa), sau đó tráng men và nung (nung một lần).

Các chất màu gồm hai phần: chất nhuộm màu – gồm các oxit màu và chất môi chảy là loại thuỷ tinh dễ chảy có tác dụng làm chất màu dính chặt vào men. Mỗi loại màu có một loại chất môi chảy thích hợp tương ứng.

KỸ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ KIM LOẠI

1. Khái niệm chung về gang và thép

1.1. Vai trò của gang, thép trong công nghiệp

Gang, thép hay gọi chung là kim loại đen (bao gồm gang, thép, mangan, crôm) rất thường gặp trong đời sống hàng ngày. Kim loại đen chiếm 95% tổng lượng kim loại dùng trong chế tạo dụng cụ, máy móc và trong xây dựng. Khó mà hình dung đời sống của con người hiện đại nếu không có gang thép. Không phải ngẫu nhiên mà gang thép có công dụng rộng rãi mà chính vì gang thép có nhiều tính chất cần thiết cho công nghiệp.

Thép có tính bền, dai, đàn hồi, có khả năng biến dạng dẻo, dễ gia công cơ khí, nhiệt luyện và rẻ tiền. Gang không dai, không dẻo nhưng cứng, khá bền, đặc biệt là dễ đúc và rẻ tiền cho nên cũng được thông dụng.

Thành phần gang và thép đều có Fe và các chất khác là C, Si, Mn, P, S chỉ khác nhau ở tỉ lệ Fe: của thép là 98–99%, của gang là từ 93–94%. Vì thành phần chủ yếu của gang và thép là Fe nên nó là kim loại thuộc sắt hoặc là kim loại đen. Trong thực tế phân biệt gang và thép bằng hàm lượng cacbon. Do hàm lượng C khác nhau nên thuộc tính của chúng khác nhau.

1.2. Các loại gang

Tuỳ theo hàm lượng của cacbon và các nguyên tố khác mà gang được chia làm 3 loại: gang xám, gang trắng và gang hợp kim.

1.2.1. Gang xám: Khi bẻ vỡ miếng gang, ta thấy từng vảy đen lóng lánh trên nền trắng. Đó là dấu hiệu bề ngoài của gang trắng. Vảy đen là graphit (một dạng của cacbon), nền trắng là đặc điểm thép rất già. Toàn bộ có màu xám. Gang xám chứa nhiều C (3,5–6%) và do Si thúc đẩy quá trình graphit hoá, nên gang xám chứa nhiều Si (1,5–4,25%). Gang xám được chế tạo ở nhiệt độ cao nên hàm lượng S thấp ($\leq 0,04\%$). Gang xám dễ đúc vì có tính *diễn dầy* tốt và ít co, lại dễ gia công cơ khí (cắt, gọt). Nhiệt độ nóng chảy là 1200–1300°C, thấp hơn gang trắng và thép; *rất loãng* ở 1350–1400°C.

1.2.2. Gang trắng: Khi bẻ vỡ miếng gang chỉ thấy một nền trắng, có thể coi như một thép rất già. Trong thép, lượng C không quá 1,7%. Trong gang trắng, hàm lượng C từ 3–4% (thấp hơn trong gang xám). So với gang xám, gang trắng bền, cứng hơn nhưng giòn hơn, khó đúc và khó gia công cơ khí hơn. Gang trắng chỉ dùng chế tạo một số chi tiết máy như bi dùng trong các máy nghiền, ghi lò, nồi nung. Vài vật tuy đúc bằng gang xám, nhưng mặt ngoài cần biến thành trắng cho cứng và ít mòn. Ví dụ lưỡi cày, bánh xe lửa, trục cán thép. Gang trắng với thành phần thích hợp được dùng để luyện thép, chế biến thành gang graphit hình cầu, đúc ra vật phẩm rồi ủ thành gang dẻo.

1.2.3. Gang hợp kim: Một số gang hợp kim thường dùng:

– Gang chứa 5–14% Si, chịu nóng đến 900°C, không cháy và không bị oxi hoá. Nó có thể dùng để đúc ống cho lò nung gió thổi vào lò cao.

– Gang chứa 2 – 5% Ni chịu tác dụng của các chất bazơ mà không bị ăn mòn, dùng để đúc nồi nấu xút.

– Gang chứa 14% Ni, 6% Cu, 2% Cr, 1% Mn dùng cho những chi tiết máy làm việc trong môi trường axit và bazơ có nồng độ cao và ở nhiệt độ 900°C.

1.3. Các loại thép

Thép gồm hai nhóm lớn: thép cacbon và thép hợp kim.

1.3.1. Thép cacbon chỉ chứa những tạp chất thông thường mà quá trình luyện để lại trong thép với tổng lượng thấp, không quá 2%. Tính chất của thép cacbon do hàm lượng C quyết định. Về mặt công dụng được phân loại như sau:

– Thép kết cấu: (thép xây dựng và chế tạo máy) chứa từ 0,1% đến 0,7% C.

– Thép dụng cụ: chứa hơn 0,7% C, rất cứng, dùng làm dao tiện, dao bào, mũi khoan, lưỡi dao cạo, dụng cụ mổ xẻ...

1.3.2. Thép hợp kim là thép trong khi luyện được pha thêm những nguyên tố kim loại đặc biệt gọi là nguyên tố kết hợp như Si, Mn, Cr, Ni, Mo, W v.v... để nâng cao rõ rệt các cơ tính và các tính chất khác nhau như không gỉ, chịu nóng, chịu axit...

1.4. Nhiệm vụ của quá trình luyện gang thép (luyện kim) là luyện ra được những hợp kim có thành phần nhất định và có tính chất theo yêu cầu. Để đạt được như vậy người ta thường thực hiện bằng các phương pháp:

– Hoàn nguyên kim loại từ các oxit của nó (ví dụ luyện gang, luyện ferô trong lò cao).

– Oxi hoá bớt những nguyên tố tạp chất trong hợp kim nhận được, đồng thời cho thêm vào đó những nguyên tố kết hợp để làm tăng chất lượng của hợp kim (như quá trình luyện thép trong lò Mactanh, lò chuyển, lò điện).

2. Luyện gang

2.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu dùng để sản xuất gang trong lò cao bao gồm: quặng sắt, than cốc, chất trợ dung.

2.1.1. Quặng sắt

Quặng sắt chứa hai thành phần chủ yếu: các hợp chất hoá học của sắt; các hợp chất của một số kim loại khác với hàm lượng nhỏ hơn như hợp chất của silic, mangan, canxi.

Ngoài ra trong quặng sắt còn chứa hợp chất với hàm lượng rất nhỏ của một số nguyên tố khác như lưu huỳnh, photpho, kẽm, arsen...

Lưu huỳnh trong quặng sắt thường gặp ở dạng FeS_2 là chủ yếu. Lưu huỳnh làm cho thép bị ăn mòn khi đốt nóng. Bởi vậy hàm lượng của lưu huỳnh trong quặng không được vượt quá 0,15%.

Photphot thường có ở trong quặng dưới dạng $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Photpho cũng rất có hại cho chất lượng của thép, làm thép bị ăn mòn ở nhiệt độ thường.

Các nguyên tố kim loại khác (như Cu, Ti, Cr, Mn, V) làm thay đổi tính chất cơ lí của thép.

Các quặng sắt có ý nghĩa để làm nguyên liệu luyện gang gồm có:

* Quặng sắt từ: Trong quặng này sắt ở dạng oxit sắt từ Fe_3O_4 . Đây là quặng giàu sắt. Quặng sắt từ giàu chứa từ 50 – 70% sắt. Nó có từ tính rất mạnh.

* Quặng sắt đỏ (hay còn gọi là hematit): Trong quặng này sắt ở dạng oxit sắt (III) không ngậm nước (Fe_2O_3). Hàm lượng sắt trong hematit 51 – 66%; hàm lượng S và P trong quặng không lớn.

* Quặng sắt nâu. Trong quặng này sắt ở dạng oxit sắt (III) ngậm nước ($m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Trong quặng sắt nâu thường chứa photpho.

Quặng sắt nâu dễ bị khử hơn quặng sắt từ và quặng sắt đỏ.

Hàm lượng Fe trong quặng sắt nâu dao động trong khoảng 37 – 55%.

* Quặng cacbonat (hay còn gọi là xederit): Trong quặng này, sắt chủ yếu ở dạng FeCO_3 . Hàm lượng sắt thấp chỉ dao động trong khoảng 30–40%. Loại quặng này ít được sử dụng.

Ngoài các quặng sắt, người ta còn sử dụng các loại xỉ chứa nhiều các hợp chất của sắt.

* Quặng mangan: Loại quặng này mangan thường ở dạng MnO_2 , Mn_2O_3 , MnCO_3 .

Quặng trước khi đưa vào lò luyện gang thường phải qua một số quá trình gia công như đập nghiền đến cỡ hạt từ 30 đến 80mm, sau đó qua quá trình thiêu kết để vật liệu trở nên xốp do thoát bớt hơi nước, CO_2 và một phần hợp chất của lưu huỳnh bị cháy làm cho vật liệu có các tính chất hoá lí thuận lợi cho quá trình chuyển quặng thành gang.

2.1.2. Than cốc hay than antraxit, than gỗ, có kích thước hạt thường lớn hơn quặng, đưa vào lò đồng thời với quặng, hoặc đưa vào riêng lẻ nhưng vẫn từ miệng lò, nhiệm vụ chính của than là:

- Cháy để cung cấp nhiệt, để tiến hành các phản ứng như oxi hoá và để làm nóng chảy các chất.

- Khử oxi của các oxit trong quặng chủ yếu là của sắt oxit.

- Một phần C hoà tan vào sắt, tạo thành hợp kim gọi là gang.

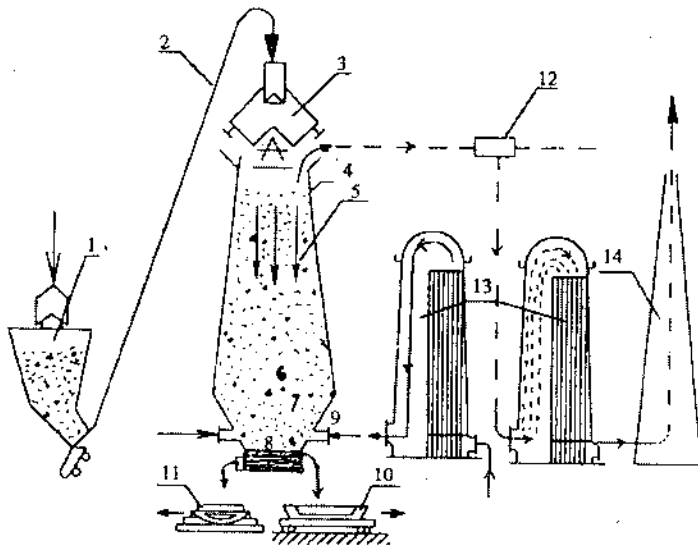
2.1.3. Chất trợ dung

Ngoài các oxit kim loại, quặng sắt còn chứa bản quặng là

SiO_2 , Al_2O_3 , CaO ... Các bản quặng riêng lẻ có nhiệt độ nóng chảy rất cao (SiO_2 : 1625°C , Al_2O_3 : 2050°C , CaO : 2370°C). Trong lò cao, nhiệt độ cao nhất ở mắt gió là 1800°C , thấp hơn nhiệt độ nóng chảy của các chất trên, cho nên cần đưa vào lò các chất có khả năng làm giảm nhiệt độ nóng chảy của các oxit trên, chất đó gọi là *chất trợ dung*. Khi đưa chất trợ dung vào theo tỉ lệ nào đó, nhiệt độ sẽ giảm xuống. Ví dụ hỗn hợp gồm 47,3% SiO_2 + 18,6% Al_2O_3 + 31,1% CaO , bắt đầu nóng chảy ở 1299°C và đến

1410°C thì chảy loãng. Nếu đưa vào tỉ lệ $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$ thích hợp có thể khử được S có trong than và quặng.

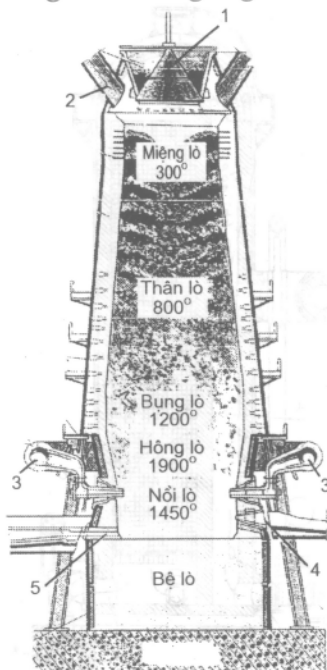
2.2. Lò luyện gang



Hình 8.1. Sơ đồ hoạt động của phân xưởng lò cao luyện gang

1. Gầu đựng quặng than; 2. Tời trục; 3. Nạp liệu; 4. Lò cao; 5. Thân lò;
6. Bụng lò; 7. Phễu lò; 8. Nồi lò; 9. Mắt gió; 10. Lỗ xỉ ra; 11. Lỗ gang ra;
12. Máy lắng bụi; 13. Lò nung gió; 14. Ống khói.

Đó là một lò đứng, từ trên xuống dưới gồm các phần như sau: cổ, thân, bụng, phễu và nổi lò (hình 8.2) Sơ đồ hoạt động của phân xưởng lò cao được mô tả trên hình 8.1. Nhờ có một tời trục (2) hoặc một cầu nghiêng, người ta chuyển lên và đổ vào miệng lò các nguyên liệu: quặng, than và trợ dung. Thân lò (5) có hình nón cụt rộng về phía dưới. Hình dáng đó giúp nguyên liệu dễ di chuyển xuống khi nấu. Gang hình thành ở vùng bụng (6) và phễu lò (7) sau đó chảy xuống nổi lò (8). Phễu lò có hình nón cụt rộng về phía trên, nó giữ cho nguyên liệu khi còn rắn nằm ở trong thân và bụng lò. Gang tụ lại trên đáy lò, còn xỉ lỏng nổi trên gang.

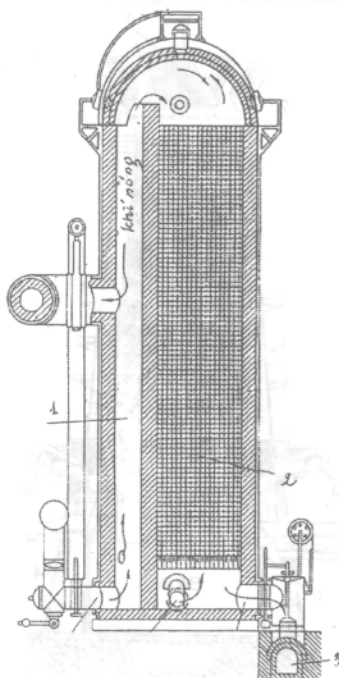


Hình 8.2. Lò cao luyện gang

1. Phễu nạp nguyên liệu; 2. Ống dẫn khí lò; 3. Ống dẫn không khí vào lò;
4. Cửa tháo xỉ; 5. Cửa tháo gang.

Dung tích của lò cao rất khác nhau, lò cao tại nhà máy gang thép Thái Nguyên có dung tích 101m^3 , ở các nước khác chạy những lò có dung tích đến 2286m^3 . Vỏ lò bằng thép tấm dày 25–35mm, tường lò thường lát gạch chịu lửa samôt chịu được $1250\text{--}1430^\circ\text{C}$. Nồi lò là chỗ chịu tác dụng của nhiệt độ cao và của xỉ rất mạnh, do đó phải lát gạch samôt loại tốt nhất, hoặc lát gạch chế tạo từ than ép.

Để bảo vệ tường và vỏ lò, người ta dẫn nước vào hộp rỗng đặt trong tường lò. Đáy lò được lát gạch chịu lửa tốt nhất, và được lát rất cẩn thận.



Hình 8.3. Lò nung gió

1. Rãnh đốt khí lò; 2. Gạch thu nhiệt; 3. Cửa ra ống khói

Mắt gió (9) để đưa oxi hoặc không khí vào đốt cháy than. Số lượng mắt gió ở lò nhỏ, trong lò lớn từ 16–20. Lỗ gang (11) và lỗ xỉ (10): gang lắng xuống phần dưới nồi lò ở dạng lỏng được tháo ra từng đợt qua lỗ gang xuyên qua tường trên đáy lò. Xỉ nhẹ nổi trên gang và được tháo ra từng đợt qua lỗ xỉ, trên lỗ gang và dưới mắt gió.

Nạp liệu (1) có 2 nắp hình nón, nguyên liệu đổ lên nắp trên, sau đó hạ nắp trên xuống, nguyên liệu rơi xuống nắp dưới. Đóng nắp trên kín và hạ nắp dưới xuống để trút nguyên liệu vào lò.

Để đốt nóng không khí trước khi vào lò cao có 2 lò nung gió (hình 8.3) để tận dụng nhiệt thừa của khí lò. Khí lò cao chứa nhiều CO nên dùng để đốt nóng các lò nung gió; hơn nữa CO độc, người ta không thải trực tiếp ra bầu trời mà phải cho qua hệ thống xử lý khí thải.

2.3. Những biến đổi hoá lí xảy ra trong lò cao

Xét theo chiều cao từ trên xuống, thì quá trình biến đổi hoá lí gồm những giai đoạn sau:

- Quá trình bốc hơi và phân huỷ;
- Quá trình hoàn nguyên;
- Quá trình tạo xỉ và khử lưu huỳnh;
- Quá trình cháy ở nồi lò và tạo khí.

2.3.1. Quá trình bốc hơi và phân huỷ

- Sự phân huỷ và bốc hơi nước:

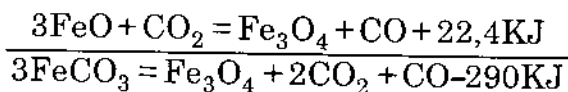
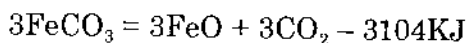
Nước trong phối liệu lò cao ở các dạng nước hấp thụ và nước liên kết. Trong quá trình nung luyện, nước ẩm bốc hơi, sau đó là quá trình phân huỷ hidrat.

- Sự phân huỷ cacbonat có trong lò:

Các hợp chất cacbonat có thể do người ta cho thêm vào (như CaCO_3) hay có trong quặng sắt (như FeCO_3 là thành phần chủ yếu của quặng sắt xiderit). Trong trường hợp sản xuất vật liệu chịu lửa còn có mặt MgCO_3 , là hợp chất kém bền hơn CaCO_3 . Ở cùng một nhiệt độ, áp suất phân li của MgCO_3 luôn luôn lớn hơn của CaCO_3 .

Sự phân huỷ của FeCO_3 :

Sắt cacbonat là thành phần chủ yếu trong quặng sắt xidêrit, là một trong các loại quặng sắt dùng luyện gang. Phản ứng phân huỷ FeCO_3 :

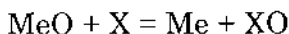


Do phản ứng trở lại của FeO thành Fe_3O_4 làm cho quá trình phân tích sắt cacbonat được dễ dàng hơn. Tốc độ nung FeCO_3 càng lớn thì mức độ oxi hoá FeO thành Fe_3O_4 sẽ càng giảm, vì phản ứng oxi hoá FeO là phản ứng toả nhiệt. Nhiệt độ phân huỷ của FeCO_3 ở $P_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$ khoảng $60-490^\circ\text{C}$, trung bình là 400°C .

2.3.2. Sự phân huỷ sắt oxit – quá trình hoàn nguyên

– Khái niệm về hoàn nguyên sắt oxit:

Trong thiên nhiên, hầu hết kim loại (trừ vàng và bạch kim) ở trạng thái hợp chất lẫn trong đất đá và không thể sử dụng ngay được, bởi vậy muốn dùng kim loại phục vụ đời sống con người thì phải tiến hành tách kim loại ra khỏi hợp chất của chúng; quá trình đó gọi là quá trình hoàn nguyên. Phản ứng hoàn nguyên là khâu đầu tiên của quá trình này. Ví dụ:



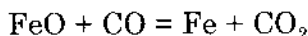
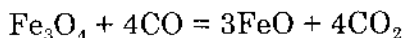
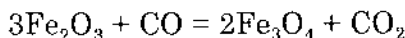
Me là kim loại được hoàn nguyên;

MeO là oxit kim loại được hoàn nguyên;

X là một chất nào đó, gọi là chất hoàn nguyên.

Phản ứng trên được gọi là phản ứng hoàn nguyên, nhưng trong thực tế, một số kim loại có khả năng tạo thành những hoá trị khác nhau như các loại sắt oxit $\text{FeO} - \text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Phản ứng hoàn nguyên các sắt oxit vì thế xảy ra từng bậc, các phản ứng có thể lúc đầu chỉ cho oxit thấp hơn, sau cùng mới hoàn nguyên cho kim loại. Cụ thể là:



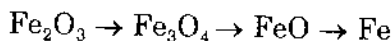
Vậy hiểu một cách chính xác và rộng rãi thì hoàn nguyên là quá trình giảm hoá trị của nguyên tố nào đó.

Bản chất của sự hoàn nguyên là quá trình trao đổi điện tử giữa những chất được hoàn nguyên và chất hoàn nguyên. Chất được hoàn nguyên kết hợp với electron, còn chất hoàn nguyên cho electron. Vậy quá trình hoàn nguyên đồng thời là quá trình oxi hoá khử.

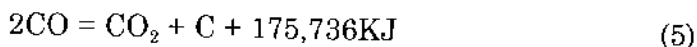
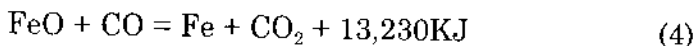
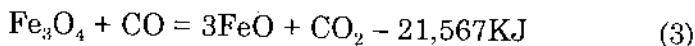
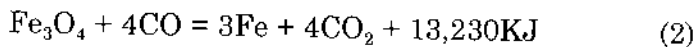
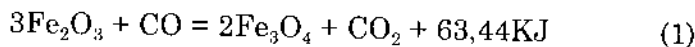
– Sự hoàn nguyên các sắt oxit bằng cacbon oxit: Sắt oxit rất dễ hoàn nguyên, trong lò cao hầu như tất cả các sắt oxit đều được hoàn nguyên và biến thành gang, chỉ khoảng 0,2 – 0,5% sắt chưa bị hoàn nguyên đi vào xỉ dưới dạng FeO , còn 99,5 – 99,8% Fe được hoàn nguyên.

Phản ứng hoàn nguyên sắt oxit bằng CO như sau:

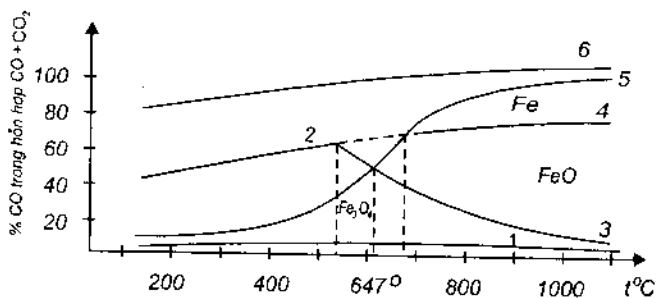
+ Khi nhiệt độ lớn hơn 570°C :



Các phản ứng khử tiến hành như sau



Các đường cong trong hình 8.4 cho thành phần cân bằng của pha khí ở các nhiệt độ khác nhau khi $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$.



Hình 8.4. Các đường cong cân bằng giữa sắt oxit, sắt, C và tương khí

Các đường đánh số 1 → 5 biểu diễn phản ứng tương ứng 1 → 5.

Đường 6 biểu diễn thành phần khí lò cao.

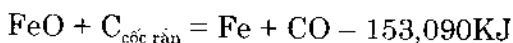
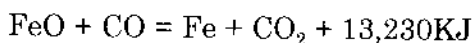
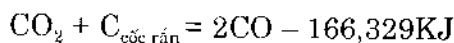
Nghiên cứu giản đồ hình 8.4 cho thấy rằng vùng nằm dưới đường cong 3 (đường cân bằng của phản ứng (3)), ứng với sự tồn tại vững chắc của Fe_3O_4 . Vùng nằm giữa đường cong 3 và đường cong 4 ứng với sự tồn tại vững chắc của FeO . Và cuối cùng là vùng nằm trên đường cong 4 ứng với sự tồn tại vững chắc của kim loại Fe.

Đường cong 5 cắt đường cong 3 tại 647°C . Tại giao điểm đó cả hai phản ứng (5) và (3) sẽ có thành phần đồng nhất của pha khí cân bằng (khoảng 40% CO và 60% CO_2). Nhiệt độ 647°C là giới hạn, dưới nhiệt độ đó không thể chuyển được Fe_3O_4 thành FeO trong những điều kiện cân bằng của phản ứng (5) khi áp suất $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$. Ví dụ ở 600°C trong điều kiện cân bằng FeO không thể xuất hiện vì hỗn hợp khí cân bằng trong phản ứng (3) vào khoảng 43% CO và 57% CO_2 . Trong lúc đó sự cân bằng của phản ứng (5) lại giữ hàm lượng CO khoảng 25%, CO_2 75%. Tại thành phần khí như thế, ở 600°C FeO không thể tồn tại mà bị oxi hoá thành Fe_3O_4 .

Đường cong 4 cắt đường cong 5 tại 685°C . Tại giao điểm đó cả 2 phản ứng (4) và (5) sẽ có thành phần cân bằng đồng nhất của pha khí (khoảng 59% CO, 41% CO_2), nhiệt độ 685°C là giới hạn dưới nhiệt độ đó, không thể chuyển được FeO thành Fe trong những điều kiện cân bằng của phản ứng (5) khi $P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} = 1\text{atm}$. Từ đó ta suy ra rằng nếu đặt sắt trong môi trường khí cacbon oxit sạch tại $t^{\circ} = 685^{\circ}\text{C}$, nó sẽ bị oxi hoá mặc dù CO là chất khử oxi rất mạnh, có áp suất phân li rất nhỏ. Nhưng sự oxi hoá xảy ra không trực tiếp do CO mà là oxi của khí CO_2 tạo thành theo phản ứng (5).

Các đường cong 3 và 4 kéo dài sẽ gặp nhau ở 570°C sau đó chúng trùng với đường cong 4 - 2. Xét về mặt lý thuyết nhiệt động học, đường cong 2 là đường cân bằng giả vì nó hoàn toàn nằm trên đường cong 4. Ý nghĩa vật lý của đường cong 2 cũng dễ hiểu vì FeO dưới 570°C không bền, do đó Fe_3O_4 có thể bị khử trực tiếp tới Fe nếu có điều kiện cân bằng. Kết thúc việc nghiên cứu các đường cong của hình 8.4 ta thấy rằng tốc độ phân huỷ CO rất nhỏ ngay cả khi có chất xúc tác và để tạo nên thành phần khí ứng với trạng thái cân

bằng cân rất nhiều thời gian, trong khi thực tế khí chỉ ở trong lò cao trong vài giây. Bởi vậy trong lò cao, thành phần khí than không tương ứng với đường cong 5 mà tương ứng với đường cong 6. Do đó trong lò cao có thể thu được FeO và Fe tại các đường cong 3 và 4. Ngoài ra trong lò cao còn xảy ra phản ứng $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{CO} = 3\text{Fe} + 4\text{CO}_2$. Ngoài quá trình khử sắt oxit bằng CO, còn có quá trình khử trực tiếp bằng C rắn, nhưng thực chất của quá trình khử bằng C rắn cũng qua giai đoạn khử bằng CO. Ví dụ:

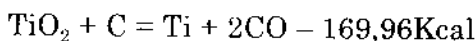
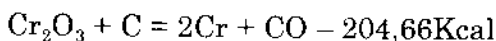
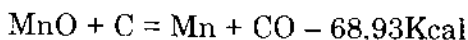
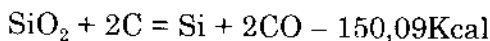


Vậy trong quá trình khử bằng C rắn, tác nhân cơ bản cũng là CO, vì bề mặt tiếp xúc của thể khí với oxit rắn lớn hơn rất nhiều bề mặt của cacbon rắn với các oxit rắn.

Đối với trường hợp lò cao người ta chấp nhận phản ứng khử oxi trực tiếp tiến hành tại $t^\circ > 950 - 1000^\circ\text{C}$.

Ngoài CO và C rắn, sự khử sắt oxit còn được tiến hành bằng hidro (H_2); quá trình giống như sự khử bằng cacbon oxit.

Ngoài các oxit sắt bị khử thành kim loại, các oxit kim loại khác cũng bị khử trực tiếp bởi cacbon



– Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hoàn nguyên:

+ Bản chất khoáng học: Khoáng hematit Fe_2O_3 dễ hoàn nguyên hơn khoáng manhetit Fe_3O_4 vì hạt tinh thể hematit kém chắc hơn (trong điều kiện lò cao, hematit chuyển thành manhetit nhưng ở nhiệt độ không cao nên manhetit trung gian này không có được cấu trúc hoàn chỉnh như manhetit tự nhiên).

+ Cấu trúc tinh thể: Hạt quặng có cấu trúc tinh thể dạng lưới hay nhiều tâm thì dễ hoàn nguyên hơn.

+ Thành phần hoá học: Thành phần hoá học có ảnh hưởng tới nhiệt độ hoá mềm và tới sự tạo thành các hợp chất trung gian, quặng thiêu kết (quặng được đốt nóng trước khi cho vào lò cao) khi chứa 14% FeO thì bắt đầu mềm ở 1120°C , nhưng khi chứa 23,6% FeO thì mềm ở 950°C – khả năng hoàn nguyên kém (điều kiện tiếp xúc ở các cục rời tốt hơn).

Thành phần SiO_2 tự do trong bản quặng giúp cho việc hoàn nguyên Fe_2O_3 thành Fe dễ, nhưng sau đó gây khó khăn cho việc hoàn nguyên FeO thành Fe do sự tạo thành sắt silicat.

Thành phần CaO trong bản quặng cũng kìm hãm quá trình hoàn nguyên do tạo thành canxi ferit.

+ Nhiệt độ gia công chuẩn bị quặng: Sau khi nung sơ bộ ngoài lò cao (thiêu kết), quặng xốp hơn, dễ hoàn nguyên. Nhưng nếu nung tới nhiệt độ quá cao (1000°C), quặng trở nên đặc chắc, khó hoàn nguyên. Nhiệt độ thiêu kết thường là 600°C .

2.3.3. Quá trình tạo xỉ

Trên mặt kim loại lỏng (bao gồm Fe và các kim loại hoà tan trong sắt như C, Si, Mn, S, P và các nguyên tố kết hợp khác) còn có một lớp xỉ lỏng. Xỉ lỏng là dung dịch của các oxit chưa được hoàn nguyên hay những oxit mới được tạo ra trong

quá trình như CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MnO ... và các hợp chất của chúng. Tính chất và thành phần của kim loại thu được phụ thuộc vào pha xỉ và pha kim loại vì các phản ứng chủ yếu trong quá trình nấu đều diễn ra trong hai pha đó. Do sự khác nhau về tỉ trọng mà xỉ lỏng và kim loại lỏng tách rời nhau. Trong luyện kim, thành phần và tính chất của xỉ có ảnh hưởng đến chất lượng của kim loại.

Thay đổi thành phần xỉ có thể làm cho sự hoàn nguyên các nguyên tố (Mn , Si ...) vào gang khó hay dễ. Vì vậy phải căn cứ vào yêu cầu về từng loại gang mà chọn xỉ có thành phần thích hợp.

2.3.4. Quá trình khử lưu huỳnh

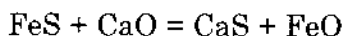
a. Khử S trong lò cao

Trong quặng và trợ dung, S thường ở dạng FeS_2 , đôi khi ở dạng CaSO_4 , BaSO_4 ...

Trong than cốc, S thường ở dạng hợp chất, dạng sunfua (FeS , ZnS , PbS) hoặc sunfat (BaSO_4 , CaSO_4). Trong tro, S nằm trong xỉ lỏng và gang lỏng dưới dạng CaS , FeS . Còn trong khí lò, S ở dạng SiS , SO_2 , H_2S .

Nếu nhiệt độ ở lò cao, SiS , SO_2 , H_2S bốc hơi thoát khỏi vật liệu.

Tăng CaO của xỉ và nhiệt độ ở nồi lò, phản ứng khử S cơ bản xảy ra trong lò cao là

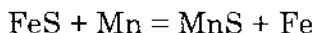


FeO hoà tan được trong gang, còn CaS chỉ hoà tan được trong xỉ. Do đó phát triển phản ứng này sẽ giảm được hàm lượng S trong gang.

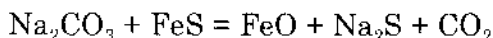
Hạ thấp lỗ tháo xỉ và tháo gang ra nhiều lần để tháo được nhiều xỉ ở sát mặt gang vì phần xỉ đó chứa nhiều S.

b. Khử S ngoài lò cao

Khi gang ra khỏi lò, do nhiệt độ hạ thấp, sẽ xảy ra phản ứng:



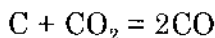
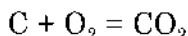
MnS kém hoà tan trong gang, sẽ chuyển vào xỉ. Những năm gần đây người ta dùng Na_2CO_3 để khử S, phản ứng diễn ra như sau:



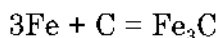
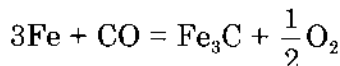
Na_2S chuyển vào xỉ, còn FeO bị khử oxi bởi Mn và Si có trong gang.

2.3.5. Quá trình cháy ở nồi lò tạo khí

Phản ứng cháy của cacbon trong lò cao có một vai trò rất quan trọng đối với quá trình luyện kim. Sự biến đổi về nhiệt của các phản ứng đảm bảo cho hệ thống có được nhiệt độ cao cần thiết để quá trình đạt được tốc độ cao và thực hiện một cách hoàn toàn. Mặt khác phản ứng còn tạo ra sản phẩm khí CO có tính hoàn nguyên sắt oxit:



Quá trình cháy chủ yếu diễn ra ở phần nồi lò, ngay ở mắt gió. Tại nồi lò còn xảy ra quá trình cacbon hoá tạo thành gang



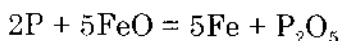
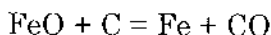
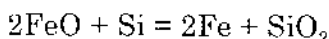
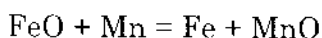
Fe_3C tan vào sắt lỏng tạo thành gang.

3. Luyện thép

3.1. Cơ sở hoá lý của quá trình luyện thép

Trong thép, kim loại cơ bản nhất là sắt, ngoài ra còn có hoà tan một số chất khác (C, Si, Mn, P, S...). Nhiệm vụ cơ bản của quá trình luyện thép là oxi hoá các chất này đến thành phần yêu cầu, nhưng hết sức tránh cháy hao sắt. Theo quy luật chung, sự cháy của nguyên tố trong lò luyện thép tuân theo thứ tự nhất định, nghĩa là tùy thuộc vào điều kiện tiến hành phản ứng mà nguyên tố nào được oxi hoá trước, mặc dầu đứng về phương diện nhiệt động học, chúng đều có khả năng kết hợp với oxi. Việc đánh giá xem nguyên tố nào bị oxi hoá trước sắt nghĩa là xem nó có được khử ra khỏi thép hay không và thứ tự oxi hoá của nó như thế nào có một tầm quan trọng đặc biệt.

Muốn thực hiện được nhiệm vụ cơ bản trên, điều đầu tiên là phải cung cấp cho thép lỏng một lượng oxi cần thiết để đốt cháy các nguyên tố tạp chất theo các phản ứng



Để có được khả năng xảy ra các phản ứng trên thì nồng độ oxi tồn tại trong kim loại và trong xỉ (dưới dạng oxi nguyên tử và sắt oxit) phải lớn.

3.1.1. Oxi trong kim loại và xỉ

– Oxi trong kim loại: Về hình thức tồn tại của oxi trong thép lỏng và rắn, đã nhiều thí nghiệm nghiên cứu. Song họ

chỉ xác minh được rằng chuyển vào dung dịch thì những phân tử oxi phân li thành các nguyên tử (O_2) khí = $2(O)$ khí chứ không phải ở dưới dạng phân tử. Nhưng khi oxi hoà tan vào thép như thế, nó kết hợp với sắt để tạo thành sắt oxit hay nằm ở dạng nguyên tử độc lập thì chưa được xác minh rõ ràng. Chính vì vậy mà về hình thức tồn tại của oxi trong thép cho đến nay người ta vẫn dùng cả hai khái niệm.

Có người cho rằng ngay giai đoạn đầu, tác dụng giữa sắt và oxi (lúc tạo thành dung dịch) đã giống như phản ứng oxi hoá sắt $2Fe + O_2 = 2FeO$, mà không phải là sự hoà tan đơn thuần oxi vào sắt. Khi hoà tan, oxi có thể lấy một số electron trong lớp "mây" electron của nguyên tử sắt và biến thành anion (O^{2-}). Theo cách hiểu như vậy có thể cho rằng sở dĩ oxi hoà tan trong sắt là do tác dụng của quá trình oxi hoá sắt tạo nên.

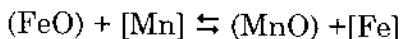
– Oxi trong xỉ: người ta coi hình thức tồn tại chủ yếu của oxi trong xỉ dưới dạng FeO .

Hàm lượng oxi trong thép có giá trị cao nhất khi trong xỉ chỉ chứa sắt oxit. Sự biến đổi hoạt độ của FeO trong xỉ chứa nhiều thành phần khác nhau phụ thuộc vào thành phần xỉ. Quy luật của nó rất phức tạp và không thể miêu tả bằng những quan hệ sẵn có của dung dịch lí tưởng.

Theo lí thuyết ion thì SiO_2 và CaO quá nhiều đều làm giảm hoạt độ của FeO . Tất nhiên phải có một độ kiềm trung gian nào đó của xỉ đảm bảo cho hoạt độ của Fe trong xỉ là lớn nhất. Trong quá trình oxi hoá các tạp chất trong lò luyện thép thì sự phân phối cân bằng của oxi trong xỉ và trong kim loại bị phá vỡ, nó sẽ thiết lập quan hệ mới do đặc tính của quá trình động học quyết định.

3.1.2. Sự oxi hoá và hoàn nguyên mangan

Ta biết rằng muốn oxi hoá được các tạp chất trong thép thì cần phải có FeO, nhưng như thế chưa đủ, mà một điều quan trọng nữa là ái lực hoá học của nguyên tố tạp chất với oxi phải lớn hơn ái lực hoá học của sắt với oxi, nghĩa là áp suất phân li của oxit tạp chất phải nhỏ hơn áp suất phân li của FeO, thì nguyên tố tạp chất đó mới được oxi hoá. Nhưng trong thực tế người ta thấy rằng trong suốt quá trình ở một thời điểm nào đó, quan hệ so sánh ái lực hoá học giữa oxi với nguyên tố tạp chất và sắt có thể bị thay đổi do sự thay đổi về nồng độ của các oxit trong xỉ và nồng độ của nguyên tố tạp chất trong kim loại. Do đó có thể có thời kì các nguyên tố tạp chất không những bị oxi hoá mà còn được hoàn nguyên trở lại. Sự oxi hoá mangan xảy ra theo phản ứng:



Muốn oxi hoá Mn thì $(P_{\text{O}_2})_{\text{MnO}} < (P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}}$

(P_{O_2}) là áp suất phân li của oxit, quá trình phản ứng làm giảm nồng độ Mn trong kim loại và tăng nồng độ MnO trong xỉ tức là $(P_{\text{O}_2})_{\text{MnO}}$ tăng dần lên. Còn nồng độ FeO trong xỉ giảm đi làm cho $(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}}$ cũng giảm theo. Cho đến khi $(P_{\text{O}_2})_{\text{MnO}} = (P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}}$ thì phản ứng đạt tới cân bằng.

Lượng Fe tiếp tục giảm đi do việc oxi hoá C trong thép lỏng nên làm cho $(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}}$ càng giảm cho đến khi $(P_{\text{O}_2})_{\text{FeO}} < (P_{\text{O}_2})_{\text{MnO}}$, lúc đó Mn đã bị oxi hoá sẽ hoàn nguyên trở lại vào kim loại.

Gần đây Sipman, Ghero và Wintor đã tiến hành nghiên cứu kĩ và rút ra công thức đối với lò chạy xỉ bazơ (chứa nhiều oxit bazơ), thì:

$$\lg K_{Mn} = \frac{6440}{T} - 2,95 \quad (K \text{ là hằng số cân bằng})$$

Đối với lò chạy xỉ axit thì Kramasôp tìm được

$$\lg K_{Mn} = \frac{5550}{T} - 1,86$$

Theo số liệu thực tế lò chạy xỉ axit $K_{Mn} = 12,50$

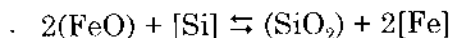
lò chạy xỉ bazơ $K_{Mn} = 2,45$

Từ đó ta thấy bất kì kết quả nghiên cứu trong phòng thí nghiệm hoặc trong sản xuất đều chứng minh MnO trong xỉ bazơ dễ hoàn nguyên. Nhiệt độ càng cao K_{Mn} càng nhỏ, MnO càng dễ hoàn nguyên.

Vì vậy ở nhiệt độ thấp và môi trường axit thuận lợi cho phản ứng oxi hoá Mn hơn.

3.1.3. Sự oxi hoá và hoàn nguyên Si

Trong bất kì quá trình luyện thép nào phản ứng oxi hoá Si cũng tiến hành mãnh liệt



Trong thao tác bazơ, vì SiO_2 trong xỉ khá thấp, đồng thời SiO_2 kết hợp với CaO thành silicat bền – hoạt độ SiO_2 rất thấp. Còn hoạt độ của sắt oxit thì cao hơn trong xỉ axit. Vì vậy sự oxi hoá silic trong lò bazơ có thể tiến hành hoàn toàn, không thể có hiện tượng hoàn nguyên silic.

Trong thao tác axit thì quá trình hoàn toàn khác hẳn. SiO_2 trong xỉ axit thường là quá bão hoà tạo điều kiện thuận lợi cho việc hoàn nguyên SiO_2 .

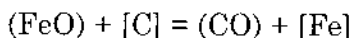
Theo công thức thực nghiệm ta có:

$$\lg K_{Si} = -\frac{18200}{T} + 10,64$$

Từ công thức trên ta thấy rằng trong xỉ axit, nhiệt độ càng cao càng có lợi cho phản ứng hoàn nguyên SiO_2 .

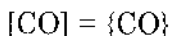
3.1.4. Phản ứng oxi hoá cacbon

Trong quá trình luyện thép phản ứng oxi hoá cacbon không phải sinh ra một cách đơn giản trong nội bộ thép lỏng, mà là một quá trình hoá lí phức tạp. Có thể tóm tắt bằng phương trình phản ứng:



Quá trình bao gồm nhiều giai đoạn, trong đó phản ứng hóa học là nhanh nhất. Vì vậy phản ứng oxi hoá C chủ yếu phụ thuộc vào hiện tượng vật lí như sự khuếch tán hoặc sự hình thành pha mới hay sự hấp phụ mà không phụ thuộc vào bản thân phản ứng hoá học.

Theo định luật phân bố (không kể nguồn gốc cung cấp oxi) sắt oxit sẽ khuếch tán và hoà tan vào trong nôi lò. FeO chuyển vào trong kim loại lỏng gặp cacbon, tác dụng với cacbon sinh ra CO . Vì độ hoà tan của CO trong thép lỏng rất nhỏ nên CO biến thành khí và tách ra khỏi kim loại lỏng.

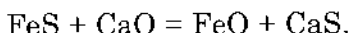


Nhưng khi bọt khí CO sinh ra trong nôi lò phải khắc phục trở lực gây bởi áp lực khí trời, áp lực của cột kim loại lỏng, áp lực do sức căng mặt ngoài của kim loại xung quanh bọt khí tạo ra. Bọt khí chỉ có thể hình thành được ở mặt giới hạn giữa xỉ và thép hoặc mặt ngoài những chất rắn, lỗ hổng trong kim loại lỏng hoặc mặt ngoài các bọt khí đã hình thành. Do đó việc thổi dòng khí vào nôi lò rất có lợi cho việc hình thành bọt khí và tăng cường độ oxi hoá. Tóm lại để tăng

tốc độ oxi hoá cần duy trì cho nồi lò có nhiệt độ cao, xỉ chứa nhiều FeO, tính chảy loãng tốt và tăng cường khuấy trộn.

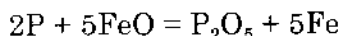
3.1.5. Sự khử S và P

Sự khử S trong thép cũng giống như sự khử S trong gang, nghĩa là dạng

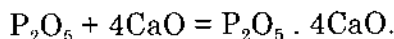


FeO hoà tan được trong kim loại lỏng, còn CaS không hoà tan trong kim loại lỏng, đi vào xỉ.

Photpho cũng là một tạp chất làm giảm cơ tính của thép. Chỉ có một số loại thép cacbon thấp có công dụng đặc biệt, photpho mới có tác dụng là nguyên tố kết hợp. Khi luyện gang trong lò cao do môi trường hoàn nguyên, toàn bộ P trong quặng nằm lại trong gang. Do đó việc khử P là nhiệm vụ rất quan trọng trong quá trình luyện thép. Các phản ứng giữa P và các oxit trong lò luyện thép xảy ra như sau:



Ở nhiệt độ cao, P_2O_5 ở trạng thái tự do và muốn P_2O_5 hình thành muối photphat bên người ta cho một ít oxit kim loại kiềm thổ vào trong xỉ. Nhưng trong thực tế, CaO kết hợp với SiO_2 thành hợp chất bên $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, nên khi còn SiO_2 , thì không có CaO để khử P. Do đó tỉ lệ CaO cần phải lớn hơn so với lượng cần khử P.



Sipman tìm ra hằng số cân bằng của phản ứng khử là

$$\lg K_p = \frac{71667}{T} - 28173$$

Như vậy theo lí thuyết khi nhiệt độ tăng cao không có lợi cho sự khử P. Mặt khác nhiệt độ cao làm tăng quá trình hoà tan vôi trong xỉ, là tăng tính chảy loãng của xỉ, sự tiếp xúc giữa xỉ và thép trở nên tốt hơn. Do vậy, trong thực tế nhiệt độ luyện thép cao cũng có lợi cho việc khử P.

3.2. Các phương pháp luyện thép

3.2.1. Phương pháp lò chuyển

Cấu tạo lò: lò là một thùng quay hình quả lê (hình 8.5), gồm 3 bộ phận chính: mũi lò, thân lò và đáy lò. Vỏ ngoài làm bằng thép tấm, phía trong xây bằng gạch silicat có tính axit, thành phần chủ yếu là 93–97% SiO_2 . Đáy lò xây bằng gạch có lỗ gió. Lỗ gió thông với hộp gió. Hộp gió làm bằng thép tấm, gắn dưới đáy lò chuyển. Không khí đầu tiên vào hộp gió rồi mới qua lỗ gió vào lò.

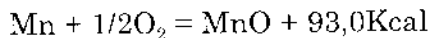
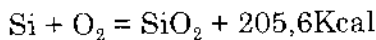
Ngoài vỏ lò, ở phía giữa có 2 tai trục đỡ toàn bộ trọng lượng lò. Hai tai trục đỡ đặt trên bệ lò. Tai đặt lắp với thiết bị nghiêng lò. Tai rộng thông với máy quạt gió bằng ống dẫn gió, dẫn không khí vào hòm gió. Dung tích lò chuyển thường tính theo tấn, thường dùng lò 40–50 tấn hay lớn hơn nữa.

Quá trình luyện thép trong lò chuyển: thoát tiên để lò nằm ngang để đổ gang, đổ đầy gang xong quạt không khí, dần dần nâng lò tới vị trí làm việc (thẳng đứng).

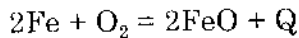
Không khí thổi qua gang lỏng từ dưới đi lên, oxi trong không khí oxi hóa (đốt cháy) những tạp chất trong gang biến thành xỉ nổi lên trên, tách ra khỏi kim loại. Quá trình luyện thép tiến hành theo 3 giai đoạn.

– Giai đoạn 1:

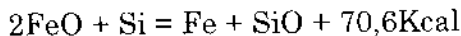
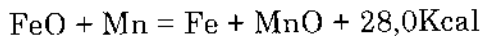
Khi cho không khí qua gang lỏng, đầu tiên là Si và Mn bị oxi hoá và toả nhiệt làm cho nhiệt độ của lò tăng lên tới 1500°C .



Đồng thời Fe cũng bị oxi hoá thành FeO



FeO cũng tham gia vào quá trình oxi hoá Si và Mn



Nhiệt độ tăng làm cho thép sôi trên, miệng lò nhìn thấy hiện tượng như pháo hoa.

– Giai đoạn 2:

FeO thực hiện phản ứng oxi hoá C trong gang

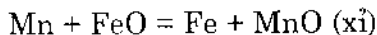


Khí CO sinh ra cháy thành ngọn lửa sáng rực kéo dài ra khỏi miệng lò.

– Giai đoạn 3:

Sau khi các nguyên tố Si, Mn, C đã bị oxi hoá hết, FeO còn dư bay hơi và phản ứng với oxi trên miệng lò tạo khói màu nâu. Đó là dấu hiệu kết thúc quá trình luyện thép theo phương pháp lò chuyển.

Để khử FeO dư, người ta đưa vào lò luyện thép một lượng nhỏ ferro mangan để Mn khử FeO.

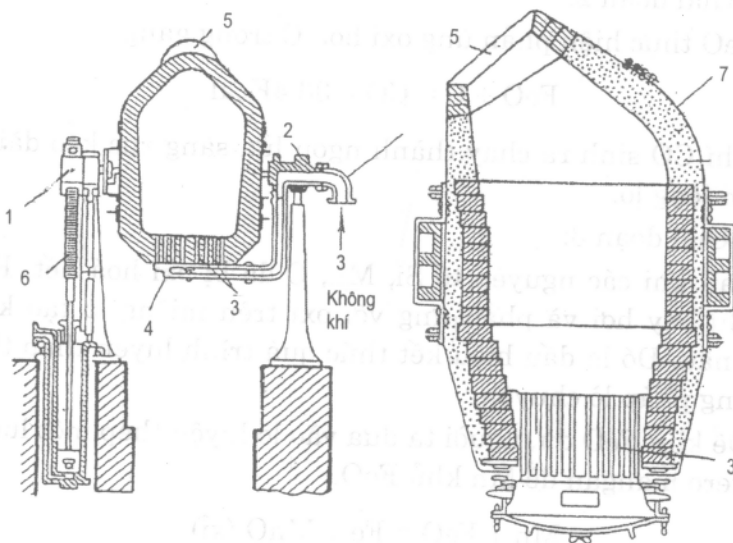


Khi quá trình luyện thép đã kết thúc, người ta nghiêng lò để đổ xỉ ra trước, sau đó đổ thép ra sau.

Nguyên liệu của phương pháp luyện thép lò chuyển là gang lỏng.

Theo phương pháp lò chuyển có hai kiểu lò luyện thép, hình dáng bề ngoài giống nhau, nhưng khác nhau lớp gạch chịu lửa phía trong.

* *Lò Betxome*: Đây là loại lò luyện thép theo phương pháp axit, do một kĩ sư người Anh – Betxome chế tạo có cấu tạo bên ngoài như đã nói ở trên (hình 8.5), nhưng chỉ luyện được các loại gang chứa nhiều Si và ít photpho và lưu huỳnh, nên lớp gạch chịu lửa phía trong tường lò là các gạch chịu môi trường axit. Ví dụ như gạch chứa nhiều SiO_2 , không bị xỉ của quá trình luyện thép phá huỷ.



Hình 8.5. Sơ đồ lò chuyển Betxome

1, 2. Trục lò; 3. Ống dẫn không khí vào lò; 4. Ống dẫn không khí ở đáy lò;
5. Miệng lò; 6. Bánh răng truyền động; 7. Vỏ thép.

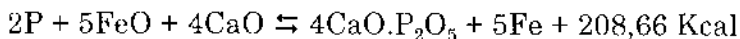
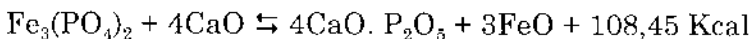
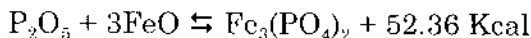
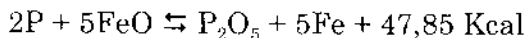
Để tạo xỉ dễ dàng trong phương pháp này, người ta dùng trợ dung axit.

Nguyên liệu của phương pháp Betxome là gang lỏng, vì phương pháp này không dùng nhiên liệu nung nóng thép mà chỉ dựa vào nhiệt của gang lỏng và nhiệt do các phản ứng oxi hoá các tạp chất, trong đó chủ yếu là phản ứng oxi hoá silic. Hàm lượng silic $\geq 1,75\%$, nhiệt độ gang $1250^{\circ}\text{C} - 1350^{\circ}\text{C}$. Lượng các nguyên tố P, S phải thấp vì phương pháp này không loại trừ được P, S. Vậy thành phần nguyên liệu cho lò Betxome là: C: 3,8 – 4,2%, Si $\geq 1,75\%$, Mn: 1%; P: 0,5 – 0,7%; S: 0,025 – 0,04%.

Ưu điểm của phương pháp này là vốn đầu tư xây dựng cơ bản ít, thời gian xây dựng nhanh, năng suất cao, quá trình luyện thép đơn giản và không cần phải tiêu tốn nhiên liệu. Nhưng có nhược điểm chỉ luyện được một số loại thép, chất lượng thép còn thấp vì chứa nhiều nitơ và tạp chất, hao phí kim loại nhiều, không sử dụng được thép vụn làm nguyên liệu, yêu cầu khắt khe về thành phần gang đem luyện, đặc biệt là S và P.

Vì vậy ở một số nước, phương pháp Betxome không được phát triển rộng rãi. Gần đây người ta dùng không khí giàu oxi nhằm nâng cao chất lượng thép hơn.

* *Lò Tomat*: Đây là loại lò luyện thép theo phương pháp bazơ, do kĩ sư người Anh tên là Tomat sáng chế. Lò Tomat khác lò Betxome về gạch lát bảo vệ tường lò, đó là gạch bazơ – chứa nhiều CaO hoặc MgO. Nguyên liệu gang lỏng có thể chứa nhiều P, ít Si. Phương pháp này khắc phục được một số nhược điểm của phương pháp Betxome. Nổi bật nhất là luyện được thép chứa nhiều photpho dùng chất trợ dung bazơ như đá vôi nhờ các quá trình sau:



Ngoài các phản ứng trên, trong lò Tomat cũng diễn ra các phản ứng oxi hoá Si, Mn, C như trong lò Betxơme.

Quá trình luyện thép trong lò Tomat cũng tương tự lò Betxơme, chia làm 3 giai đoạn.

+ *Giai đoạn 1:* Vì lượng Si và Mn trong lò Tomat thấp nên giai đoạn 1 ngắn hơn ở lò Betxơme. Ngọn lửa phun ra không dài và sáng bằng. Nhiệt độ kim loại cũng thấp hơn.

+ *Giai đoạn 2:* Chủ yếu tiến hành phản ứng oxi hoá C và tạo xỉ vì nhiệt độ thấp hơn nên ngọn lửa phun ra không sáng trắng như ngọn lửa ở lò Betxơme, hơi có màu vàng.

+ *Giai đoạn 3:* Chủ yếu tiến hành phản ứng oxi hoá P bởi FeO và hình thành xỉ, đồng thời cũng có độ 80% S bị khử.

Giai đoạn này có khử P nên tiến hành trong 3 – 4 phút. Cuối giai đoạn này nhiệt độ là 1600°C. Thép sau khi đã có thành phần đúng yêu cầu được tháo ra. Vì xỉ lò có P_2O_5 , nên có thể dùng xỉ làm phân bón.

Nguyên liệu: Trong phương pháp này nguyên tố phát nhiệt chủ yếu là P, vì vậy lượng $P = 1,8 - 2,2\%$. Lò Tomat cho CaO vào nên khử được P. Ngược với phương pháp Betxơme, thành phần Si trong gang dùng cho phương pháp này thấp. Nếu Si cao sẽ bị oxi hoá thành SiO_2 , phá huỷ tường lò và bất lợi cho quá trình luyện thép. Về nguyên tắc có thể khử được S nhưng không thuận lợi lắm, vì vậy thành phần S phải có giới hạn. Nguyên liệu gang lò Tomat phải có thành phần sau:

C: 2,19 – 3,8%; Si: 0,3 – 0,5%; Mn: 0,7 – 1,5%; P: 1,8 – 2,2%; S: 0,3 – 0,97%. Nhiệt độ gang 1200 – 1250°C.

Ưu, nhược điểm của phương pháp Tomat: phương pháp Tomat cũng có những ưu điểm như phương pháp Betxome, cũng có yêu cầu thành phần gang chặt chẽ (phải đảm bảo P cao) nên cũng kém phát triển. Nhưng hiện nay phương pháp Tomat còn được sử dụng nhiều hơn phương pháp Betxome.

3.2.2. Phương pháp luyện thép Mactanh: Năm 1865 hai bố con ông Mactanh (Emile và Pirre Martin, người Pháp) đã đưa ra phương pháp luyện thép Mactanh. Nhiệt được cung cấp từ ngoài vào, luyện thép tiến hành trong buồng lò.

a. Các quá trình xảy ra trong lò Mactanh:

Nguyên liệu luyện thép theo phương pháp Mactanh có thể không phải là gang lỏng mà là gang rắn, sắt phế thải, quặng sắt...

Trong quá trình luyện thép theo phương pháp Mactanh, người ta không cho không khí hoặc oxi đi qua gang lỏng, nên không có quá trình tác dụng trực tiếp giữa oxi với kim loại để tạo thành chất oxi hoá các nguyên tố tạp chất trong gang.

Chất oxi hoá trong phương pháp này là các oxit có trong quặng hoặc có trong thép, phế liệu hoặc oxi dư trong dòng khí tác dụng với kim loại chảy lỏng qua hệ khí – xỉ lỏng – thép lỏng theo cơ chế sau:

Oxi dư trong dòng khí chảy sẽ phản ứng với FeO chuyển thành Fe_3O_4 và Fe_2O_3 , các oxit này khuếch tán qua lớp xỉ vào khối kim loại chảy lỏng và phản ứng với Fe ở trạng thái lỏng trên ranh giới phân chia giữa xỉ và kim loại lỏng để tạo thành FeO. Tiếp theo FeO được sử dụng để oxi hoá các kim loại tạp chất trong kim loại chảy lỏng. Khả năng oxi hoá của

lò luyện thép được đặc trưng bằng lượng oxi bị tách khỏi hỗn hợp khí cháy đi vào thép trong thời gian 1 giờ.

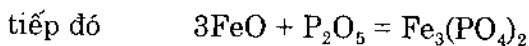
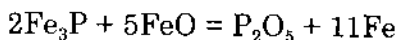
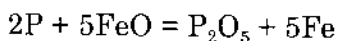
Các tính chất của lớp xỉ đóng vai trò hết sức quan trọng trong quá trình luyện thép theo phương pháp Mactanh: nó không chỉ là nguồn cung cấp oxi cho lò làm việc, mà còn đảm bảo chế độ truyền nhiệt tốt từ lớp khí cháy vào kim loại và làm sạch kim loại khỏi các chất có hại như P, S tan vào xỉ. Các oxit CaO và SiO₂ ảnh hưởng rất mạnh đến tính chất hoá lí của xỉ.

Nguồn nhiệt dùng trong phương pháp Mactanh là do sự cháy của hỗn hợp khí cung cấp (khí cháy + không khí) hoặc dùng dầu mazut và không khí.

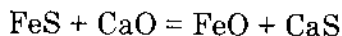
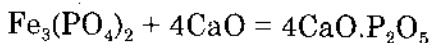
Nhiệt độ của lò Mactanh đạt tới 1650–1700°C.

Trong quá trình luyện thép theo phương pháp Mactanh cũng diễn ra các phản ứng hoá học giữa FeO với Mn, Si, C như trong phương pháp lò chuyển.

Quá trình khử photpho và lưu huỳnh trong phương pháp bazơ diễn ra như sau:



Trong xỉ bazơ có dư CaO, Fe₃(PO₄)₂ phản ứng với CaO tạo hợp chất bền:



Việc khử FeO dư trong thép có thể sử dụng ferro mangan, silic, nhôm, đôi khi dùng titan, ziconi, canxi.

Hiện nay 80% thép được sản xuất theo phương pháp Mactanh.

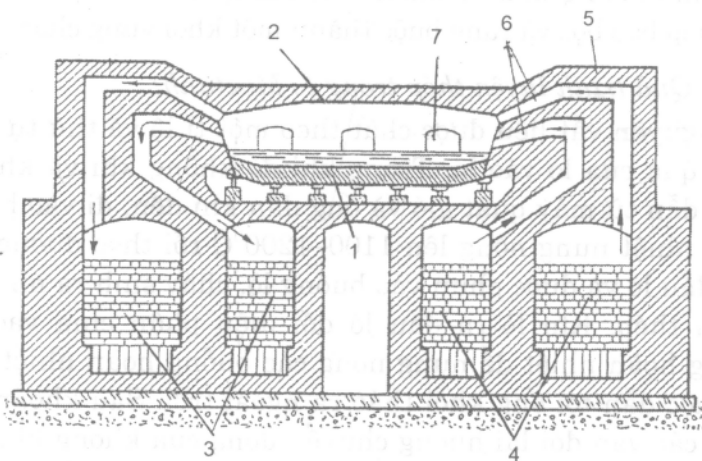
Có 2 loại lò Mactanh: lò axit và lò bazơ, nhưng loại lò axit ít được sử dụng, vì yêu cầu khắt khe khi dùng nguyên liệu. Ở đây chỉ giới thiệu kiểu lò Mactanh bazơ (hình 8.6).

b. Cấu tạo:

Lò Mactanh chia làm 2 phần: phần trên và phần dưới.

Phần trên gồm thân lò và hai đầu lò ở hai bên.

Thân lò có hình dạng một cái chuông, phía dưới là đáy, phía trên là đỉnh. Hai bên là tường trước và sau. Tường trước có từ 3–5 cửa để chất nguyên liệu vào lò. Đối với lò nhỏ, tường sau thường có một lỗ chắt gang lỏng vào lò. Đáy lò có lỗ tháo thép xuyên dọc ngang ra đằng sau lò. Mỗi lò có hai đầu lò, nếu đầu này dẫn không khí và khí đốt vào lò thì đầu kia dẫn khí lò (khí thừa sau khi đốt cháy) ra. Hai đầu lò nối với ba ống dẫn: hai dẫn không khí và một dẫn khí đốt.



Hình 8.6. Sơ đồ lò Mactanh

*1. Đáy lò; 2. Đỉnh lò; 3, 4. Buồng hoàn nhiệt; 5. Vỏ lò;
6. Ống dẫn khí; 7. Cửa chất nguyên liệu.*

Phần dưới gồm 4 buồng hoàn nhiệt và 4 buồng tích xỉ chia thành hai đôi ở bên phải và bên trái lò.

Buồng tích xỉ nối với đường dẫn, dùng để giữ tro của xỉ khí lò lại trước khi đi vào buồng hoàn nhiệt, đảm bảo buồng hoàn nhiệt thông khí.

Buồng hoàn nhiệt thông với buồng tích xỉ. Cứ mỗi bên lò có một đôi buồng hoàn nhiệt (kèm theo một đôi buồng tích xỉ): một dùng nung trước không khí và một dùng nung trước khí đốt trước khi vào lò. Trong buồng hoàn nhiệt, người ta xây gạch chịu nóng thành ô tổ ong. Khi khí lò nóng đi qua sẽ đốt nóng các ô gạch, sau đó không khí và khí đốt đi qua được ô gạch nung nóng lên rồi mới vào lò.

Từng đôi buồng hoàn nhiệt, hệ thống dẫn không khí và khí đốt thông với nhau và với ống khói bởi hệ thống ống dẫn và van. Phía ngoài lò và buồng hoàn nhiệt có vỏ thép, giá thép, cột thép bao bọc và ràng buộc thành một khối vững chắc.

c. Quá trình luyện thép trong lò Mactanh:

Nguyên vật liệu được chất theo một tỉ lệ và thứ tự nhất định qua cửa lò vào lò. Trong khi đó không khí và khí đốt được dẫn từ máy quạt gió và ống dẫn khí đến, đi vào buồng hoàn nhiệt nung nóng lên 1100–1200°C rồi theo đường dẫn đến đầu lò và được phun vào buồng lò, cháy sinh ra nhiệt để luyện thép. Khí lò ra đầu lò đổi diện phân chia vào các buồng hoàn nhiệt để nung nóng các buồng hoàn nhiệt, sau đó được dẫn tới ống khói tháo ra ngoài trời. Sau khoảng 15 phút các van đổi lại hướng chuyển động của không khí, khí đốt và khí lò đi ngược chiều với trước. Như vậy không khí và khí đốt bao giờ cũng được nung nóng tới nhiệt độ cần thiết trước khi vào lò. Nhiệt của khí lò cũng được sử dụng trước khi thải ra ngoài trời.

Dưới tác dụng của nhiệt, nguyên liệu chất trong lò chảy ra. Các tạp chất trong nguyên liệu chủ yếu là trong gang bị oxi từ không khí thâm nhập vào lò (chủ yếu) và oxi trong quặng sắt oxi hoá thành những oxit. Những oxit này kết hợp với nhau tạo thành xỉ nổi lên trên, tách ra khỏi kim loại.

Phương pháp Mactanh tuy có thể loại được S nhưng không được triệt để như lò điện.

Khi thép đã có thành phần theo yêu cầu sẽ được tháo ra ngoài lò, khử FeO dư bằng cách cho thêm fero mangan nếu cần, rồi đem đi đúc thổi cung cấp cho xưởng cán.

d. Nguyên liệu và nhiên liệu:

Nguyên liệu chính là thép vụn (25 – 30%), gang lỏng hoặc rắn (nhiều nhất không quá 70 – 75%). Ngoài ra còn dùng quặng tốt để làm chất oxi hoá; dùng vôi, boxit, vụn gạch samôt làm chất tạo xỉ, dùng các loại fero (Fe – Mn và Fe – Si...) và Al để khử FeO dư và các nguyên tố tạo hợp kim.

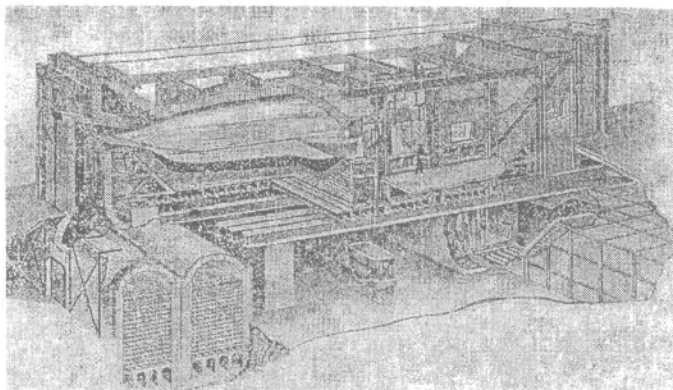
Yêu cầu nguyên liệu rất rộng rãi: C: 4%; Si: 0,3 – 0,9%; Mn: 0,5 – 1,2%; P: 0,15 – 0,35%; S: 0,03 – 0,07%.

Thép vụn có thành phần hoá học xác định, sạch, phân loại rõ ràng. Nếu thiếu thép vụn sẽ trở ngại lớn cho việc sử dụng phương pháp Mactanh vì phải cho nhiều gang vào và do đó cần nhiều quặng sắt, đá vôi, do vậy sẽ kéo dài thời gian khử tạp chất.

Nhiên liệu: lò Mactanh dùng khí đốt (khí lò cao, lò cốc), khí than hoặc ở trạng thái lỏng như dầu mazut, dầu cốc hay ở trạng thái rắn như bột than.

– *Ưu điểm của phương pháp:* Dùng nguyên liệu có thành phần rộng rãi, luyện được gang chứa nhiều P, S, chất lượng thép tốt, có nhiều thể loại. Vì quá trình kéo dài khoảng 6–7 giờ nên có khả năng điều khiển tốt quá trình, có thể xây

dụng lò Mactanh công suất lớn, cơ khí hoá và tự động hoá, nên điều kiện lao động tốt, giá thành hạ. Lò lớn dung lượng 500 tấn – 600 tấn. Phương pháp Mactanh có nhược điểm là vốn đầu tư lớn, xây dựng lâu.



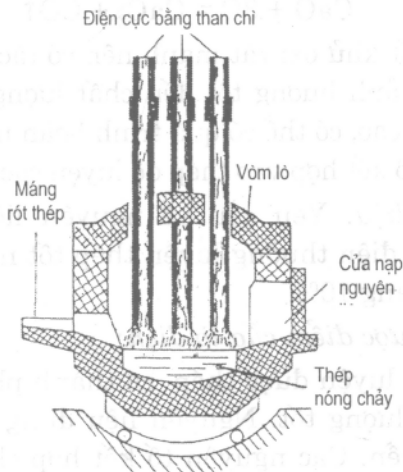
Hình 8.7. Bể luyện thép Mactanh trong công nghiệp

3.2.3. Phương pháp lò điện: Có nhiều phương pháp luyện thép bằng lò điện. Nhưng trong công nghiệp sử dụng nhiều nhất là lò hồ quang tĩnh bazơ, nên ở đây chỉ trình bày kiểu kiểu lò này.

– **Cấu tạo lò điện** (hình 8.8): Lò điện hồ quang gồm ba bộ phận chính: lò, thiết bị điện và thiết bị nghiêng lò. Lò có hình dạng như một cái nồi, xây dựng bằng những loại gạch chịu nóng tương tự lò Mactanh. Đỉnh lò có 3 lỗ để cắm điện cực vào lò. Đáy lò đặt trên vòng sắt (hay đặt trên bệ, phía dưới có bi) để có thể nghiêng được. Phía trước lò có một cửa nạp nguyên liệu, phía sau có một cửa tháo thép.

Dung lượng của lò trong công nghiệp thường từ 3 – 80 tấn. Trong những trường hợp cá biệt có thể lên tới 185 tấn. Thiết bị điện gồm máy biến thế có công suất từ vài trăm đến

25.000 kilovon ampe (KVA) tùy theo dung lượng lò. Điện được dẫn từ máy biến thế tới điện cực. Điện cực làm bằng than hay graphit.

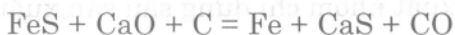


Hình 8.8. Sơ đồ lò điện hồ quang

Thiết bị nghiêng lò gồm động cơ điện và hộp giảm tốc, có nhiệm vụ nghiêng lò khi cần thiết.

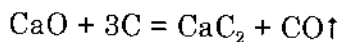
– *Quá trình luyện thép*: Nguyên vật liệu được nhập vào lò theo một tỉ lệ và thứ tự nhất định. Hạ điện cực xuống gần kim loại và đóng mạch điện, hồ quang được hình thành. Dưới tác dụng của nhiệt độ hồ quang phát ra, nguyên liệu bị nấu chảy. FeO trong kim loại oxit hoá các tạp chất C, S, Mn, P v.v... như trong lò Mactanh. Để khử S được triệt để, gần cuối cho vôi, huỳnh thạch (CaF_2) và bột than cốc (hay điện cực hỏng) vào lò.

Ở nhiệt độ cao, nhờ có CaO và C, S bị khử theo phản ứng sau:



Như vậy, S có thể bị khử triệt để.

Cũng ở nhiệt độ cao, C trong than cốc tác dụng với CaO thành CaC_2 .



CaC_2 là chất khử oxi rất mạnh nên có tác dụng tốt với việc khử oxi, do đó ảnh hưởng tốt đến chất lượng thép. Giai đoạn cuối nhiệt độ lò cao, có thể có quá trình hoàn nguyên, có thể cho nhiều nguyên tố kết hợp vào thép để luyện các thép hợp kim.

– *Nguyên liệu:* Yêu cầu về nguyên liệu như trong lò Mactanh. Vì lò điện thường luyện thép tốt nên tỉ lệ thép vụn khoảng 90%, gang 10%.

– *Ưu và nhược điểm của lò điện:*

+ Ưu điểm: luyện được thép có thành phần chính xác, ít tạp chất, chất lượng tốt. Nguyên liệu dùng luyện thép chất lượng cao, rẻ tiền. Các nguyên tố kết hợp cho vào lò đỡ mất mát, việc điều khiển quá trình luyện thép linh hoạt, tốc độ xây dựng xưởng nhanh hơn xưởng Mactanh.

+ Nhược điểm: loại lò điện cho sản lượng nhỏ. Giá thép cao nếu giá điện còn cao.

Ưu điểm của lò điện là chủ yếu. Vì vậy, tuy tỉ lệ thép lò điện còn thấp, nhưng tốc độ phát triển lò điện khá nhanh. Ở nước ta, trong các nhà máy cơ khí và luyện thép đều sản xuất thép bằng lò điện.

4. Sản xuất nhôm

4.1. Ứng dụng của nhôm

Trong số các kim loại màu thì nhôm là kim loại phổ biến nhất trong tự nhiên, chiếm 5,5% thành phần của vỏ trái đất. Ngày nay sản xuất nhôm chỉ đứng sau sản xuất thép.

Trong sản xuất người ta sử dụng nhôm rất phổ biến, hoặc ở dạng đơn hoặc ở dạng hợp kim.

Nhôm được sử dụng trong kĩ thuật điện để chế tạo các thiết bị điện, đặc biệt là dây điện. Sử dụng dây dẫn điện bằng nhôm thuận tiện hơn sử dụng dây dẫn bằng đồng. Độ dẫn điện của nhôm tuy chỉ bằng 62 – 65% độ dẫn điện của đồng nhưng nhôm nhẹ hơn đồng 2,3 lần.

Nhôm nguyên chất rất bền đối với quá trình ăn mòn, cho nên được sử dụng rộng rãi trong cả công nghệ hoá học và dân dụng.

Nhôm còn được sử dụng để điều chế crôm, mangan, vanadi, molipden theo phương pháp nhiệt nhôm và chế tạo các hợp kim loại như hợp kim titan, siconi, niobi.

Hợp kim của nhôm, ví dụ đuy-ra (chứa 3,4 – 4% Cu, 0,5% Mg, 0,5% Mn) có những đặc tính cơ lí rất đặc biệt gần giống như thép được sử dụng rất rộng rãi trong kĩ thuật và đời sống. Hợp kim nhôm và thiếc có tính chất bán dẫn, được sử dụng trong kĩ thuật điện tử.

4.2. Nguyên liệu sản xuất nhôm và oxit nhôm

4.2.1. Quặng boxit

Nhôm được sản xuất bằng con đường khử oxit nhôm. Quặng nhôm quan trọng nhất là boxit. Đó là một loại quặng phức tạp có thành phần thay đổi. Bên ngoài quặng boxit như thạch cao mịn và có màu khác nhau: thay đổi từ trắng đến đỏ nâu.

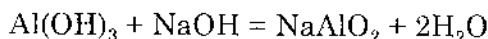
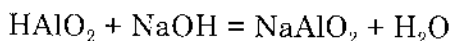
Bên cạnh các hidroxit nhôm $[(\text{HAlO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ hay } \text{Al}(\text{OH})_3]$ trong boxit còn có các oxit sắt, silic, titan, cacbonat canxi, magie đồng thời cả các hợp chất khác có hại đến chất lượng sản phẩm.

Hàm lượng Al_2O_3 trong quặng boxit đạt tới 55% hoặc có thể lớn hơn.

Quặng boxit là nguyên liệu đầu để sản xuất ra Al_2O_3 , rồi điện phân Al_2O_3 nóng chảy để được nhôm.

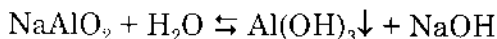
Để lấy được nhôm oxit từ quặng boxit, người ta có thể theo một trong 3 phương pháp: phương pháp axit, phương pháp kiềm, phương pháp điện phân. Phương pháp thường được sử dụng là phương pháp kiềm do Bayer tìm ra. Nguyên tắc của phương pháp này là dùng dung dịch kiềm tác dụng với boxit ở áp suất 3 – 4 at (trong nồi cao áp) ở nhiệt độ 160 – 170°C, thu được dung dịch aluminat.

Dưới tác dụng của dung dịch kiềm đặc 300g/l các hiđroxit nhôm chuyển hoá thành aluminat theo các phản ứng:



Các SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 trong quặng boxit sẽ tạo ra các sản phẩm không tan.

Qua quá trình lọc, cô đặc người ta thu được dung dịch aluminat. Thủy phân aluminat thu được $\text{Al}(\text{OH})_3$

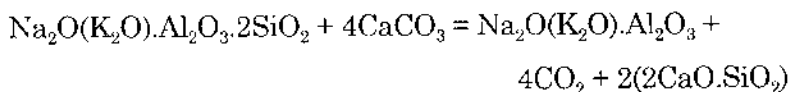


Lọc tách $\text{Al}(\text{OH})_3$, nung $\text{Al}(\text{OH})_3$ thu được Al_2O_3 sạch làm nguyên liệu để sản xuất nhôm.

4.2.2. Nefelin

Ngoài quặng boxit người ta sử dụng một sản phẩm thu được trong quá trình tuyển quặng apatit có thành phần $[\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}).\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2]$ gọi là nefelin, hoặc aluminat (đá quắc) chứa sunfat nhôm và kali $\text{KAl}_3[(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2]$, đôi khi có lẫn Na_2SO_4 .

Nhôm oxit cũng có thể được điều chế từ nefelin bằng cách nung nefelin với đá vôi ở nhiệt độ 1250 – 1300°C



Sản phẩm thu được giống như cát, nghiền nhỏ, sau đó nấu luyện với dung dịch kiềm đặc sẽ thu được dung dịch aluminat rồi xử lý aluminat thành Al_2O_3 . Từ nguyên liệu này người ta còn thu được các sản phẩm phụ là ximăng, Na_2CO_3 , K_2CO_3 .

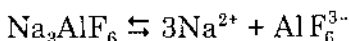
4.3. Điện phân Al_2O_3 sản xuất nhôm

Vì Al_2O_3 rất bền, nên không thể khử trực tiếp bằng hidro hoặc các kim loại khác. Ở nhiệt độ 2100°C cacbon mới bắt đầu khử oxi của Al_2O_3 . Bởi vậy nhôm oxit chỉ bị khử oxi trên catôt với điều kiện trong dung dịch điện phân không có các ion có điện thế điện cực dương hơn thế điện cực của nhôm. Vì nhiệt độ nóng chảy của Al_2O_3 rất cao (2050°C) nên quá trình khử phải tiến hành trong dung dịch của nó.

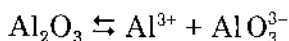
4.3.1. Cơ sở lý thuyết của quá trình điện phân

Trong số các dung môi đã được sử dụng để hoà tan Al_2O_3 ở nhiệt độ cao thì criolit (Na_3AlF_6) nóng chảy là dung môi tốt nhất.

Cơ sở lý thuyết của quá trình sản xuất nhôm theo phương pháp này được nghiên cứu bởi Phê – đô – chép. Ông cho rằng criolit trong hỗn hợp chảy lỏng bị phân li thành ion và do đó dẫn điện rất tốt:

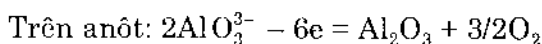


Nhôm oxit hoà tan trong criolit cũng bị phân li thành ion:



Về bản chất của quá trình phân li này cũng có nhiều ý kiến khác nhau.

Như chúng ta đã biết, trong dung dịch tồn tại nhiều ion khác nhau thì trên các điện cực những ion nào có điện thế phóng điện thấp hơn sẽ phóng điện trước. Bởi vậy trong sự điện phân nhôm oxit hoà tan trong criolit thì trên catôt nhôm được giải phóng, còn trên anôt oxi được giải phóng.



Nếu trong dung dịch điện phân có các tạp chất có thể phóng điện gần thế phóng điện của nhôm hoặc thấp hơn, thì trên catôt không chỉ thu được nhôm mà còn thu được kim loại hoặc phi kim khác. Bởi vậy muốn thu được nhôm sạch thì phải đi từ nguyên liệu ban đầu sạch, không chứa các oxit sắt, silic và một số kim loại khác.

Bằng tính toán lí thuyết cho thấy nếu các điện cực là platin và quá trình điện phân thực hiện ở 1000°C thì hiệu thế giữa hai cực là 2,13 von. Nếu anôt làm bằng cacbon thì hiệu thế là 1,6–1,7 von.

Tuy nhiên trong thực tế người ta phải lập thế hiệu giữa cực cao hơn (4,3 – 4,5 von) vì hệ thống bể có điện trở lớn hơn.

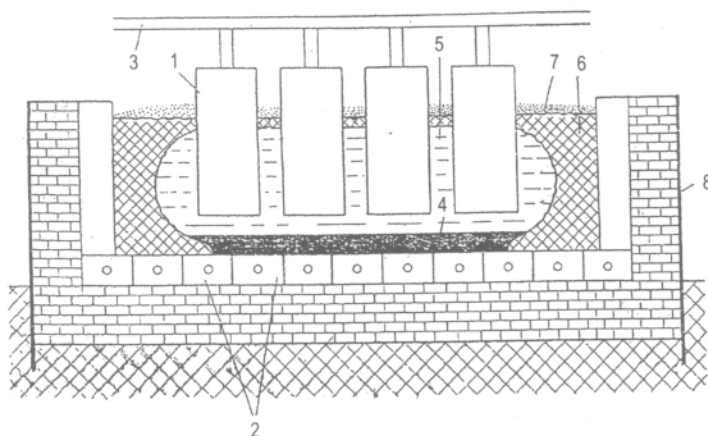
Điện năng cung cấp cho quá trình điện phân chỉ có 1/3 được dùng cho quá trình giải phóng nhôm. Phần còn lại điện năng chuyển thành nhiệt năng để giữ cho dung dịch điện phân ở trạng thái nóng chảy.

Dung môi criolit nóng chảy ở 1000°C và có khả năng hoà tan tới 16,5% Al_2O_3 . Để hạ thấp nhiệt độ nóng chảy của dung

dịch điện phân, người ta cho thêm 5–10% CaF_2 . Trong điều kiện như vậy, nhiệt độ điện phân có thể giảm xuống tới 930–950°C, do đó giảm tổn thất nhiệt.

4.3.2. Bể điện phân nhôm oxit

Quá trình điện phân được thực hiện trong bể điện phân (hình 8.9). Vỏ của bể làm bằng thép tấm (8), nền của bể xây bằng gạch chịu lửa. Trên nền người ta đặt một hệ thống các catôt bằng than, gắn cách nhau bằng một lớp keo cacbon (2). Hệ thống catôt này được nối với cực âm của nguồn điện. Sườn xung quanh bể được gắn những tấm cacbon có tính chất cách điện với thành bể. Từ phía trên của bể người ta nhúng vào dung dịch điện phân một hệ thống điện cực làm bằng cacbon (1) và treo trên giá kim loại (3) để nối với cực dương của nguồn điện. Hệ thống các cực anôt có thể chuyển động theo chiều thẳng đứng.



Hình 8.9. Sơ đồ bể điện phân nhôm oxit

1. Anôt; 2. Catôt; 3. Giá treo anôt; 4. Lớp nhôm nóng chảy; 5. Chất điện phân; 6. Lớp bảo vệ; 7. Lớp nhôm oxit; 8. Vỏ thép.

Hiệu thế của mỗi bể là 4,3–4,5 von. Các bể điện phân đặt nối tiếp nhau thành dãy, đôi khi trong một dãy có tới 150–160 bể.

Những bể hiện đại cần một dòng điện rất lớn, có khi đạt tới 130.000 ampe. Ngày nay người ta càng thiết kế những bể điện phân có công suất lớn nhưng tiêu tốn ít điện năng và hiệu suất của dòng điện rất cao (85–90%), do đó làm giảm giá thành của nhôm.

Chương 9

KĨ THUẬT SẢN XUẤT VÀ CHẾ BIẾN NHIÊN LIỆU

Nhiên liệu là những chất có thể cháy và toả nhiệt lớn, dùng làm nguồn cung cấp năng lượng và là nguồn nguyên liệu quan trọng cho công nghiệp hoá học, nhất là công nghiệp các chất hữu cơ. Nhiên liệu có thể là nhiên liệu thiên nhiên hoặc nhân tạo; có thể ở dạng rắn, lỏng hoặc khí. Nhiên liệu thiên nhiên gồm có các loại than đá, gỗ, dầu mỏ và khí thiên nhiên. Nhiên liệu nhân tạo, được chế biến chủ yếu từ nhiên liệu thiên nhiên, như than cốc, than bán cốc, than gỗ, xăng, dầu hoả, khí cốc, khí than v.v...

Nhu cầu năng lượng của thế giới ngày càng tăng, những năm cuối thế kỉ XX (từ 1964–1995) tăng gấp đôi. Từ bảng 9.1 cho thấy năm 1995 tiêu thụ năng lượng tương đương 11,6 tỉ tấn than đá (quy đổi bằng 8,12 tỉ tấn dầu mỏ, trong đó 1 tấn than đá tương đương 0,7 tấn dầu mỏ), gấp đôi năm 1964 – 5,08 tỉ tấn. Người ta ước tính với số dân 7 tỉ năm 2010, thế giới cần năng lượng tương đương 16 tỉ tấn than đá.

**BẢNG 9.1 NHU CẦU SỬ DỤNG NĂNG LƯỢNG
(tỉ tấn than đá – tỉ t ĐTĐ)**

Tỉ t ĐTĐ quy đổi ra tỉ tấn đơn vị than đá

(1t ĐTĐ = $7 \cdot 10^6$ kcal = $29,3 \cdot 10^6$ kJ = 0,7t quy đổi ra dầu mỏ)

	1964	1974	1984	1994	1995
Thế giới	5,08	8,29	10,15	11,5	11,6
Mĩ	1,54	1,90	2,40	2,95	2,94
Tây Âu	0,97	1,32	1,43	1,62	1,96
CHLB Đức	0,26	0,34	0,38	0,48	0,49

Việc sử dụng các nguồn năng lượng của thế giới được đưa ra trong bảng 9.2 Tỷ lệ dầu mỏ, than đá dùng cung cấp năng lượng giảm dần và khí thiên nhiên tăng dần. Nguồn năng lượng hạt nhân tăng lên có giới hạn.

**BẢNG 9.2. TỈ LỆ CÁC NGUỒN CUNG CẤP NĂNG LƯỢNG
MÀ THẾ GIỚI SỬ DỤNG (%)**

Năm	1964	1974	1984	1995
Dầu mỏ	41	48	42	38
Than đá	37	25	27	23
Khí thiên nhiên	15	18	19	19
Năng lượng hạt nhân	1	3	5	6
Thủy điện và nguồn năng lượng khác	6	6	7	14

Sau đây là một số quá trình chế biến nhiên liệu.

1. Sản xuất khí than (Hoá khí than)

1.1. Ứng dụng của khí than

Hoá khí than là dùng tác nhân oxi hoá để chuyển phần hữu cơ của than thành nhiên liệu khí, sản phẩm chủ yếu gồm CO và H₂; dùng để đốt hoặc tổng hợp hữu cơ.

Khí than dùng để đốt có nhiều ưu điểm hơn dùng than dạng rắn: khi đốt cháy hoàn toàn, không có tro bụi, dễ vận chuyển bằng đường ống, dễ điều chỉnh ngọn lửa, lại có nhiệt cháy cao.

Nhiên liệu khí được dùng phổ biến trong lò luyện thép Mactanh, lò đúc và cán thép, lò luyện cốc, lò nung sành sứ, nấu và gia công thủy tinh, dùng làm nhiên liệu chạy các động cơ đốt trong đặt trên ô tô, tàu thủy, canô, máy phát điện, máy nén và dùng làm nhiên liệu trong sinh hoạt v.v....

Khí CO và H₂ là nguyên liệu cho tổng hợp rượu metylic, rượu propylic, rượu isobutylic, axit fomic, axit xianhidric, axit salixilic v.v... Ngoài ra, từ H₂ và N₂ tổng hợp được NH₃. Khí CO là chất khử sắt oxit trong quá trình luyện gang.

Công nghiệp khí than trên thế giới phát triển ở những nước không có mỏ khí thiên nhiên và dầu mỏ như Nhật, Cộng hoà Liên bang Đức, Pháp, Balan v.v... Ở nước ta, công nghiệp khí than đang bắt đầu phát triển. Khí than đã được sử dụng ở Công ty thuỷ tinh Hải Phòng, Sứ Hải Dương, Phân đạm Bắc Giang, Bóng đèn phích nước Rạng Đông Hà Nội v.v...

1.2. Cơ sở hoá lý sản xuất khí than

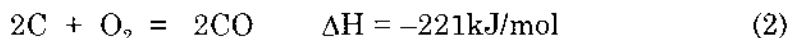
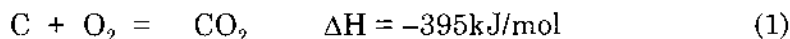
1.2.1. Nguyên lý chung

Sản xuất khí than thực chất là quá trình oxi hoá không hoàn toàn than thành khí, nhờ các tác nhân chứa oxi như không khí, hơi nước, khí cacbonic hoặc oxi nguyên chất. Quá trình này đã biến phần hữu cơ của than thành các sản phẩm khí, chủ yếu gồm CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂, H₂S, v.v..., ở nhiệt độ từ 900 đến 1200°C. *Quá trình biến đổi hoá học từ cacbon của than thành khí được gọi là quá trình hoá khí than.*

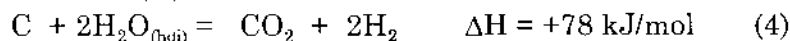
1.2.2. Các phản ứng hoá học xảy ra trong quá trình hoá khí than

Các phản ứng chính của cacbon với nguyên liệu và sản phẩm:

Phản ứng với oxi:



Phản ứng với hơi nước:



Phản ứng với các sản phẩm khí vừa mới sinh ra do các phản ứng trên:



Các phản ứng phụ:

Phản ứng của nguyên liệu khí với CO và H₂



Phản ứng của hai sản phẩm CO và H₂ tạo CH₄



Thực ra không chỉ có các phản ứng với C, các chất hữu cơ trong than cũng được oxi hoá.

1.3. Các phương pháp hoá khí than

Người ta oxi hoá than chủ yếu bằng không khí và hơi nước. Có ba phương pháp để thực hiện quá trình hoá khí.

1.3.1. Hoá khí than khô (khí không khí)

Khi thổi không khí vào lò hoá khí than, thu được sản phẩm chủ yếu là cacbon oxit (34,7%), nitơ (64,5%) và argon (0,8%). Vì nitơ còn lại lớn, nên năng suất toả nhiệt thấp (4300 kJ/m³). Phương pháp này ứng dụng trong lò cao để cung cấp C, CO và nhiệt cho quá trình luyện gang, nhiệt độ ở mắt gió của lò cao có thể lên tới 1800°C.

1.3.2. Hoá khí than ướt (khí hơi nước)

Bao gồm phương pháp gián đoạn và phương pháp liên tục.

– *Khí hơi nước gián đoạn* (sản xuất theo chu kỳ):

Giải đoạn đầu thổi không khí, thực hiện các phản ứng

giống như phương pháp khí không khí. Các phản ứng toả nhiệt, nhiệt độ lò đạt đến 1500°C , cung cấp nhiệt cho giai đoạn thổi hơi nước.

Giai đoạn tiếp theo thổi hơi nước, thực hiện các phản ứng oxi hoá cacbon bằng hơi nước. Đây là các phản ứng thu nhiệt, làm cho nhiệt độ lò giảm xuống 1000°C , tốc độ phản ứng chậm lại, chất lượng khí kém dần, lúc đó lại thổi không khí vào và cứ thế tiếp tục. Để khắc phục nhược điểm của phương pháp này, người ta dùng phương pháp khí hơi nước liên tục.

– *Khí hơi nước liên tục*: Phương pháp này dùng hơi nước quá nhiệt. Hơi nước trước khi vào lò, được qua buồng thu hồi nhiệt, đạt $1100\text{--}1200^{\circ}\text{C}$. Sản phẩm thu được có thành phần H_2 (35–45%); CO (20–21%); N_2 (0,8%); CO_2 (25–30%); CH_4 (8–10%), dùng cho quá trình tổng hợp metanol ($\text{H}_2 : \text{CO} = 2 : 1$). Nếu tiến hành ở áp suất cao đạt được H_2 (50%) và CO (40%); năng suất toả nhiệt 10500 kJ/m^3 .

1.3.3. Hoá khí than ẩm (khí hơi nước – không khí)

Khí thổi vào lò là hỗn hợp hơi nước và không khí, sản phẩm chủ yếu là hỗn hợp gồm CO (27%); H_2 (13,5%); N_2 (52,6%); CH_4 (0,5%). Hỗn hợp khí thu được đạt tỉ lệ cho quá trình tổng hợp amoniac ($\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3 : 1$ theo thể tích).

Quá trình hoá khí than ẩm được dùng phổ biến trong công nghiệp, hiệu suất chuyển hoá khoảng 80%. Việc cải tiến quá trình luôn được chú trọng. Nếu thay không khí bằng oxi nguyên chất và đưa nhiệt độ trên 1200°C , sẽ tăng sản phẩm CO , H_2 và như vậy tăng được hiệu suất chuyển hoá nhiệt của khí đốt cũng như tăng hiệu suất chuyển hoá than. Người ta cũng đã đốt than cốc chế biến từ than nâu ở dạng bụi để sản xuất khí tổng hợp.

Ở một số nước công nghiệp phát triển mà khí thiên nhiên

và dầu mỏ hiếm, việc hoá khí than ở áp suất cao có ý nghĩa lớn, nên cần phải hoá khí CO và H_2 thành CH_4 vì năng suất toả nhiệt của CH_4 lớn (38.000 kJ/m^3). Quá trình metan hoá xảy ra theo phản ứng (10) và (11), đạt được qua chuyển hoá ở $300\text{--}400^\circ\text{C}$, có xúc tác Ni.

Để sản xuất khí tổng hợp, người ta còn dùng xúc tác Cr_2O_3/Fe_2O_3 ở $350\text{--}400^\circ\text{C}$ hoặc $CuO/ZnO/Cr_2O_3$ ở $250\text{--}300^\circ\text{C}$, chuyển hoá khí theo phản ứng (9) thu được H_2 và CO_2 .

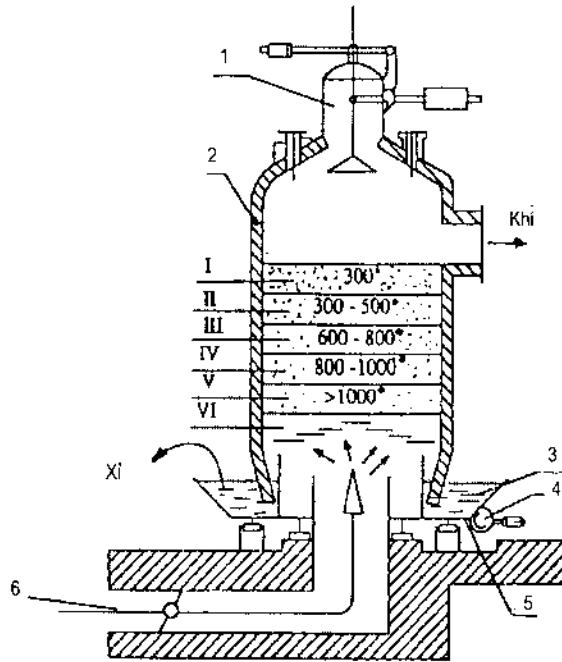
1.4. Thiết bị hoá khí than

Hình 9.1 giới thiệu một kiểu lò hoá khí than. Khí vào lò là không khí và hơi nước (phương pháp khí than ẩm). Lò được cơ khí hoá hoàn toàn; việc nạp than, khí và san nguyên liệu đều tự động hoá.

1.4.1. Cấu tạo

Lò kiểu chuông, không có đáy, treo cố định, mép dưới nhúng vào nước, chứa trong một chậu lớn (chậu xỉ). Thân lò hình trụ, đường kính có thể tới 3,5m và chiều cao 4,5m, vỏ thép, trong lát gạch chịu lửa. Giữa vỏ thép và gạch có bọc nước để bảo vệ vỏ lò. Lò gồm 3 phần: phần trên có nắp và có hệ thống nạp than (1) là một hình nón, nằm trong hộp tiếp than, có thể điều khiển chuyển động lên xuống để than rơi vào lò và đóng lại khi nạp xong. Phần giữa là thân lò gồm 2 lớp vỏ thép. Giữa hai lớp vỏ thép (2) đổ đầy nước. Phần dưới lò gắn với chậu xỉ (5). Chậu xỉ (3) được đổ đầy nước để giữ cho khí khỏi lọt ra ngoài.

Chậu xỉ gắn với hệ thống ghi lò và quay được nhờ hệ thống bánh xe răng khứa, gắn mô tơ (4) làm quay chậu xỉ.



Hình 9.1. Lò hóa khí than

1. Hộp cung cấp than; 2. Vỏ nước làm lạnh; 3. Bọc nước của chậu xi; 4. Mô tơ; 5. Chậu xi; 6. Cửa không khí và hơi nước vào lò.

1:4.2. Chuyển vận

Than đá được nghiền tới kích thước khoảng 25–100mm, nạp liên tục vào bộ phận nạp nguyên liệu (1), rồi vào lò. Khí được thổi vào từ dưới lên qua cửa (6), phân phối đều qua ghi lò và được sấy nóng, sau đó đi vào lò phản ứng. Vùng I, than được đun nóng và sấy khô (nhờ khí than bay lên), than rơi xuống vùng II được chưng khô (phân huỷ và bay các chất bốc), rồi đến vùng III, IV, V là vùng hoá khí. Cuối cùng còn

lại tro ở vùng VI. Tro chuyển nhiệt cho khí đi lên và rơi xuống chậu xỉ. Xỉ được nước làm nguội và được gạt ra khỏi lò nhờ các dao gạt xỉ gắn trong chậu xỉ. Nhiệt toả ra từ phản ứng oxi hoá than được sử dụng để đun nóng nước ở trong bọc nước. Hơi nước sinh ra dùng cho quá trình oxi hóa than. Sản phẩm khí lấy ra ở đỉnh lò.

Hoá khí than hạt nhỏ và than bụi thì dùng lò tầng sôi, có thể cao tới 20m. Năng suất làm việc của loại lò tầng sôi này rất lớn.

2. Kỹ thuật luyện than cốc

2.1. Ý nghĩa kinh tế của than cốc

Than cốc là nguyên liệu cần thiết cho luyện kim. Để nấu 1 tấn gang cần 0,7–0,8 tấn cốc. Trong giá thành gang, cốc chiếm khoảng 40%. Than cốc là một loại nguyên liệu giàu cacbon (96,5%–97,5%), có độ bền cơ học cao, có năng suất toả nhiệt lớn khi dùng trong lò cao. Kỹ nghệ luyện gang, thép phát triển thường kéo theo kỹ nghệ luyện cốc phát triển. Than cốc còn được dùng để sản xuất phân lân nung chảy, sản xuất khí than v.v...

Khí cốc và nhựa tách ra từ lò luyện cốc là bán thành phẩm để sản xuất amoniac, rượu metylic, rượu etylic, benzen, toluen, dược phẩm, chất màu, thuốc trừ sâu và các sản phẩm khác dùng cho công nghiệp tổng hợp hữu cơ và chất dẻo.

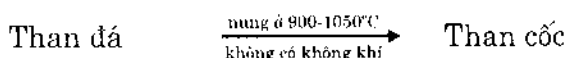
Vì vậy việc phát triển kỹ nghệ luyện cốc là một yêu cầu cần thiết của nền kinh tế quốc dân nói chung và của ngành hoá chất nói riêng. Ở các nước tiên tiến, khoảng trên 20% lượng than khai thác được dùng để sản xuất cốc. Ở Việt Nam đã có các cơ sở luyện cốc như ở Hòn Gai, Làng Cẩm (Thái Nguyên) v.v... Hiện nay ta có nhà máy luyện cốc ở Công ti gang thép Thái Nguyên tương đối hoàn chỉnh, cung cấp than

cốt chủ yếu cho ngành luyện kim và cung cấp nguyên liệu cho tổng hợp hữu cơ.

2.2. Cơ sở hoá lí

2.2.1. Khái niệm chung

Thực chất quá trình cốt hoá là chưng khô than đá không có không khí, ở nhiệt độ cao 900 đến 1050°C.



Quá trình cốt hoá xảy ra rất phức tạp, những phản ứng hoá học có kèm theo các hiện tượng lí học khác nhau như biến đổi trạng thái liên hợp, tạo thành khối chắc của bán cốt cũng như nứt vỡ thành những cục cốt riêng biệt. Đồng thời trong mỗi giai đoạn lại kèm theo những quá trình hoá lí như hấp phụ và khử hấp phụ của hơi và khí, hấp phụ pha lỏng của trạng thái dẻo tạo nên cấu tạo xốp của cốt v.v... Những quá trình đó đang được tiếp tục nghiên cứu để đánh giá từng quá trình riêng biệt trong toàn bộ quá trình tạo cốt.

2.2.2. Những hiện tượng hoá lí

Than đá được đưa vào lò kín và nung gián tiếp bằng khí đốt qua một số giai đoạn. Khí đốt nóng đến 250°C là quá trình sấy than, hơi ẩm và khí hấp phụ (N_2 , O_2 , CO_2 , CO , CH_4 ,...) thoát ra. Khoảng 300°C hơi nước và H_2S tạo thành do nhiệt phân và hơi nhựa bắt đầu thoát ra, than chuyển sang trạng thái dẻo.

Nhiệt độ từ 500–600°C là quá trình bán cốt hoá. Than bắt đầu phân huỷ, tạo thành các hợp chất hữu cơ bay hơi là khí và nhựa, gồm hidrocarbon parafin, olefin, thơm và khối than rắn chắc lại thành bán cốt xốp. Từ 700°C trở lên, các khí và nhựa tiếp tục bay hơi, bán cốt chuyển thành cốt rắn.

Quá trình nung than cốc kết thúc ở nhiệt độ 900 – 1000°C. Ở nhiệt độ này, các hợp chất hữu cơ thoát ra bị phân huỷ thêm. Quá trình nhiệt phân thứ cấp này gọi là quá trình thơm hoá hợp chất bay hơi.

Khi chuyển bán cốc thành cốc rắn có sự biến đổi mạnh mẽ về độ bền cấu trúc. Sau khi pha lỏng nhớt của khối dẻo mất đi, vẫn có thể xảy ra phản ứng liên kết giữa những hợp chất thơm trong pha rắn với những sản phẩm khí và hơi của quá trình nhiệt phân. Các phản ứng phân huỷ và ngưng tụ xảy ra làm tăng tính bền của cốc.

Hiệu suất chất bốc trong giới hạn trạng thái dẻo có ảnh hưởng tới mức độ và đặc trưng độ xốp của cốc. Nếu độ kết dính giống nhau, độ thấm khí của khối dẻo giống nhau ta sẽ thu được cốc xốp hơn từ than có hiệu suất chất bốc cao trong vùng trạng thái dẻo.

Than mỡ khi đốt nóng sẽ tạo khối dẻo có kích thước phân tử của chất hữu cơ và độ nhớt tương ứng với khả năng dính bám cao nhất. Vì vậy than mỡ luôn là thành phần cần thiết để luyện than cốc. Than khí tạo khối dẻo ít nhớt và kết dính kém than mỡ. Than gầy tạo ra khối dẻo rất nhớt, sự khuếch tán pha lỏng của khối dẻo rất khó, làm giảm khả năng kết dính giữa các hạt và khối dẻo. Trong thực tế người ta thường hỗn hợp các loại than trên để luyện cốc.

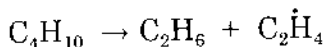
2.2.3. Các phản ứng hoá học xảy ra khi tạo cốc

Quá trình nhiệt phân than sơ cấp ($t^{\circ} \leq 500^{\circ}\text{C}$):

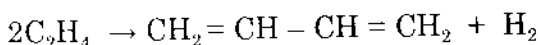
Cấu tạo hoá học của than gồm hệ ngưng tụ nhân thơm và nhóm dị vòng, hiđrocacbon thơm, thẳng, hợp chất có nhóm định chức chứa oxi.

Sự phân huỷ trước tiên là sự đứt mạch của các hợp chất dị vòng, các nhóm cacboxyl, hidroxyl v.v... thoát ra các phân tử khí (N_2 , O_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S , CH_4 , C_2H_4 ...).

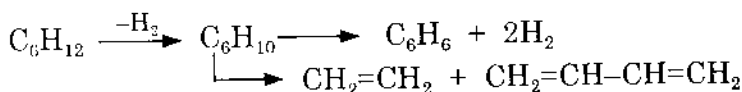
Các parafin bị phân huỷ thành hidrocarbon no và không no



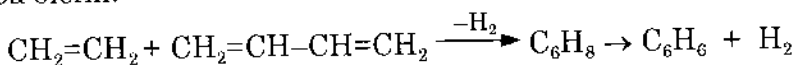
Các olefin trùng hợp và dehidro hoá



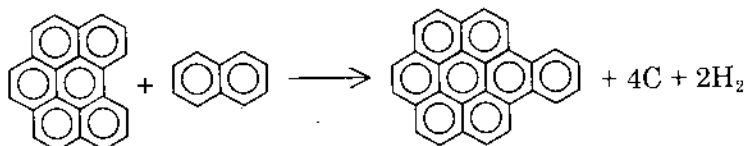
Phản ứng khử hidro của naphten và xicloolefin xảy ra ở $500^\circ C$ tạo ra etilen, butadien, vòng thơm v.v...



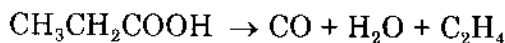
Sản phẩm cơ bản của quá trình nhiệt phân thứ cấp ($t^\circ = 500 - 1000^\circ C$) là hidrocarbon thơm. Hidrocarbon thơm còn có thể tạo thành do phản ứng khử hidro của naphten khi vòng hoá olefin.



Tiếp theo tạo thành những hợp chất thơm cao do ngưng tụ hidrocarbon thơm ít vòng, đồng thời cũng tạo hợp chất thơm không cân đối, những hợp chất dị vòng...



Ngoài ra còn xảy ra các phản ứng phân huỷ nhân thơm, cũng như phân huỷ các hợp chất chứa các nhóm andehit, xeton, axit, amin v.v... ở nhiệt độ cao, tạo thành khí.



Thực ra quá trình còn phức tạp và xảy ra nhiều loại phản ứng hơn. Sản phẩm tạo ra hàng trăm loại và phụ thuộc vào than ban đầu.

2.3. Kỹ thuật luyện cốc

2.3.1. Yêu cầu nguyên liệu

Nguyên liệu than dùng sản xuất than cốc cần bảo đảm tiêu chuẩn sau đây:

Độ ẩm: 6 – 8%.

Hàm lượng P: còn trong than cốc 0,01%.

Hàm lượng S trong cốc dùng cho lò cao cho phép 1,7 đến 1,75%, dùng cho lò đúc từ 1 – 1,4%.

Hàm lượng khí (chất bốc): ~ 25%.

Cỡ hạt: 1–3mm hoặc 6–8mm.

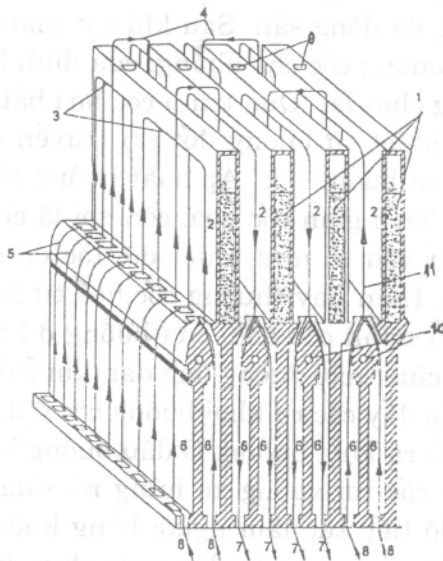
2.3.2. Cấu tạo và chuyển vận của lò cốc

Lò cốc hiện đại là loại lò đốt tổng hợp (dùng cho mọi loại khí đốt), buồng cốc hoá nằm ngang, rãnh đốt thẳng đứng có sử dụng nhiệt của sản phẩm cháy đi ra ở buồng hồi nhiệt. Cấu tạo của lò luyện cốc gồm các bộ phận chính như hình 9.2.

Than phối liệu, đã đáp ứng yêu cầu kỹ thuật, được chuyển đến buồng cốc bằng xe rót than. Buồng cốc có kích thước: chiều rộng 0,4m, chiều dài 13 – 14m, chiều cao 4,0 – 4,5m. Đây là kích thước thường được sử dụng trên thế giới. Lò Thái Nguyên chiều rộng 0,407m, chiều dài 10m, chiều cao 3m. Hệ lò cốc Thái Nguyên có 46 buồng đốt, 45 buồng cốc, mỗi buồng chứa khoảng 8700 kg than.

Buồng cốc (1) thường có 3 cửa ở trên đỉnh đã mở sẵn và 2 cửa ở đầu buồng đã đóng sẵn. Sau khi rót than xong, có cần dàn than trong buồng cốc cho phẳng, cửa đỉnh buồng và đầu buồng được đóng chặt lại. Quá trình cốc hoá bắt đầu nhờ quá trình cung cấp nhiệt từ buồng đốt (2) truyền qua thành lò giữa buồng đốt và buồng cốc. Áp suất buồng cốc lớn hơn áp suất khí quyển. Thời gian cốc hoá, còn gọi là chu kì cốc hoá, phụ thuộc nhiều yếu tố như nhiệt độ, tốc độ cốc hoá, chất lượng than v.v... Hiện nay thường cốc hoá từ 14–36 giờ. Sau khi kết thúc quá trình cốc hoá, cửa buồng ở hai đầu mở ra, cửa đỉnh buồng cũng mở, đường ống dẫn khí ở đỉnh buồng ra được đóng lại. Xe đẩy cốc ra khỏi buồng cốc đặt ở đầu buồng, dùng cần đẩy cốc ra khỏi buồng. Ở đầu buồng kia có bộ phận hướng cho than cốc rơi xuống xe hứng rồi đưa đi tưới nước làm lạnh, sau đó tiếp tục làm nguội bằng không khí. Trước khi cho than mới vào, người ta dùng vòi phun không khí vào tường buồng đốt để khử hết graphit bám ở tường. Xét một buồng cốc quá trình là gián đoạn. Nhưng thực ra khi rót than xong một buồng thì ở buồng khác cốc đã chuyển hoá xong, người ta tiếp tục tháo cốc ra, và quá trình cứ thế tiếp diễn.

Để cung cấp nhiệt cho buồng cốc, người ta dẫn không khí và khí đốt qua buồng hồi nhiệt (6), rồi qua rãnh xiên vào buồng đốt. Trong buồng đốt, không khí và khí đốt cháy toả nhiệt, nhiệt cung cấp qua thành lò vào buồng cốc. Giữa các buồng đốt, có hệ thống rãnh vát (4), để khói nóng chuyển từ buồng đốt này qua buồng đốt kia và thoát ra ngoài qua buồng thu hồi nhiệt. Trong buồng hồi nhiệt có lát gạch chịu nóng, một phần nhiệt do khí cháy mang ra được giữ lại và truyền cho không khí và khí đốt được dẫn vào ở nửa chu kì làm việc của buồng hồi nhiệt.



Hình 9.2. Lò luyện cốc

1. Buồng cốc; 2. Buồng đốt; 3. Rãnh nhóm; 4. Rãnh vát;

5. Dẫn khí vào; 6. Buồng thu hồi nhiệt; 7. Khí lò ra; 8. Khí đốt vào;

9. Cửa dàn đều than; 10. Khí ra khỏi lò đốt; 11. Khí vào lò đốt.

3. Bán cốc hoá

Bán cốc hoá là nhiệt phân nhiên liệu rắn (than đá, than nâu, than bùn, đá dầu) ở nhiệt độ trung bình, khoảng 500–600°C. Sản phẩm thu được gồm than bán cốc (dạng bột hay cục, vật liệu kết dính), nhiên liệu lỏng hay khí (dùng làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất).

Nếu có nhiều dầu mỏ và khí thiên nhiên thì người ta ít bán cốc hoá vì không kinh tế. Nhưng hiện nay vẫn đề bán cốc hoá quan trọng do nguồn dầu khí hạn chế.

3.1. Bán cốc hoá than đá: bán cốc hoá dùng làm nhiên liệu

Bán cốc hoá trong lò bán cốc được đun nóng qua thành lò, hay được đun nóng trực tiếp, dùng ngay khi bán cốc đã được tách nhựa, một phần làm chất mang nhiệt thổi vào lò, một phần được đốt cháy để đun nóng phần trên.

Người ta xây dựng những hệ thống vừa sản xuất khí than có CO, H₂, N₂ làm nguyên liệu hoá chất, vừa sản xuất nhiệt từ than bán cốc.

Khí bán cốc có CH₄ và H₂ dùng làm nhiên liệu đốt trong sinh hoạt hoặc trong lò công nghiệp, hay làm nguyên liệu hoá học. Từ nhựa (là hỗn hợp hidrocarbon) tách phenol và một số chất khác, còn lại dùng để đốt.

3.2. Bán cốc hoá than nâu

Bán cốc có 84–89% C, 2–4% H₂, có lượng chất bốc 13–16%, có khả năng phản ứng lớn, được dùng làm nhiên liệu địa phương, làm nguyên liệu hoá khí, làm phối liệu cốc hoá, và dùng làm nhiên liệu sản xuất điện năng. Nhựa dùng để sản xuất nhiên liệu chạy máy, dung môi và một số chất hữu cơ.

3.3. Bán cốc hoá than bùn

Bán cốc có tạp chất S và P, dùng làm chất khử, dùng sản xuất than hoạt tính, dùng để hoá khí, nhựa làm nguyên liệu sản xuất sáp, parafin, pec (bã nhựa),... Từ nước trên nhựa lấy axit axetic và phenol.

3.4. Bán cốc hoá đá dầu

Bán cốc có rất nhiều tro, chỉ có 10% là cacbon, còn lại là các chất vô cơ như SiO₂, CaO... dùng để sản xuất vật liệu xây dựng. Nhựa rất có giá trị, có thể chế biến tổng hợp (kiểu chế

biến dầu mỡ) để sản xuất nhiên liệu khí, lỏng, các dung môi, dầu khoáng, nhựa epoxit và nhiều chất khác.

4. Quá trình chế biến khí cốc

Hỗn hợp khí và hơi từ phòng cốc ra gọi là *khí cốc trực tiếp* hay *khí cốc cấp một*. Ngoài hidro, metan, etilen, các hidrocarbon khác, cacbon oxit và đioxit, nitơ, trong 1m^3 khí ở 0°C và 1at có khoảng 80–130g nhựa, 8–13g amoniac, 30–40g hidrocarbon thơm, 6–25g hidro sunfua và các hợp chất lưu huỳnh khác, 0,5–1,5g hợp chất xianua, 250 – 430g hơi nước, và khoảng 15–35% bụi than bị kéo theo. Thành phần các sản phẩm phụ thuộc tính chất và thành phần của than nguyên liệu và điều kiện cốc hoá. Để tận dụng các sản phẩm, khí cốc được chế biến tiếp.

4.1. Làm lạnh

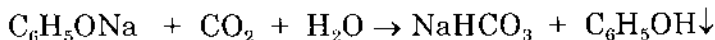
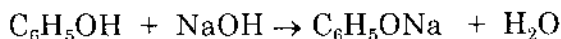
Khi ra khỏi buồng cốc, khí có nhiệt độ $700\text{--}800^\circ\text{C}$, đầu tiên được làm lạnh xuống đến $80\text{--}85^\circ\text{C}$ bằng tưới trực tiếp nước trên nhựa. Nhựa, bụi than, mỡ hóng và các tạp chất cơ học (gọi chung là nhựa than đá) ngưng tụ ở đây. Nhựa tiếp tục được làm lạnh ở $20\text{--}30^\circ\text{C}$. Hơi ngưng tụ dưới dạng sương được tách hết trong thiết bị lọc điện. Các phần ngưng chảy xuống bể, ở đáy lắng lại thành ba lớp: cặn than, nhựa và nước trên nhựa (nước có hoà tan amoniac và một số khí khác). Khí còn lại là khí cốc thứ cấp, thường có hidro (khoảng 54–59%), metan (23–28%), một số hidrocarbon nặng, nitơ, oxi và cacbon đioxit. Năng suất toả tạo nhiệt là $16,7\text{--}17,2\text{kJ/m}^3$. Khí đó dùng làm nguyên liệu hoá học, hoặc dùng làm khí đốt cho lò luyện kim, hay cho ngay lò cốc. Trong khí còn chứa NH_3 .

4.2. Thu hồi NH_3

Nước trên nhựa có amoniac hoà tan dạng NH_4OH và các muối amoni như cacbonat, sunfit, clorua (NH_3 , 5–10g/l). Người ta đun nóng và dùng vôi để giải phóng amoniac thành dạng khí; cùng với khí còn chứa amoniac, đem trung hoà bằng axit sunfuric thành amon sunfat, dùng làm phân bón.

4.3. Thu hồi phenol

Phần lỏng còn lại, sau khi tách NH_3 , có chứa khoảng 2g/l phenol, được cất lôi cuốn bằng hơi nước trong tháp đệm. Phenol trong hơi nước được thu hồi bằng dung dịch xút 10% dưới dạng natri phenolat. Sau đó tái sinh bằng khí CO_2



4.4. Thu hồi benzen và các sản phẩm hữu cơ khác

Khi đã tách NH_3 , benzen và các đồng đẳng được tách khỏi khí dưới dạng benzen thô trong các tháp hấp thụ, tưới bằng dầu hấp thụ (là dầu than đá, đoạn chưng nhựa than đá ở 230–300°C, hay dầu xôla, một đoạn chưng cất dầu mỏ). Nhiệt độ hấp thụ giữ ở 20–25°C, nước trên tháp giữ lại naphtalen. Dầu bão hoà benzen, lấy ra ở đáy tháp, đưa sang thiết bị gia nhiệt đến nhiệt độ 120–130°C, rồi vào tháp chưng benzen, làm bay hơi benzen nhẹ trực tiếp bằng hơi nước. Benzen nhẹ là hỗn hợp chủ yếu có benzen (60–71%), toluen (12–18%), xilen (6–8%) có nhiệt độ sôi dưới 150°C. Benzen nặng (7–9%) là hỗn hợp không tách được, có nhiệt độ sôi trong khoảng 150–180°C.

Nhựa than đá có đến 300 chất, nhiều nhất (tính theo %) là: naphtalen 5–10; phenantren 4–6; cacbazol 1–2; antraxen 0,5–1,5; phenol 0,2–0,5; crezol 0,6–1,2; các bazơ piridin 0,5–

1,5; một ít hidocacbon thơm (benzen, toluen, xilen). Tất cả các chất trên đều dùng trong công nghiệp hoá học. Phần lớn (50–60%) khối lượng nhựa là các chất có phân tử lớn, nhiệt độ sôi cao. Người ta chưng cất nhựa thành các đoạn. Kết tinh các đoạn thì thu được benzen và các đồng đẳng. Dung dịch natri hidroxít hấp thụ thì lấy được piridin. Bã còn lại là pec (bã nhựa) than đá, dùng làm điện cực và dùng bọc dây điện và các ống ngầm.

Cốc hoá một tấn than thì thu được 700–800kg cốc, 20–40kg nhựa, 2–4kg amoniác, 8–12kg benzen, 280–340kg khí cốc thứ cấp.

5. Chế biến gỗ

Thành phần gỗ phụ thuộc vào loại và tuổi cây. Nói chung, gỗ có 3 loại chất chính tạo thành mô thực vật:

- Xenlulozơ ($C_6H_{10}O_5$)_n dạng sợi, với hàm lượng 30–50% trong gỗ khô, không tan trong nước và các dung môi hữu cơ nhưng tan trong kiềm đặc. Xenlulozơ dễ thủy phân trong axit vô cơ thành saccarit.

- Hemixenlulozơ có hai loại: pentozan ($C_5H_8O_4$)_n có nhiều trong lá và hexozan ($C_6H_{10}O_5$)_n có nhiều trong gỗ cành. Chúng chiếm khoảng 24–30% trong gỗ khô, tan trong kiềm 18–20%.

- Linhin khoảng 25–30% trong gỗ khô. Cấu tạo của linhin chưa xác định được.

Ngoài ba chất trên, trong gỗ khô còn có nhựa và nhiều chất khác.

Có hai phương pháp hoá học thường dùng để chế biến gỗ: chưng khô và thủy phân.

5.1. Chưng khô gỗ

Phương pháp chưng khô gỗ được dùng chủ yếu để sản xuất axit axetic, rượu metylic và một số hoá chất khác.

5.1.1. Quá trình chưng khô gỗ

Chưng khô gỗ là quá trình đốt nóng gỗ trong lò kín, không có không khí. Người ta thường dùng gỗ thanh. Quá trình sấy gỗ bắt đầu khoảng 100°C , nước (có tới 60% trong gỗ tươi) bắt đầu bay hơi. Từ 150°C đến 270°C , hơi nước, CO, CO_2 , axit axetic thoát ra. Các quá trình thoát khí thu nhiệt. Khi gỗ bắt đầu phân huỷ toả nhiệt, nhiệt độ của lò tăng lên đến $380 - 400^{\circ}\text{C}$, nhựa chưng, rượu metylic, axit axetic và các khí tiếp tục thoát ra. Sau khi đã lấy hết các sản phẩm bay hơi, còn lại than gỗ. Hình 9.3. trình bày sơ đồ chưng gỗ theo kiểu lò hầm.

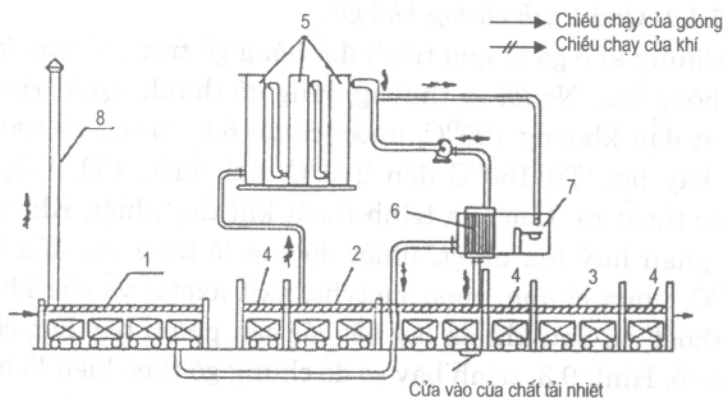
Lò là một hành lang dài chia thành ba loại buồng: buồng sấy (1), buồng chưng (2) và buồng làm lạnh (3). Phần chủ yếu của lò là buồng chưng. Buồng sấy tách rời khỏi các buồng khác. Ở đầu lò, cuối lò và giữa hai buồng chưng và làm lạnh có ba buồng đệm (4), chia lò thành ba phần.

Gỗ chất trong các toa goòng chạy dọc các buồng theo chiều từ buồng sấy sang làm lạnh, nhờ một cơ cấu đẩy đặc biệt. Thời gian chạy trong mỗi buồng khoảng 2,5–3 giờ.

Chất truyền nhiệt tuần hoàn trong lò là khí và hơi thoát từ gỗ ra trong quá trình chưng khô. Khí và hơi từ buồng chưng bay ra, ngược chiều chuyển động của gỗ, đi vào hệ thống thu hồi sản phẩm (5). Sản phẩm thu hồi tạo thành hai lớp nhựa và nước (nước có thể ở trên nhựa hoặc dưới nhựa).

Khí không ngưng tụ chứa khoảng 40% hidrocarbon, 5% hidro và 35% CO_2 , được chia làm hai phần. Phần lớn được đưa vào thiết bị gia nhiệt (6) để tuần hoàn lại buồng chưng. Phần

còn lại được đưa vào buồng đốt (7) để cung cấp nhiệt cho thiết bị (6). Khí thải của quá trình cháy này đưa vào buồng sấy để tận dụng nhiệt thừa trước khi thải ra ngoài theo ống khói (8).



Hình 9.3. Sơ đồ chung khô gỗ (phương pháp lò hầm)

1. Buồng sấy; 2. Buồng chung; 3. Buồng làm lạnh; 4. Buồng đệm;
5. Thiết bị thu hồi; 6. Thiết bị gia nhiệt; 7. Buồng đốt; 8. Ống khói.

5.1.2. Sản phẩm của quá trình chưng khô gỗ

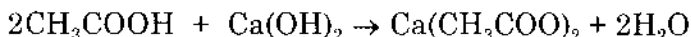
Sản phẩm ngưng tụ gồm có hai lớp: Lớp nhựa, tùy theo loại cây mà có những chất khác nhau; trong đó thành phần quan trọng nhất là phenol và các dẫn xuất. Lớp nước, có 4–9% axit axetic, 2–3% rượu metylic và một số chất khác.

Loại sản phẩm thứ hai là than gỗ, được coi là sản phẩm phụ. Than gỗ có ưu điểm là ít tro, ít photpho và hầu như không có lưu huỳnh, vì vậy dùng để luyện gang rất tốt. Từ than này có thể sản xuất than hoạt tính.

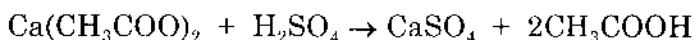
Sản phẩm được chú ý nhiều là axit axetic và rượu metylic. Chúng được tách bằng hai phương pháp: phương pháp bột và phương pháp trích li.

a. Phương pháp bột

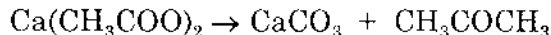
Người ta dùng biện pháp chưng cất để tách riêng hai lớp: lớp nước trên nhựa, hơi rượu và axit, lớp nhựa còn lại trong nồi chưng. Hơi bay lên sục qua sữa vôi để tách axit axetic, dưới dạng muối canxi axetat theo phản ứng:



Trong hơi, chỉ còn rượu, được ngưng tụ thành dung dịch rượu metylic thô (chứa 10% rượu). Rượu được cô đặc thêm, còn dung dịch muối canxi axetat được lọc, cô đặc rồi sấy khô thành bột, gọi là bột gỗ. Từ bột gỗ, ta có thể điều chế axit axetic bằng cách cho tác dụng với axit sunfuric:



Cũng có thể nung nóng đến 450°C để tạo thành axeton:



b. Phương pháp trích li

Người ta chiết axit axetic trong lớp nước trên nhựa bằng dung môi. Dung môi phải có nhiệt độ sôi cao hơn hoặc thấp hơn nhiệt độ sôi của axit axetic, hoà tan nhiều axit và ít tan trong nước. Dung môi có nhiệt độ sôi thấp thường dùng là ete etylic, còn dung môi có nhiệt độ sôi cao thường dùng là crezol.

Lớp nước được chưng cất để tách khỏi lớp nhựa. Hơi bay ra, chứa rượu và axit, được làm ngưng tụ rồi đưa vào tháp trích li. Nếu xử lý bằng ete thì dung dịch được đưa từ trên xuống, còn ete từ dưới lên. Axit axetic tan trong ete. Dung dịch axit trong ete được lấy ra ở đỉnh tháp, chứa khoảng 3% axit axetic.

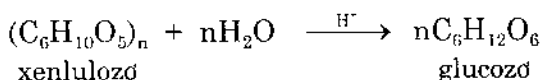
Bằng phương pháp chưng cất sẽ tách được axit axetic, nồng độ khoảng 65–70%; còn ete tái sinh được đưa trở lại để tiếp tục chiết axit.

Dung dịch rượu metylic lấy ra ở đáy tháp trích li. Phương pháp trích li có hiệu quả kinh tế cao hơn phương pháp bột, vì tốn ít nhiệt hơn và hiệu suất sản phẩm cao hơn.

5.2. Thủy phân gỗ

Gỗ được thủy phân để chuyển hoá polisaccarit (hemixenlulozơ và xenlulozơ) thành monosaccarit, tức thành đường. Từ đường này, người ta điều chế được rượu etylic (bằng phương pháp lên men) và các rượu đa chức (bằng cách khử), sản xuất fufurol (bằng cách khử nước), các axit monocarboxylic và dicarboxylic, dùng làm môi trường để sản xuất men gia súc.

Gỗ được thủy phân bằng axit sunfuric loãng (0,5–1%) ở nhiệt độ 160–180°C và áp suất 12at. Trong quá trình thủy phân, các polisaccarit chuyển thành monosaccarit theo phản ứng:

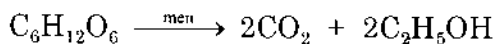


Quá trình này gọi là đường hoá. Axit dư được trung hòa bằng vôi.

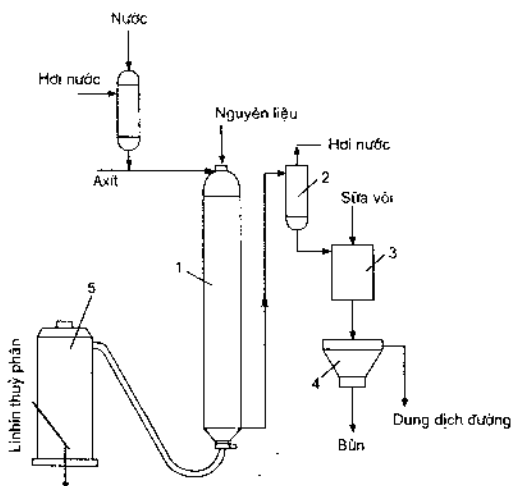
Linhin không bị biến đổi trong quá trình thủy phân. Sau khi sấy khô, linhin chủ yếu được dùng làm nhiên liệu, làm chất độn trong sản xuất chất dẻo. Hình 9.4 là sơ đồ lưu trình thủy phân gỗ.

Gỗ nghiền vụn được đưa vào thiết bị thủy phân (1) cùng với axit loãng. Thiết bị này là một nồi áp lực chịu axit. Dung dịch đường tạo thành được liên tục đưa vào thiết bị bốc hơi (2) rồi vào thiết bị trung hoà bằng sữa vôi (3). Sau cùng dung dịch

được đưa vào thùng lắng (4). Kết thúc quá trình thuỷ phân, dung dịch còn lại ở dưới đáy thiết bị được đưa sang xyclon (5) để tách linhlin. Dung dịch đường sau khi trung hoà axit, đem lọc và cho lên men để điều chế rượu etylic theo phản ứng:



Một tấn gỗ có thể thu được 150–180 lít rượu etylic 95%.



Hình 9.4. Sơ đồ lưu trình thuỷ phân gỗ

- 1. Thiết bị thuỷ phân; 2. Thiết bị bốc hơi dung dịch thuỷ phân;
3. Thiết bị trung hoà; 4. Thiết bị lắng; 5. Xyclon tách linhlin.**

6. Kỹ thuật chế biến dầu mỡ

6.1. Nguồn gốc, thành phần và ý nghĩa của quá trình chế biến dầu mỡ

6.1.1. Nguồn gốc

Xác định nguồn gốc của dầu mỡ là một vấn đề phức tạp và đã có nhiều ý kiến giải thích khác nhau. Tuy nhiên nhiều

ý kiến cho rằng dầu mỏ có nguồn gốc từ động, thực vật. Những sinh vật ở biển và cả những xác động, thực vật ở trên đất liền theo các dòng sông đổ ra biển, qua biến đổi tạo nên dầu mỏ. Những vật liệu hữu cơ này đã tích đọng và biến đổi xảy ra trong khoảng thời gian ít nhất là hàng triệu năm, dưới nhiều điều kiện thay đổi khác nhau của môi trường, nhiệt độ, áp suất, vi khuẩn hoặc của các bức xạ do phóng xạ trong lòng đất v.v...

6.1.2. Thành phần hoá học

Dầu mỏ trên thế giới khác nhau rất nhiều về thành phần hoá học, song về thành phần nguyên tố chủ yếu là C và H lại rất gần nhau, thay đổi trong phạm vi rất hẹp ($C = 83 - 87\%$ và $H = 11-14\%$).

Thành phần hoá học của dầu mỏ thay đổi phụ thuộc vào nguồn gốc và địa chất từng vùng. Tuy vậy đều có một nét chung là thành phần các hợp chất loại hidrocarbon chiếm chủ yếu từ 50 đến 98%, mà hiện nay đã xác định được 425 hợp chất, gồm hidrocarbon các dãy parafin, naphten và thơm. Hidrocarbon parafin nhẹ từ CH_4 đến C_4H_{10} , ở áp suất cao dưới mỏ thì hoà tan trong phần lỏng, nhưng lúc khai thác ra áp suất ngoài trời thì bay hơi, từ C_5H_{12} đến $C_{15}H_{32}$ là phần lỏng của dầu mỏ và từ $C_{16}H_{34}$ trở lên thì tan trong phần lỏng. Các naphten, chủ yếu là dẫn xuất của xiclopentan và xiclohexan. Hidrocarbon thơm không nhiều trong dầu mỏ, chủ yếu là benzen và các đồng đẳng như toluen, xilen... Trong dầu mỏ thô không có hidrocarbon không no (loại anken và ankin).

Các hợp chất không thuộc loại hidrocarbon trong dầu mỏ gồm các hợp chất chứa S, O, và N. Lưu huỳnh (0,1–0,3%) ở dưới dạng mecaptan, sunfua, tiophen... Oxi ở trong các axit

naphtenic, phenol, xeton, este, lacton và ở trong nhựa và atfan. Nhựa bao gồm những hợp chất đa vòng ngưng tụ, cả vòng thơm và vòng naphten, atfan là các hidrocarbon đa nhân, có mức độ ngưng tụ cao, khối lượng phân tử 2500–3500, là hợp chất rắn của dầu mỏ có màu nâu thẫm hoặc đen.

Các hợp chất nitơ là dẫn xuất của piridin, quinolin và các amin. Trong dầu mỏ có khoảng 1,5–2,0% oxi và nitơ.

Các tạp chất vô cơ là các tạp chất cơ học, các muối vô cơ, và tro. Các tạp chất cơ học là các hạt cát hay đất, dầu kéo theo khi khai thác lên. Dầu mỏ lẫn cả nước, một phần có thể dễ lắng được, một phần dưới dạng nhũ tương không bền. Nước ấy có hoà tan các muối như natri, kali, magie clorua v.v... Dầu mỏ có rất ít tro (vài phần vạn hay chục vạn), trong đó có nhiều nguyên tố như Na, Ca, Mg, Fe, V v.v...

6.3.3. Ý nghĩa

Quá trình chế biến dầu mỏ đóng vai trò quan trọng trong việc cung cấp nhiên liệu và nguyên liệu cho công nghiệp hiện nay. Nếu trước đây sản phẩm chế biến từ than đá đóng vai trò chính, thì hiện nay đã hoàn toàn đảo ngược. Dầu mỏ cung cấp một lượng lớn nhiên liệu lỏng cho các loại động cơ ô tô, máy bay, máy kéo, động cơ phản lực..., nhiên liệu khí gồm các hidrocarbon nhẹ, nhiên liệu đốt lò là mazut và các cặn. Dầu mỏ cung cấp nguyên liệu cho công nghiệp, tạo ra những sản phẩm phục vụ công nghiệp, nông nghiệp và tiêu dùng như các loại sợi tổng hợp, chất dẻo, cao su nhân tạo, chất tẩy rửa tổng hợp, thuốc trừ sâu, thuốc chữa bệnh, hương liệu, dung môi, sơn, thuốc nổ v.v... Ở Việt Nam dầu mỏ đang được thăm dò ở vùng thềm lục địa và cả trên đất liền; bắt đầu khai thác ở các mỏ Bạch Hổ (1986), Rồng, Đại Hùng, Bungakewa, Hồng Ngọc, Rạng Đông và Sư tử

đen (bắt đầu khai thác tháng 10/2003). Các mỏ dầu mới phát hiện và sẽ khai thác trong các năm tới là Sư tử vàng, Sư tử trắng, Rồng đôi, Hải Trạch, Emerald..., các mỏ khí thiên nhiên như mỏ Lan Tây – Lan Đỏ, Nam Côn Sơn, Cửu Long, Mã Lai – Thổ Chu... Tấn dầu đầu tiên khai thác năm 1986, tính đến ngày 13/2/2001 khai thác tấn dầu thứ một trăm triệu và 5,7 tỉ m³ khí. Việt Nam cũng đang xây dựng nhà máy lọc dầu lớn Dung Quất (Quảng Ngãi) và nhà máy lọc dầu mini Cát Lái đã đưa vào sản xuất. Trong tương lai một số nhà máy lọc dầu nữa sẽ được xây dựng.

6.2. Chế biến dầu mỏ

Dầu thô sau khi khai thác được đưa vào chế biến qua nhiều khâu. Sau đây sẽ trình bày lần lượt các quá trình chế biến đó.

6.2.1. Xử lý dầu thô trước khi đưa vào chế biến

a. Tách khí và ổn định dầu

Dầu ở dưới mặt đất chịu một áp suất lớn, nên có hoà tan một phần khí và xăng nhẹ. Đó là những sản phẩm có giá trị. Để tránh mất mát trong quá trình bảo quản và vận chuyển, cần tách khí và xăng nhẹ bằng cách cho dầu thô vừa đưa từ giếng khai thác lên chảy chậm lại và giảm áp suất, một phần hidrocarbon nhẹ (butan, pentan) hoà tan trong dầu thoát ra, người ta hấp thụ bằng dầu xôla hoặc hấp phụ bằng than hoạt tính. Phần khí và xăng nhẹ tách ra. Quá trình như vậy gọi là ổn định dầu.

b. Tách nước và các tạp chất cơ học

Sau khi tách khí và xăng nhẹ, dầu được đưa đến bể lắng để tách các tạp chất cơ học (cát, đất sét), nước và các muối khoáng (NaCl, MgCl₂, CaCl₂...). Chúng là những tạp

chất có hại. Nước lẫn trong dầu sẽ làm giảm năng suất của thiết bị, làm nhiệt tiêu hao tăng lên. Các muối khoáng thuỷ phân tạo thành axit clohidric, ăn mòn thiết bị. Thông thường, rửa nhiều lần dầu thô bằng nước ấm để hoà tan các muối vô cơ.

Loại nước bằng cách để lắng một thời gian. Các nhũ tương bị phá huỷ (kết hợp lại thành giọt lớn, dễ lắng) bằng cách đun nóng với các chất phá nhũ tương như muối Na của axit naphtenic. Trong thiết bị lắng, nước và các tạp chất cơ học được lấy ra ở đáy bể. Dầu được gia nhiệt để giảm độ nhớt, làm cho các tạp chất lắng được dễ dàng.

Phương pháp này không thể tách nước được hoàn toàn. Khi nước tạo với dầu thành các hạt nhũ tương rất nhỏ (0,1 – 100micromet) thì biện pháp lắng không có kết quả. Trong trường hợp này, cần phải phá nhũ tương. Có nhiều phương pháp: một trong những phương pháp có hiệu quả là dùng điện xoay chiều, cho phép tách được cả nước lẫn muối. Dầu được đưa vào thiết bị khử nước, có các điện cực chịu điện áp cao xoay chiều (30000–40000 von). Dưới tác dụng của điện trường xoay chiều, các hạt nhũ tương bị phá huỷ, kết hợp với nhau thành hạt lớn lắng xuống đáy.

Để tách muối được hoàn toàn hơn, người ta trộn dầu với nước nóng. Sau khi xử lý bằng nhiệt và điện, dầu coi như hết nước và chứa không quá 60mg/l muối các loại.

Sau quá trình xử lý sơ bộ trên, dầu được đưa về xí nghiệp chế biến. Tại đây, trước khi chế biến, dầu được phân loại và trộn để có thành phần tương đối đồng đều, rồi được xử lý bằng kiềm hoặc amoniac để trung hoà các axit, sunfua là những tạp chất ăn mòn.

6.2.2. *Chưng cất phân đoạn*

Chưng cất là quá trình chủ yếu để tách riêng các thành phần trong dầu mỏ. Hệ thống chưng cất phổ biến qua hai giai đoạn. Giai đoạn đầu chưng cất ở áp suất thường, sau đó chưng cất trong chân không.

a. Chưng cất ở áp suất thường

Dầu thô được đun nóng lên khoảng 180°C rồi được gia nhiệt tiếp đến $320\text{--}325^{\circ}\text{C}$, sau đó được đưa vào tháp chưng cất. Khi vào tháp chưng cất, dầu nhẹ bay hơi. Hơi đi lên trong tháp chưng cất, tiếp xúc với dầu lỏng đi xuống, thực hiện quá trình trao đổi nhiệt, làm các cấu tử dễ bay hơi tiếp tục bay hơi. Càng ở dưới tháp chưng cất, dầu lỏng càng chứa nhiều cấu tử khó bay hơi. Hơi nước được đưa vào đáy tháp, trực tiếp truyền nhiệt cho dầu lỏng, làm bay hơi các cấu tử dễ bay hơi còn lại.

Etxăng lấy ra ở đỉnh tháp (nhiệt độ sôi $< 140^{\circ}\text{C}$) dùng làm nhiên liệu cho động cơ đốt trong, máy bay, ô tô.... Etxăng nặng (nhiệt độ sôi $120\text{--}180^{\circ}\text{C}$) dùng làm dung môi cho công nghiệp sơn.

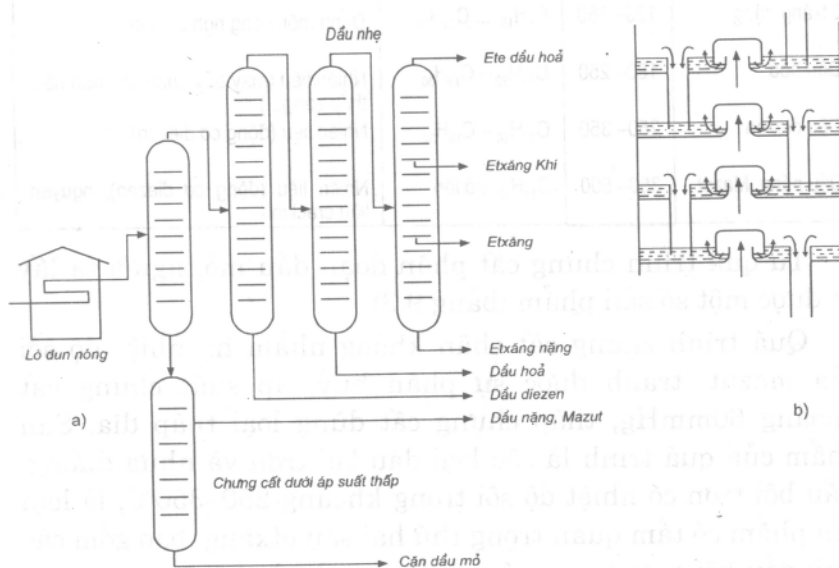
Dầu hoả được lấy trong khoảng nhiệt độ $180\text{--}250^{\circ}\text{C}$. Dầu hoả được dùng làm nhiên liệu cho máy kéo, máy bay phản lực, làm nhiên liệu cho các nhu cầu tiêu dùng, nhưng nhiều nhất là làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá chất.

Dầu nặng (dầu xôla) được lấy trong khoảng nhiệt độ $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$, được dùng làm nhiên liệu cho động cơ diezen và dùng để crackinh.

Mazut, chiếm tới 40–50% lượng dầu mỏ đem chưng cất được lấy ra ở đáy tháp chưng cất với nhiệt độ trên 275°C . Mazut sẽ được chế biến tiếp trong tháp chưng cất chân không để lấy thêm một số sản phẩm.

b. chưng cất trong chân không

Hình 9.5a. là hệ thống tháp chưng cất dầu mỏ ở áp suất thấp (trong chân không): bao gồm các tháp chưng cất được hút chân không. Tháp chưng cất là các tháp đĩa nhiều tầng, cấu tạo các đĩa bên trong được chỉ ra ở hình 9.5b. Chiều chảy của chất lỏng là mũi tên xuống, còn chiều đi của khí là theo chiều mũi tên đi lên.



Hình 9.5. a. Dây chuyền chưng cất dầu mỏ ở áp suất thấp
b. Cấu tạo bên trong của tháp chưng cất.

BẢNG 9.3. CÁC SẢN PHẨM CHUNG CẤT PHÂN ĐOẠN DẦU MỎ

Tên sản phẩm	Nhiệt độ sôi (°C)	Hidrocarbon trong phân đoạn	Ứng dụng
Dầu nhẹ	35 – 180	$C_5H_{12} \dots C_{11}H_{24}$	
Ete dầu hoá	35 – 70	$C_5H_{12} \dots C_6H_{14}$	Dung môi cho chất béo và chất kết dính
Etxăng khí	70 – 90	$C_6H_{14} \dots C_7H_{16}$	Thắp sáng, chất đốt
Etxăng	70 – 140	$C_6H_{14} \dots C_{10}H_{22}$	Nhiên liệu (máy bay, ôtô...), dung môi
Etxăng nặng	120– 180	$C_8H_{18} \dots C_{11}H_{24}$	Dung môi, công nghiệp sơn
Dầu hoá	180– 250	$C_{10}H_{22} - C_{14}H_{30}$	Nhiên liệu (máy bay phản lực, đun nấu, thắp sáng...)
Dầu diezen	250– 350	$C_{12}H_{26} - C_{16}H_{34}$	Nhiên liệu (động cơ diezen)
Dầu nặng, Mazut	350– 500	$C_{15}H_{32}$ trở lên	Nhiên liệu (động cơ diezen), nguyên liệu crackinh

Từ quá trình chưng cất phân đoạn dầu mỏ, người ta lấy ra được một số sản phẩm (bảng 9.3).

Quá trình chưng cất chân không nhằm hạ nhiệt độ sôi của mazut, tránh được sự phân huỷ, áp suất chưng cất khoảng 60mmHg, tháp chưng cất dùng loại tháp đĩa. Sản phẩm của quá trình là các loại dầu bôi trơn và nhựa đường. Dầu bôi trơn có nhiệt độ sôi trong khoảng 250–350°C, là loại sản phẩm có tầm quan trọng thứ hai sau etxăng, bao gồm các loại: dầu bôi trơn trục, máy, pittông–xilanh, bôi trơn động cơ đốt trong, dầu máy nén, tuabin, dầu đặc biệt. Hắc ín (cặn dầu mỏ) là phần còn lại sau khi chưng cất, được lấy ra ở đáy tháp với nhiệt độ khoảng 380°C, có thể sử dụng trực tiếp hoặc qua chế biến để làm nhựa đường, chất lợp.

Chế biến dầu mỏ theo phương pháp chưng cất không làm thay đổi thành phần của dầu, chỉ thu được 20% khối lượng etxăng từ dầu thô. Do đó sử dụng dầu mỏ chưa kinh tế.

6.2.3. Chế biến hoá học dầu mỏ

Quá trình chuyển hoá hoá học dầu mỏ từ các chất có phân tử khối cao, cấu tạo phức tạp thành các sản phẩm có phân tử khối thấp, cấu tạo đơn giản hơn nhờ vào nhiệt độ (crackinh nhiệt), xúc tác (crackinh xúc tác) gọi là quá trình crackinh. Gần đây còn tiến hành rifominh xúc tác và hidrocrackinh để sản xuất ra nhiều etxăng hơn và chất lượng etxăng cao hơn, đồng thời tạo ra lượng lớn hơn các sản phẩm hoá học. Sau đây sẽ xét từng quá trình.

a. Crackinh nhiệt

Phản ứng phân huỷ là phản ứng cơ bản nhất của quá trình crackinh nhiệt, ngoài ra còn có các phản ứng ngưng tụ thứ cấp, phản ứng đồng phân hoá, phản ứng đóng vòng v.v...

Trước đây crackinh nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ tương đối thấp và áp suất cao nhằm mục đích tăng sản lượng etxăng. Trên 60% etxăng được sản xuất bằng phương pháp này. Đồng thời, người ta còn thu được những hidrocarbon ở thể khí, chiếm tỉ lệ lớn hidrocarbon không no, là nguyên liệu quý trong công nghiệp hoá chất. Nó khác với quá trình nhiệt phân là quá trình được thực hiện ở nhiệt độ trên $700 - 800^{\circ}\text{C}$ hoặc cao hơn và áp suất thường hoặc cao hơn chút ít để tạo ra hợp chất thơm và các hidrocarbon không no ở thể khí, bên cạnh có sản phẩm lỏng chứa nhiều hợp chất thơm như benzen, toluen.

Tuỳ theo tính chất của nguyên liệu và sản phẩm mà tiến hành các phương pháp crackinh nhiệt khác nhau:

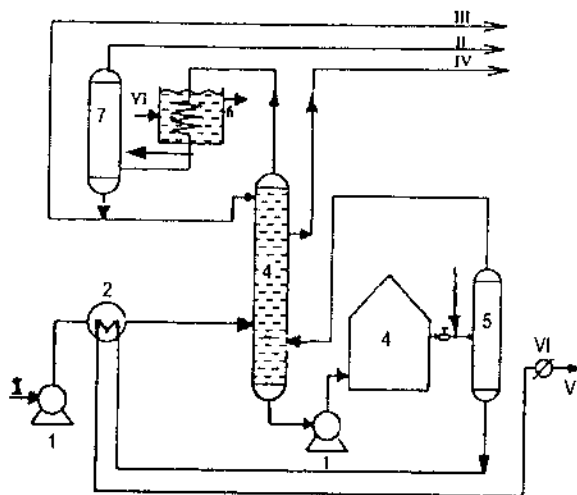
- + Áp suất cao (12 – 70at) và nhiệt độ tương đối thấp (dưới 540°C);

- + Áp suất thấp (2 – 5at) và nhiệt độ dưới 600°C ;

- + Áp suất thường và nhiệt độ cao ($670 - 720^{\circ}\text{C}$).

Với nguyên liệu là hidrocarbon nhẹ, bền nhiệt, thì quá trình phải thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao. Còn với nguyên liệu là hidrocarbon nặng thì điều kiện không nghiêm ngặt bằng.

Trên thế giới dùng nhiều loại sơ đồ crackinh nhiệt khác nhau, loại một lò đốt, hai hoặc nhiều lò đốt, loại không tuần hoàn hoặc loại tuần hoàn. Sau đây giới thiệu một sơ đồ nguyên lí crackinh nhiệt, nguyên liệu là phân đoạn dầu hoả, etxăng chưng cất (hình 9.6).



Hình 9.6. Sơ đồ crackinh nhiệt một lò đốt

1. Bơm; 2. Thiết bị trao đổi nhiệt; 3. Tháp chưng; 4. Lò đốt; 5. Thiết bị bay hơi; 6. Thiết bị làm lạnh ngưng tụ; 7. Tháp tách khí.

I - Nguyên liệu; II - Khí; III - Etxăng; IV - Etxăng nặng; V - Cặn; VI - H₂O

Nguyên liệu cho qua bơm (1) vào đốt nóng sơ bộ ở thiết bị trao đổi nhiệt (2), cho sang tháp chưng (3), trộn đều với phần phân đoạn cho tuần hoàn lấy từ thiết bị bay hơi (5) sang.

Hỗn hợp dẫn từ đáy tháp (3), qua bơm (1), vào lò đốt (4), nhiệt độ 505 – 510°C. Sản phẩm được crackinh ở đây. Sản phẩm lấy ra được làm lạnh ở nhánh ba bằng cách trao đổi nhiệt với nguyên liệu lạnh ban đầu. Tách riêng phần hơi là hỗn hợp khí etxăng và sản phẩm trung gian từ (5) cho quay lại tháp chưng (3). Khí và etxăng được lấy ra ở đỉnh tháp chưng (3). Ở đáy tháp chưng (3) là hỗn hợp nguyên liệu mới và phần lỏng tuần hoàn. Khí và etxăng qua thiết bị làm lạnh ngưng tụ (6) rồi cho qua tháp tách (7). Tại đây khí và etxăng được tách riêng, khí đi ra ở đỉnh còn etxăng lấy ra ở đáy, một phần etxăng cho hồi lưu trở lại đỉnh tháp chưng, phần chính lấy ra bể chứa sản phẩm etxăng. Ở cạnh sườn tháp chưng (3) trên lối vào của nguyên liệu, ta lấy ra phân đoạn etxăng nặng.

Quá trình crackinh nhiệt cho sản phẩm theo tỉ lệ: xăng 13%, khí 5%, cặn 80%, mất mát 2%.

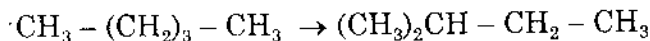
b. Crackinh xúc tác

Những biến đổi hoá học xảy ra trong quá trình crackinh xúc tác rất phức tạp, có thể nêu một số phản ứng crackinh xúc tác chính xảy ra như sau:

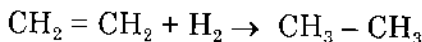
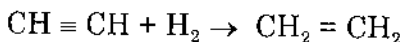
Phản ứng phân huỷ mạch những phân tử có kích thước lớn (khối lượng phân tử lớn) thành những phân tử có kích thước nhỏ hơn (khối lượng phân tử nhỏ). Đây là phản ứng chính của quá trình



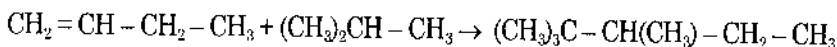
– Phản ứng đồng phân hoá là phản ứng tạo ra hidrocarbon có cấu trúc mạch nhánh. Đây là cấu tử làm tăng chỉ số octan của etxăng



– Hidro hoá là quá trình kết hợp hidro vào phân tử hoặc thế một hay vài nguyên tử trong phân tử bằng hidro, tạo ra các sản phẩm tương ứng



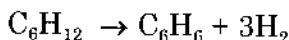
– Phản ứng ankyl hoá xảy ra mạnh ở nhiệt độ thấp. Phản ứng này sẽ làm giảm hiệu suất khí, còn phản ứng khử ankyl hoá xảy ra mạnh ở nhiệt độ cao, phản ứng này tạo nhiều khí



– Phản ứng khử hidro – vòng hoá các hidrocarbon no



– Khử hidro các naphten



– Phản ứng trùng hợp xảy ra ở nhiệt độ thấp, áp suất cao, chủ yếu đối với hidrocarbon không no.

– Phản ứng ngưng tụ xảy ra đối với hidrocarbon đa vòng. Phản ứng này là phản ứng tạo cốc bám lên bề mặt xúc tác, làm giảm hoạt tính xúc tác.

Ngoài những phản ứng chính trên còn có thể xảy ra một số phản ứng phụ khác.

So với crackinh nhiệt, crackinh xúc tác có tốc độ phản ứng lớn hơn nhiều. Nhờ có xúc tác, năng lượng hoạt động hoá của phản ứng giảm xuống, tốc độ chuyển hoá tăng lên (ví dụ tốc độ crackinh xúc tác của naphten tăng lên 400–5000 lần), như thế có thể hạ nhiệt độ hoặc giữ nhiệt độ cao mà giảm thời gian, nhờ đó tăng công suất thiết bị, hiệu suất chuyển hoá và chất lượng sản phẩm.

Nhờ độ chọn lọc của xúc tác, cho phép quá trình xảy ra theo xu hướng tạo sản phẩm mong muốn.

Crackinh xúc tác thực hiện ở pha hơi, ở nhiệt độ 450–520°C, áp suất 1–2 at, thời gian chỉ vài giây. Chất xúc tác là các aluminosilicat, chủ yếu là tổng hợp, có độ xốp cao.

Xúc tác aluminosilicat có thành phần là Al_2O_3 và SiO_2 . Thành phần một số chất xúc tác crackinh:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
– Aluminosilicat tổng hợp	89,5	10,0	–
– Aluminosilicat tự nhiên	73,8	17,0	21,3
– Cao lanh	53,0	45,0	0,3
– Zeolit	$\text{Me}_{2/n}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$		

n là hoá trị của cation kim loại Me;

x là tỉ số mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$;

y là số phân tử nước;

– Muối nhôm clorua AlCl_3

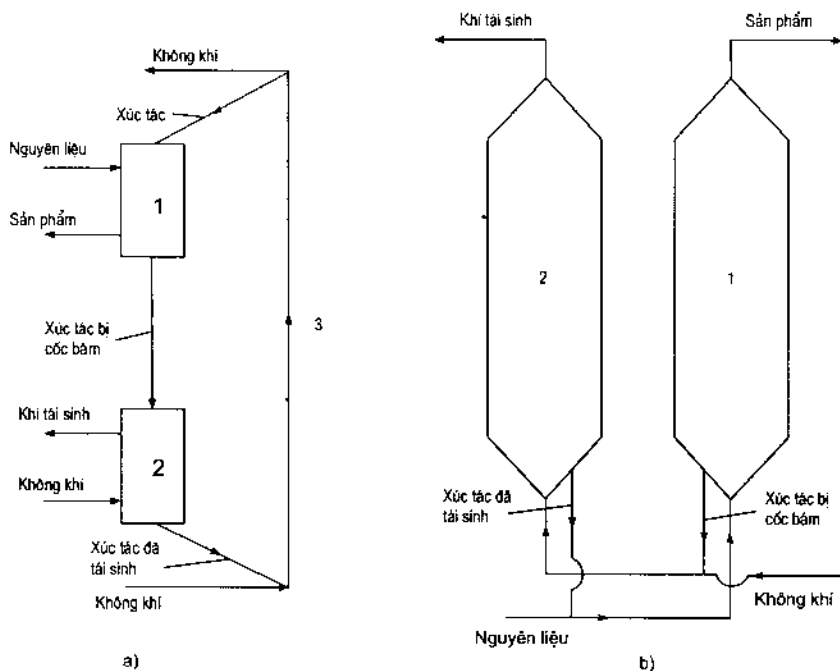
Sơ đồ thiết bị crackinh xúc tác:

Sơ đồ crackinh xúc tác trong lớp xúc tác tĩnh đưa vào sản xuất năm 1930 là thiết bị làm việc gián đoạn nên năng suất thấp. Việc điều chỉnh chế độ làm việc của xúc tác và thiết bị khó khăn.

Hệ thống xúc tác tuần hoàn đã thay thế và có nhiều ưu điểm, loại này có hai dạng chính: xúc tác dạng hạt cầu (xúc tác cố định) và xúc tác dạng hạt vi cầu (xúc tác tầng sôi hay giả sôi).

Sơ đồ hình 9.7a. tuần hoàn xúc tác dạng hạt cầu, có kích thước hạt 3 – 6mm. Thiết bị phản ứng (1) được bố trí đặt phía trên thiết bị tái sinh (2). Sơ đồ này chỉ có một ống vận chuyển xúc tác (3) để vận chuyển xúc tác đã tái sinh đi ra từ đáy thiết bị tái sinh lên phía đỉnh thiết bị phản ứng. Còn xúc tác bị cốc bám lấy ra khỏi thiết bị tái sinh xúc tác.

Sơ đồ hình 9.7b. tuần hoàn xúc tác dạng hạt vi cầu. Trong sơ đồ này thiết bị phản ứng (1) và thiết bị tái sinh (2) bố trí đặt gần nhau. Xúc tác đã làm việc và bị cốc bám đi vào đáy thiết bị tái sinh. Còn xúc tác đã được tái sinh vận chuyển bằng dòng nguyên liệu cho sang đáy thiết bị phản ứng. Xúc tác trong thiết bị phản ứng và thiết bị tái sinh nằm ở dạng giả sôi. Sản phẩm tạo thành ở thiết bị phản ứng được lấy ra ở đỉnh, sau cho qua thiết bị lọc bụi, phân li và qua chưng tách sản phẩm. Khí tái sinh lấy ra ở đỉnh thiết bị tái sinh.



Hình 9.7. Sơ đồ tuần hoàn xúc tác dạng hạt cầu (a), hạt vi cầu (b)
1. Thiết bị phản ứng; 2. Thiết bị tái sinh; 3. Thiết bị vận chuyển.

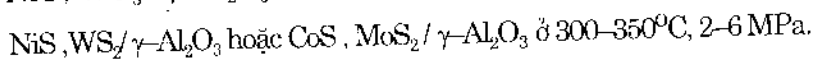
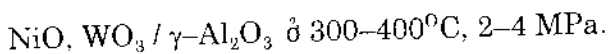
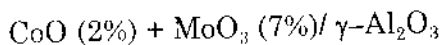
c. Rifominh xúc tác

Từ các loại nguyên liệu etxăng chưng cất trực tiếp, etxăng của quá trình cốc hoá, etxăng crackinh nhiệt, tiến hành rifominh với xúc tác là $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hoặc 0,5% Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (có thể dùng các kim loại khác như Re, Cr, Sn). Quá trình dùng xúc tác platin còn có tên là platfominh, nếu thực hiện ở nhiệt độ 450 – 500°C và áp suất 1 – 5MPa thì thu được nhiều benzen, toluen, xilen. Nếu ở 50at thì tạo thành etxăng có chỉ số octan cao. Trong quá trình platfominh, ngoài các sản phẩm lỏng, người ta cũng thu được các sản phẩm ở thể khí (hiđro, metan, etan, propan...). Các hợp chất chứa S, O, N hiđro hoá trên xúc tác platin tạo thành các hợp chất H_2S , H_2O , NH_3 , nhờ đó tách ra khỏi sản phẩm etxăng lỏng.

Quá trình rifominh tạo ra sản phẩm etxăng có chất lượng cao, chứa nhiều hidrocarbon thơm và parafin, hidrocarbon olephin < 3%, hidrocarbon naphthen < 10%. Hidrocarbon thơm có nhiệt độ sôi cao, có chỉ số octan cao. Hidrocarbon thơm nhận được là benzen, toluen, xilen, làm nguyên liệu tổng hợp. Trong khí chứa 70–90% hiđro, một phần hoàn lại thiết bị phản ứng, một phần dùng để làm sạch sản phẩm và sử dụng cho quá trình hiđro crackinh, sản xuất dầu nhờn.

d. Hiđro crackinh

Nếu cho rifominh dưới áp suất hiđro lớn thì các quá trình này gọi là hiđro crackinh, xúc tác hiđro crackinh được dùng là:



Nguyên liệu dùng là etxăng nhẹ, etxăng khí, cặn dầu nặng, phần cắt nhựa than đá và đá dầu để sản xuất nhiên liệu cho nổi hơi. Mục đích của quá trình là làm no hoá các sản phẩm bằng hidro, làm bão hoà các olephin vào hidrocarbon thơm, sản xuất ra được nhiều etxăng và etxăng có chất lượng cao. Hiện nay quá trình rifominh xúc tác và hidro crackinh đang được áp dụng rộng rãi.

7. Chế biến khí và cặn dầu mỏ

Khí dầu mỏ được dùng để làm nhiên liệu và nguyên liệu trong công nghiệp hoá chất. Tùy theo mục đích sử dụng mà khí được chế biến khác nhau. Nếu dùng làm nhiên liệu thì chỉ cần làm sạch và tách etxăng khí.

7.1. Giai đoạn làm sạch khí

7.1.1. Tách hơi nước

Hơi nước làm giảm khả năng sinh nhiệt của khí dầu mỏ. Khi hạ thấp nhiệt độ, hơi nước có thể đông băng làm vỡ đường ống hoặc tạo với hidrocarbon thành các hidrat rắn ($\text{CH}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v.v...) bịt kín đường ống hoặc thiết bị. Khi dùng khí làm nguyên liệu, nước cũng có khả năng làm hỏng xúc tác dùng trong các quá trình chế biến hoá học. Hơi nước được tách bằng các chất hút nước thể rắn (canxi clorua hạt, xút rắn v.v...) hoặc lỏng (dietylen glicol, dung dịch canxi clorua).

7.1.2. Khử khí hidro sunfua và các hợp chất chứa lưu huỳnh khác

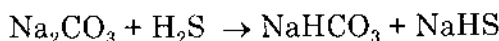
Khí hidro sunfua ăn mòn thiết bị. Khi đốt khí thiên nhiên, các hợp chất chứa lưu huỳnh tạo thành anhidrit sunfuro (SO_2), ăn mòn các thiết bị và dụng cụ mà nó tiếp xúc; sản phẩm của quá trình cháy thải ra ngoài còn gây ô nhiễm không khí.

Còn nếu dùng khí làm nguyên liệu để sản xuất các hoá chất, các hợp chất của lưu huỳnh sẽ làm xúc tác bị nhiễm

độc. Để loại các hợp chất chứa lưu huỳnh, người ta dùng các hợp chất hấp phụ rắn hoặc lỏng.

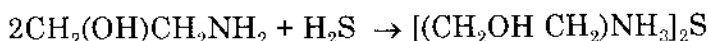
Chất hấp phụ rắn được dùng phổ biến là $\text{Fe}(\text{OH})_3$, cũng có thể dùng than hoạt tính. So với chất hấp phụ rắn, chất hấp phụ lỏng được dùng rộng rãi hơn. Người ta thường dùng:

– Muối của bazơ mạnh với axit yếu (cacbonat, photphat của natri hoặc kali). Muối này hấp thụ khí H_2S theo phản ứng:



Quá trình hấp thụ được thực hiện ở nhiệt độ thường và áp suất cao. Sau khi hấp thụ, Na_2CO_3 lại được tái sinh. Quá trình tái sinh chất hấp thụ được thực hiện ở nhiệt độ cao và trong chân không. Trong trường hợp này, phản ứng chuyển dịch theo chiều ngược lại, từ phải sang trái.

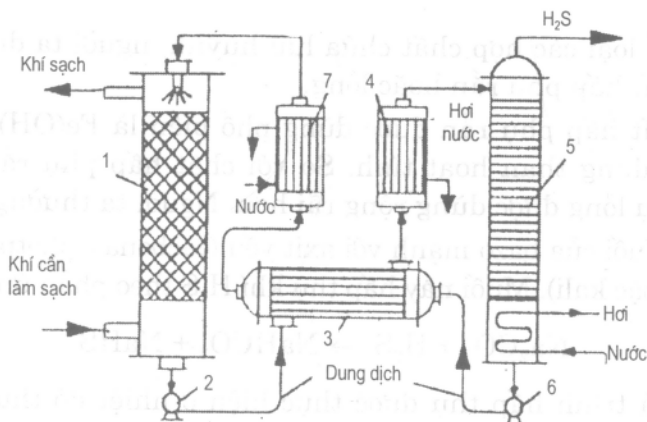
– Bazơ hữu cơ yếu được dùng phổ biến nhất là etanol amin. Quá trình hấp thụ H_2S được thực hiện theo phản ứng:



Monoetanol amin

Diethanol amin sunfua

Hình 9.8. nêu sơ đồ chu trình khử khí H_2S . Dung dịch hấp thụ được tưới từ trên tháp hấp thụ kiểu đệm (1) xuống, còn khí cần làm sạch đi ngược chiều từ dưới lên. Ở thiết bị hấp thụ ra, dung dịch được bơm (2) bơm qua thiết bị truyền nhiệt để tận dụng nhiệt của dung dịch ra khỏi thiết bị tái sinh (5). Sau đó, qua thiết bị truyền nhiệt (4) để nâng nhiệt độ lên đến nhiệt độ tái sinh, rồi đi vào tháp tái sinh (5). Dung dịch trong tháp được tiếp tục gia nhiệt để bảo đảm tách hết khí hidro sunfua. Dung dịch đã tái sinh được bơm (6) bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt (3) và thiết bị làm lạnh (7) để tuần hoàn trở lại thiết bị hấp thụ (1).



Hình 9.8. Sơ đồ chu trình khử khí dihidro sunfua

1. Tháp hấp thụ; 2, 6. Bơm; 3, 4. Thiết bị trao đổi nhiệt;

5. Thiết bị tái sinh; 7. Tháp làm lạnh

7.1.3. Tách etxăng khí

Đó là quá trình tách các hidrocarbon dễ bay hơi. Kết quả được hai sản phẩm: hidrocarbon khí, có mạch cacbon từ C_1 đến C_3 và hidrocarbon lỏng, có mạch cacbon từ C_4 đến C_8 . Etxăng khí là hỗn hợp các hidrocarbon ở thể hơi này. Khí được dùng làm nhiên liệu hoặc làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá dầu. Còn etxăng khí chủ yếu được dùng làm nhiên liệu nhẹ cho động cơ. Người ta cũng có thể tách etxăng khí thành các cấu tử riêng biệt để dùng làm nguyên liệu sản xuất hoá chất.

Có ba phương pháp chủ yếu để tách etxăng khí.

a. Ngưng tụ: Hỗn hợp khí được nén đến áp suất 15 – 20at rồi làm lạnh bằng nước thường, đôi khi bằng nước muối, etxăng khí sẽ ngưng tụ. Với phương pháp này, etxăng khí không tách được hoàn toàn.

b. Hấp thụ: Phương pháp này tách etxăng khí được hoàn toàn hơn. Người ta dùng sản phẩm dầu mỏ ở thể lỏng, có nhiệt độ sôi khoảng 100–200°C làm dung môi hấp thụ. Sơ đồ công đoạn tách etxăng khí tương tự như tách khí hidro sunfua đã nêu ở trên. Trong thiết bị hấp thụ, etxăng khí sẽ hoà tan vào dung môi. Còn trong thiết bị nhả, etxăng khí được tách khỏi dung môi bằng cách thổi trực tiếp hơi nước vào dung dịch để gia nhiệt và làm bay hơi etxăng khí.

c. Hấp phụ: Người ta dùng than hoạt tính, silicagen, sét hoạt tính làm chất hấp phụ. Tháp hấp phụ làm việc gián đoạn. Sau khi than hoạt tính hấp phụ bão hoà, ngừng dòng khí lại và thực hiện quá trình tái sinh. Trong quá trình này, hơi nước được thổi trực tiếp vào tháp để làm bay hơi etxăng khí. Hỗn hợp hơi bay ra, được ngưng tụ để tách nước, còn tháp hấp phụ được làm lạnh và sấy khô. Sau đó chu trình được lặp lại. Do quá trình làm việc của tháp hấp phụ gián đoạn phức tạp, năng suất thấp nên ngày nay phương pháp này ít được sử dụng trong công nghiệp. Tháp hấp phụ liên tục được sử dụng ngày càng rộng rãi.

Et xăng khí sau khi tách ra có chứa propan và butan nên độ bay hơi cao, làm cho việc bảo quản không an toàn, đồng thời dễ tạo nên những túi khí trong ống dẫn nhiên liệu ở các động cơ đốt trong. Vì vậy cần phải tách tiếp propan và một phần butan để etxăng được ổn định. Quá trình này được gọi là quá trình ổn định etxăng khí và được thực hiện bằng phương pháp chưng dưới áp suất cao.

7.1.4. Tách khí thành các hợp chất riêng biệt hay nhóm các hợp chất

Nếu dùng làm nguyên liệu trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ thì khí phải có thành phần tương đối đồng nhất. Do

đó, ngoài các quá trình xử lý trên, khí phải được tách thành các hợp chất hay nhóm các hợp chất riêng biệt. Quá trình tách các hỗn hợp khí được thực hiện theo phương pháp hấp phụ, hấp phụ chọn lọc và phương pháp chưng. Đặc biệt, khí hidrocarbon không no, nguyên liệu chủ yếu của ngành tổng hợp hữu cơ có nhu cầu rất lớn. Vì vậy, một trong những yêu cầu quan trọng của giai đoạn này là phải chuyển hoá các hidrocarbon no thành không no. Quá trình này được trình bày trong chương 10.

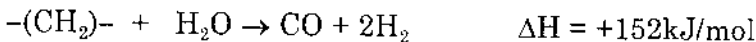
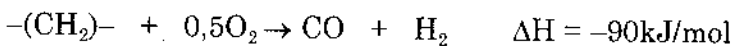
7.2. Chế biến khí và cận dầu mỏ

Từ thập kỷ 50 của thế kỷ XX trở lại đây, tất cả các nước công nghiệp đều sản xuất khí tổng hợp (CO và H_2) trên cơ sở khí chế biến dầu mỏ và khí thiên nhiên. Về nguyên tắc có hai cách để sản xuất khí tổng hợp dựa trên cơ sở hoá dầu mỏ: hoá khí ở áp suất cao cận dầu mỏ và rifominh khí thiên nhiên, khí chế biến dầu hoặc etxăng chưng cất. Cả hai trường hợp đều được tiến hành ở áp suất cao để tăng giá trị cho khí tổng hợp.

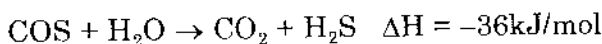
7.2.1. Hoá khí cận dầu mỏ

Cận dầu mỏ được hoá khí với hỗn hợp oxi sạch và hơi nước ở $1200 - 1500^\circ\text{C}$ và áp suất $3 - 6\text{MPa}$ (hình 9.9), cho sản phẩm là CO và H_2 .

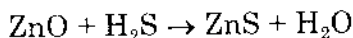
Các phản ứng toả nhiệt và thu nhiệt xảy ra đồng thời.



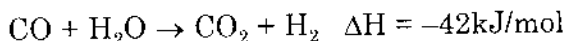
Tạp chất chứa lưu huỳnh một ít nằm trong tro, còn phần lớn ở dạng khí H_2S và COS . Các khí này đều độc xúc tác trong quá trình chế biến tiếp theo, cần được làm sạch COS bằng nước có mặt xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ở $150 - 200^\circ\text{C}$.



H_2S được làm sạch bằng ZnO ở 350°C và 3 – 6MPa



Chuyển hoá CO ở 350°C với xúc tác $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ còn CO 2%

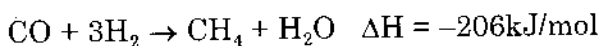


Tiếp tục chuyển hoá lượng CO còn lại ở 250°C với xúc tác $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ còn $\text{CO} < 1\%$. Tách CO_2 bằng dung dịch đặc K_2CO_3 , áp suất 3 – 6 MPa và 100°C .



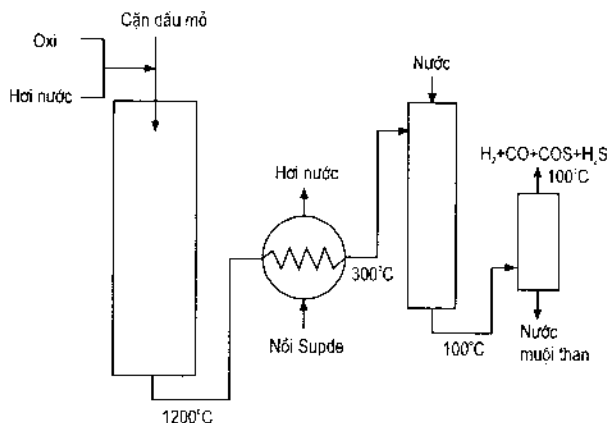
Đun nóng sẽ tái sinh được CO_2 , dùng làm nước đá khô hoặc đóng chai để sử dụng trong nhiều lĩnh vực kinh tế. Trong khí còn chứa lượng nhỏ CO , được làm sạch bằng cách rửa khí với dung dịch xúc tác chứa muối Cu (I) fomiat hoặc cacbonat trong nước amoniac.

Người ta cũng có thể chuyển hoá CO thành CH_4 trên xúc tác rắn $\text{Ni}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ở 100°C , áp suất 3 MPa.



Sau khi tách CO , còn lại hidro cùng với khí trơ (CH_4 và Ar) 1 – 1,5%. Khí này dùng cho quá trình hidro hoá hoặc dùng để tổng hợp NH_3 bằng cách bổ sung thêm nitơ điều chế từ quá trình phân li không khí.

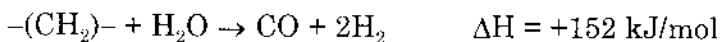
Nếu sản xuất metanol, không cần nitơ, và người ta cũng tránh quá trình metan hoá oxit cacbon. Tỷ lệ cần $\text{H}_2 : \text{CO} = 2$, khi đó chỉ chuyển hoá khí để tách lưu huỳnh.



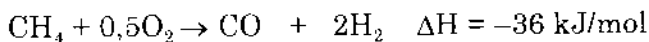
Hình 9.9. Hoá khí cặn dầu mỏ ở áp suất cao

7.2.2. Rifominh ở áp suất cao khí thiên nhiên, khí chế biến dầu mỏ và etxăng chưng cất

Rifominh ở áp suất cao là người ta chuyển hoá nhiệt hidrocarbon với hơi nước tạo thành hidro và cacbon oxit, ở 700–900°C với xúc tác Ni



Phản ứng được thực hiện ở áp suất 2,5 – 3MPa trong thiết bị ống. Người ta sử dụng xúc tác có chất mang, Ni/ γ - Al_2O_3 hoặc Ni/ CaCO_3 . Vì xúc tác Ni bị ngộ độc không thuận nghịch với hợp chất của lưu huỳnh, nên nguyên liệu hidrocarbon phải sạch lưu huỳnh. Dùng xúc tác $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, nhiệt độ khoảng 350°C. Cho thêm ZnO sẽ chuyển hoá lưu huỳnh trong hợp chất thành ZnS. Sản phẩm khí, ngoài CO, H_2 và hơi nước, còn một lượng CH_4 . CH_4 ở lại đến cuối dây chuyền, được chuyển hoá với oxi ở 1100–1300°C trên xúc tác Ni.



Nếu tổng hợp NH_3 , người ta bổ sung không khí giàu oxi vào hỗn hợp. Không khí cung cấp nitơ, đạt tỉ lệ $\text{H}_2 : \text{N}_2 = 3$. Sau đó khí được làm lạnh xuống 350°C , còn 2% CO. Chuyển hoá tiếp với xúc tác $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ còn 1% CO. Hấp thụ CO_2 bằng dung dịch K_2CO_3 ở 100°C , áp suất 3MPa. Chuyển hoá CO tiếp thành CH_4 ở 100°C xúc tác $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3$, áp suất 3MPa. Để tổng hợp metanol ($\text{H}_2 : \text{CO} = 2$), bằng phương pháp rifominh ở áp suất cao, người ta dẫn oxi sạch vào, đồng thời có quá trình chuyển hoá CH_4



KỸ THUẬT TỔNG HỢP MỘT SỐ HỢP CHẤT HỮU CƠ

1. Sản xuất etanol (rượu etylic C_2H_5OH)

1.1. Tính chất và ứng dụng

Etanol là chất lỏng sôi ở nhiệt độ $78,3^{\circ}C$, tạo với không khí thành hỗn hợp đẳng phí có 95,6% rượu, sôi ở $78,1^{\circ}C$, tan vô hạn trong nước.

Ở Mĩ, Anh và CHLB Đức, trước đây etanol là nguyên liệu quan trọng để sản xuất axetandehit, nhưng từ năm 1983 Mĩ ngừng sản xuất theo phương pháp này, vì axit axetic được sản xuất từ axetandehit không kinh tế bằng sản xuất theo phương pháp cacbonyl hoá metanol.

Brazil, Ấn Độ, Pakistan, Peru sản xuất etilen từ rượu etylic (điều chế từ lên men ngũ cốc) bổ sung thêm nguồn etilen từ dầu mỏ, bằng dehidrat hoá etanol ở $300-360^{\circ}C$ có mặt lớp xúc tác rắn nhôm oxit, aluminosilicat hoặc H_3PO_4 .

Rượu etylic được dùng để điều chế dung môi etylaxetat (dùng cho công nghiệp sơn, dùng để chiết thuốc kháng sinh), etylclorua (dùng điều chế tetraetyl chì, làm chất chống nổ cho etxăng, nhưng hiện nay đang hạn chế dùng xăng pha chì), dietylete, etylamin. Rượu etylic là nguyên liệu quan trọng điều chế 1,3-butadien để sản xuất cao su...

Rượu etylic được dùng làm dung môi pha vecni, được phẩm, nước hoa. Năm 1985 Mĩ sử dụng 5% sản lượng rượu

etylic pha vào xăng làm nhiên liệu chạy động cơ, đến năm 1995 đã sử dụng 73%, Tây Âu – 28%.

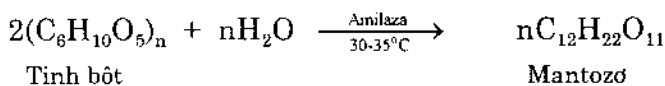
Rượu etylic sản xuất từ ngũ cốc được dùng để bảo quản thực phẩm, pha chế các loại rượu uống khác nhau, có tác dụng kích thích dịch vị trong ăn uống. Nhưng nếu uống quá nhiều rượu etylic sẽ dẫn tới viêm dạ dày, có thể mắc bệnh suy dinh dưỡng, giảm thị lực...

Rượu etylic là một trong những sản phẩm hoá học đầu tiên mà loài người biết đến, nhưng các phương pháp sản xuất rượu với quy mô công nghiệp chỉ bắt đầu từ năm 1930.

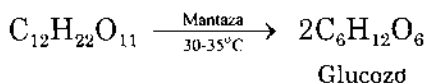
1.2. Các phương pháp sản xuất

1.2.1. Phương pháp lên men

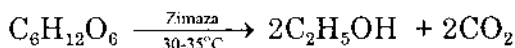
Nguồn nguyên liệu là tinh bột (ngô, khoai lang, khoai tây, sắn...) đem nấu chín, để nguội, trộn với men, ủ và ngâm, cuối cùng là chưng cất lấy rượu; hoặc rỉ đường (từ mía, củ cải đường, sau khi kết tinh đường, phần rỉ đường còn lại – chứa tới 48–56% đường). Ngoài ra có thể sản xuất rượu etylic từ nước ép quả (chứa 6–12% fructozơ), hoặc từ dịch thải kiềm, từ nước thải của các nhà máy hoa quả



Sau đó nhờ men mantaza, đường mantozơ được lên men thành đường glucozơ



Đường glucozơ có mặt men zimaza được lên men thành rượu



Có thể thủy phân tinh bột bằng axit hoặc bằng men sinh ra các enzym (α -amilaza, β -amilaza và glucoamilaza) (xem chương 10 mục 9).

Nhiệt độ ủ men 30–35°C. Các phản ứng trên xảy ra trong khoảng 50 giờ. Từ 1 tấn ngũ cốc cho khoảng 280kg etanol và 260kg CO₂. Hỗn hợp phản ứng chứa 8–12% etanol. Dem hỗn hợp chưng cất lấy được etanol, loại rượu này còn gọi là rượu chưng cất. Sau đó tiến hành tinh chế để được rượu có nồng độ cao và tách khỏi các tạp chất. CO₂ là một sản phẩm phụ, dùng để sản xuất nước đá khô và nén vào chai, dùng trong đời sống và sản xuất.

Để chuyển hoá tinh bột thành đường nhờ vi sinh vật, có thể sử dụng ở nước ta 3 loại quy trình khác nhau:

- Quy trình mycomalt dạng nấm mốc đường hoá được thực hiện ở nhà máy rượu Hà Nội và ở hầu hết các địa phương khác.

- Quy trình amilo dạng nấm mốc khác được thực hiện ở nhà máy rượu Bình Tây (Thành phố Hồ Chí Minh).

- Quy trình bánh men là một kiểu giữ giống và nhân giống nấm men để sản xuất rượu truyền thống (rượu ngang, rượu đế). Để làm bánh men, người ta sử dụng bánh men gốc (để làm giống) bóp nhỏ ra, trộn với bột gạo, một số vị thuốc đông y (hoặc bột lá cây), tạo độ ẩm và nhiệt độ thích hợp cho nấm men phát triển (mọc trắng, bánh men nở to) sau đó hong khô và bảo quản bằng cách treo trên gác bếp.

Các vị thuốc đông y thường được sử dụng để sản xuất bánh men là (số lượng và chủng loại thay đổi tùy thuộc vào từng công thức ở các địa phương khác nhau – khối lượng kí hiệu là F): đinh hương (2,6); uất kim (2,5); bạch chỉ; nhục quế (3,7); xuyên khung (4,0); cam thảo (2,3); thiên nam linh (4,6); sài bá (4,6); hoàng bá (0,6); thạch cao (2,9); trần bì 5,0; phụ

tử (2,0); mộc hương (3,1); bạc hà (5,5); tế tân (2,2); quân tử (3,0); tang diệp (1,8); phòng phong (2,9); bào sâm (3,0); hạnh nhân (5,0); phục linh (3,0); xuyên truật (1,9); ích chỉ (2,1); ngô thù (3,0); hoàng liên (0,2) v.v...

(với $F = 1$ không có tác dụng, $F > 1$ có tác dụng kích thích, $F < 1$ có tác dụng ức chế).

Loại rượu vang (do lên men từ nước quả, chứa 10–12% rượu), rượu cần (đồng bào dân tộc thường dùng trong ngày lễ hội) là loại rượu không chưng cất, dùng loại men lá cây.

Bia, chứa 3,5 – 5% rượu, được lên men từ mầm đại mạch (một số nước thay bằng ngô, gạo, kê hoặc đường), hoa hublông, nước và men bia.

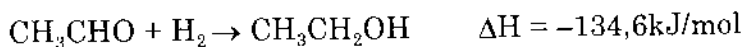
1.2.2. Phương pháp thủy phân gỗ

Trong gỗ có khoảng 50% xenlulozơ, dùng dung dịch H_2SO_4 thủy phân gỗ tạo thành glucozơ, sau đó lên men để thành rượu (xem chương 9.5) hoặc từ nước thải sunfit (là nguồn nước thải lớn của nhà máy giấy, nhà máy gỗ, chứa pentozan, linhin, các thành phần xenlulozơ khác của gỗ).

1.2.3. Phương pháp tổng hợp

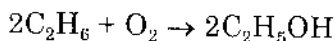
Ngày nay các phương pháp tổng hợp rượu etylic được phát triển, đáp ứng nhu cầu của các ngành công nghiệp.

a. Từ andehit axetic



Xúc tác cho phản ứng là Ni/chất mang đồng (hoặc đồng, coban, vonfam cromit). Nhiệt độ từ 180–220°C, hiệu suất chuyển hoá gần 100%. Phương pháp này cho rượu có nồng độ cao, nhưng giá thành đắt, vì vậy không được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp.

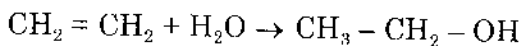
b. Từ etan



Phương pháp này phát triển ở nhiều nước vì etan là nguyên liệu rẻ tiền. Phản ứng tiến hành ở áp suất thấp hơn áp suất khí quyển và nhiệt độ khoảng 270°C . Hiệu suất chuyển hoá đạt 37%. Ngoài ra còn có một số sản phẩm phụ như metanol, andehit fomic, andehit axetic, axit axetic, axit fomic v.v...

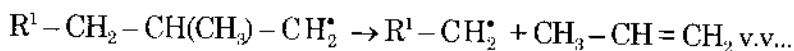
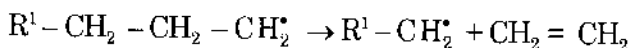
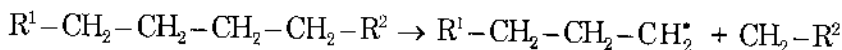
c. Từ etilen

Bằng hydrat hoá gián tiếp hoặc trực tiếp etilen, người ta thu được rượu etylic



- Nguyên liệu

Nhu cầu etilen trong những năm qua tăng rất mạnh. Năm 1970 sản xuất 17 triệu tấn, 1980 – 45 triệu tấn, 1990 – 56 triệu tấn, 1993 – 62 triệu tấn, 1997– 88 triệu tấn. Etilen là sản phẩm của quá trình crackinh và nhiệt phân dầu mỏ. Người ta dùng các phân cắt dầu mỏ (etxăng, dầu hoả) hoặc khí thiên nhiên và khí chế biến dầu mỏ như etan, propan, butan, nhiệt phân trên 700°C (nhiệt độ có thể lên tới 1100°C), sau đó chưng phân đoạn ở áp suất thấp để tách riêng các olefin ($t^\circ\text{s etilen} = -103^\circ\text{C}$, propilen = -45°C , metan = -160°C)



Hiệu suất tạo thành etilen từ etan có thể lên tới 80%, từ propan và phân cắt chứa hidrocarbon từ C_4 ít hơn. Nguyên

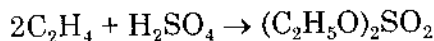
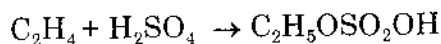
liệu dạng khí được đưa vào lò ống, dài 35–160m, đường kính 50–120mm. Sản phẩm nhanh chóng tách ra, để tránh phản ứng tiếp theo của sản phẩm không no, làm lạnh hỗn hợp khí bằng nước đến 280–650°C. Sau đó làm lạnh nhiều giai đoạn đến 35°C. Qua các giai đoạn làm sạch (H_2S , CO_2) và làm khô, hoá lỏng để chưng phân đoạn, tách riêng etilen, propilen, phân đoạn C_4 và C_5 , và các sản phẩm có nhiệt độ sôi cao hơn, cũng như thu được CH_4 và H_2 ở dạng khí.

– *Phương pháp hydrat hoá gián tiếp có axit sunfuric tham gia*

+ Cơ chế và các điều kiện phản ứng

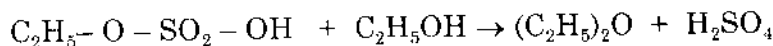
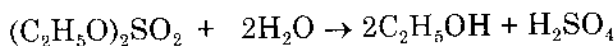
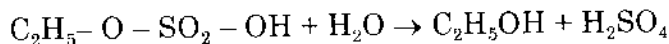
Quá trình tiến hành qua 2 giai đoạn:

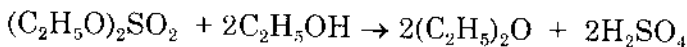
Giai đoạn 1: Quá trình hydrat hoá được thực hiện trong công nghiệp từ năm 1930. Etilen trong hỗn hợp khí chứa 35 – 95%. Phản ứng tiến hành trong tháp hấp thụ ở 55–80°C và 10–35 at, nồng độ H_2SO_4 94–98%. Giai đoạn này có thể dùng xúc tác Ag_2SO_4 . Etilen tác dụng với axit sunfuric tạo thành mono và dietyl sunfat, phản ứng toả nhiệt ($\Delta\text{H} = -243\text{kJ/mol}$)



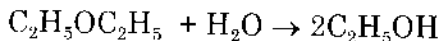
Giai đoạn 2: Thuỷ phân este bằng nước.

Cả hai este được thuỷ phân ở nhiệt độ 70–100°C tạo thành etanol, với nồng độ axit H_2SO_4 sau phản ứng thuỷ phân là 45–60%. Nếu nhiệt độ cao đồng thời hình thành sản phẩm phụ dietyl ete





Để giảm sản phẩm phụ, người ta tách nhanh rượu ra khỏi vùng phản ứng, hay cho dư nước để tiến hành phản ứng thủy phân ete trong dung dịch có mặt xúc tác H_2SO_4 .

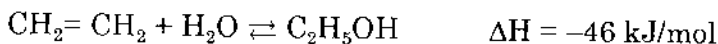


Hiệu suất tạo thành etanol 86% tính theo etilen. Bằng phương pháp hidrat hoá olefin có mặt H_2SO_4 người ta điều chế được các loại rượu etanol, propanol, butanol, iso-butanol. Tùy từng loại olefin mà duy trì các điều kiện kỹ thuật khác nhau.

Phương pháp hidrat hoá gián tiếp ở Mỹ từ năm 1974, Tây Âu và Pháp đến giữa những năm 80 thế kỷ XX không sử dụng.

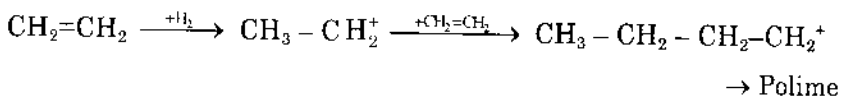
– Phương pháp hidrat hoá trực tiếp etilen

Quá trình hidrat hoá trực tiếp etilen, được Shell sử dụng lần đầu tiên năm 1947, là phản ứng thuận nghịch và tỏa nhiệt:

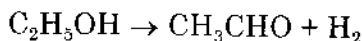


Phản ứng tiến hành trong pha khí ở 300°C , 70at, xúc tác $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$. Do H_3PO_4 dễ bay hơi và ăn mòn mạnh thiết bị, gần đây người ta nghiên cứu sử dụng xúc tác vonfam oxit WO_3 .

Tỉ lệ mol hơi nước/olephin là 0,6/1. Mức độ chuyển hoá sau mỗi lần khoảng 4,5% theo etilen. Sản phẩm thu được là dung dịch rượu khoảng 15%. Hiệu suất chung của rượu đạt 97%. Sản phẩm phụ hình thành là dietylete và oligome etilen

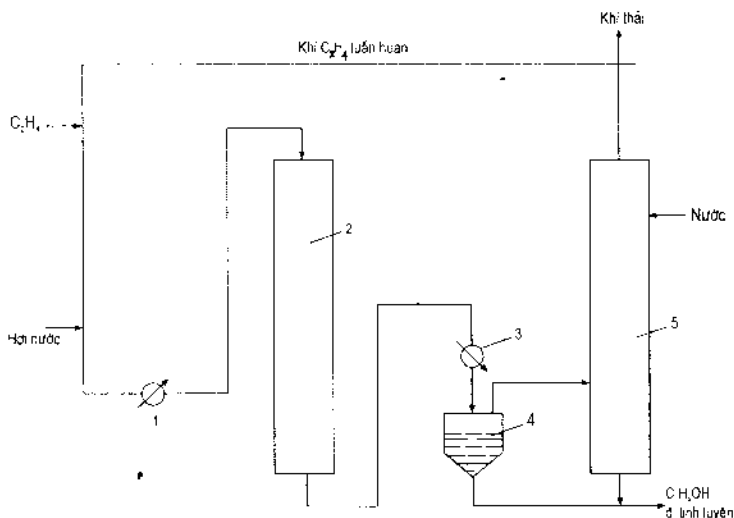


và một lượng nhỏ tạo thành andehit theo phản ứng khử hydro của rượu



Dây chuyền sản xuất etanol bằng hidrat hoá trực tiếp etilen (hình 10.1):

Trong sản xuất người ta thực hiện quá trình liên tục tuần hoàn kín. Etilen và hơi nước có áp suất 70at được dẫn vào tháp trao đổi nhiệt (1) đun nóng khí lên 300°C , rồi dẫn vào tháp phản ứng (2) có chứa xúc tác $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{SiO}_2$, xảy ra phản ứng hidrat hoá etilen tạo thành rượu etylic. Hỗn hợp sản phẩm ở dạng khí và hơi qua thiết bị trao đổi nhiệt (3) làm lạnh và qua tháp phân li (4), tách được dung dịch rượu loãng (15–16%) và khí etilen chưa phản ứng. Khí tiếp tục được rửa bằng nước tại tháp rửa (5), hơi rượu được hấp thụ lấy ra ở đáy tháp rửa cùng với rượu từ thiết bị phân li ra, đem đi tinh chế được rượu có nồng độ lớn nhất 95,6%. Muốn có rượu khan phải chưng cất bằng benzê – nước. Khí etilen chưa phản ứng dẫn quay lại tháp phản ứng.



Hình 10.1. Sơ đồ sản xuất etanol bằng phương pháp hidrat hoá trực tiếp etilen
1,3. Thiết bị trao đổi nhiệt; 2. Lò ống hidrat hoá; 4. Tháp phân li; 5. Tháp rửa khí.

2. Sản xuất fomandehit (andehit fomic CH_2O)

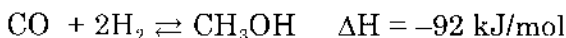
Fomandehit được dùng nhiều trong công nghiệp tổng hợp hữu cơ để điều chế nhựa phenol fomandehit, ure fomandehit, melamin fomandehit. Fomandehit còn được dùng làm chất sát trùng, điều chế dung môi trioxan v.v...

2.1. Nguyên liệu

Trong công nghiệp có hai phương pháp sản xuất: oxi hoá metan và đồng đẳng, và oxi hoá metanol. Phương pháp được dùng chủ yếu hiện nay là oxi hoá không hoàn toàn metanol.

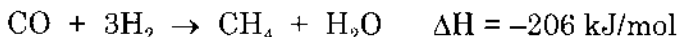
Metanol là một trong những nguyên liệu quan trọng nhất của công nghiệp hoá chất, sử dụng 90% metanol để sản xuất các sản phẩm như fomandehit, metyltecbutyl ete, axit axetic, metylclorua, metylmetacrylat, dimetylterephthalat, metylamin, dimetyl fomamit, làm dung môi và 10% là nguyên liệu dùng cho năng lượng...

Tổng hợp từ khí CO và H_2 :



với tỉ lệ CO/H_2 là 1/2, ở $350 - 400^\circ\text{C}$, áp suất 200 – 350 at và xúc tác $\text{ZnO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Zn}/\text{Cr} = 70/30$), hiệu suất chuyển hoá 15–20%. Xúc tác $\text{CuO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ có hoạt tính cao hơn, nhưng rất dễ ngộ độc với H_2S , nên cần làm sạch khí tổng hợp khỏi vết H_2S .

Bên cạnh phản ứng tạo thành metanol còn xảy ra phản ứng tạo thành metan khi có mặt Fe:

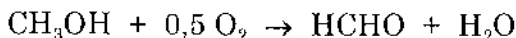


Khi người ta tiến hành phản ứng trong thiết bị bằng thép ở nhiệt độ và áp suất cao, sẽ tạo ra sắt pentacacbonyl, là xúc tác cho phản ứng tạo thành metan. Vì vậy vỏ trong thiết bị được lót đồng hoặc dùng loại thép đặc biệt, không phản ứng với CO.

Sản phẩm phụ là dimetyl ete ($t_s^{\circ}\text{C} = -24,5^{\circ}\text{C}$) được tách khỏi metanol ($t_s^{\circ}\text{C} = 64,6^{\circ}\text{C}$) bằng chưng phân đoạn.

2.2. Sản xuất fomandehit từ metanol

Phản ứng oxi hoá không hoàn toàn metanol tạo thành fomandehit:



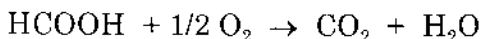
Phản ứng xảy ra qua hai phản ứng: dehiđro hoá CH_3OH xảy ra ở nhiệt độ $600\text{--}720^{\circ}\text{C}$ trên lớp xúc tác Ag hoặc Cu kim loại trong thiết bị tiếp xúc:



và đốt cháy hiđro hình thành nước nhờ không khí:



Quá trình kèm theo các phản ứng phụ:



Để ngăn ngừa các phản ứng phụ, cần làm lạnh nhanh sản phẩm sau đó hấp thụ bằng nước tạo thành dung dịch fomandehit (gọi là fomalin) chứa 30 – 35% fomandehit và 1 – 3% metanol trong nước.

Ngoài ra có thể dùng hỗn hợp xúc tác 18–19% Fe_2O_3 và 81–82% MoO_3 , dạng hoạt tính là $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

3. Sản xuất andehit axetic CH_3CHO

3.1. Tính chất và ứng dụng

Andehit axetic là chất lỏng dễ bay hơi, sôi ở 21°C , hoà tan vô hạn trong nước. Tương đối độc, tạo thành hỗn hợp nổ với không khí trong giới hạn nồng độ từ 4 – 57% thể tích.

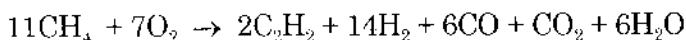
Andehit axetic được dùng để sản xuất axit axetic, anhidrit axetic, n-butyl andehit, n-butanol, 2-ethylhexanol, etylaxetat, cloral, piridin v.v... Hiện nay các sản phẩm này được điều chế từ các phương pháp khác thuận lợi hơn: axit axetic bằng cacbonyl hoá metanol, n-butyl andehit / n-butanol qua hidrofomyl hoá propilen. Vì vậy andehit axetic hiện nay ít dùng.

Người ta có thể điều chế andehit axetic từ hai nguồn nguyên liệu chính là axetilen và etilen. Ngoài ra có thể dehidro hoá etanol hoặc oxi hoá ankan $\text{C}_3\text{--C}_4$.

3.2. Sản xuất andehit axetic từ axetilen

3.2.1. Nguyên liệu

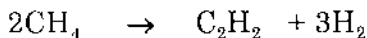
Trước đây axetilen được sản xuất từ CaC_2 (bằng cách nung chảy CaO với than cốc trong lò điện ở $1900\text{--}1950^\circ\text{C}$) dùng nước phân huỷ, gần đây, nhiệt phân metan và các đồng đẳng, hoặc các sản phẩm lỏng của chưng cất dầu mỏ đạt hiệu quả kinh tế hơn. Bằng nhiệt phân oxi hoá đưa khí thiên nhiên cùng với oxi vào lò ở nhiệt độ $550\text{--}600^\circ\text{C}$, hàm lượng oxi trong hỗn hợp khí 37 – 38%, metan tác dụng với oxi theo phản ứng:



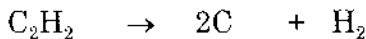
Phản ứng toả nhiệt mạnh, làm nhiệt độ hỗn hợp khí tăng lên 1500°C và cháy thành ngọn lửa. Phun nước vào nửa phần dưới thiết bị, hạn chế ngọn lửa lan rộng, tránh phản ứng

phân huỷ hidrocarbon thành cacbon. Hàm lượng axetilen khoảng 8%.

Phương pháp khác để điều chế C_2H_2 là crackinh nhiệt hoặc crackinh điện cũng thu được axetilen:



Ngoài ra còn có phản ứng phụ



Quá trình crackinh điện, dưới tác dụng của hồ quang, nhiệt độ $1600^\circ C$, tạo thành 13–14% axetilen.

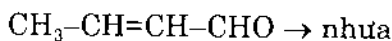
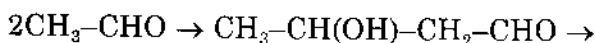
Crackinh nhiệt thực hiện trong lò tích nhiệt có đệm, đốt nóng lò đến nhiệt độ $1400\text{--}1500^\circ C$. Sau đó thổi khí đốt vào, đốt nóng lò trong một phút, ngừng thổi khí đốt để thổi hidrocarbon, thực hiện quá trình crackinh cũng trong một phút. Thời gian cho một chu kì là hai phút. Thông thường dùng hai lò để đảm bảo quá trình crackinh liên tục. Hàm lượng axetilen trong hỗn hợp khoảng 13 – 14%. Axetilen ($t_s^\circ C = -83,6^\circ C$), không tách được ra khỏi etilen ($t_s^\circ C = -103,6^\circ C$) bằng chưng cất, vì axetilen – etilen – etan tạo hỗn hợp đẳng phí, trong khoảng nhiệt độ sôi của etilen. Nhờ các dung môi có tính hấp thụ chọn lọc cao (như axeton, dimetylformamit, N-metylpirolidon) để hấp thụ axetilen, sau đó phân đoạn tách axetilen ra khỏi dung môi.

3.2.2. Phản ứng hydrat hoá axetilen

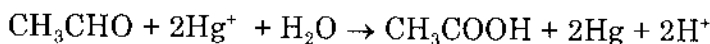
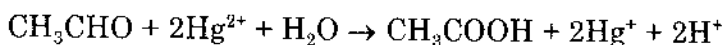


Phản ứng tiến hành ở $75 - 95^\circ C$, xúc tác $HgSO_4$ (HgO 0,5 – 1% trong H_2SO_4 10 – 20%). Tăng nhiệt độ và nồng độ

axit sẽ tăng vận tốc phản ứng, nhưng tăng sản phẩm phụ tạo thành andehit crotonic và hoá nhựa sản phẩm phụ



Vì vậy cần đưa nhanh sản phẩm ra khỏi vùng phản ứng. Ngoài ra andehit axetic có thể khử muối thuỷ ngân hoá trị 2 thành thuỷ ngân hoá trị 1 và thuỷ ngân kim loại.



Để tăng thời gian làm việc của xúc tác, người ta tái sinh xúc tác nhờ muối sắt hoá trị 3, để oxi hoá Hg^+ trở lại Hg^{2+}

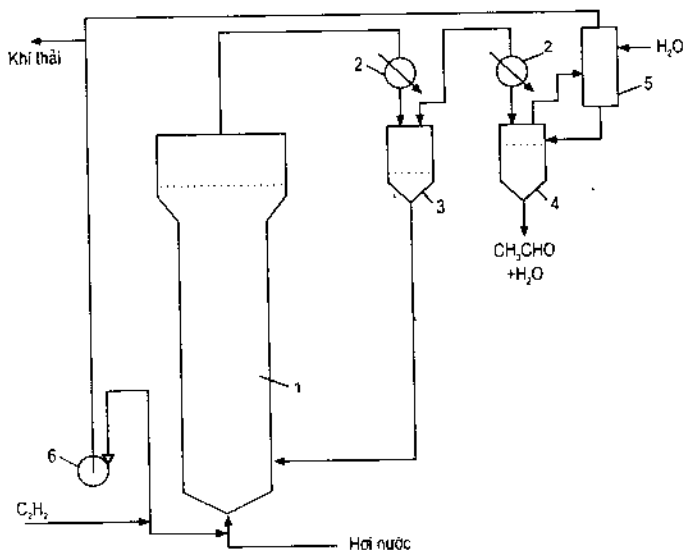


Xúc tác Hg^{2+} độc và bị tổn thất nhiều, cứ 1 tấn andehit axetic mất 1,5kg thuỷ ngân. Người ta dùng H_3PO_4 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ và $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, CdHPO_4 và $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ thay thế xúc tác thuỷ ngân. Các xúc tác này kém hoạt tính hơn và chỉ có hoạt tính ở nhiệt độ cao 350 – 400°C và trong pha khí, ở nhiệt độ cao tạo ra nhiều sản phẩm phụ như etyl axetat, axit axetic, axeton v.v...

3.2.3. Dây chuyền và thiết bị hidrat hoá axetilen trong pha lỏng

Hình 10.2 là sơ đồ sản xuất andehit axetic từ axetilen trong pha lỏng. Người ta dẫn axetilen ở nhiệt độ 100°C qua dung dịch HgSO_4 . Ở đây 60 – 80% axetilen chuyển thành andehit axetic, phần còn lại được tuần hoàn trở lại thiết bị. Một lượng nhỏ thải ra ngoài cùng với khí trơ. Phần andehit axetic tạo thành được tách ra khỏi hỗn hợp khí bằng cách cho nước hấp thụ và đem đi tinh luyện thu được andehit axetic kỹ thuật. Từng phần xúc tác trong thiết bị phản ứng được tháo

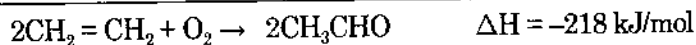
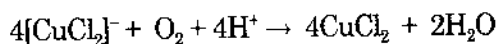
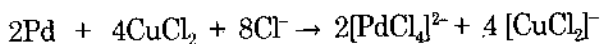
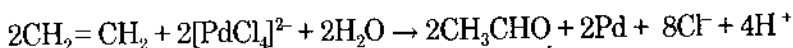
ra liên tục khỏi thiết bị để đem tái sinh. Hiệu suất andehit axetic đạt được 95% theo lí thuyết.



Hình 10.2. Hidrat hoá axetilen trong pha lỏng sản xuất andehit axetic
1. Thiết bị phản ứng, 2. Thiết bị làm lạnh, 3,4. Tách khí và lỏng, 5. Rửa khí, 6. Bơm.

3.3. Sản xuất andehit axetic từ etilen

Từ 1957–1959 người ta đã sử dụng phương pháp có nhiều triển vọng hơn để điều chế andehit axetic bằng cách oxi hoá etilen có mặt dung dịch xúc tác $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{HCl}$. Phản ứng oxi hoá xảy ra như sau:



Quá trình oxi hoá có thể thực hiện trong dây chuyền một giai đoạn hoặc hai giai đoạn, có thể dùng oxi hoặc không khí.

Phương pháp một giai đoạn (hình 10.3.a): etilen (99,9%) và O_2 sạch được dẫn vào tháp phản ứng (1) chứa dung dịch xúc tác ở $120 - 130^\circ C$ và 3at.

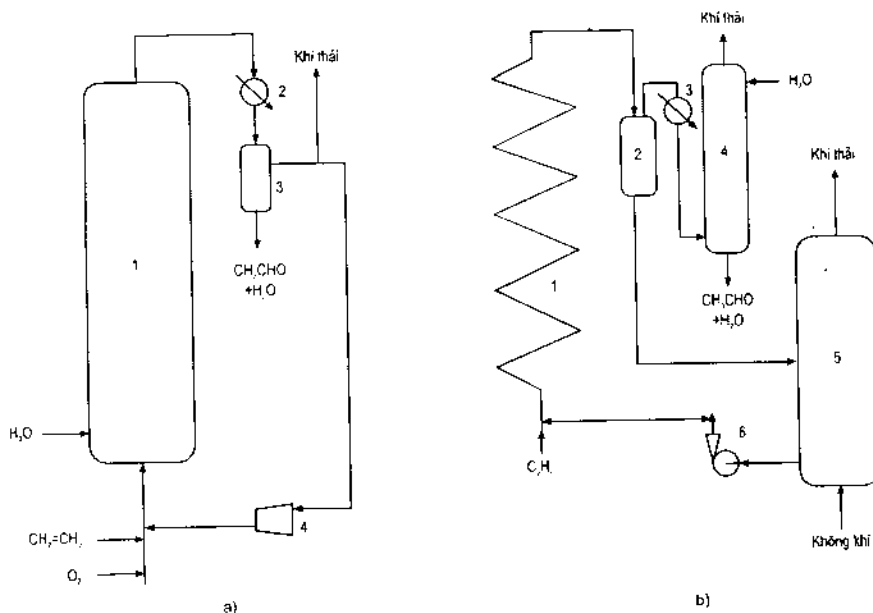
Ở đây oxi được chuyển hoá hoàn toàn, etilen lấy dư được chuyển hoá 35–45%. Nhiệt phản ứng toả ra được dùng để bốc hơi axetandehit và nước khỏi dung dịch xúc tác, và được làm lạnh ở (2), ngưng tụ và tách ra ở thiết bị (3). Etilen chưa phản ứng được bơm (4) quay trở lại thiết bị hidrat hoá. Để sản xuất 1t axetandehit cần khoảng $2,5-3m^3 H_2O$. Hiệu suất chuyển hoá đạt 90%.

Phương pháp hai giai đoạn (hình 10.3.b):

Giai đoạn 1 etilen và không khí được đi qua thiết bị ống (1) chứa dung dịch xúc tác, nhiệt độ $105-110^\circ C$ và 10at, chuyển hoá etilen bằng H_2O thành axetandehit. Axetandehit tạo thành và một ít nước được cất và tách khỏi dung dịch xúc tác ở thiết bị (2), đi qua thiết bị làm lạnh (3), rồi qua thiết bị hấp thụ (4) được CH_3CHO và H_2O dạng thô đem đi tinh chế.

Giai đoạn 2 dung dịch xúc tác từ thiết bị (2) dẫn qua tháp (5) ở $100^\circ C$ và 10 at, và đưa không khí vào để khôi phục xúc tác Pd thành Pd^{2+} , Cu^I thành Cu^{2+} . Sau đó thông khí cùng với xúc tác được qua bơm (6) quay lại thiết bị phản ứng ống (1). Lượng N_2 không tham gia phản ứng được thải ra hoặc dùng vào các mục đích như một khí trơ.

Phương pháp hai giai đoạn đạt hiệu suất cao hơn, dùng không khí chuyển hoá hoàn toàn etilen. Việc sử dụng dây chuyền hai giai đoạn có nhược điểm là cần gấp đôi số thiết bị và tiến hành ở áp suất cao hơn, phải tuần hoàn xúc tác. Xúc tác axit ăn mòn mạnh, nên trong thiết bị có lót titan hoặc tráng men tốt.



Hình 10.3. Dây chuyền sản xuất andehit axetic từ etilen:

a. Một giai đoạn

1. Tháp oxi hoá
2. Thiết bị làm lạnh
3. Thiết bị phân li
4. Bơm tuần hoàn

b. Hai giai đoạn

1. Thiết bị oxi hoá ống
2. Thiết bị cất tách axetandehit
3. Thiết bị làm lạnh
4. Thiết bị hấp thụ
5. Thiết bị tái sinh xúc tác
6. Bơm dung dịch xúc tác

4. Sản xuất axit axetic CH_3COOH

4.1. Tính chất và ứng dụng

Axit axetic khan nóng chảy ở $16,6^\circ\text{C}$, sôi ở 118°C , hoà tan vô hạn trong nước và hoà tan nhiều chất hữu cơ.

Axit axetic là một trong những hoá chất cơ bản của ngành tổng hợp hữu cơ. Axit axetic được dùng trong công nghiệp thực phẩm và các muối axetat kim loại dùng làm chất nhuộm màu trong công nghiệp dệt.

Thế giới năm 1995 sử dụng 43% sản lượng axit axetic để tổng hợp vinyl axetat $\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$ (monome tổng hợp polime vinyl axetat).

Este axetic CH_3COOR (dùng làm dung môi), axit clo axetic $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$ (thuốc trừ cỏ dại) được sản xuất từ axit axetic.

Anhidrit axetic $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ là sản phẩm trung gian được tách ra trong quá trình sản xuất axit axetic đi từ andehit axetic được sử dụng để điều chế xenlulozơ axetat.

Axit axetic là dung môi quan trọng cho sản xuất sợi polieste từ axit terephtalic và dimetyl este terephtalat v.v...

4.2. Các phương pháp sản xuất axit axetic

BẢNG 10.1. THẾ GIỚI SẢN XUẤT AXIT AXETIC TỪ CÁC NGUỒN NGUYÊN LIỆU KHÁC NHAU (% KHỐI LƯỢNG)

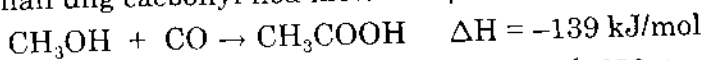
Nguyên liệu	1988	1994	1996
Carbonyl hoá CH_3OH	47	58	60
Oxi hoá CH_3CHO	27	23	20
Đehidro/oxi hoá $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	6	4	5
Oxi hoá butan và vòng no	7	9	9
Các phương pháp khác	13	6	6

Trước đây người ta điều chế axit axetic bằng cách chưng khô gỗ (xem chương 9) và oxi hoá rượu etylic (bằng sinh hoá). Nhưng nhu cầu sử dụng axit axetic ngày càng lớn, đòi hỏi phải sản xuất theo phương pháp tổng hợp (xem bảng 10.1).

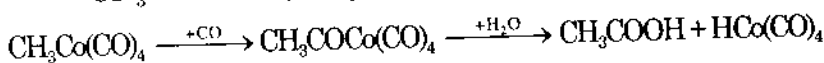
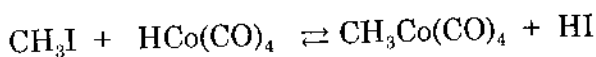
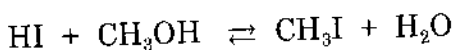
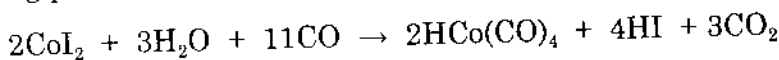
4.2.1. Tổng hợp từ cacbon oxit và metanol

Quá trình tổng hợp metanol (xem chương 10.2).

Phản ứng carbonyl hoá metanol tạo thành axit axetic

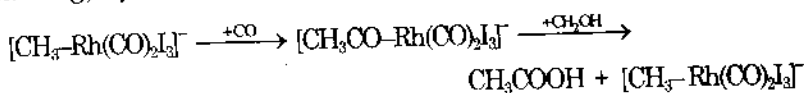


với xúc tác CoI_2 , ở khoảng 250°C và áp suất 680at, xảy ra trong pha lỏng (năm 1960), với cơ chế phản ứng:



Hiệu suất tạo thành axit axetic tính theo CH_3OH đạt 90% và CO - 70%. Sản xuất 100kg axit axetic kèm theo 4kg sản phẩm phụ CO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$... Chung cất được CH_3COOH 99,8%.

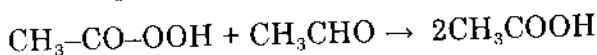
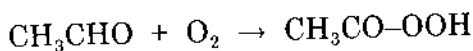
Vào giữa thập kỉ 60 dùng xúc tác rodii iodua RhI_3 trong pha lỏng, tạo thành phức dạng $[\text{CH}_3\text{-Rh}(\text{CO})_2\text{I}_3]^-$



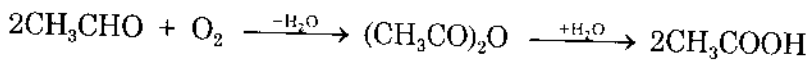
Trong cả hai trường hợp đều có lượng nhỏ sản phẩm phụ là metyl axetat và metyl iodit, không tách được ra khỏi hỗn hợp.

4.2.2. Sản xuất axit axetic đi từ andehit axetic

Phản ứng oxi hoá andehit axetic sử dụng không khí hoặc oxi, xảy ra theo cơ chế gốc qua peaxit axetic như là giai đoạn trung gian:



Người ta đã phát hiện ra rằng sản phẩm trung gian hình thành có anhidrit axetic tăng lên, nếu dùng xúc tác là hỗn hợp muối axetat của mangan và niken, mangan và đồng hoặc coban và đồng



Quá trình tiến hành trong dung dịch xúc tác Co hoặc Mn axetat 0,05–0,1%. Phản ứng oxi hoá trong oxi được tiến hành ở 50–70°C, axit axetic vừa là dung môi. Phản ứng oxi hoá toả nhiệt, nên trong tháp oxi hoá có hệ thống ống xoắn dẫn nước vào làm lạnh để duy trì nhiệt độ phản ứng. Hiệu suất tạo thành axit đạt 95–97%, tính theo axetanđehit. Ngoài ra axit axetic bị phân huỷ một phần thành axit fomic, CO₂, CO và H₂O.

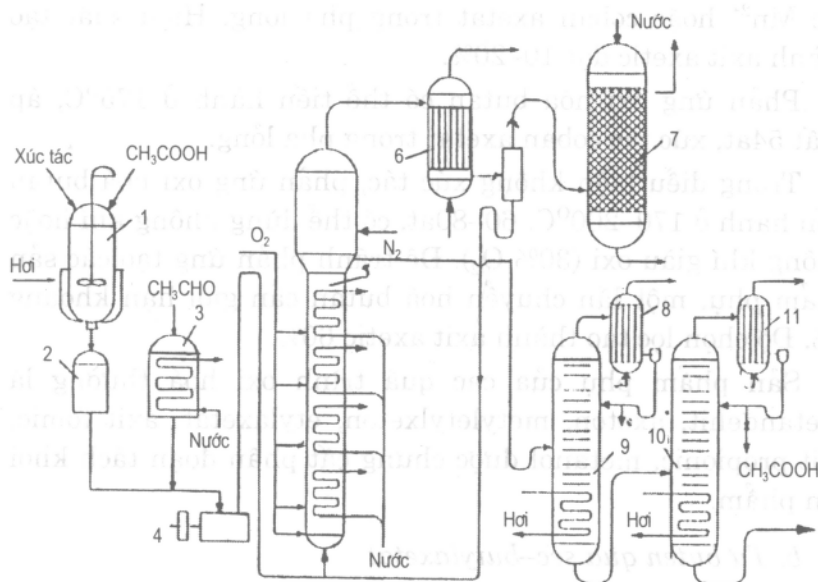
Quá trình oxi hoá bằng không khí cũng được thực hiện và đạt hiệu suất tạo thành axit axetic tương tự dùng oxi, nhưng lượng lớn khí N₂ có trong không khí là không thuận lợi, cần tách ra khỏi sản phẩm.

Cả hai phương pháp, ngoài axit axetic còn có một số sản phẩm phụ là CO₂, metylaxetat, metanol, metylfomat, fomandehit. Chúng được chưng cất tách khỏi sản phẩm bằng phương pháp cất lôi cuốn hơi nước.

Dây chuyền và thiết bị tổng hợp axit axetic từ andehit axetic (hình 10.4)

Trong thiết bị (1) chuẩn bị dung dịch xúc tác, 0,05 – 0,1% mangan axetat trong axit axetic, cho qua thùng trung gian (2) rồi cùng với andehit axetic đã làm lạnh đưa vào bơm (4) ở áp suất 4at, cho vào tháp oxi hoá (5), trong lót nhôm hay thép không rỉ. Trong từng phần của tháp có các ống xoắn làm lạnh, phần trên của tháp lớn hơn để phòng hiện tượng sôi trào. Oxi kỹ thuật cho vào từng phần của tháp. Cho chất lỏng

đẩy đến gần phần mở rộng của tháp. Chất lỏng chuyển động càng lên cao nồng độ axit axetic càng tăng, nồng độ andehit axetic càng giảm. Mức độ chuyển hoá của andehit 95–97%. Oxi chưa phản ứng thoát ra ở đỉnh tháp sẽ mang theo cả hơi andehit axetic và axit axetic. Để tránh tạo thành hỗn hợp nổ, phải thổi nitơ vào phần trên của tháp. Hỗn hợp thoát ra ở đỉnh tháp (5) sẽ đưa vào thiết bị làm lạnh (6). Hơi axit axetic và một phần andehit axetic ngưng tụ cho quay lại tháp oxi hoá, khí còn lại đưa vào tháp (7), dùng nước để rửa, cuối cùng thải ra ngoài trời.



Hình 10.4. Sơ đồ kỹ thuật sản xuất Axit axetic từ andehit axetic

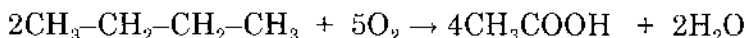
1. Thiết bị chuẩn bị xúc tác; 2,3. Thùng chứa; 4. Bơm; 5. Tháp oxi hoá;
6. Làm lạnh; 7. Rửa; 8, 11. Ngưng tụ hồi lưu; 9, 10. Tinh luyện.

Axit axetic thô, đưa vào tháp tinh luyện (9, 10), tách riêng axit axetic khỏi các sản phẩm nặng và mangan axetat. Cuối cùng axit axetic được làm sạch bằng cách cho thêm KMnO_4 vào để oxi hoá hết các tạp chất và tinh luyện lại.

4.2.3. Oxi hoá ankan và anken

a. Oxi hoá butan

Phản ứng oxi hoá butan bằng O_2 hoặc không khí:



Oxi hóa butan bằng oxi, ở 180°C , áp suất 15–20at, xúc tác Mn^{2+} hoặc coban axetat trong pha lỏng. Hiệu suất tạo thành axit axetic đạt 10–20%.

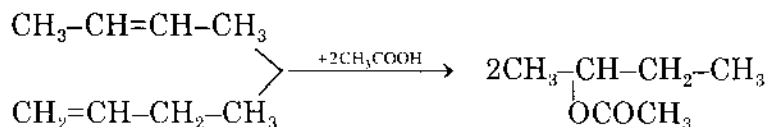
Phản ứng oxi hóa butan có thể tiến hành ở 175°C , áp suất 54at, xúc tác coban axetat trong pha lỏng.

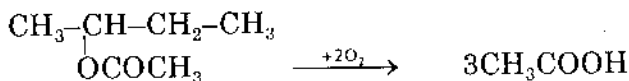
Trong điều kiện không xúc tác, phản ứng oxi hoá butan tiến hành ở $170\text{--}200^\circ\text{C}$, 60–80at, có thể dùng không khí hoặc không khí giàu oxi (30% O_2). Để tránh phản ứng tạo các sản phẩm phụ, một lần chuyển hoá butan cần giới hạn khoảng 2%. Độ chọn lọc tạo thành axit axetic 60%.

Sản phẩm phụ của các quá trình oxi hoá thường là axetandehit, axeton, metyletylxeton, etylaxetat, axit fomic, axit propionic, metanol được chưng cất phân đoạn tách khỏi sản phẩm.

b. Từ buten qua sec-butylaxetat

Phản ứng tạo thành axetat:





Quá trình oxi hoá n-buten bằng không khí được tiến hành ở 250°C, 1–5 at, xúc tác nhôm, titan hoặc kẽm vanadat trong pha khí. Sản phẩm axit axetic được chưng cất phân đoạn tách khỏi sản phẩm phụ là axit fomic và CO₂.

c. Etxăng nhẹ để sản xuất axit axetic

Người ta oxi hoá etxăng nhẹ C₄–C₈ bằng không khí ở 160–200°C, 40–50 at không có xúc tác, trong pha lỏng, theo cơ chế gốc. Sản phẩm được chưng cất phân đoạn tách khỏi nguyên liệu, sản phẩm phụ, nước và dung môi isoamylaxetat. Sản phẩm phụ là axit fomic, propionic, succinic và axeton. Các sản phẩm phụ đều có giá trị kinh tế. Sản xuất 1t axit axetic thu được 0,35–0,75 t sản phẩm phụ.

Phương pháp này còn dùng để sản xuất các axit béo, dùng cho công nghệ các chất tẩy rửa. Các n-ankan C₂₀–C₃₀ được oxi hoá bằng không khí ở 110°C, xúc tác muối mangan. Người ta thu được một dãy axit từ axit fomic đến axit C₃₀, trong đó axit C₁₂–C₁₈ đặc biệt có giá trị để sản xuất chất tẩy rửa. Ngoài ra còn nhận được các sec-ancol và xeton, có giá trị kinh tế cao.

5. Sản xuất vinyl clorua CH₂ = CHCl

5.1. Tính chất và ứng dụng

Vinyl clorua, gọi tắt là VC, ở nhiệt độ và áp suất thường là chất khí, có mùi ete, nhiệt độ sôi –13°C, nhiệt độ đóng rắn –159,7°C, tạo thành hỗn hợp nổ với không khí trong giới hạn 4 – 21,7% thể tích. VC không tan trong nước, tan trong các dung môi hữu cơ như axeton, rượu etylic, hidrocarbon lỏng v.v...

VC dùng chủ yếu để trùng hợp polivinylclorua (PVC) (xem chương 11.3). Đồng trùng hợp VC với các monome khác như vinyliden clorua $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$, vinyl axetat $\text{CH}_2 = \text{CHOCOCH}_3$, acrylonitrin $\text{CH}_2 = \text{CHCN}$, tạo thành các polime có giá trị. VC còn dùng để sản xuất sợi hoá học clorin, sơn chịu ăn mòn.

Từ vinylclorua sản xuất 1,1,1-tricloetan dùng làm sạch kim loại và vải sợi ở nhiệt độ thấp, sản xuất 1,2-đicloetan dùng làm dung môi cho atphan, bitum, cao su và nhựa đông rắn, cũng như làm dung môi để tách chất béo và dầu. Etylen diamin (dùng sản xuất dược phẩm, tổng hợp cao su, EDTA), chì tetraetyl (là chất chống nổ cho xăng) được sản xuất từ 1,2-đicloetan...

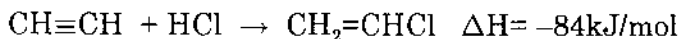
Vinylclorua và 1,2-đicloetan là nguyên liệu để sản xuất vinyliden clorua $\text{H}_2\text{C}=\text{CCl}_2$, dùng tổng hợp polime.

5.2. Các phương pháp sản xuất

VC là một trong các monome được sản xuất nhiều trên thế giới và sản lượng tăng nhanh, nguồn nguyên liệu là etilen hoặc axetilen.

5.2.1. Phương pháp đi từ axetilen

Phản ứng cộng của axetilen với hidro clorua tạo thành vinylclorua:



Phản ứng được thực hiện ở 140–200°C, 1,5at và xúc tác 5–10% HgCl_2 /than hoạt tính, trong pha khí. Hiệu suất tạo thành vinylclorua 98% (C_2H_2). Sản phẩm phụ có một lượng nhỏ axetandehit, và 1,1-đicloetan.

Phương pháp đi từ nguồn axetilen (sản xuất từ CaC_2) hiện nay còn được sử dụng ở các nước có nhiều than đá như Nam Phi. Axetilen có thể sản xuất từ khí thiên nhiên và dầu mỏ (xem

chương 10.3). Hiện nay nhiều nước sản xuất VC theo phương pháp đi từ etilen, vì giá thành rẻ chỉ bằng 1/3 đi từ axetilen.

5.2.2. Phương pháp đi từ etilen trong pha khí

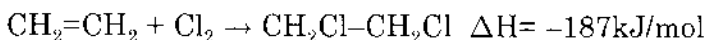
Phương pháp sản xuất VC từ etilen xảy ra qua hai giai đoạn:

a. Sản xuất 1,2–đicloetan

Có thể tiến hành theo hai phương pháp:

– Clo hoá etilen:

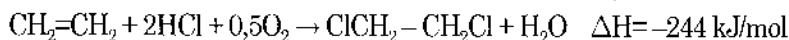
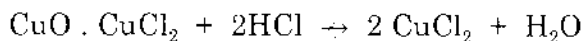
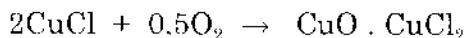
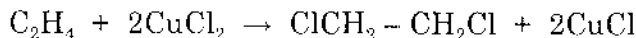
Phản ứng cộng Cl_2 vào etilen tạo thành 1,2–đicloetan:



Etilen và clo được dẫn vào thiết bị ở 40–70°C, áp suất 4–5at, xúc tác FeCl_3 , CuCl_2 hoặc SbCl_3 , trong pha lỏng (hoặc trong pha khí ở 90–130°C) chuyển thành 1,2–đicloetan ($t_g = 83,5^\circ\text{C}$). Hỗn hợp được làm lạnh, một phần tuần hoàn lại thiết bị, một phần được cất tách ra ở dạng sạch. Hiệu suất tạo thành 1,2–đicloetan 98% tính theo(C_2H_4) và 99%(Cl_2).

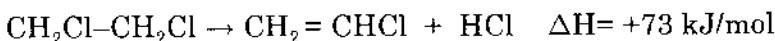
– Oxi hiđroclo hoá etilen

HCl cùng với không khí hoặc oxi và etilen được dẫn vào thiết bị ống ở 220–240°C, áp suất 2–4at, xúc tác $\text{CuCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tạo thành 1,2–đicloetan với hiệu suất 96%.

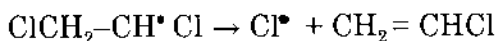
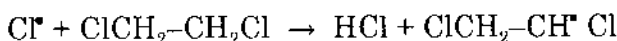
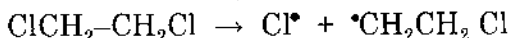


Phương pháp oxi hiđro clo hoá đã sử dụng lượng lớn HCl sinh ra ở giai đoạn nhiệt phân (b) để oxi hiđroclo hoá etilen tạo thành 1,2–đicloetan. Đây là phương pháp đạt hiệu quả kinh tế cao, hiện đại, hiện nay được dùng nhiều.

b. Dehidro clo hoá 1,2-đicloetan tạo thành VC



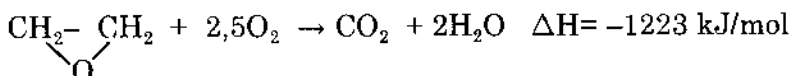
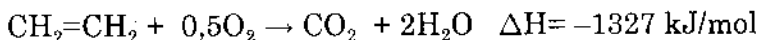
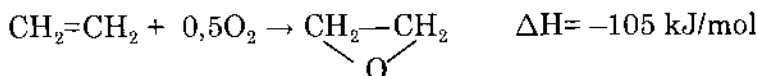
Trong thiết bị nhiệt phân loại ống có nhiệt độ 500–600°C, áp suất 25–35at, xúc tác than hoạt tính, phản ứng xảy ra theo cơ chế gốc ở pha khí, tạo thành VC.



Hiệu suất phân huỷ đicloetan 50–60%, trong đó độ chọn lọc tạo thành vinylclorua là 98%. Hỗn hợp được làm lạnh, HCl tách ra ở dạng khí, sau đó chung phân đoạn, tách được VC ($t_s^\circ = -13,4^\circ\text{C}$), còn đicloetan ($t_s^\circ = 83,5^\circ\text{C}$) quay lại thiết bị phản ứng.

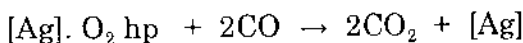
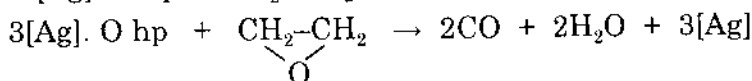
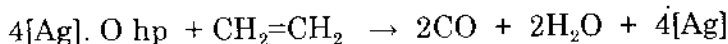
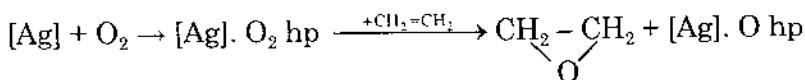
6. Sản xuất etilen oxit

Đầu tiên người ta sản xuất etilen oxit theo phương pháp tổng hợp clo hidrin, nhưng hiện nay phương pháp này chỉ dùng để sản xuất propilen oxit. Hiện nay etilen oxit được sản xuất qua oxi hoá trực tiếp etilen bằng oxi trên xúc tác $\text{Ag}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ trong thiết bị ống ở khoảng 250°C và áp suất 2MPa:



Quá trình xảy ra sự hấp phụ oxi trên bề mặt Ag, phản ứng với etilen tạo thành etilen oxit và sinh ra oxi nguyên tử.

Oxi nguyên tử không hình thành etilen oxit, mà nó đốt cháy etilen cũng như etilen oxit tạo thành CO và H₂O:



Trong kĩ thuật dùng xúc tác chứa 15% Ag/ chất mang.

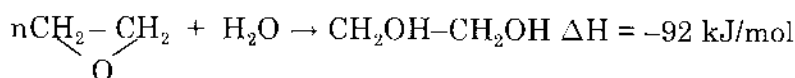
Hiệu suất tạo thành etilen oxit là 65–75% (khi dùng không khí), 70–80% (khi dùng O₂), phần còn lại chuyển hoá thành CO₂ và H₂O. Etilen oxit hoà tan trong nước, còn CO₂ được hấp thụ bằng dung dịch K₂CO₃. Etilen chưa phản ứng quay lại thiết bị.

**BẢNG 10.2. CÁC SẢN PHẨM SẢN XUẤT TỪ ETILEN OXIT
(% KHỐI LƯỢNG)**

Sản phẩm	Thế giới 1985 (%)	Thế giới 1995 (%)
Etilenglicol	59	58
Chất hoạt động bề mặt không ion	13	18
Etanol amin	6	6
Glicol ete	6	4
Các sản phẩm khác (v.dịch etylenglicol, uretan-poliol...)	16	14

Etilen oxit được dùng để sản xuất etilen glycol (dùng sản xuất sợi polieste), etilen glycol ete, polietilen glycol và etanol amin (xem bảng 10.2)... Một sản phẩm quan trọng là sản xuất chất hoạt động bề mặt, dùng để sản xuất chất tẩy rửa không ion (xem chương 10.7).

Etilen glicol dùng nhiều trong sản xuất sợi polieste (chương 11.6); thu được bằng cách hydrat hoá etilen oxit ở 150–200°C và áp suất 2–5MPa:



7. Chất hoạt động bề mặt và chất tẩy rửa tổng hợp

7.1. Chất hoạt động bề mặt

BẢNG 10.3. PHẦN KỊ NƯỚC VÀ ƯA NƯỚC CỦA CÁC CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

Nhóm kị nước	Nhóm ưa nước
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-$	Nhóm anion $-\text{COO}^-$ $-\text{SO}_3^-$ $-\text{OSO}_3^-$
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2$	Nhóm cation $-\text{N}(\text{CH}_3)_3 \quad -\text{NR}(\text{CH}_3)_2$
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_2$	Nhóm không ion $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ với $n = 4 - 8$
	Nhóm lưỡng cực $-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ $-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$

Chất hoạt động bề mặt là những chất làm giảm sức căng bề mặt giới hạn giữa nước và không khí, cũng như giữa nước và chất lỏng kị nước (ví dụ hidrocarbon), hoặc giữa nước và chất rắn không mang điện (ví dụ muội than). Các phân tử

của chất hoạt động bề mặt có một nhóm kỵ nước (có thể là gốc hidrocarbon như ankyl hoặc aryl) và một nhóm ưa nước (thường là ion). Khi hoà tan trong nước, phần kỵ nước hướng về phía không khí, nhóm ưa nước hướng về phía nước, làm dễ dàng cho việc nhúng ướt. Nếu trong dung dịch có giọt mỡ hay dầu, nhóm kỵ nước hướng tới dầu mỡ, còn nhóm ưa nước hướng tới nước. Do đó làm giảm sức căng bề mặt của dầu mỡ và tách ra khỏi vật thể, chuyển thành những giọt nhỏ hoà vào dung dịch, tạo thành nhũ tương. Như vậy chất hoạt động bề mặt có vai trò của một chất nhũ tương hoá. Ngoài sự nhũ tương hoá và giảm sức căng bề mặt, khả năng tẩy rửa còn do sự tạo bọt và sự cọ xát khi giặt.

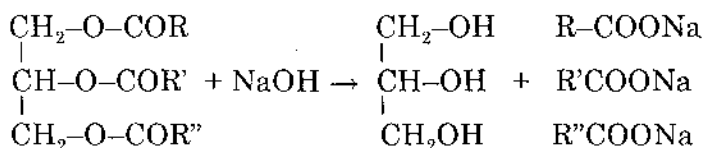
Chất hoạt động bề mặt được chia thành dạng anion, cation, không ion và lưỡng cực. Bảng 10.3 đưa ra một số nhóm kỵ nước và ưa nước của chất hoạt động bề mặt đang được dùng trên thị trường.

7.1.1. Chất hoạt động bề mặt dạng anion

a. Xà phòng

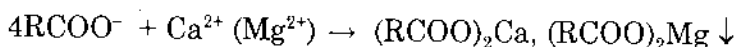
Nguyên liệu để nấu xà phòng là các chất béo thiên nhiên như mỡ động vật (mỡ lợn, mỡ bò, mỡ cừu) hoặc dầu thực vật (dầu dừa, dầu cọ, dầu hạnh nhân, dầu ô liu) chứa các chất béo no hoặc không no, có số cacbon từ $C_8 - C_{24}$.

Phản ứng thực hiện ở nhiệt độ khoảng 160°C , nấu nhiều giờ chất béo thiên nhiên với dung dịch xôđa hoặc natri hidroxit 17%, thu được các sản phẩm là glixerin và muối axit béo cao gọi là xà phòng.



Hỗn hợp đồng thể ở dạng nóng được kết tủa khi cho thêm nước muối: xà phòng ở dạng rắn nổi lên, được đưa đi ép và đóng thành bánh; glixerin trong dung dịch sẽ được tách thu hồi. Nếu chế xà phòng thơm cần qua giai đoạn tẩy màu, khử mùi, tiến hành thủy phân kiềm hoá, thêm một số chất thơm.

Khi giặt trong nước cứng, xà phòng tạo kết tủa bám vào mặt vải:



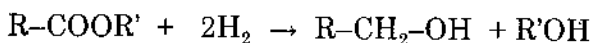
Hiện nay xà phòng ít được dùng cho tẩy rửa, mà dùng làm chất tạo huyền phù cho thuốc mỡ và phấn son, dùng cho công nghiệp mỹ phẩm có hiệu quả kinh tế cao hơn. Trong việc tẩy rửa, xà phòng đóng vai trò là chất kích thích tạo bọt.

Xà phòng từ chất béo thực vật và động vật có chất lượng thấp và nguồn nguyên liệu hạn chế, đã thúc đẩy công nghiệp hoá học sản xuất được chất hoạt động bề mặt loại khác có giá trị cao hơn.

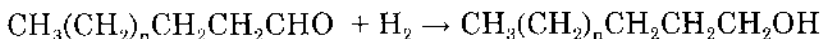
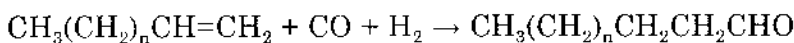
b. Anky sunfat R-OSO₃Na

Chất hoạt động bề mặt anky sunfat được sản xuất bằng cách sunfat hoá ancol béo (gốc anky có số C từ C₁₂ – C₁₉) với axit clo sunfonic và trung hoà axit bằng NaOH. Anky sunfat có khả năng giặt tẩy tốt, tạo môi trường trung tính và không có phản ứng kết tủa với nước cứng.

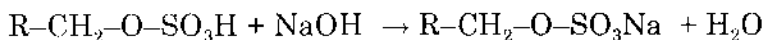
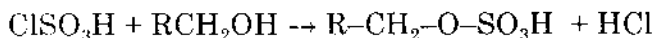
Ancol béo được sản xuất nhờ hidro hoá este của axit béo. Phản ứng tiến hành ở 200–250°C, áp suất 20–30MPa trên xúc tác oxit CuO/Cr₂O₃ hoặc CuO/ZnO:



hoặc bằng phương pháp tổng hợp oxo, xúc tác muối Co, áp suất 20MPa, nhiệt độ trên 100°C :



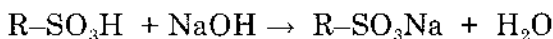
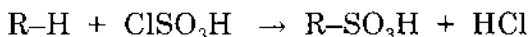
Tiếp theo chuyển hoá ancol béo bằng axit clo sunfonic tạo thành ankyl sunfat



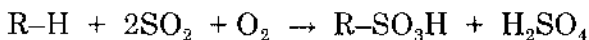
c. *Ankyl sunfonat và ankyl benzen sunfonat* $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$

Các sunfonat cho hiệu quả giặt tẩy ưu điểm hơn xà phòng, tạo môi trường trung tính và không tạo kết tủa với nước cứng. Đây là loại được sản xuất với lượng lớn, đi từ n-parafin.

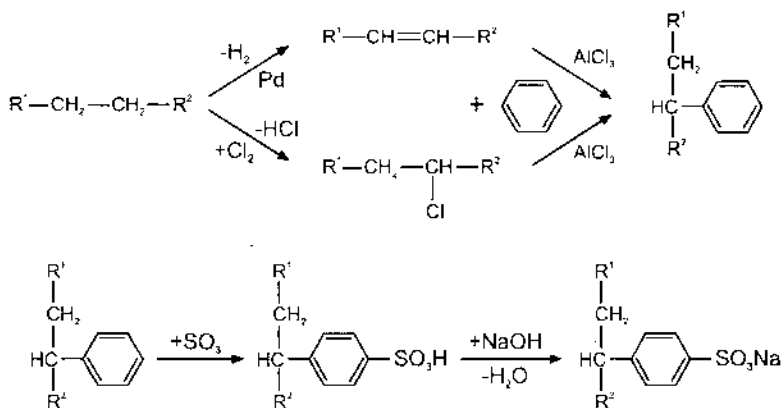
Khi clo sunfonic hoá n-parafin tạo thành ankyl sunfonat:



Có thể tiến hành quá trình sunfo oxi hoá tương tự như sunfo clo hoá theo cơ chế gốc có ánh sáng, phản ứng diễn ra ở 30-40°C, theo sơ đồ sau:



Chuyển hoá hidrocarbon và benzen tạo ra đồng đẳng của benzen, từ đó sản xuất được ankyl benzen sunfonat (sơ đồ 10.1).

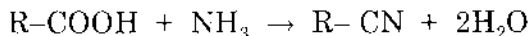


Sơ đồ 10.1. Sản xuất ankyl benzen và ankyl benzen sunfonat

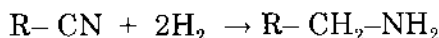
7.1.2. Chất hoạt động bề mặt dạng cation

Chất hoạt động bề mặt dạng cation thường dùng làm xà phòng diệt trùng, làm đông tụ protit và các vi khuẩn chứa điện tích âm, chống lại sự lên men, dùng để tuyển quặng kali xinvinít, với vai trò chất tuyển nổi và làm chất hoá dẻo. Loại này được sản xuất ít hơn chất hoạt động bề mặt anion và không ion.

Chất hoạt động bề mặt dạng cation quan trọng là distearyl dimetyl amoni clorua, nhận được từ axit béo của mỡ bò hoặc mỡ lợn. Axit béo với gốc ankyl C_{18} và NH_3 được dẫn vào thiết bị ở $300\text{--}400^\circ\text{C}$ trên xúc tác $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hình thành các nitril tương ứng:



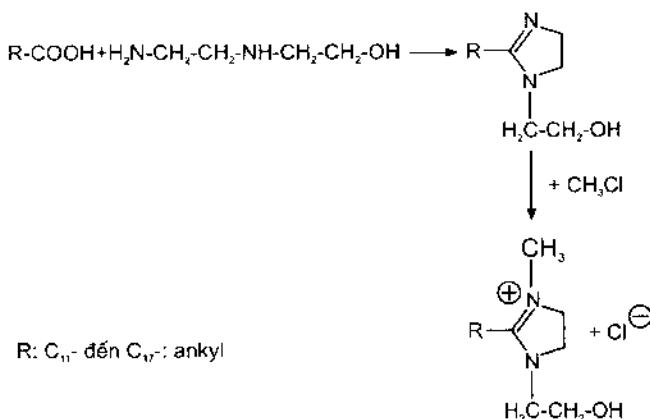
Hỗn hợp nitril được hidro hoá ở $150\text{--}250^\circ\text{C}$ trên xúc tác Ni hoặc Co/chất mang trong pha khí, hình thành amin và sản phẩm phụ amin bậc hai:



Amin bậc một của axit stearic dùng tuyến quặng kali xinvinít. Metyl clo hoá dưới áp suất amin bậc hai (với gốc ankyl C_{18}) thu được distearyl dimetyl amoni clorua



Một nhóm cation của chất hoạt động bề mặt khác là ankyl imidazolin clorua, người ta nhận được từ phản ứng của axit béo, etilen điamin ancol và metyl clorua (sơ đồ 10.2).

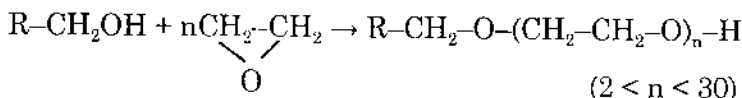


Sơ đồ 10.2. Sản xuất chất hoạt động bề mặt dạng cation ankyl imidazolin clorua

7.1.3. Chất hoạt động bề mặt không ion

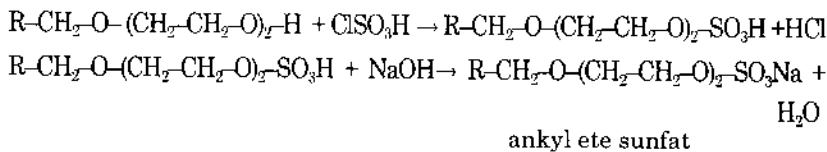
Chất hoạt động bề mặt không ion quan trọng là sản phẩm etilen oxít hoá ancol béo. Người ta đưa ancol béo với một lượng nhỏ xúc tác kiềm NaOH hoặc KOH vào thiết bị, khuấy và đun nóng ở nhiệt độ 120–150°C. Trong đó nước

được cất tách ra và hình thành ancolat tương ứng. Sau đó etilen oxit được dẫn vào, khuấy trộn ở áp suất 1-5 at. Etilen oxit chuyển hoá hoàn toàn và hình thành monoankyl oligome etilen glicol

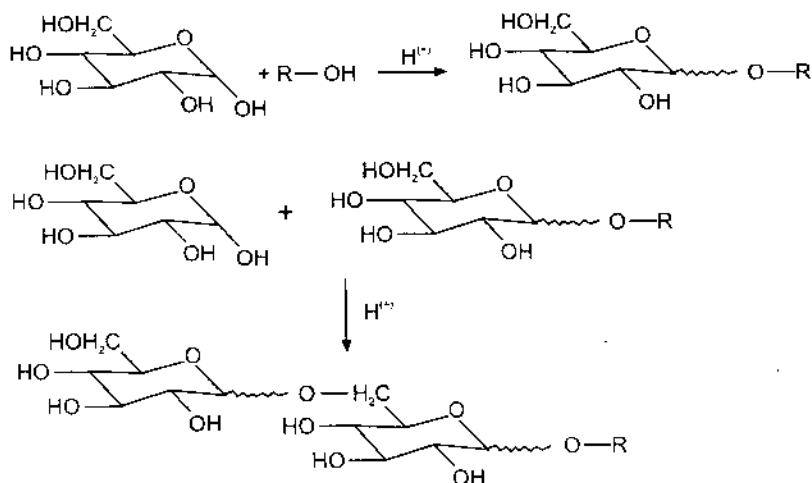


Sản phẩm nhận được với n = 7 (khi cho tỉ lệ 1 mol ancol/7 mol etilen oxit) là chất lỏng nhớt, không phải làm sạch, dùng làm chất tẩy rửa.

Khi đưa vào 1 mol chất béo chỉ 2 mol etilen oxit được ete monoankyl dietylen glicol, sản phẩm không thích hợp cho việc tẩy rửa. Khi este hoá ete monoankyl dietylen glicol đó với axit clo sunfonic và trung hoà axit mono este sunfonic, nhận được "ankyl ete sunfat", là chất hoạt động bề mặt có hiệu quả. Trên cơ sở ete sunfat, là chất hoạt động bề mặt anion, sản xuất được nước gội đầu và kem cạo râu.



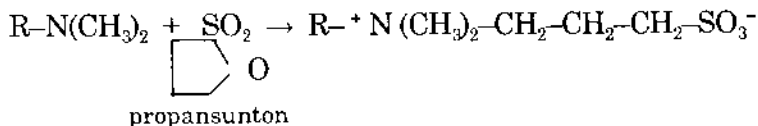
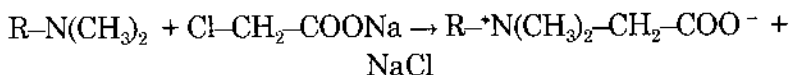
Người ta đã thử nghiệm sử dụng đường khử như là chất hoạt động bề mặt ưa nước. Trong đó thường dùng sobit, sản phẩm khử của glucosơ, sobit gắn với ancol béo. Người ta sản xuất qua việc chuyển hoá monoancol béo với đường khử hoặc xenlulozơ khử có xúc tác axit (sơ đồ 10.3).



Sơ đồ 10.3. Sản xuất ancol béo glucosit

7.1.4. Chất hoạt động bề mặt lưỡng cực

Chất hoạt động bề mặt lưỡng cực được đưa vào đặc biệt thích hợp với việc chăm sóc da cơ thể. Khối lượng sản phẩm chất hoạt động bề mặt lưỡng cực được sản xuất ít. Sau đây là sơ đồ sản xuất hai chất hoạt động bề mặt lưỡng cực quan trọng: sản xuất qua chuyển hoá ankyl dimetyl amin (gốc ankyl C₁₂-C₁₈) tác dụng với natri clo axetat hoặc propansunton.



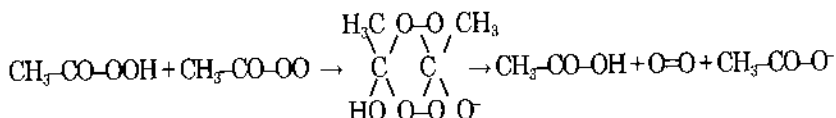
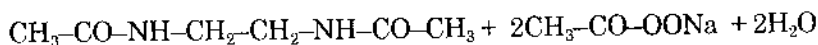
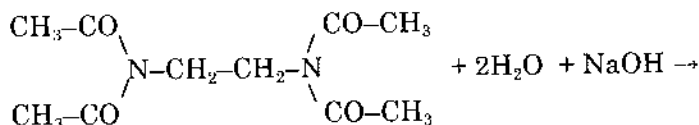
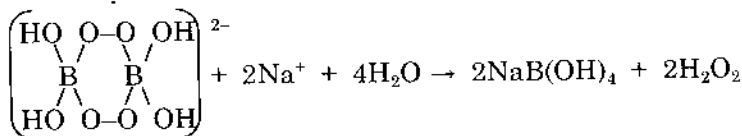
7.2. Chất tẩy rửa

Chất tẩy rửa dùng để làm sạch vải sợi, quần áo, rửa dụng cụ, bát đĩa, máy móc, ô tô, sàn nhà v.v... Nếu dùng cho vải sợi phải tẩy sạch chất bẩn mà không phá huỷ vải sợi. Người ta phân biệt chất tẩy rửa chuyên dụng và chất tẩy rửa đa năng. Chất tẩy rửa chuyên dụng là chất làm sạch hàng dệt từ len, dạ, thường chứa ankyl sunfat và monoankyl oligome etilen glicol. Trong chất tẩy rửa đa năng cũng có chất hoạt động bề mặt dạng không ion và có hoạt tính ion.

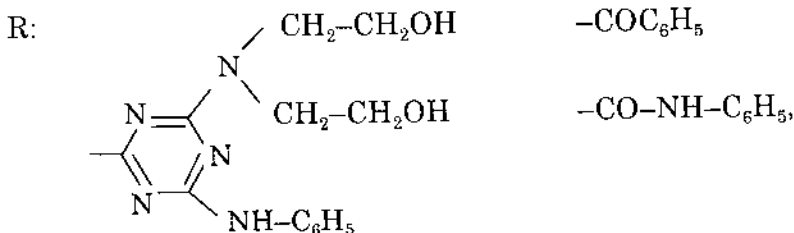
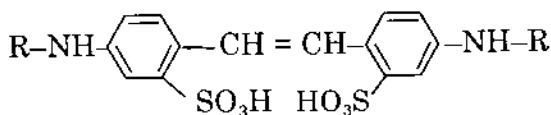
Chất tẩy rửa đa năng bao gồm chất hoạt động bề mặt như xà phòng, các ankyl hoặc aryl sunfonat, monoankyl oligome etilen glicol v.v... Ngoài ra còn có các thành phần khác như chất kích thích hoặc kìm hãm khả năng tạo bọt v.v... Khả năng tạo bọt và hiệu quả tẩy rửa không tỉ lệ thuận. Một số chất tẩy rửa tạo bọt ít nhưng hiệu quả tẩy rửa vẫn tốt. Sự hình thành nhiều bọt trong máy giặt là điều không mong muốn, vì vậy chất tẩy rửa đa năng dùng cho máy giặt có chất hạn chế tạo bọt (xà phòng hoặc silicon). Chất làm tăng mạnh hiệu quả tẩy giặt trước đây dùng thuỷ tinh lỏng, hiện nay dùng natri silicat, tạo bọt ít trong máy giặt. Axit nitrin triaxetic $N(CH_2COOH)_3$, axit xitric, axit acrylic, natri tripoliphotphat $Na_5P_3O_{10}$, Na_2CO_3 cũng được đưa vào để tăng khả năng kết tủa chất bẩn trong quá trình tẩy rửa. Khi muốn hạ giá thành hoặc khi độ cứng của nước ít, có thể giảm bớt hàm lượng natri tripoliphotphat và bù lại bằng lượng natri cacbonat (hoặc một chất độn khác như natri sunfat) tương ứng.

Natri cacbonat pehidrat ($2Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$), natri peborat và tetraaxetyl diamin etilen (TAED) v.v... là các tác nhân tẩy rửa mạnh, trong dung dịch chúng phản ứng tạo ra H_2O_2 và O_2 .

Ví dụ:



Một số chất tẩy rửa đưa vào tạo nên màu sáng trắng, do làm thay đổi vùng hấp thụ ánh sáng của vải sợi. Stilben là chất làm vải sợi sáng trắng, có vùng ánh sáng hấp thụ tử ngoại (350–400nm).



Người ta còn cho thêm các thành phần khác như enzym, axit etilen điamin tetraaxetic (EDTA), zeolit làm tăng quá trình tẩy rửa. Các chất bảo quản, hương phẩm, chất màu v.v... được đưa vào đảm bảo chất lượng cao của sản phẩm.

Đơn pha chế chất tẩy rửa phụ thuộc vào từng mục đích tẩy rửa, như giặt hàng len dạ, tẩy trắng quần áo, dùng cho máy giặt hay tẩy rửa bằng tay, chất tẩy rửa có tính diệt trùng hoặc chất tẩy rửa thường, dùng cho người hay dùng cho các dụng cụ như rửa xe hơi, máy bay, tủ lạnh v.v... Hiện nay trên thị trường có nhiều loại chất tẩy rửa được giới thiệu. Thành phần phụ thuộc vào cách pha chế và mục đích tẩy rửa mà chọn loại phù hợp với yêu cầu sử dụng. Bảng 10.4 đưa ra một đơn pha chế chất tẩy rửa dùng cho máy giặt.

BẢNG 10.4. THÀNH PHẦN CHẤT TẨY RỬA DÙNG CHO MÁY GIẶT

Thành phần	Số lượng %
Natri ankyl benzen sunfonat	5 – 10
Ankyl ete oligome etilen glicol	1 – 5
Xà phòng natri hoặc dầu silicon	1 – 4
Zeolit 4A	20 – 35
Sôđa khan	5 – 20
Thủy tinh lỏng hoặc natri silicat	2 – 6
Natri nitrin triaxetat, v.v....	3 – 8
Natri peborat	10 – 25
Tetraaxetyl điamin etilen (TAED)	2 – 8
Cacboximetyl xenlulozơ	0 – 1
Proteaza và amylaza (enzim)	0,3 – 1,5
Stilben (chất làm sáng trắng)	0,1 – 0,3
Natri sunfat (chất độn, không có ảnh hưởng tẩy rửa)	0 – 20

8. Tổng hợp thuốc nhuộm

8.1. Khái niệm chung

Thuốc nhuộm là tên chỉ chung những hợp chất hữu cơ có màu (gốc thiên nhiên và tổng hợp) rất đa dạng về màu sắc và chủng loại, chúng có khả năng nhuộm màu, nghĩa là bắt màu hay gắn màu trực tiếp cho các vật liệu khác. Tùy theo cấu tạo, tính chất và phạm vi sử dụng, người ta chia thuốc nhuộm thành các nhóm, họ, loại, lớp khác nhau.

Pigment là tên chỉ một số thuốc nhuộm hữu cơ không hoà tan trong nước và một số hợp chất vô cơ có màu như các oxit và muối kim loại. Đặc điểm chung của pigment là không hoà tan trong nước, không có ái lực với các vật liệu khác, dùng để nhuộm màu cho các vật liệu khác bằng cách gián tiếp, hoặc nhờ màng liên kết hoặc bằng cách phân phối sâu trong khối vật liệu.

Bột màu chủ yếu là thuật ngữ dùng để chỉ các hợp chất vô cơ có màu được dùng trong lĩnh vực sản xuất vật liệu xây dựng.

Thuốc nhuộm được dùng chủ yếu để nhuộm vật liệu dệt từ xơ thiên nhiên (bông, lanh, gai, len, tơ tằm...), xơ nhân tạo (visco, axetat,...) và xơ tổng hợp (poliamit, polieste, poliacrylnitrin, polivinyllic, poliolefin...). Chúng được dùng nhiều nhất để nhuộm và in hoa hàng dệt, pha sơn, nhuộm nhựa hoá học và cao su, nhuộm giấy, in văn hoá phẩm và bao bì, nhuộm da thuộc và lông thú, nhuộm thực phẩm, dược phẩm và mỹ phẩm, vật liệu làm ảnh màu v.v...

Để nhuộm các loại *vật liệu dệt ưa nước*, người ta dùng những lớp thuốc hoà tan trong nước, chúng khuếch tán và gắn màu vào xơ sợi nhờ các lực liên kết hoá lí, liên kết ion hoặc liên kết đồng hoá trị (với thuốc nhuộm hoạt tính).

Để nhuộm các loại *vật liệu kỵ nước và nhiệt dẻo* (xơ axetat và xơ tổng hợp), người ta dùng thuốc nhuộm không tan trong nước, sản xuất ở dạng bột mịn phân tán cao gọi là thuốc nhuộm phân tán, bắt màu vào xơ sợi theo cơ chế hoà tan (xơ sợi là dung dịch rắn) hoặc phân bố sâu trong hệ thống mao quản của xơ.

Để nhuộm *cao su, chất dẻo, chỉ màu, mực in, sơn màu*, người ta dùng pigment và những loại thuốc nhuộm không tan trong nước. Trong trường hợp này, pigment hay thuốc nhuộm được gắn vào vật liệu hoặc là nhờ chất tạo màng (khi nhuộm bề mặt) hoặc trộn với khối vật liệu để phân bố chúng sâu vào trong. Khi nhuộm chất béo, dầu, mỡ, xăng, vecni nitro người ta dùng loại thuốc nhuộm hoà tan trong các vật liệu này.

Từ thời thượng cổ, loài người đã biết sử dụng thuốc nhuộm thiên nhiên từ thực vật và động vật. Màu xanh chàm (indigo) để nhuộm vải, sử dụng chất màu alizarin (lấy từ rễ cây marena) để nhuộm màu đỏ, sử dụng campec chiết xuất từ gỗ sồi để nhuộm màu đen cho len và lụa tơ tằm... Trừ màu xanh chàm và màu đỏ alizarin có độ bền cao, nhìn chung thuốc nhuộm thiên nhiên có độ bền màu thấp, hơn nữa hiệu suất khai thác từ thực vật rất thấp và có giá thành cao. Vì vậy đến nay hầu hết thuốc nhuộm thiên nhiên đã bị thay thế bằng thuốc nhuộm tổng hợp, số còn lại chủ yếu dùng để nhuộm màu thực phẩm hoặc nhuộm vải của các dân tộc ít người.

Người Việt Nam cũng đã dùng thuốc nhuộm thiên nhiên từ xa xưa. Đến nay đồng bào thiểu số ở các tỉnh miền núi phía Bắc vẫn còn dùng lá chàm để nhuộm màu xanh lam. Một số vùng ở Bắc Bộ đã dùng nước chiết từ củ nâu để nhuộm màu nâu tươi, khi nhúng vào bùn ao thì màu nâu này chuyển thành màu đen rất bền và đẹp (đây cũng là một dạng phức của thuốc nhuộm với ion kim loại có trong bùn ao). Ngoài ra để nhuộm nâu và

đen, người ta còn dùng lá bàng, vỏ sù, vỏ vẹm và một số vỏ và lá cây khác nữa. Để nhuộm đen một số vùng ở Nam Bộ còn dùng nước chiết từ quả mặc na để nhuộm lót sau đó nhúng vào bùn sông Hậu, sẽ tạo thành màu đen bền và đẹp. Một số quả được dùng để nhuộm thực phẩm như quả dành dành, bột nghệ để nhuộm màu vàng, lá cơm xôi để nhuộm xôi màu đỏ v.v...

Đến nay vẫn chưa có cơ sở tổ chức chiết tách thuốc nhuộm thiên nhiên để dùng vào mục đích kĩ thuật và dân sinh, việc sử dụng chúng ở nước ta vẫn dựa trên kinh nghiệm dân gian của từng miền.

Ở nước ta hiện chưa chế tạo được các chất màu, hầu hết là phải nhập khẩu, mà mặt hàng chất màu hữu cơ khá đắt. Vì vậy việc nghiên cứu sản xuất và nắm vững tính năng của mỗi chủng loại hay lựa chọn đúng mặt hàng để chế tạo, hay sử dụng đúng mục đích, đảm bảo đạt chất lượng và hiệu quả là việc làm cần thiết.

Người ta có nhiều cách để phân loại chất màu, phổ biến là:

- Theo phương pháp hoá học, dựa vào cấu tạo của chất màu để phân loại. Theo phương pháp này loại quan trọng nhất là chất màu azo.

- Theo phương pháp kĩ thuật: phương pháp này dựa trên các tính chất kĩ thuật của chất màu, các biện pháp và phạm vi ứng dụng chúng để phân loại. Theo phương pháp này, người ta chia các chất màu thành các loại chất màu axit, bazơ, hoàn nguyên, thuốc nhuộm tơ sợi...

Sau đây sẽ giới thiệu một số thuốc nhuộm tổng hợp.

8.2. Thuốc nhuộm azo

Thuốc nhuộm azo thuộc nhóm có nhiều mặt hàng nhất, chiếm trên 50% tổng sản lượng thuốc nhuộm. Loại thuốc

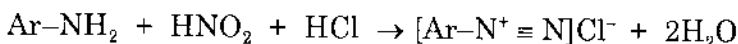
nhuộm này bao gồm hầu hết các loại thuốc nhuộm theo phân lớp kĩ thuật như: thuốc nhuộm hoạt tính, thuốc nhuộm trực tiếp, chất tăng trắng quang học, thuốc nhuộm bazơ, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm cảm màu, thuốc nhuộm không tan và pigment.

Về mặt cấu tạo, chất màu azo có chứa một hay một số nhóm azo ($-N=N-$), liên kết với gốc thơm (hoặc đôi khi với gốc dị vòng). Ngoài ra chúng còn chứa các nhóm OH hoặc NH_2 mà hiđro của các nhóm này có thể thế bằng gốc thơm hoặc mạch thẳng, chứa các nhóm thế như NO_2 , CH_3 , Cl, $COOH$...

Phương pháp quan trọng nhất để sản xuất chất màu azo là thực hiện liên tiếp hai giai đoạn phản ứng diazo hoá và phản ứng tiếp vĩ.

8.2.1. Phản ứng diazo hoá

Phản ứng diazo hoá là phản ứng tương tác giữa amin thơm hoặc dị vòng với axit nitơ với sự có mặt của axit sunfuric hoặc axit clohidric.

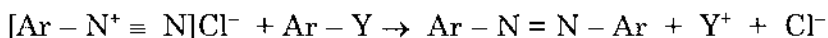


Các hợp chất diazo tạo thành trong môi trường axit, tồn tại dưới dạng muối. Khi khô, các hợp chất diazo nổ mạnh nên phản ứng diazo hoá thường tiến hành ở nhiệt độ từ 0 đến 10–15°C và sản phẩm tạo thành để ở dạng dung dịch.

8.2.2. Phản ứng tiếp vĩ

Các hợp chất diazo không bền, dễ dàng tham gia vào phản ứng tiếp vĩ để tạo thành chất màu azo. Phản ứng tiếp vĩ là phản ứng giữa hợp chất diazo với hợp chất amin thơm, loại phenol, cả một số hợp chất dị vòng và béo thơm.

Phản ứng tiếp vĩ thường được tiến hành trong môi trường nước, ở nhiệt độ 0 đến 10–15°C. Phản ứng thường tạo thành axit clohidric, chúng được trung hoà bằng soda hoặc natri axetat.



Để tách chất màu azo, người ta cho muối ăn vào dung dịch đến nồng độ khoảng 10–20%, chất màu sẽ kết tủa, được lọc, sấy và nghiền thành bột.

Sản phẩm sau khi nghiền thường có nồng độ chất màu không đều. Do đó cần phải trộn thật kĩ, đồng thời pha thêm chất độn với tỉ lệ khoảng 10–20% sao cho nồng độ chất màu bằng nồng độ chất màu chuẩn. Quá trình này được gọi là chuẩn hoá chất màu. Phụ gia phải là những chất không được làm giảm chất lượng của chất màu; người ta thường dùng muối ăn, natri sunfat và một số chất khác. Quy trình sản xuất chất màu azo trên cũng là quy trình chung cho việc sản xuất các chất màu khác.

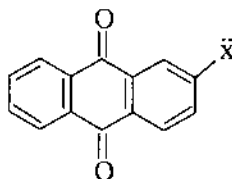
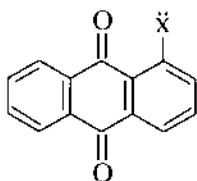
8.3. Thuốc nhuộm antraquinon

Thuốc nhuộm antraquinon chiếm vị trí thứ hai sau thuốc nhuộm azo. Đây là loại thuốc nhuộm có mang màu phức tạp nên tạo được độ bền màu cao, đặc biệt là độ bền ánh sáng.

Công nghệ sản xuất thuốc nhuộm này khó khăn phức tạp hơn công nghệ sản xuất thuốc nhuộm azo, nên giá thành cũng cao hơn. Bên cạnh đó khả năng nhuộm màu của loại thuốc nhuộm này lại kém thuốc nhuộm azo. Tuy vậy hai loại thuốc nhuộm này luôn bổ sung cho nhau về giá trị sử dụng. Nếu như thuốc nhuộm azo màu vàng, da cam và đỏ chiếm ưu thế vì chúng có độ bền màu cao mà giá thành lại thấp, thì những thuốc nhuộm antraquinon màu xanh sẽ vượt hẳn thuốc nhuộm azo vì độ bền màu cao hơn.

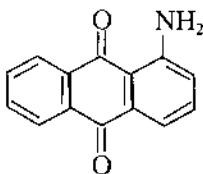
Những thuốc nhuộm antraquinon có gốc mang màu là các nhân antraquinon. Nhân này được cấu tạo từ hai nhân benzen và nối với nhau qua hai nhóm cacbonyl, nên mạch liên hợp của nhân bị phân cách.

Khi đưa vào nhân antraquinon những nhóm thế sẽ có tác dụng làm cho mạch liên hợp nối đôi kéo dài và hệ thống electron linh động hơn tạo cho hợp chất có khả năng hấp thụ những tia sáng có bước sóng lớn hơn, nên màu sắc sẽ thâm hơn. Ví dụ, antraquinon có màu vàng; 1,4-điamino antraquinon có màu tím. Những nhóm thế cho electron ở vị trí α sẽ kéo dài mạch liên hợp hơn là ở vị trí β . Ví dụ:

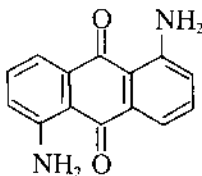


$X - OH$ $\lambda_{\alpha} = 410$ nm hợp chất có màu da cam $\lambda_{\beta} = 375$ nm hợp chất có màu vàng
 $X - NH_2$ $\lambda_{\alpha} = 480$ nm hợp chất có màu đỏ $\lambda_{\beta} = 450$ nm hợp chất có màu da cam

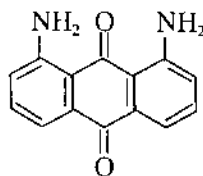
Khi đưa thêm nhóm thế cho electron vào cùng nhân đã có nhóm thế thì sẽ làm thay đổi màu sắc tùy thuộc vào vị trí thế và bản chất của nhóm thế. Nhưng nếu đưa vào nhân bên cạnh thì sự thay đổi màu xảy ra không đáng kể do cấu tạo đặc biệt của nhân antraquinon. Ví dụ:



màu da cam



màu da cam

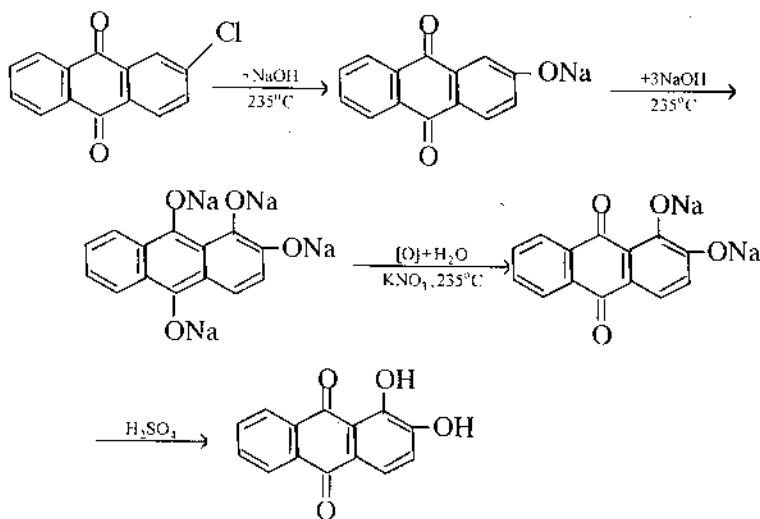


màu đỏ

Dựa vào bản chất của nhóm thế trong các dẫn xuất của antraquinon mà có thể chia thuốc nhuộm antraquinon thành các phân nhóm sau:

- Thuốc nhuộm hidroxiantraquinon;
- Thuốc nhuộm aminoantraquinon;
- Thuốc nhuộm axylaminoantraquinon;
- Thuốc nhuộm antrimit.

8.3.1. Thuốc nhuộm hidroxiantraquinon

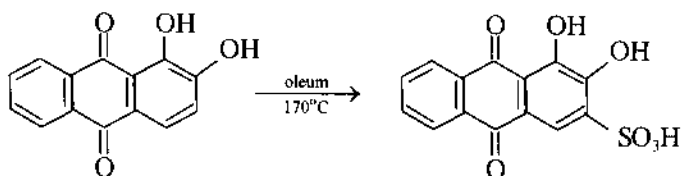


Phương pháp tổng hợp thuốc nhuộm alizarin đi từ β -cloantraquinon

Tiêu biểu cho nhóm này là hai loại thuốc nhuộm alizarin và thuốc nhuộm axit cầm màu.

Hợp chất alizarin là bột màu vàng nhưng khi tạo phức với kim loại nhôm-canxi thì trở thành màu đỏ tươi, còn với kim loại crom cho màu gạch, với sắt cho màu tím. Trong đó chỉ có phức với kim loại nhôm-canxi là được sử dụng trong

hội hoa và ấn loát chất lượng cao. Thuốc nhuộm axit cầm màu được điều chế từ alizarin bằng cách sunfonic hoá:



thuốc nhuộm axit crom

Thuốc nhuộm này nhuộm màu đỏ thẫm cho len rồi cầm màu bằng muối crom thành màu boocđô; độ bền màu với ánh sáng, giặt và ma sát rất cao.

8.3.2. Thuốc nhuộm aminoantraquinon

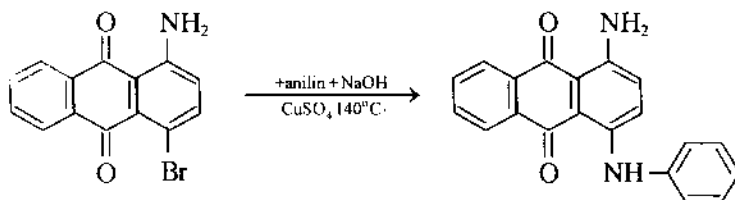
Nhóm thuốc nhuộm này có màu sâu hơn nhóm thuốc nhuộm trên do nhóm amin có khả năng cho electron mạnh hơn nhóm hidroxy. Tác dụng ở các vị trí thế trong nhân vẫn tuân theo quy luật chung: nhóm amin ở vị trí α sẽ làm cho hợp chất thắm màu hơn là ở vị trí β ; hai nhóm amin ở một nhân benzen sẽ có tác dụng mạnh hơn ở hai nhân benzen khác nhau. Thuốc nhuộm aminoantraquinon được tổng hợp bằng cách khử nhóm nitro hoặc thay thế nhóm hidroxy, halogen, nhóm sufonic đã có sẵn trong nhân bằng nhóm amin.

Phương pháp thay thế có ý nghĩa thực tế hơn do các nguyên nhân sau:

- Sự thay thế trong nhân antraquinon tuân theo một nguyên tắc chọn lọc: các nhóm thế ở vị trí α linh động hơn ở vị trí β , nên chúng dễ bị thay thế hơn. Điều này cho phép điều khiển được phản ứng theo mục đích.

- Trong nhân antraquinon các nhóm thế khác nhau ở cùng các vị trí (α hoặc β) nhưng sẽ bị thay thế ở mức độ khác

nhau, do độ linh động của chúng khác nhau theo dãy sau đây; $\text{Br} > \text{Cl} > \text{NO}_2 > \text{OH} > \text{NH}_2$. Điều này cho phép chỉ thực hiện phản ứng thay nhóm thế này và giữ nhóm thế khác



– Các nhóm thế giống nhau ở các vị trí giống nhau sẽ tham gia phản ứng liên tiếp chứ không đồng thời, nên cho phép thu được những sản phẩm không đối xứng theo những điều kiện phản ứng cụ thể.

Nhóm thuốc nhuộm này bao gồm nhiều loại thuốc nhuộm theo phân lớp kĩ thuật: thuốc nhuộm phân tán, thuốc nhuộm cation, thuốc nhuộm axit, thuốc nhuộm hoạt tính, thuốc nhuộm trực tiếp. Phương pháp điều chế cụ thể những thuốc đó có thể tham khảo trong tài liệu.

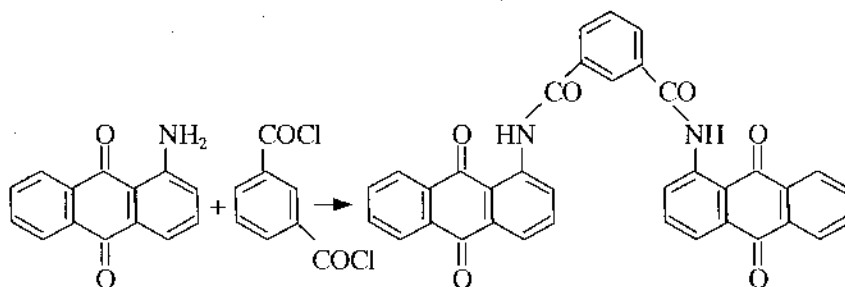
8.3.3. Thuốc nhuộm axylaminoantraquinon

Để sử dụng thuốc nhuộm aminoantraquinon làm thuốc nhuộm hoàn nguyên đa vòng thường phải nâng cao ái lực của thuốc nhuộm với xenlulozơ, bằng cách đưa thêm vào phân tử thuốc nhuộm nhóm thế axylamino $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$. Phương pháp đơn giản nhất là tiến hành phản ứng axyl hoá. Những thuốc nhuộm có ý nghĩa thực tế phải có chứa trong phân tử ít nhất hai nhóm axylamino và chúng không bị phân huỷ trong môi trường kiềm mạnh ở nhiệt độ cao ($80-90^\circ\text{C}$).

Phản ứng axyl hoá aminoantraquinon thường được thực hiện bằng các tác nhân cloanhidrit trong các dung môi hữu

cơ (o-điclobenzen, nitrobenzen, clobenzen). Để trung hoà lượng khí hidro clorua thoát ra phải dùng xôđa hoặc các chất khác; cũng có thể đuổi trực tiếp khí HCl, vì khi không có nước, khí HCl không ăn mòn thiết bị.

Để tăng ái lực của thuốc nhuộm hoàn nguyên với xenlulozơ, thường làm tăng kích thước phân tử của thuốc nhuộm bằng cách sử dụng tác nhân axyl hoá là đicloanhidrit:



Thuốc nhuộm hoàn nguyên màu vàng 23X

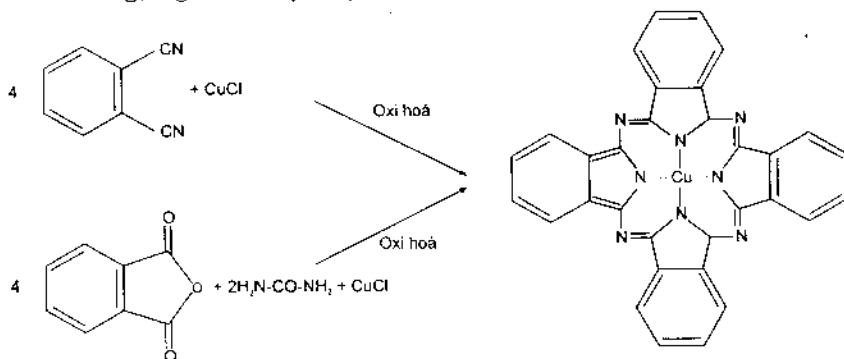
Một điều đáng chú ý là có thể axyl hoá aminoantraquinon bằng xianogen clorua và tạo ra loại thuốc nhuộm quý màu đỏ có độ bền màu cao. Đặc biệt một hướng phát triển mới trong hoá học thuốc nhuộm là tổng hợp những loại thuốc nhuộm hoàn nguyên có chứa nhóm sunfonic. Mục đích nhằm làm tăng khả năng hoà tan của hợp chất và giảm ái lực của nó với xenlulozơ (vì trong môi trường kiềm nó tích điện âm) làm chậm quá trình hấp thụ thuốc nhuộm, đồng thời làm cho thuốc nhuộm thấm sâu vào lõi xơ sợi, kết quả màu nhuộm đều và độ bền màu cao hơn.

8.4. Thuốc nhuộm phtaloxianin

8.4.1. Pigment

Loại thuốc nhuộm phtaloxianin quan trọng là đồng phtaloxianin (bột màu thái thanh lam). Phương pháp đơn giản nhất là đi từ anhidrit phtalic, ure và đồng clorua với tỉ lệ 4:14:1. Phản ứng được thực hiện trong môi trường triclobenzen và có As_2O_5 làm xúc tác ở 200°C trong vài giờ.

Các tinh thể thuốc nhuộm lúc đầu kết tinh ở dạng β , có khả năng nhuộm màu kém, nên phải chuyển về dạng α bằng cách kết tinh lại trong axit sunfuric đậm đặc. Quá trình tiến hành như sau: khối phản ứng được pha loãng và làm lạnh đến nhiệt độ 100°C rồi đổ axit sunfuric đậm đặc vào. Sau đó tách thuốc nhuộm, làm lạnh đến 10°C , rồi lại tiếp tục cho thêm axit và dầu thông, sau đó đổ cả khối dung dịch trên vào nước ở 90°C . Cuối cùng, thuốc nhuộm được tách ra ở dạng phân tán cao. Qua quá trình gạn, lọc, rửa lại nhiều lần bằng nước sôi, nước nóng, người ta lọc lấy thuốc nhuộm và sấy khô.



Đồng phtaloxianin (thái thanh lam)

Phương pháp tổng hợp có thể đơn giản hơn nếu sử dụng phtalonitrin. Phtalonitrin được điều chế bằng cách thổi khí amoniac vào anhidrit phtalic nung chảy (340°C).

Bột màu xanh không tan trong nước, rượu, dầu và các dung môi hữu cơ khác; có độ bền ánh sáng rất cao, không bị phân huỷ ở 500°C, không bị phân huỷ bởi kiềm nung chảy hay axit sôi. Nó được sử dụng nhiều trong ấn loát, sơn phủ máy móc và nhiều lĩnh vực công nghiệp khác.

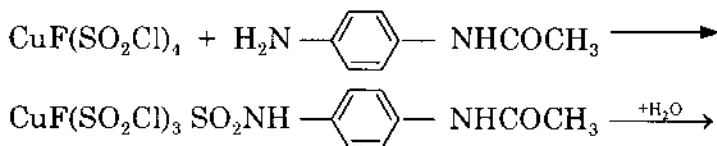
Bột màu xanh lục được điều chế bằng cách clo hoá bột màu xanh. Tác nhân clo hoá là muối nhôm clorua và natri clorua nóng chảy (ở 180–190°C trong 20 giờ). Sau phản ứng đổ khối nóng chảy vào nước có chứa axit clohidric, khuấy trộn rồi lọc rửa thuốc nhuộm và sấy khô. Cũng có thể tiến hành kết tinh lại trong axit sunfuric đậm đặc như loại bột màu thái thanh lam.

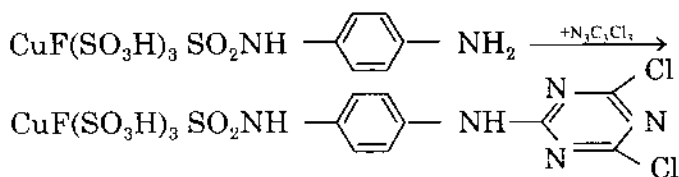
8.4.2. Thuốc nhuộm tan trong nước

Khi tiến hành sunfo hoá đồng phtaloxianin bằng oleum 25% ở 60°C sẽ tạo nên thuốc nhuộm hoà tan trong nước $[\text{CuF}(\text{SO}_3\text{Na})_2]$ (F là gốc phtaloxianin). Thuốc nhuộm này có ái lực với xenlulozơ, nên là loại thuốc nhuộm trực tiếp, có thể nhuộm cho vải bông, lụa tơ tằm, visco, vải pha len cho màu xanh cẩm thạch.

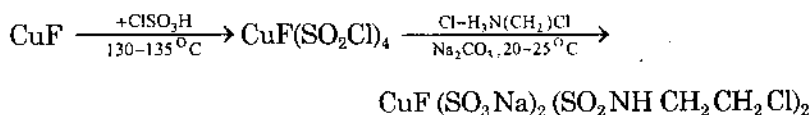
Nếu tác dụng lên phức đồng phtaloxianin, tác nhân axit closunfonic ở 130–135°C sẽ tạo ra $\text{CuF}(\text{SO}_2\text{Cl})_4$. Sau đó gia công với amoniac sẽ thu được sản phẩm $[\text{CuF}(\text{SO}_2\text{NH}_2)(\text{SO}_3\text{H})_2]$ là thuốc nhuộm trực tiếp có màu xanh tươi thuần sắc và độ bền màu với ánh sáng cao.

Thuốc nhuộm hoạt tính: Khi đưa vào phức đồng phtaloxianin các nhóm hoạt tính có khả năng liên kết đồng hoá trị với vật liệu dệt, sẽ nhận được thuốc nhuộm hoạt tính màu xanh lam và màu cẩm thạch





Sơ đồ điều chế thuốc nhuộm hoạt tính màu cảm thạch:



8.5. Hoàn tất sản phẩm thuốc nhuộm

Sau quá trình tổng hợp thuốc nhuộm là quá trình hoá lí, cơ lí nhằm hoàn tất sản phẩm thuốc nhuộm. Chất lượng màu sắc và các tính chất sử dụng của thuốc nhuộm không những phụ thuộc vào cấu tạo hoá học phân tử thuốc nhuộm mà còn phụ thuộc vào trạng thái của thuốc nhuộm. Trạng thái này lại phụ thuộc rất nhiều vào các quá trình tách, lọc, sấy khô và nghiền nhỏ, hiệu chỉnh thuốc nhuộm về màu chuẩn. Thuốc nhuộm sau khi được hoàn tất mới đem sử dụng hoặc làm sản phẩm hàng hoá.

9. Công nghệ enzyme

9.1. Khái niệm về enzyme

9.1.1. Lịch sử hình thành

Người đầu tiên sử dụng từ enzyme là Kűhna (vào khoảng năm 1879). Ông khẳng định rằng chỉ có enzyme hoà tan trong dịch chiết men, mà ông gọi là enzyme (*en* nghĩa là bên trong, *zima* là con men) chứ không phải “men có tổ chức” hay “vô tổ

chức”, “hữu hình” hay “vô hình” mà một số tác giả nghiên cứu về men đã đưa ra trước đó. Ông cho rằng trong nấm men có cái gì đó mang hoạt tính enzym. Các cơ thể phức tạp từ đó thu nhận được các enzym pepxin, tripxin v.v... không có gì khác so với các sinh vật đơn bào như đôi khi ta vẫn lầm tưởng.

Enzim là một loại chất xúc tác sinh học đặc biệt không giống với bất cứ chất hữu cơ nào. Nhờ phương pháp hấp phụ chọn lọc enzym (một dạng của kĩ thuật sắc kí), trước đó vào năm 1862 nhà bác học Nga A. Ia. Danhilevski đã tách được tripxin và amilaza là hai enzym tiêu hoá tồn tại trong dịch dạ dày. Ông cũng là người đã tìm ra các antienzim (gọi là kháng enzym) là các chất antipepxin và antitripxin có trong niêm mạc và ống tiêu hoá dạ dày ruột nên sự tiêu hoá bị cản trở. Cũng vào đầu thế kỉ XX, I. Pavlop đã tìm ra enterokiraza hoạt hoá quá trình chuyển tiền tripxin (tripxinogen) thành tripxin và đã cùng các cộng sự tìm ra nhiều cách đo hoạt tính của enzym.

Các nhà khoa học đã thu được chế phẩm enzym dưới dạng tinh thể, bản chất là protein. Bản thân tinh thể protein kết tinh được, đó chính là enzym. Enzim thực chất là những protein đặc biệt.

Hiện nay, enzym học trở thành một ngành khoa học mũi nhọn phát triển rất nhanh trên thế giới, có quan hệ chặt chẽ với nhiều ngành như hoá sinh, hoá lí, vi khuẩn, vi sinh học, di truyền thực vật, y học, hoá kĩ thuật, các ngành sản xuất thực tế như công nghiệp thực phẩm, thuốc da, men bánh mì, rượu, chè, chống bệnh hại trong nông nghiệp, chiến tranh hoá học v.v... Các nghiên cứu cơ bản và ứng dụng enzym ngày càng được mở rộng và đạt hiệu quả cao. Kĩ thuật các chế phẩm enzym ngày càng đẩy mạnh với nhịp điệu hơn 100.000 tấn/năm trên quy mô thế giới.

9.2.2. Cách gọi tên

Nhà khoa học Duclos (năm 1808) đã đề nghị đặt tên cho các enzym bằng cách thêm đuôi “aza” vào tên chất (gọi là cơ chất) mà enzym tác dụng. Ví dụ enzym phân giải ure thành NH_3 và CO_2 gọi là enzym ureaza, tương tự như vậy enzym xúc tác thủy phân acginin thành ocnitin và ure là acginaza v.v... Cách đặt tên này quả là tiện lợi vô cùng, vì người không có chuyên môn cũng có thể phân loại và đặt tên cho enzym mà không khó khăn gì. Chẳng hạn enzym phân giải đường kính saccarozo tất nhiên phải có tên là saccaraza, với đường sữa lactozo thì phải là enzym lactaza.

Nhưng cùng một cơ chất có thể có nhiều loại enzym khác nhau có khả năng phân giải, và cùng một enzym có thể mang nhiều tên (do không đồng nhất cách gọi). Vì thế Liên đoàn Hoá Sinh quốc tế ngay từ năm 1967 đã thành lập một uỷ ban phân loại danh pháp enzym, chuyên lo việc nghiên cứu vấn đề nói trên. Tên gọi theo hệ thống thường áp dụng cho các enzym đã được nghiên cứu đầy đủ hoạt tính xúc tác bao gồm đoạn tên cơ chất cộng với đuôi aza, ở giữa có gạch ngang và được mang mã số, mỗi enzym được mã hoá bằng 4 chữ số, các chữ số này ngăn cách nhau bằng dấu chấm và trước đó là chữ EC (tiếng Anh) hoặc chữ K (tiếng Nga). Ví dụ:

Tên thường gọi	Mã số	Tên hệ thống	Xúc tác phản ứng
Ureaza	KØ.3.5.1.5	Cacbamit – amidohidrolaza	Ure $\rightarrow$ amoniac + khí cacbonic

Có những tập sách tra cứu liệt kê kĩ các phản ứng phân loại enzym, như “Sách tra cứu hoá sinh” tập 1, NXB KHKT Hà Nội 1978; “Sách tra cứu tóm tắt về sinh lí thực vật”, MIR và NXB KHKT, Hà Nội, 1982. Những tên enzym hệ thống dài

dòng, khó nhớ và tên gọi thường vẫn được các nhà phân tích sinh hoá ưa dùng.

Trong danh mục các mặt hàng giao dịch trên thị trường quốc tế hiện nay đã xuất hiện rất nhiều tên thương mại và kí hiệu khác nhau cho các chế phẩm enzym. Các cách phân loại theo hệ thống ở trên nhiều trường hợp không giúp gì được cho chúng ta hiểu đó là loại enzym gì. Trong một số trường hợp lại gặp những tên viết tắt.

9.2.3. Nguyên liệu

Để sản xuất enzym quy mô công nghiệp cần phải có nguồn enzym dồi dào phong phú. Ví dụ: hạt nảy mầm cho amilaza; hạt đậu tương, đậu rựa giàu ureaza; nhựa cây đu đủ cho papain; lá, thân và quả dứa cung cấp bromelain; tuy trạng thì bao gồm một loạt enzym tripxin, chimotripxin, cacboxipeptidaza, ribonucleaza, amilaza, lipaza v.v... Tuy vậy, nguồn enzym sử dụng trong nông nghiệp chủ yếu vẫn dựa vào vi sinh vật (nấm mốc, vi khuẩn, một số xạ khuẩn và nấm men). Đó là vi sinh vật có nhiều ưu việt như: tốc độ sinh trưởng rất nhanh, trong 21 giờ có thể chuyển hoá được lượng thức ăn gấp 30–40 lần so với cơ thể của chúng, vòng đời ngắn chừng 20–30 phút. Hệ enzym dựa trên nguồn thức ăn phong phú như: phế liệu rỉ đường, bã rượu, lõi ngô v.v... cần diện tích nhỏ hẹp, dễ nuôi cấy và có thể định hướng sinh tổng hợp enzym theo hướng mong muốn.

Muốn có thật nhiều vi sinh vật để thu nhận enzym tất nhiên phải nhân chúng lên bằng cách nuôi cấy thuần chủng trong ống nghiệm, nhân giống rồi nuôi đại trà trên các môi trường thích hợp. Có hai phương pháp:

a. Phương pháp nuôi cấy bề mặt: Chủ yếu sử dụng cám trộn thêm bã bia, bã trấu, khô lạc, khô đậu tương v.v... để

nuôi mốc. Mốc phát triển, kết lớp cám thành bánh thì thu lấy (đây chính là mốc cám). Từ mốc cám tiếp tục hoà vào nước, dùng cồn hoặc amoniasunfat... kết tủa, ta thu được các chế phẩm enzym.

b. Phương pháp nuôi cấy chìm: Vi khuẩn và nấm mốc giống cấy vào môi trường dinh dưỡng lỏng trong các nơi nhân giống và lên men có thông khí khá phức tạp nhưng cho năng suất cao, bố trí mặt bằng gọn. Sau đó tách bỏ sinh khối, qua lọc, dịch lỏng đem cô đặc, thêm phụ gia thành chế phẩm enzym.

Đối với nuôi cấy nấm mốc sinh enzym thì phương pháp nuôi cấy bề mặt thích hợp; còn để sản xuất kháng sinh, axit amin, vitamin v.v... thì phương pháp nuôi cấy chìm phổ biến hơn.

Ở nước ta phổ biến cách làm chế phẩm enzym thủ công (hay mốc thủ công). Nội dung của phương pháp là thu lấy bào tử mốc từ không khí rơi vào xôi hay cám; khối xôi hay cám có mốc phát triển hoàn thiện có màu hoa hoè, hoa cau phớt vàng lục. Đây chính là chế phẩm amilaza và proteaza để sử dụng làm tương. Nguồn enzym để sản xuất rượu thủ công là loại enzym mà nhân dân ta thường dùng, gọi là men thuốc bắc hay men lá. Men thuốc bắc gồm khoảng 20 vị (công thức làm men đầy đủ có đến 100 vị thuốc bắc khác nhau), trong số đó thường gặp 4 vị chính là quế, hồi, sa nhân, thảo quả. Các vị thuốc này được nghiền thành bột trộn đều với bột gạo và men gốc. Men lá miền núi hay dùng gồm khoảng 10 loại lá khác nhau, có nơi dùng lá bồ kết, lá vả, lá nhãn, củ riềng tươi v.v... thay cho các vị thuốc bắc. Bánh men lá có hoạt tính enzym thấp, thích hợp với gạo dẻo cao lương, bột sắn. Hiệu suất lên men của chúng thấp, uống rượu men lá cảm thấy vị nặng, xốc, không dịu như rượu dùng men thuốc bắc vì không tạo được andehit thơm.

Sản xuất nước chấm (tử đậu tương), rượu, đường nha, tương trên quy mô công nghiệp ở nước ta thường sử dụng các giống mốc *Aspergillus niger*, *Aspawamori* trên môi trường gạo, ngô mảnh hay cám trấu và nhân giống cấp I trong các bình tam giác. Khi nhân giống cấp II trên khay, sàng, ta thu được lượng mốc giống lớn. Khối mốc giống cấp II này chính là nguồn chế phẩm enzym thô sử dụng trong công nghiệp. Sản phẩm thu được phải đem phơi, sấy nhẹ, giã nhỏ, đóng gói bảo quản trong túi PE hoặc đựng trong lọ kín và bảo quản cẩn thận.

Một số địa phương đã sử dụng các chế phẩm enzym thô trong chăn nuôi dưới hình thức thức ăn ủ men, bỏ qua giai đoạn nấu chín thức ăn. Nguồn enzym để ủ thức ăn được lấy từ các giống men rượu phân lập từ bánh men thuốc bắc như *Saccaromyces*, *Toruopsis*,... Người ta giữ chủng enzym trong các ống thạch anh nghiêng, sau đó nhân ra bình tam giác, dùng môi trường rỉ đường được bổ sung thêm đạm và lân. Tiếp đó giống từ bình tam giác được nhân lên và trộn với cám, bổ sung thêm phân đạm, sau đó đập lá chuối và bao tải để ủ 24 giờ. Như vậy tiếp tục thì từ 1 thùng cám sau 6 ngày sẽ thành 16 thùng thức ăn đã ủ với enzym. Có thể nói thức ăn ủ với enzym chính là các chế phẩm enzym chịu sự chi phối của các vi sinh vật sản sinh ra enzym.

Thực ra các nhà nghiên cứu rất khát khe khi bàn về tiêu chuẩn enzym tinh khiết. Theo dõi độ tăng hoạt tính, người ta biết được độ tinh khiết của enzym đạt đến mức nào. Đối với một số loại enzym, khi xử lý dịch đã tinh chế hoặc bão hoà bằng muối, đồng thời làm lạnh, ta có thể kết tinh được enzym. Enzim từ hạt đậu rựa kết tinh theo phương pháp này là tinh thể hình tám mặt, có hoạt tính cao gấp 700 lần so với bột hạt đậu này nghiền ra.

9.2.4. Một số enzym

a. *Papain*: Là loại bột màu vàng hay nâu nhạt, không mùi hay mùi hôi tùy theo loại, không tan trong hầu hết các chất hữu cơ, nhưng tan phần nào trong nước hay glixerin. Enzim papain thô được thu từ nhựa quả đu đủ khi khía vỏ, phơi nắng cho khô hay sấy ở 50°C . Khi bán cho các nước công nghiệp, chúng được lọc lại, kết tủa bằng dung môi hay hoá chất, sau đó sấy phun để thu sản phẩm là các chế phẩm enzym thương mại.

Papain đặc biệt bền nhiệt, chịu được nhiệt độ 70°C ở pH = 7 tới 30 phút, dưới dạng bột nó chịu được 100°C trong 3 giờ. Tất nhiên nhiệt độ thích hợp vẫn chỉ $60-70^{\circ}\text{C}$ và pH thích hợp giữa 5 (với gelatin) và 7 (với casein, hemoglobin, anbumin trứng).

Vì bản chất là enzym chứa nhóm SH nhưng không có cấu trúc nhánh hydratecarbon. Papain gồm 212 axit amin, điểm đẳng điện 8,7; được hoạt hoá bằng chất khử (xystein, bisunfit, thiosunfat...) và kìm hãm bằng ion kim loại nặng (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+}). Papain thuỷ phân protein, các peptit nhỏ, amit và este, thậm chí thuỷ phân protein mạnh hơn cả tripxin và pepxin. “Dao mổ sinh học” là danh từ chỉ papain, có thể tiêu mô hoại mà không ảnh hưởng các mô sống xung quanh. Papain được dùng trong y học, thực phẩm (khả năng làm mềm thịt, ổn định bia ướp lạnh, làm trong nước quả, nướng bánh, chiết dầu cá, sản xuất collagen v.v...).

b. *Bromelain*: Dịch ép các phế thải khi chế biến dứa (chủ yếu là lõi thân), được kết tủa bằng dung môi hữu cơ (axeton, metanol) chứa hỗn hợp các enzym proteaza và một lượng nhỏ các enzym axit photphotaza, peoxidaza-xenlulaza. Kết tủa dạng bột này gọi là bromelain thương mại, tan nhẹ

trong nước và glixerin nhưng không tan trong dung môi hữu cơ. pH = 3–10, pH = 5–8 là thích hợp tùy cơ chất (5–6 với gelatin và hemoglobin, 7–8 với casein), nhiệt độ thích hợp 50–60°C, có thể chịu được nhiệt độ 70°C (thấp hơn papain). Bromelain thân là glicoprotein bazơ có chứa nhóm SH, điểm đẳng điện 9,55. Bromelain quả (ép từ quả) là proteaza axit với điểm đẳng điện 4,6, cấu tạo có hơi khác so với enzym trên. Vì chứa nhóm SH như papain nên nó cũng bị ức chế bởi chất oxi hoá (H_2O_2 , metyl bromua, ion kim loại như Zn) và hoạt hoá (xystein, sunfit, bisunfit, xianit). Nó có tác dụng rộng như papain nên ngày càng được dùng nhiều thay cho papain vì papain đắt. Bromelain còn được dùng trong y dược và công nghiệp.

c. *Fixin*: Là nhựa của một loại sung, có màu vàng kem đến màu hồng và pH = 3–4, tinh chế bằng cách lọc rồi sấy phun. Fixin thương mại là hỗn hợp của một số enzym proteaza và một ít peoxidaza cộng thêm chất độn (đường hay bột). Loại tinh chế tốt dạng bột không mùi, chịu pH = 4–9, ổn định nhất là 5–8; bị bất hoạt ở 82,6°C, pH thích hợp 5 (với gelatin) và 9,5 (với casein), nhiệt độ thích hợp 50–65°C. Fixin có cấu tạo kiểu bromelain là proteaza chứa nhóm SH, gồm 248 axit amin, điểm đẳng điện 9–10. Các đặc tính ức chế, hoạt hoá sử dụng trong y học, thực phẩm gần như papain và bromelain.

9.3. Enzim

9.3.1. Bản chất hoá học của enzym

Người ta thường nói enzym có bản chất là protein bởi vì enzym đúng là protein, nhưng không phải mọi protein đều là enzym. Enzim là những protein đặc biệt, đóng vai trò là chất xúc tác sinh học, khi thuỷ phân thu được 20 axit amin thành

phần có công thức là: $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(\text{R})-\text{COOH}$ với gốc R khác nhau. Các axit amin liên kết với nhau bằng liên kết peptit ($-\text{CO}-\text{NH}-$). Trong mỗi tế bào có hàng nghìn kiểu protein khác nhau, phần lớn protein của các loài thân thuộc cũng không hoàn toàn giống nhau. Tính trung bình một protein bao gồm khoảng 300 axit amin thì về mặt lí thuyết ta có được 20^{300} tổ hợp khác nhau của protein.

Hiện nay nhiều enzym đã được xác định cấu trúc cấp I, ví dụ enzym ribonucleic: cấu trúc bao gồm 124 gốc axit amin, đầu tiên là lizin và kết thúc là valin, có 4 cầu disunfit ($-\text{S}-\text{S}-$).

Thông thường các sợi polipeptit xoắn lại với nhau như cái lò xo tạo thành cấu trúc của phân tử enzym (cấu trúc cấp II). Những liên kết hiđro đã dính kết các nấc xoắn của lò xo khiến cho phân tử enzym có một hình thù xác định.

Trong phân tử enzym còn có dạng cấu trúc cấp III. Trừ bộ phận chuỗi peptit xoắn lại dạng lò xo, thì bộ phận còn lại không xoắn mà lại cuộn tròn lại, nhờ những liên kết khác như liên kết hiđro, liên kết disunfit, liên kết không phân cực và liên kết ion. Chẳng hạn gốc axit glutamic tích điện âm, liên kết với lizin tích điện dương (liên kết ion) và các nhóm bên của axit amin liên kết với nhau (liên kết không phân cực), khi chúng sát gần nhau. Mô hình enzym lizoxim có cấu trúc cấp III.

Còn một số enzym tồn tại dưới dạng cấu trúc cấp IV, nghĩa là trong phân tử enzym có nhiều đơn vị. Nhiều đơn vị cấu trúc cấp III kết hợp lại bởi các liên kết hiđro, ion... thành cấu trúc cấp IV. Ví dụ enzym LDH (Lactatdehiđrogegnaza) bao gồm 4 đơn vị. Như vậy cấu trúc cấp IV chỉ có ở những enzym có nhiều mạch polipeptit.

Enzym cũng được phân loại như protein là có enzym đơn giản (khi thủy phân chỉ thu được axit amin) và enzym phức

tạp (gồm cả axit amin và phần phi protein như đường, lipid, sắc tố, axit nucleic v.v...). Phần protein của enzym phức tạp gọi là apoenzim, còn phần phi protein gọi là coenzim (hay nhóm thêm của enzym). Tách rời hai phần này ra khỏi nhau thì enzym không hoạt động, chỉ khi chúng kết hợp với nhau mới thể hiện đặc tính enzym đặc trưng.

Nhiều coenzim là vitamin hay dẫn xuất của chúng. Hiện nay đã biết chừng 150 enzym có coenzim là các vitamin. Do đó, thức ăn thiếu vitamin có thể làm hệ thống enzym bị rối loạn và cơ thể không thể hoạt động bình thường.

Theo chức năng trong phản ứng, có thể chia các coenzim thành 3 nhóm chính:

a. Nhóm I: Coenzim vận chuyển nguyên tử hidro (xúc tác phản ứng vận chuyển electron). Đại diện cho nhóm I là vitamin B₅ (PP, axit nicotinic và nicotinamid), là nhóm hoạt động của coenzim này, dùng để chữa bệnh pelagơ (bệnh da sần sùi), bệnh tim mạch, đường ruột, hen suyễn, vàng da do nhiễm khuẩn.

Đến nay đã biết hơn 40 enzym khác nhau có chứa vitamin B₂ (gọi là enzym vàng, cũng thuộc nhóm I) với tư cách là coenzim. Cũng đã tìm thấy ion kim loại như sắt, đồng, molipden trong một số enzym vàng.

b. Nhóm II: Coenzim gắn với enzym, xúc tác phản ứng vận chuyển nhóm chức. Đại diện là coenzim vitamin B₆ đã photphoryl hoá (gọi là photphopiridoxan). Photphopiridoxan là coenzim của enzym aminotranxferaza và enzym decacboxilaza của một số axit amin. Piridoxan cần thiết trong tổng hợp axit nicotinic (vitamin PP) từ triptophan và sinh tổng hợp hem của hemoglobin. Vitamin B₆ có ý nghĩa quan trọng trong quá trình hoạt động thần kinh, nên được

dùng chữa bệnh mất ngủ, hồi hộp, buồn nôn của phụ nữ có thai, v.v...

c. Nhóm III: Coenzim tham gia tổng hợp, đồng phân hoá và phân giải liên kết C-C. Đại diện cho nhóm III là TPP (thiaminpirophotphat) là dẫn xuất của vitamin B₁ (thiamin). Thiaminpirophotphat tham gia phản ứng cắt liên kết C-C, tên cũ thường gọi là cocacboxilaza; đó là một chất dễ tan trong nước, dễ thẩm tích, bền nhiệt. Trong cơ thể người ít nhất chúng có mặt trong 3 enzym: piruvatdehidrogenaza, α -xetoglutarandehidrogenaza và tranxketolaza. Các enzym này hoạt động trong một hệ thống enzym phức tạp điều chỉnh trao đổi glucit.

Khi thiếu vitamin B₁, axit piruvic sẽ tích tụ lại trước hết ở não, sau đó là máu và các dịch thể khác. Điều đó giải thích triệu chứng thiếu năng vitamin B₁ ở rối loạn hoạt động thần kinh trung ương và ngoại biên (liệt, mất cảm giác v.v...). Đưa nhanh B₁ hay cocacboxilaza vào cơ thể thì phục hồi ngay khả năng oxi hoá axit piruvic. Cocacboxilaza làm giảm hàm lượng xetoaxit trong máu, giảm oxidaza trong nhồi máu cơ tim, chữa loạn nhịp tim, nhồi máu cấp. Liều lượng enzym đưa vào cần thận trọng vì nó sẽ nở rộng mạch ngoại biên, làm giảm lực co tim.

9.3.2. Đặc điểm của enzym

a. Tính xúc tác chọn lọc

Khi enzym chỉ tác dụng lên một chất và chỉ xúc tác cho sự chuyển hoá của chất đó thì gọi là sự chọn lọc tuyệt đối. Ví dụ: enzym ureaza chỉ xúc tác phản ứng phân giải ure thành NH₃ và CO₂; ureaza không phân giải được những chất giống ure. Tính đặc hiệu này còn thể hiện ở hình dáng đối tượng mà enzym có thể nhận ra, chẳng hạn enzym lactatdehidrogenaza

chỉ tác dụng lên axit lactic ở dạng L (dạng đồng phân quang học D nó không tác dụng).

Những enzym không có khả năng này, tức là chỉ chọn lọc tương đối, tất nhiên không nghiêm ngặt chọn lọc như loại trên. Song điều đó cũng không thể coi nó là xúc tác vô cơ đơn thuần. Cơ chế xúc tác của enzym không đơn giản chút nào.

b. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Người ta có thể nhận thấy cứ tăng nhiệt độ lên 10°C thì tốc độ phản ứng của enzym tăng gần gấp đôi (thông thường trong khoảng $0-50^{\circ}\text{C}$). Khi tăng nhiệt độ lên chừng $40-50^{\circ}\text{C}$ thì làm tốc độ phản ứng enzym tăng nhưng quá 50°C thì làm hoạt tính enzym lại giảm. Tiếp tục tăng đến $70-80^{\circ}\text{C}$ làm enzym bị biến tính, tùy theo thời gian bị “sấy” lâu hay chóng mà enzym bị hỏng nhiều hay ít. Kinh nghiệm “úp men” của nhân dân ta là ví dụ chứng minh rõ nhất về phương pháp giữ nhiệt độ tối ưu cho enzym theo quy trình hoàn toàn thủ công. Một số enzym lại có ngoại lệ: ví dụ enzym catalaza hoạt động mạnh nhất ở nhiệt độ $0-10^{\circ}\text{C}$, miokinaza của cơ chịu được nhiệt độ 100°C , enzym của các động vật máu lạnh hoạt động tốt nhất ở nhiệt độ dưới $37-38^{\circ}\text{C}$. Dựa vào nguyên tắc này, các nhà phẫu thuật đã tiến hành những ca mổ phức tạp trong điều kiện lạnh, mục đích là giảm tốc độ các phản ứng của enzym, để giảm trao đổi chất và khi mổ tránh được hiện tượng “đói oxy”.

c. Môi trường pH

Enzym rất nhạy cảm với pH môi trường mà nó tác dụng. Phần lớn các enzym hoạt động tốt nhất ở môi trường pH trung tính (pH gần 7 là thích hợp nhất), giảm hoạt tính trong môi trường axit hay bazơ. Tuy vậy cũng có nhiều ngoại lệ,

amilaza nước bọt có pH thích hợp là 9 (cần nhớ rằng nước bọt của con người có phản ứng kiềm), enzym pepxin của dịch ruột có pH thích hợp 1,5–2,5 (rất axit), tripsin có pH thích hợp 8–9 (nghĩa là bị ức chế hoàn toàn trong dịch ruột).

d. Quá trình ức chế và hoạt hoá enzym

Một số chất hoá học có thể ức chế hoặc hoạt hoá enzym. Ví dụ: xianne là chất rất độc với cơ thể bởi vì nó trấn áp hoàn toàn enzym hô hấp xitochromoxidaza, nhưng lại làm hoạt hoá enzym papain và catepsin v.v... Quá trình kìm hãm ức chế có thể thuận nghịch hay bất thuận nghịch. Ví dụ khi phức hợp enzym – chất ức chế dính chặt đến mức không tách ra được nữa là bất thuận nghịch, ngược lại quá trình thuận nghịch là có thể phân li ngược lại. Bên cạnh còn có kiểu kìm hãm cạnh tranh và kìm hãm không cạnh tranh. Trường hợp kìm hãm cạnh tranh là cơ chất và chất ức chế đều tranh nhau chiếm lấy trung tâm hoạt động của enzym, vì cơ chất và chất ức chế na ná như nhau về cấu trúc. Ví dụ axit succinic và axit maleic rất giống nhau nên cạnh tranh nhau enzym succinatdehydrogenaza.

Những chất làm tăng hoạt tính của enzym được gọi là các chất hoạt hoá enzym. Thông thường ion kim loại đóng vai trò chất hoạt hoá, chúng quan trọng ở chỗ giúp cho cơ chất gắn với enzym và gắn một cách đặc hiệu tức là enzym nào thì gắn ion kim loại ấy. Một số loại enzym lại được nhiều ion hoạt hoá, ví dụ enzym photphataza kiềm được hoạt hoá bằng các cation Mg^{++} , Mn^{++} , Ca^{++} , Zn^{++} , Co^{++} , Ni^{++}). Có những ion kim loại ức chế loại enzym này, nhưng lại hoạt hoá loại enzym khác.

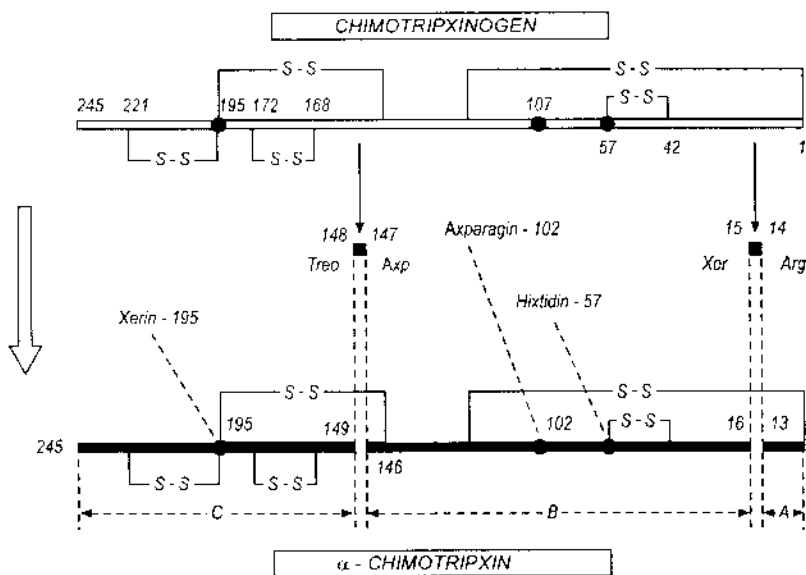
Người ta còn cho rằng các ion kim loại đã gắn với chất ức chế có mặt trong môi trường, hoặc đã làm thay đổi điện tích trên bề mặt protein enzym, thúc đẩy hoạt hoá enzym. Những

giả thuyết này xem ra cũng có nhiều căn cứ vì các enzym không phải lúc nào cũng ở trạng thái hoạt động.

Ví dụ điển hình về việc đánh thức enzym (hoạt hoá) từ dạng tiền enzym không hoạt hoá sang dạng hoạt động là enzym tiêu hoá. Màng nhầy dạ dày tiết ra pepxin, tụy tiết ra tripxin và chimotripxin, dạng tiền enzym tương ứng là pepxinogen, tripxinogen và chimotripxinogen. Hình như các enzym này ở trạng thái ngủ vì bị chất ức chế “khóa lại”, cần có những chất khơi mào hay chất hoạt hoá đánh thức dậy. Đối với pepxinogen, các chất này là các axit clohidric và pepxin, với tripxinogen và chimotripxinogen là tripxin.

Tiền enzym chimotripxinogen là một chuỗi mạch polipeptit gồm 245 gốc axit amin liên kết với nhau bằng 5 cầu đisunfua ($-S-S-$). Dưới tác dụng của tripxin hay chimotripxin tự do, chimotripxinogen bị cắt bỏ 2 mẫu dipeptit số 14-15 và 147-148, còn lại là α -chimotripxin gồm 3 đoạn A, B, C; chúng gắn với nhau bằng 2 cầu đisunfua. Các gốc hoạt động là serin-195, histidin-57 và có thể là asparagin-102 nằm sát gần nhau trong phân tử enzym có cấu trúc bậc ba và tạo thành trung tâm hoạt động (hình 10.5). Người ta còn biết rằng tripxin tạo ra lại tiếp tục thúc đẩy quá trình trên, như vậy phản ứng cứ thế xảy ra (tự xúc tác).

Ngoài ra, trong thiên nhiên còn tồn tại chất kháng enzym, có thể coi là loại chất kháng thể đặc biệt (giống như kháng thể khi chúng ta tiêm chủng, tiêm một chất lạ vào cơ thể thì cơ thể phải chống lại).



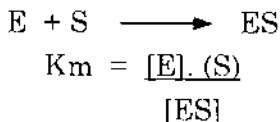
Hình 10. 5. Sự chuyển hoá chymotrypsinogen thành chymotrypsin, trung tâm hoạt động là his-57, xer-195 và asp-102.

e. Cơ chế hoạt động của enzym

Enzim là một chất xúc tác sinh học có khả năng xúc tác vô cùng kì lạ. Một phân tử Fe cần 300 năm mới phân huỷ được một phân tử H_2O_2 , còn một phân tử catalaza có một phân tử sắt phân huỷ trong một giây. Enzim catalaza đã cấp cứu để bảo vệ tế bào giải độc H_2O_2 trong nháy mắt, không thể chậm trễ từng giây phút. Vậy thì enzym đã hoạt động theo cơ chế nào?

D. Keilin và B. Chance lấy enzym peoxidaza có màu nâu từ củ cải đen, sau đó trộn lẫn với H_2O_2 , nó trở thành màu lục. Sau đó phức chất này lại phân giải ra cho enzym màu nâu ban đầu và sản phẩm phân giải H_2O_2 . Theo dõi sự biến màu này có thể tính được tốc độ hình thành phức chất enzym cơ chất và tốc độ phân huỷ của nó. Thực nghiệm này

minh hoạ cho lí thuyết của Michaelis và Menten nổi tiếng (1913) xác định hằng số phân li K_m của enzym – cơ chất Michaelis [ES]:



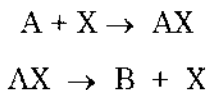
(E là enzym, S là cơ chất, ES là phức enzym–cơ chất, K_m là hằng số phân li của enzym–cơ chất)

Ví dụ: Mantaza tác dụng lên mantozơ, $K_m = 2,1.10^{-1}$; với photphataza tác dụng lên glixerophosphoric, $K_m = 3,0.10^{-3}$. Căn cứ vào giá trị K_m có thể đánh giá ái lực giữa enzym và cơ chất: K_m càng lớn thì ái lực giữa enzym và cơ chất càng bé và ngược lại. Tất nhiên ở những điều kiện xác định về nhiệt độ, pH,... giá trị K_m của một enzym đối với một cơ chất nhất định là một hằng số.

Phức chất enzym với cơ chất (chất nền) được hình thành qua 3 bước:

- Gắn phân tử cơ chất vào enzym.
- Chuyển hoá từ phức enzym – cơ chất (hợp chất trung gian sơ cấp) thành một hay nhiều phức chất hoạt hoá kế tiếp.
- Tách sản phẩm cuối cùng của phản ứng khỏi enzym.

Phản ứng tiến hành theo kiểu:



Enzim X chuyển hoá chất A thành chất B qua sản phẩm trung gian AX và cuối cùng vẫn được bảo toàn dạng ban đầu X.

Không phải toàn bộ phân tử enzym mà chỉ một bộ phận tham gia trực tiếp xúc tác, gọi là các trung tâm xúc tác hay khu vực xúc tác. Ngoài ra trên bề mặt enzym còn có những diện tiếp xúc, ở đó hình thành trung tâm hoạt động của enzym mà số lượng các vị trí rất khác nhau đối với các loại enzym. Chẳng hạn trong phân tử chimotripxin có 245 gốc axit amin, phần trung tâm hoạt động gồm các gốc hixtidin nằm ở vị trí 57 trong chuỗi mạch polipeptit, xerin – 195, asparaginic axit – 102 (hình 10.5).

Các axit amin còn lại trong chuỗi polipeptit của phân tử tạo thành cấu trúc hỗ trợ cho các axit amin ở trung tâm hoạt động hoàn thành nhiệm vụ xúc tác nói chung.

g. Hoạt độ của enzym và cách đo hoạt độ

Enzym là những protein có khả năng xúc tác cho phản ứng sinh hoá học khác nhau. Tất nhiên hoạt độ xúc tác này càng mạnh, thì lượng cơ chất bị chuyển hoá thành lượng sản phẩm của phản ứng được tạo thành trên một đơn vị thời gian càng lớn. Nói khác đi, có thể đánh giá được hoạt độ xúc tác của enzym thông qua việc xác định tốc độ chuyển hoá cơ chất hay tốc độ tích lũy sản phẩm.

Người ta thường dùng một số phương pháp để xác định hoạt độ của enzym như đo độ nhớt, dùng phân cực kế, dùng áp kế, dùng phổ quang hoá, phương pháp chuẩn độ liên tục, sắc kí, hoặc phương pháp hoá học.

Tuỳ theo yêu cầu và điều kiện phòng thí nghiệm mà lựa chọn phương pháp thích hợp và sử dụng hợp lí để xác định hoạt độ enzym.

9.3.3. Enzim trong công nghiệp và kĩ thuật

a. Proteinaza

– *Trong chế biến thịt*: Làm mềm thịt và tăng hương vị thịt sau khi chế biến, sản xuất dung dịch đậm thuỷ phân từ

phế liệu giàu protein như thịt vụn, dầu cá, v.v... bằng hỗn hợp proteinaza thu được từ các nguồn khác nhau.

– *Trong chế biến cá:* Enzim proteinaza làm tăng quá trình thuỷ phân, giúp rút ngắn thời gian chế biến nước mắm, muối cá, sản xuất bột cá,... nhờ đó sản lượng và chất lượng sản phẩm tăng lên.

– *Trong chế biến sữa:* Người ta sử dụng các enzim làm đông sữa (như renin, pepxin) và các enzim không tan làm đông sữa, chimotripxin không tan thuỷ phân casein. Người ta sử dụng một số proteinaza vi sinh vật khác nhau trong sản xuất phomat các loại, làm chao và làm các dịch thuỷ phân; còn dùng proteinaza để thu casein kĩ thuật dùng trong sản xuất vecni, chất màu, hương liệu.

– *Trong công nghiệp thuộc da:* Enzim proteinaza giúp cho quá trình làm mềm da, làm sạch, tẩy lông da (rút ngắn quá trình tẩy lông, tăng sản lượng lông thu được, tránh ô nhiễm môi trường...).

– *Trong sản xuất xà phòng, kem mĩ phẩm, thuốc đánh răng:* Cho thêm enzim vào có tác dụng làm da mịn, làm sạch răng, chữa viêm lợi, diệt khuẩn, tẩy mô hôi và vết bẩn protein.

– *Trong sản xuất nước giải khát:* Người ta sử dụng enzim proteinaza vào việc sản xuất bia và nước quả (làm trong bia và nước quả), sản xuất rượu (tăng nhanh đường hoá tinh bột và phân giải protein kìm hãm amilaza).

– *Trong công nghiệp dược phẩm:* Làm thuốc chữa bệnh nghẽn tĩnh mạch, tiêu mủ vết thương, làm thông đường hô hấp, chống viêm, làm thuốc tăng tiêu hoá protein, sản xuất tripxin không tan để hoạt hoá chimotripxinogen và protriombin.

– *Trong công nghiệp thức ăn gia súc*: Thủy phân phế liệu bột cá, thịt cá trộn vào thức ăn gia súc, sản xuất dịch thủy phân giàu đạm bổ sung thức ăn cho lợn và gia cầm.

b. Amilaza

– *Trong sản xuất rượu*: Sử dụng amilaza của malt, nấm mốc, vi khuẩn theo lối cổ truyền hay dưới dạng canh trường bề mặt của nấm mốc hoặc dưới dạng amilaza bột.

– *Trong công nghiệp bia*: Sử dụng enzym vi sinh vật tiết kiệm malt, nguyên liệu đại mạch, tăng năng suất, giảm giá thành, ở nước ta sử dụng dịch chiết canh trường *Aoryzae* và *A. usamit* thay cho malt trong sản xuất bia.

– *Trong công nghiệp giấy*: Dùng amilaza để dịch hoá hồ tinh bột ở nồng độ cao sẽ thu được keo hồ có độ nhớt cần thiết dùng sản xuất các loại giấy tốt.

– *Trong công nghiệp bánh mì*: Thêm enzym amilaza vào bột nhào tạo độ xốp nở.

Trong các ngành công nghiệp khác, enzym amilaza cũng được sử dụng nhiều như: sản xuất rau quả hộp, công nghiệp bánh kẹo, sản xuất thức ăn gia súc, công nghiệp dược phẩm v.v...

c. Pectinaza

– *Trong công nghiệp rượu vang*: pectinaza làm tăng nhanh và làm dễ dàng quá trình sơ chế các loại quả nho, táo, dưa, chuối, cam, chanh, mơ, mận, anh đào..., làm dễ dàng quá trình ép dịch, trong dịch, tạo hương thơm mạnh và dịu cho vang, làm tăng chất lượng dịch quả và vang.

– *Trong sản xuất dược liệu đông y*: pectinaza giải phóng hoạt chất dễ dàng, làm thuốc sắc không bị đục.

Pectinaza còn được dùng trong sản xuất nước quả, sản xuất thức ăn gia súc.

d. Xenlulaza

– Trong công nghiệp sản xuất cồn: biến phế liệu chứa xenlulozơ thành etanol.

– Trong việc xử lí mùn cưa, rơm rác, gỗ vụn: khi linhin trong nguyên liệu tự nhiên chứa xenlulozơ được xử lí trước khi chế biến nhờ enzym xenlulaza.

Ngoài ra enzym xenlulaza còn được dùng trong việc sản xuất glucozơ, dùng trong chọn giống lai tạo, dùng để tách tinh bột, công nghiệp thức ăn gia súc, sản xuất fufuran...

e. Vài ví dụ ứng dụng kĩ thuật lên men

– Cà phê

Hạt cà phê tươi sau khi xát tươi bằng máy để lấy nhân vẫn còn lớp nhót (chủ yếu là pectin) rất bất tiện khi phơi sấy và bảo quản. Để tách vỏ nhót, có thể dùng phương pháp lên men nhờ các enzym có trong bản thân nguyên liệu hay cấy thêm một số vi sinh vật vào. Enzim sẵn có là pectosinaza, pectinaza và pectaza, phân huỷ lớp nhót trong quá trình lên men. Để giúp quá trình lên men thuận lợi, người ta ủ đồng quả để giữ nhiệt độ cần thiết (khoảng 35–42°C là thích hợp) với thời gian thích hợp (10–12 giờ với cà phê chè, 16–18 giờ với cà phê vối và cà phê mít). Phải chọn quả cà phê chín và xát tươi sớm sau khi thu hoạch, đó là vì quả xanh còn nhiều tinh bột và chất pectin không hoà tan. Mặt khác sau khi thu hoạch 36 giờ cũng đủ xảy ra quá trình lên men của hạt nguyên làm giảm phẩm chất hạt. Các nhà nghiên cứu cho biết sự lên men ướt (yếm khí) với nước tinh khiết sẽ cho cà phê có hương vị thơm ngon, màu sắc thành phẩm tốt hơn là lên men khô (hiếu khí).

– Bánh mì

Quá trình làm bánh mì qua 3 bước: nhào bột, lên men và

nướng bánh. Sản xuất bánh mì là sự lên men để biến đường có trong bột nhào thành rượu và khí CO_2 . Kết quả là bột bánh phồng xốp (có những lỗ hổng). Để xúc tiến quá trình người ta phải thêm một chút muối, chừng 1% khối lượng men (meltol, bapidaza các loại men nở bánh mì). Enzim bánh mì chủ yếu bao gồm enzim amilaza và mantaza. Chúng phân giải tinh bột (chính là amilozo) thành đường mantozo, còn saccarozo bị phân giải trước, sau đó đến các đường khử vào cuối giờ thứ hai, tiếp đó mới là quá trình lên men thật sự vì sản phẩm phân giải lúc này mới trở nên “dễ tiêu” hoàn toàn với enzim. Giai đoạn cuối cùng là nướng bánh, tức là nâng dần nhiệt lên khoảng 240°C , thoát dần CO_2 và không khí trong bột mì bị bay hơi trong 5–6 phút đầu. Sau đó nó ngừng lại tạo lớp vỏ cứng bên ngoài, bên trong bột đặc quánh lại, hình thành cấu trúc xốp. Sử dụng nấm men lỏng, hỗn hợp của dung dịch enzim của nấm mốc và vi khuẩn lactic thì độ xốp tăng lên, màu sắc của bánh đẹp hơn, mùi vị của bánh thơm ngon hơn... Quá trình nướng bánh sẽ củng cố các cấu trúc xốp của bột nhào, ruột xốp co dãn và vỏ nâu do tác dụng của nhiệt (chất melanoindin sinh ra).

– Mạch nha

Nhân dân thường làm mạch nha bằng cách lấy thóc tẻ hoặc thóc nếp ngâm nước, ủ và giữ ẩm để lấy mầm thóc. Mầm này nấu với gạo nếp thành cháo loãng với tỉ lệ 1 phần mầm 10 phần gạo nếp, để nguội, rắc bột mầm thóc phơi khô tán nhỏ vào, ủ nước 3 sôi 1 lạnh, rồi giữ ở nhiệt độ 70°C , ủ từ 12–14 giờ.

Ngày nay chúng ta sử dụng enzim amilaza từ nhiều nguồn khác; khoai lang, bột sắn lát cũng thu được mạch nha. Chẳng hạn có thể dùng hạt ngô nảy mầm 5–6cm, phơi khô,

xay nhỏ. Cứ 5% bột mầm ngô này đem xử lí với 1kg bột sắn và 6 lít nước lã, đun nhỏ lửa 60°C và khuấy đều. Enzim amilaza của mầm ngô thuỷ phân tinh bột sắn thành dextrin làm giảm độ nhớt của dịch, ta gọi là giai đoạn dịch hoá, kết quả thu được dịch lỏng như nước. Tiếp tục cho bột mầm ngô tác dụng để thuỷ phân tinh bột thành dextrin và tiếp đó thành đường mantozơ, fructozơ. Đó là giai đoạn đường hoá, chỉ cần cô đặc dung dịch là được mạch nha.

- Tương

Dùng nguồn enzym từ nấm mốc mọc trên cơm hoặc xôi tãi trên nong và ủ trong buồng kín, trên phủ bao tải sạch. Khối mốc có màu vàng lục hoa cau, hoa hoè là màu của bao tử mốc *Aspergillus oryzae* và *A. flavus* là chủ yếu. Trộn mốc với cơm hoặc xôi, tỉ lệ 2–3% để enzym proteaza và amilaza của nấm mốc phân giải độ 2 ngày thì đem ngả tương. Có thể dùng enzym của *Aspergillus oryzae* để làm đậu xị tức là một loại đậu muối mà người Nhật Bản gọi là Hamanato. Hạt đậu tương được ngâm nước, hấp cho mềm xốp, để nguội cho vào nước rồi trộn với bột mì và một ít mốc nói trên. Khi enzym đã tác dụng xong thì thêm muối, gừng, rượu, nước, để vài tuần hay vài tháng. Sản phẩm có màu đen, vị mặn, nhiều người ưa thích như món trứng muối.

9.3.4. Enzim và sự cố định đạm

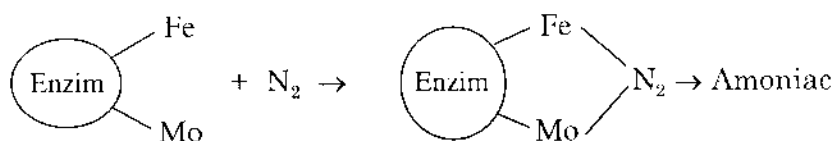
Bèo hoa dâu hấp thu nitơ tự do từ khí quyển vào cơ thể gọi là sự cố định đạm; khi chết thì giải phóng chất đạm vào đất (gọi là bón phân bằng bèo dâu). Bèo dâu tự nó không có khả năng cố định đạm, mà nhờ vào loài vi khuẩn lam, tên khoa học là *Anabaena azollae*, sống chung trong “xoang” cơ thể của bèo dâu mới cố định được nitơ.

Các cây họ đậu cũng có khả năng cố định đạm khí quyển.

Chính nhờ những nốt sần, hay đúng hơn là các vi khuẩn nốt sần của rễ cây họ đậu, mà cây sử dụng được nitơ của không khí.

Đến nay người ta đã biết được một số vi khuẩn và nấm men có thể cố định đạm bằng con đường không phải cộng sinh như vi khuẩn bèo dâu hoặc các vi khuẩn nốt sần của cây họ đậu.

Vấn đề then chốt là tại sao vi khuẩn *Anabenna* và các vi khuẩn nốt sần lại cố định được nitơ? Ta có thể khẳng định là nhờ có enzym – chất xúc tác sinh học có bản chất protein – mà các loài vi khuẩn trên có thể chế ngự được hàng rào năng lượng to lớn đã cản trở con người chinh phục phân tử nitơ của khí quyển. Đây chính là enzym nitrogenaza có mặt trong vi khuẩn *Anabenna*, hay đúng hơn đó là một tổ hợp enzym gồm 2 protein, một loại protein chứa 2 nguyên tử molipden và gần 20 nguyên tử sắt, phân tử kia chỉ chứa các nguyên tử sắt. Ta có thể mô tả sơ lược quá trình cố định đạm như sau:



Sơ lược quá trình cố định đạm của cây họ đậu

Trên bề mặt phức hợp enzym nitrogenaza đã diễn ra sự thu góp phân tử nitơ vào hai nguyên tử kim loại Fe và Mo mà ta thường gọi là sự hoạt hoá nitơ. Sau cùng một enzym khác làm nhiệm vụ khử sản phẩm trung gian này và tạo thành amoniac.

Sự cố định đạm cần đến các vi lượng kim loại sắt, coban, molipden để chúng tham gia trong thành phần enzym hoặc

xúc tác phản ứng enzym cố định đạm. Vi khuẩn nốt sần cây họ đậu chứa từ 0,1 đến 1,07mg coban tính trên 1g nốt sần khô.

9.3.5. Enzim trong y học, trong nông nghiệp

a. Thuốc chữa bệnh

Nhờ kĩ thuật gen và hợp nhất tế bào, người ta có thể sản xuất trên quy mô công nghiệp những chất mà cơ thể sống chỉ có thể tổng hợp với lượng cực nhỏ như inteferon, hocmon sinh trưởng người và một số kháng thể. Hiện nay nhiều loại thuốc kháng sinh, vitamin, hocmon và vacxin đã được sản xuất bằng con đường lên men, nghĩa là bằng kĩ thuật sinh học (chừng 4500 loại thuốc kháng sinh đã sản xuất từ nấm *Penicillium* và bằng kĩ thuật lên men).

Trừ các hocmon loại steroid, phương pháp lên men chỉ chiếm 10% các công đoạn tổng hợp hocmon loại này. Insulin người, một hocmon đầu tiên được tổng hợp theo kĩ thuật gen vào năm 1978, nay đã được nghiên cứu khai thác kinh doanh. Cơ sở của thành công này là gắn được một gen ngoại lai quy định sự tổng hợp insulin vào ADN của vi khuẩn *E.coli*. Inteferon tổng hợp theo con đường sinh học đã ra đời ở Ailen năm 1985 (hãng Schering-Plough). Nhờ kĩ thuật hợp nhất các tế bào, người ta đã tạo được những vật lai, một trong các tế bào hợp nhất bắt nguồn từ một mô ung thư. Vì lẽ đó vật lai được tăng sinh một cách vô tận, còn tế bào kia chịu tác động của một kháng nguyên nhất định. Nó đã phải sản sinh ra một kháng thể đặc trưng. Dòng vô tính sinh ra từ sự phân chia của vật lai đã cho phép sản xuất một lượng kháng thể được gọi là đơn vô tính có thể có những ứng dụng trong nghiên cứu và điều trị như: chế tạo vacxin, chọn thuốc bằng sàng lọc phân tử, chế biến những bộ thuốc thử dùng để chẩn

đoán một số bệnh nhiễm khuẩn, bệnh mycoplasma, bệnh viêm gan B và bệnh chó dại, chẩn đoán thai nghén v.v...

b. Nông – lương

Trong nông nghiệp–lương thực, enzym đã được sử dụng từ lâu: amilaza, proteaza, xenlulaza v.v.... Hầu hết các quá trình xúc tác trong công nghiệp tinh bột nay đã được thay thế bằng xúc tác dùng enzym. Người ta cũng đã tìm ra loại enzym chịu nhiệt, loại α -amilaza chịu nhiệt độ lớn hơn 100°C từ một loài vi khuẩn có tên là *Bacillus licheniformis*. Mặt khác, trên quy mô công nghiệp cũng đã phổ biến loại xiro giàu fructozơ, ngọt hơn xiro glucozơ, dễ hấp thụ hơn. Nguyên liệu sản xuất là bột ngô nên gọi là “đường ngô”. Một số nước như Nhật Bản đã sản xuất loại đường này, với sản lượng 3 triệu tấn/năm.

Trong công nghiệp sữa, enzym trong dịch vị (proteaza) gốc vi sinh vật đang thay thế enzym dịch vị gốc động vật vẫn dùng để sản xuất phomat. Ở Mỹ hiện nay enzym proteaza của *Mucor* sp *Endothis* sp. được dùng vào sản xuất 40% phomat so với tổng số. Mới đây bằng kĩ thuật tái tổ hợp gen, các nhà nghiên cứu đã phân lập và sản xuất được dòng vô tính mang gen quy định sự tổng hợp enzym dịch vị. Có lẽ đây là một thành công nổi bật của kĩ thuật thiết kế chế tạo gen điều khiển sự tổng hợp sinh học enzym dịch vị, nói đúng hơn là một thành phần của enzym dịch vị gọi là chymosin.

Trong nông nghiệp còn có vấn đề trừ cỏ dại bằng sản phẩm lên men, hãng Meiji Seika (Nhật) kinh doanh một loại peptit trừ cỏ dại do một loại *Streptomyces* sản sinh.

Việc giải quyết vấn đề môi trường như chất thải thành phố, phế phẩm trong nông nghiệp–lương thực, phân lợn và gia cầm trong chăn nuôi thâm canh, bột gỗ và rơm... trở nên

cấp bách. Người ta có thể chuyển các phế phẩm này thành khí sinh (metan + khí cacbonic), hoặc sử dụng chúng nuôi dưỡng vi sinh vật sản xuất thức ăn gia súc (POU = sinh khối protein đơn bào). Giải ô nhiễm theo con đường sinh học qua con đường lên men sinh khí rõ ràng là cần được khuyến khích phát triển.

Chương 11

KĨ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ

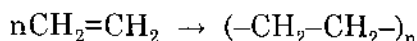
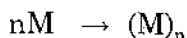
1. Khái niệm về các hợp chất cao phân tử

Hiện nay người ta thừa nhận các chất có khối lượng phân tử lớn hơn 5000 đvC (và có khi đến hàng triệu) thuộc về các hợp chất cao phân tử (polime). Trong thiên nhiên và đời sống hàng ngày chúng ta gặp nhiều hợp chất cao phân tử ở dạng vô cơ và hữu cơ. Hoá học đã tổng hợp được nhiều loại hợp chất cao phân tử, mang nhiều tính chất quý báu dùng cho các ngành kĩ thuật và đời sống.

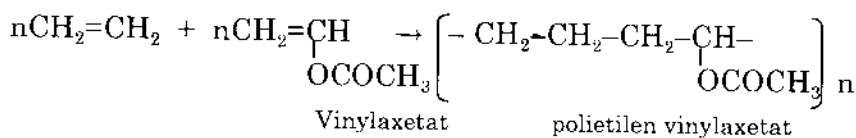
Hiện nay có 4 phương pháp chủ yếu để tổng hợp các hợp chất cao phân tử.

1.1. Trùng hợp dây chuyền (trùng hợp chuỗi)

Trùng hợp dây chuyền là phản ứng tạo polime từ monome ban đầu qua nhiều lần kết hợp theo cơ chế phản ứng dây chuyền và không tạo thành sản phẩm phụ đơn phân tử nào. Thành phần của mắt xích cơ bản giống thành phần của monome ban đầu.

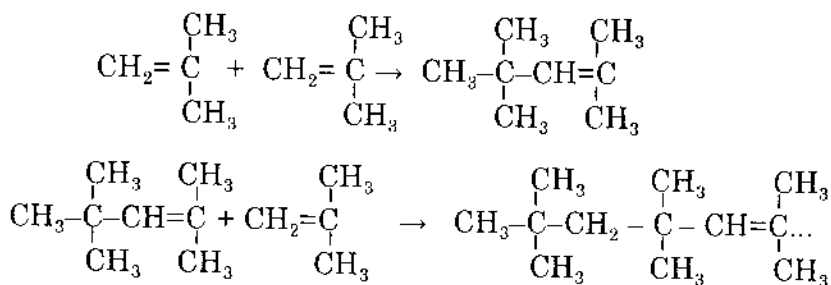


Khi có từ 2 loại monome trở lên tham gia phản ứng gọi là đồng trùng hợp.



1.2. Trùng hợp phân bậc

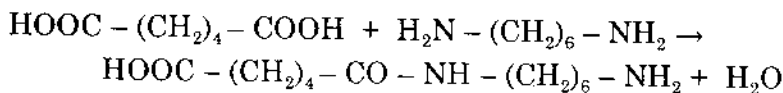
Trùng hợp phân bậc giống trùng hợp dây chuyền ở chỗ thành phần cơ bản của chất tham gia phản ứng không thay đổi $nM \rightarrow (M)_n$, ví dụ trùng hợp isobutilen có mặt axit sunfuric:



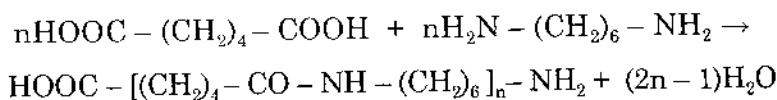
Khác nhau là phản ứng ở đây xảy ra dần dần từng bậc nhờ có sự dịch chuyển của những nguyên tử hay nhóm nguyên tử hoạt động và kèm theo việc tăng tương ứng khối lượng phân tử của polime isobutilen. Những hợp chất trung gian tạo thành bền vững và có thể tách ra khỏi môi trường phản ứng. Khả năng phản ứng của hợp chất trung gian và monome ban đầu là như nhau và mỗi tác động kết hợp của monome xảy ra với năng lượng hoạt hoá cao.

1.3. Trùng ngưng

Trùng ngưng là phản ứng kết hợp của monome có chứa 2 nhóm định chức trở lên, đồng thời tách ra chất thấp phân tử như H_2O , HCl v.v... Ví dụ trùng ngưng một điaxit và một diamine:



Tổng quát ta có



1.4. Chuyển hoá hoá học polime

Chuyển hoá hoá học polime là một biện pháp dùng để tổng hợp một số loại polime mới có tính chất thay đổi, trên cơ sở một số polime sẵn có. Ví dụ, cao su thiên nhiên và cao su tổng hợp sau khi được lưu hoá mới có độ bền đáp ứng yêu cầu sử dụng. Phản ứng của nhóm định chức, như xà phòng hoá polivinyl axetat thu được polivinyl ancôl, hoặc phản ứng tạo thành mạng lưới không gian, nhờ các hợp chất thấp phân tử, nối các mạch phân tử polime v.v... tạo ra các polime mới, không điều chế được từ các monome ban đầu.

Sau đây sẽ giới thiệu phương pháp sản xuất một số hợp chất cao phân tử.

2. Sản xuất polietilen

2.1. Tính chất và công dụng

Polietilen (PE) là chất rắn, màu trắng, hơi trong, không dẫn điện và nhiệt, không cho nước và khí thấm qua.

Polietilen có tính chất hoá học như hidrocarbon no: không tác dụng với các dung dịch axit, kiềm, thuốc tím và nước brom.

Do các tính chất trên, polietilen được dùng bọc dây điện, bọc hàng, làm màng mỏng che mưa, chai lọ, chế tạo thiết bị trong ngành sản xuất hoá chất, sử dụng làm vật liệu nền để chế tạo vật liệu composit.

Căn cứ vào tỉ trọng và mức độ phân nhánh, người ta chia PE ra làm 3 loại:

- PE tỉ trọng thấp (LDPE – 0,910–0,935g/cm³), có mạch nhánh.
- PE tỉ trọng thấp (LLDPE – 0,910–0,940g/cm³), có mạch thẳng.
- PE tỉ trọng cao (HDPE – 0,940–0,970g/cm³), có mạch thẳng, có phân tử khối cao.

LDPE là chất rắn, không cứng bằng HDPE, nhưng chịu bền va đập tốt hơn. HDPE có độ cứng cao hơn và nhiệt độ chảy mềm cũng lớn hơn. LLDPE có điểm nóng chảy, điểm kết tinh cao. Tính chất cơ học của PE phụ thuộc vào phân tử khối và độ kết tinh.

Tình hình tiêu thụ một số loại nhựa PE ở Tây Âu (bảng 11.1):

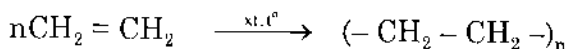
BẢNG 11.1. TÌNH HÌNH TIÊU THỤ MỘT SỐ LOẠI NHỰA PE Ở TÂY ÂU (1000 tấn)

Loại PE \ Năm	1997	1998	1999
LDPE/LLDPE	5734	6526	6980
HDPE	3920	4473	4799

Khối lượng sản xuất PE lớn nhất trong công nghệ sản xuất chất dẻo, sau đến polivinylclorua, rồi đến polistiren.

2.2. Các phương pháp sản xuất

Polietilen được sản xuất bằng cách trùng hợp etilen.



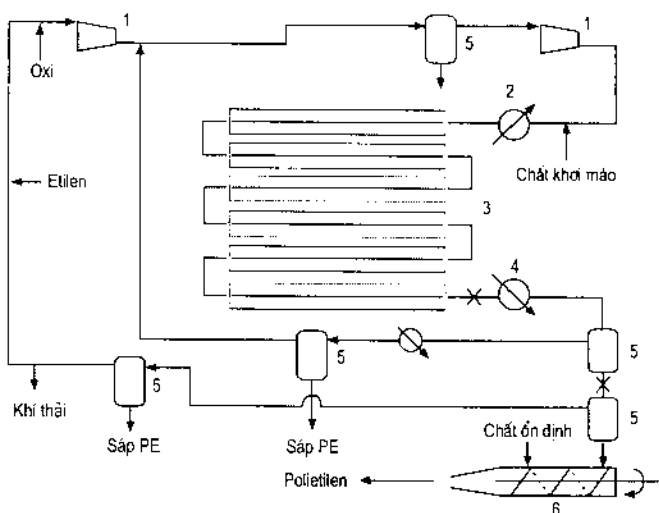
Có ba phương pháp sản xuất:

2.2.1. Trùng hợp ở áp suất cao (LDPE)

Trùng hợp etilen ở áp suất cao xảy ra theo cơ chế gốc có chất khơi mào oxi hoặc chất tạo gốc; phản ứng trùng hợp phát nhiệt mạnh nên cần thoát nhiệt và điều chỉnh nhiệt độ

chặt chẽ. Tốc độ trùng hợp và hiệu suất phụ thuộc nhiệt độ, áp suất, lượng chất khơi mào, sự sạch của khí (hàm lượng etilen ít nhất 99,9–99,99%). Áp suất tăng thì tăng hiệu suất, tốc độ trùng hợp, phân tử khối và tỉ trọng của polietilen. Trùng hợp ở áp suất cao thực hiện trong khối, trong thiết bị ống hay thiết bị có máy khuấy.

a. *Phương pháp thiết bị ống* (hình 11.1): Etilen, có lẫn lượng oxi (0,05–0,1%) khơi mào phản ứng, được nén ở máy nén (1) đến áp suất 150–350MPa, qua bộ phận tách dầu mỡ (5) và đun nóng (2) vào thiết bị trùng hợp loại ống (3). Thiết bị trùng hợp loại ống là một hệ thống ống thành dày, đường kính trong dưới 25mm, đặt nghiêng dưới dạng ống xoắn dài (hơn 100m). Ống có vỏ bọc, trong đó nước chảy mang nhiệt để làm lạnh hay đun nóng (thiết bị ống có ba vùng từ trên xuống: vùng đun nóng etilen đến 200°C, vùng trùng hợp giữ nhiệt độ ở 200–300°C, vùng làm nguội hạ nhiệt độ xuống 110–125°C), rồi qua thiết bị làm lạnh (4). Hỗn hợp polietilen thu được dưới dạng chảy lỏng và etilen chưa chuyển hoá được đưa sang bộ phận tách khí (5) (25–30MPa), rồi vào thiết bị chứa – tách (5) (0,1–0,3MPa). Nhờ áp suất hạ, khí etilen tách ra qua bình (5), để giữ lại các hạt polietilen, rồi đưa đi làm sạch trước khi được hồi lưu lại. Polietilen tập trung ở (6) được thêm chất ổn định, đưa đi trộn với chất màu và tạo hạt. Độ chuyển hoá một lần đạt 10–20%, qua hồi lưu, tổng hiệu suất đạt 95–97%.



Hình 11.1. Polime hoá etilen ở áp suất cao trong thiết bị ống
1. Bơm nén; 2. Thiết bị đun nóng; 3. Thiết bị ống xoắn trùng hợp etilen;
4. Thiết bị làm lạnh; 5. Thiết bị tách; 6. Thiết bị vút tải.

b. Phương pháp thiết bị khuấy: Là một bình thành dày 125–150mm, không có sự trao đổi nhiệt, mà điều chỉnh nhiệt độ qua lượng etilen đưa vào và hỗn hợp etilen–polietilen dẫn ra. Thiết bị cao 5–6m, làm việc theo chế độ trộn hoàn toàn, nếu bộ phận khuấy ngừng thì quá trình ngừng ngay lập tức và có thể nổ.

Polietilen áp suất cao có mạch nhánh và tỉ trọng thấp (LDPE), chỉ dùng được ở nhiệt độ thấp hơn 80°C, nếu không sẽ bị biến dạng. Chúng cách điện tốt, đàn hồi tốt, có độ ổn định hoá học cao ở các môi trường khác nhau. Người ta dùng dưới dạng màng, tấm, ống, khối... (đúc hay ép). Polietilen có thể gia công bằng các phương pháp khác nhau, có thể dán và hàn lại được.

2.2.2. Trùng hợp ở áp suất thấp (HDPE)

Gần đây người ta trùng hợp rộng rãi etilen ở áp suất thấp, theo cơ chế ion với xúc tác dị thể là halogenua của các kim loại chuyển tiếp hoặc crom oxit trên chất mang silic đioxit hoặc alumino silicat. Sản phẩm polime thu được có mạch thẳng, phân tử khối cao, tỉ trọng cao (HDPE), nhiệt độ chảy cao hơn 20°C so với polietilen áp suất cao có nhánh. Quá trình trùng hợp tiến hành trong dung dịch, huyền phù hoặc trong pha khí.

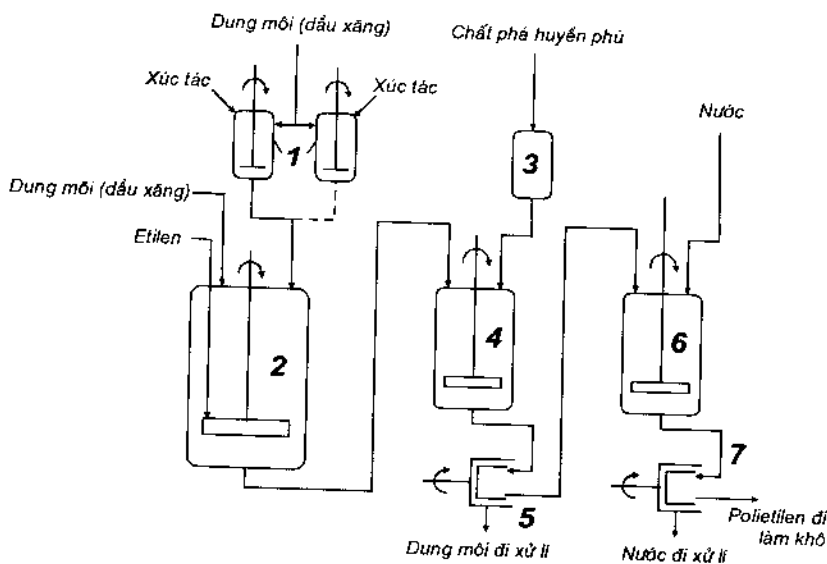
a. Trùng hợp trong dung dịch: Tiến hành ở áp suất 2–8 MPa, nhiệt độ $130\text{--}175^{\circ}\text{C}$, dung môi là hexan và xiclohexan. Xúc tác là phức chất xiclopentadien trên clorua kim loại chuyển tiếp. Phản ứng tiến hành trong dung dịch và polietilen hoà tan trong dung môi.

b. Trùng hợp huyền phù:

Sơ đồ thiết bị sản xuất polietilen theo phương pháp huyền phù được trình bày trên hình 11.2.

Xúc tác titan tetraclorua và nhôm trietyl hoặc $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ hoặc Al_2O_3 . SiO_2 đã chuẩn bị ở thùng (1), có dung môi là dầu xăng. Etilen nén đến áp suất 2–3 MPa, đưa vào thiết bị trùng hợp (2) có cánh khuấy, ở nhiệt độ $60\text{--}110^{\circ}\text{C}$. Kết thúc trùng hợp, dẫn hỗn hợp qua thiết bị (4) để phá huyền phù và xúc tác bằng ancôl (metanol, isopropanol, isobutanol) từ (3) dẫn vào (4). Sau đó dẫn hỗn hợp qua li tâm tách dung môi (5), polime đưa qua rửa bằng nước (6), và qua li tâm tách nước (7). Sản phẩm polietilen tiếp tục đưa đi sấy.

Trùng hợp etilen theo phương pháp huyền phù chiếm 70% polietilen sản xuất theo phương pháp tỉ trọng cao (HDPE). 1kg xúc tác cho hiệu suất 5000–20000kg polime.



Hình 11.2. Sơ đồ thiết bị sản xuất polietilen ở áp suất thấp theo phương pháp huyền phù

1. Thùng chuẩn bị xúc tác; 2. Thiết bị trùng hợp; 3. Thùng chứa ancol;
4. Thùng phá huỷ huyền phù (dùng ancol); 5. Li tâm tách dung môi và polime; 6. Thùng rửa; 7. Li tâm tách nước.

c. *Trùng hợp trong pha khí*: Tiến hành ở 80–100°C và áp suất 2MPa. Thời gian polime hoá là 4 giờ. Hiệu suất thiết bị đạt cao.

2.2.3. Trùng hợp polietilen mạch thẳng tỉ trọng thấp (LLDPE)

Phương pháp này etilen cùng với 5–12% buten-1 có mặt xúc tác Ziegler (halogen kim loại chuyển tiếp và ankyl nhôm) hoặc xúc tác Phillip ($\text{Cr}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ hoặc $\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$) thực hiện giống như phương pháp sản xuất etilen tỉ trọng cao (HDPE): trong dung dịch, huyền phù hoặc trong pha khí.

3. Sản xuất polivinyl clorua (PVC)

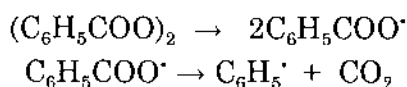
3.1. Tính chất và công dụng

PVC là một loại nhựa nhiệt dẻo, được sản xuất nhiều trên thế giới. PVC có tính ổn định hoá học tốt, bền với axit HCl, H₂SO₄, HNO₃ loãng và kiềm nồng độ 20% và nhiều loại muối; vì vậy nó được dùng làm ống dẫn, thùng đựng và bọc lót các thiết bị chống ăn mòn và chịu được một số hoá chất. PVC có nhiều tính chất tốt như bền cơ lí, cách điện, có thể thổi thành màng bọc gói, kéo sợi được. PVC thường được dùng dưới 2 dạng: PVC không hoá dẻo và PVC hoá dẻo. Khi cho các chất hoá dẻo vào PVC, sản phẩm trở nên co giãn tốt hơn, dễ gia công nhưng có làm giảm một số tính chất khác như độ bền hoá, nhiệt, cơ v.v...

3.2. Phản ứng trùng hợp PVC

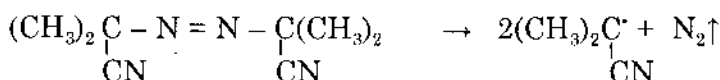
PVC được điều chế theo phương pháp trùng hợp cơ chế gốc tự do. Vì vậy phải dùng chất khơi mào phản ứng, thường dùng là:

– Peoxit benzoyl (C₆H₅COO)₂, do tác dụng của nhiệt, phân huỷ ra gốc tự do như sau:

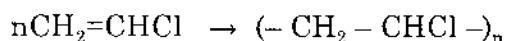


Chính các gốc benzoyl và gốc phenyl trên kích động phản ứng trùng hợp.

– Azo diisobutyronitrin



Các gốc trên khơi mào phản ứng trùng hợp PVC



3.3. Các phương pháp trùng hợp PVC

Có nhiều phương pháp để trùng hợp vinyl clorua thành PVC, chủ yếu là phương pháp nhũ tương và phương pháp huyền phù. Ngoài ra còn có phương pháp trùng hợp trong dung môi và trùng hợp khối; 2 phương pháp này ít được áp dụng do sản phẩm có chất lượng kém.

3.3.1. Phương pháp nhũ tương

Trong phương pháp này dung môi là nước, chất khơi mào là H_2O_2 , persulfat kim loại kiềm (chất khơi mào tan trong dung môi), vinyl clorua (monome) không tan trong dung môi. Vì thế phản ứng trùng hợp xảy ra ở khu vực tiếp xúc giữa vinyl clorua và dạng latex. Polime tạo thành sẽ ở trạng thái nhũ tương trong nước. Chất nhũ hoá là các loại xà phòng axit béo, hoặc muối natri isobutyl sunfo naphtalat. Ngoài ra còn cần thêm muối axetat hoặc photphat, cacbonat kim loại kiềm để làm muối đệm giữ pH từ 4 đến 9.

Nếu muốn có polime có khối lượng phân tử tương đối nhỏ có khả năng hoà tan tốt, thêm vào 0,2 – 5% iodoform. Khi kết thúc phản ứng, thêm vào hỗn hợp các dien liên hợp, các loại tecpen hoặc stiren.

Phương pháp này có ưu điểm có thể tiến hành liên tục, sản phẩm đồng nhất nhưng lại kém ổn định nhiệt.

3.3.2. Phương pháp huyền phù

Sản xuất PVC dùng dung môi là nước, chất khơi mào tan trong monome, quá trình kích thích và trùng hợp căn bản xảy ra trong các hạt monome. Polime tạo thành huyền phù trong nước. Sản phẩm PVC thu được tinh khiết hơn trùng hợp nhũ tương. Vì vậy, PVC được sản xuất theo phương pháp huyền phù nhiều hơn.

3.3.3. Trùng hợp trong dung môi

Có thể dùng 2 loại: dung môi không hoà tan polime và dung môi hoà tan cả monome và polime (ví dụ như dicloetan và axeton), polime ở dạng dung dịch. Phương pháp này tiến hành ở 35–40°C, thời gian trùng hợp kéo dài, tốn dung môi nên ít được dùng.

3.3.4. Trùng hợp khô

Thông thường tiến hành ở áp suất cao và nhiệt độ cao. Phương pháp này ít được sử dụng vì khó điều chỉnh nhiệt độ, sản phẩm khó gia công.

Sau đây giới thiệu phương pháp sản xuất PVC bằng phương pháp huyền phù.

3.4. Trùng hợp PVC theo phương pháp huyền phù trong nước

Do ưu điểm sản phẩm ổn định hoá học và nhiệt nên phương pháp này được dùng phổ biến trên thế giới.

3.4.1. Nguyên liệu

Nguyên liệu bao gồm vinyl clorua (VC), tỉ lệ $H_2O/VC = 1/1,1 - 0,9/1$. Chất khơi mào là peoxit benzoyl 0,3 – 0,7% so với khối lượng VC, nếu dùng azo diisobutyronitrin thì hàm lượng khoảng 0,1 – 0,3%. Chất nhũ hoá gelatin 0,5 – 0,7% khối lượng VC.

3.4.2. Giai đoạn trùng hợp (hình 11.3)

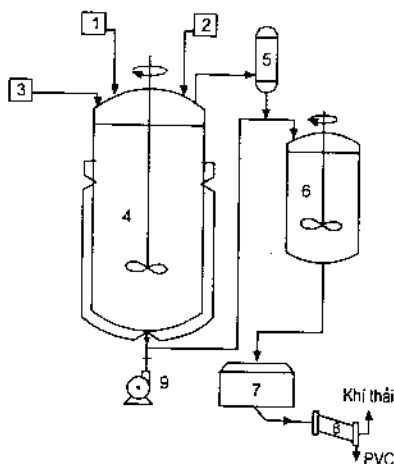
Nguyên liệu cho vào thiết bị trùng hợp (4) theo thứ tự nhất định: nước cất, dung dịch chất nhũ hoá gelatin, chất khơi mào và cuối cùng là VC. Trước khi cho VC vào phải dùng nitơ đuổi hết không khí trong thiết bị ra. Thiết bị có 2 lớp vỏ, giữa hai lớp vỏ cho nước nóng vào để nâng cao nhiệt độ bên trong và khi cần hạ thấp nhiệt độ thì cho nước lạnh vào.

Để kích thích phản ứng, đầu tiên cho nước nóng 70–80°C vào lớp vỏ ngoài. Nhiệt độ trong thiết bị sẽ nâng lên 40–70°C, áp suất thiết bị tăng tới 5–8at. Người ta giữ nhiệt độ khoảng 45°C và áp suất như trên để phản ứng phát triển mạch. Khi phản ứng gần kết thúc, áp suất hạ xuống, người ta nâng nhiệt độ lên 60–70°C để kết thúc phản ứng.

3.4.3. Giai đoạn cuối cùng

Để tách các chất nhũ hoá, chất khơi mào ra khỏi polime, người ta tháo hỗn hợp phản ứng sang thiết bị kiểm hoá (6) (thiết bị xử lí bằng kiềm). Sau đó rửa bằng nước cất, rồi li tâm (7), tách nước ra khỏi sản phẩm. Cuối cùng bột PVC được đưa đi sấy và đóng bao.

3.4.4. Dây chuyền sản xuất PVC theo phương pháp huyền phù (hình 11.3)



Hình 11.3. Sơ đồ dây chuyền sản xuất PVC theo phương pháp huyền phù

1. Thùng đo lượng H₂O; 2. Thùng chứa VC; 3. Thùng đo lượng dung dịch gelatin; 4. Thiết bị trộn hợp; 5. Thiết bị khử bọt; 6. Thiết bị xử lí bằng kiềm; 7. Máy li tâm tách nước; 8. Sấy và đóng bao; 9. Bơm.

4. Nhựa phenol fomandehit

Nhựa phenol fomandehit là một trong những loại nhựa ra đời sớm nhất và bắt đầu được sản xuất rộng rãi trong công nghiệp từ năm 1907–1919. Mặc dù ra đời sớm như vậy nhưng đến nay vẫn tiếp tục được nghiên cứu nhằm nâng cao chất lượng sản phẩm, phối hợp với các polime khác và sử dụng phụ gia mới để nhận được sản phẩm có nhiều tính chất cơ, lí, hoá đặc biệt.

Nhựa phenol fomandehit là một loại vật liệu kết cấu sử dụng rất phổ biến trong công nghiệp cơ khí, chế tạo ô tô, máy bay, công nghiệp điện và dân dụng. Nó được sử dụng dưới dạng keo dán giống keo ure fomandehit, sử dụng dưới dạng phaolit (là sản phẩm của nhựa rezol phenol fomandehit với các phụ gia như aminăng, cát sông, graphit v.v...) dùng chế tạo các tấm, các chi tiết của đường ống, bình và máy móc cho công nghiệp hoá chất v.v... Nhựa phenol fomandehit còn dùng làm sơn phủ, sản xuất dưới dạng bột ép, vật liệu sợi ép (cốt sợi có thể là sợi bông, sợi amiăng, sợi thuỷ tinh), vật liệu ép thành lớp, thành những tấm lớn, ống, thành các sản phẩm có hình dạng khác nhau.

4.1. Nguyên liệu

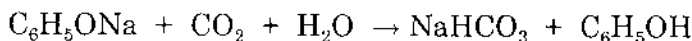
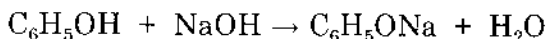
Nguyên liệu chính dùng cho sản xuất là phenol và andehit. Các chất thuộc họ phenol có từ 2 vị trí nguyên tử cacbon hoạt động ở o- và p- trở lên cũng được dùng để sản xuất nhựa. Ngoài ra còn có urotropin có vai trò đóng rắn nhựa.

4.1.1. Các hợp chất họ phenol: như phenol, o, p, m–crezol; 1,3,5 hoặc 1,2,4–xilenol, v.v...

Trong công nghiệp, phenol được điều chế bằng nhiều cách.

a. Tách từ khí than cốc: Khí than cốc là phần khí thoát ra khi sản xuất than cốc, có nhiệt độ 700–800°C, được làm lạnh

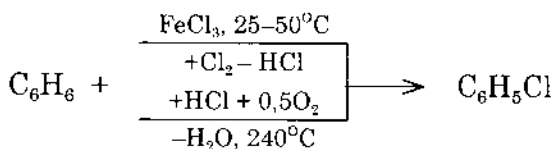
xuống 80–85°C. Người ta phun nước vào bình chứa khí cốc. Phần nhựa, bụi than, bồ hóng và các tạp chất cơ học gọi chung là nhựa than đá được ngưng tụ ở dạng lỏng có chứa 1,5–2% phenol. Khi chưng nhựa than đá thu được phân đoạn sôi ở 200–300°C là dầu nặng có chứa phenol, naphtalen, ở dạng hơi. Khi làm lạnh, dầu nặng, naphtalen ngưng tụ, hơi phenol bay ra được hấp thụ bằng dung dịch NaOH 10% dưới dạng natri phenolat C_6H_5ONa hoà tan trong nước, sau đó axit hóa dung dịch bằng CO_2 , thu được thành phần phenol 20–22%; *m*-crezol 20%; *o,p*-cresol 25–30%; xilenol 28%.



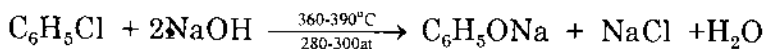
Phần lớn phenol (khoảng 90%) thu được bằng con đường tổng hợp.

b. Tổng hợp:

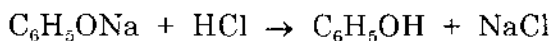
– Từ benzen sản xuất ra clo benzen trong pha lỏng ở 25–50°C với xúc tác $FeCl_3$, hoặc oxi clo hoá trong pha khí với hỗn hợp HCl–không khí ở 240°C, qua lớp xúc tác rắn $CuCl_2-FeCl_3/Al_2O_3$



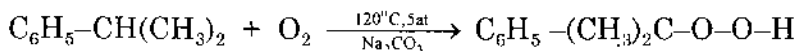
hoặc cho tác dụng với NaOH 10–15% hoặc Na_2CO_3 ở nhiệt độ cao 360–390°C và áp suất cao 280–300at:



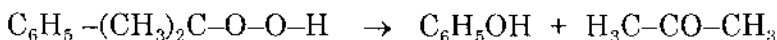
Axit hoá phenolat bằng HCl thu được phenol:



– Oxi hoá cumen (sản xuất từ benzen và propilen) bằng không khí, nhiệt độ 120°C, áp suất 5at, có mặt Na_2CO_3 tạo thành cumylhidropeoxit:



Việc phân huỷ cumylhidropeoxit trong dung dịch đồng thể (dung môi axeton hoặc phenol), trong môi trường axit H_2SO_4 0,1–2% ở 60–65°C hoặc phân huỷ trong hệ dị thể có mặt H_2SO_4 40%, nhiệt độ khoảng 50°C:

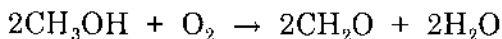


Phương pháp này có hiệu quả kinh tế cao và cả hai sản phẩm thu được đều quan trọng trong công nghiệp. Sản xuất 1 tấn phenol đồng thời thu được 0,62 tấn axeton. Ở Mỹ 1987, 97%, Nhật năm 1990–100%, thế giới sản xuất phenol 5 tr.t./năm từ cumen.

Crezol và xilenol cũng có thể sản xuất được bằng phương pháp tổng hợp. .

4.1.2. Anđehit (fomandehit, anđehit axetic và fufuran)

– Fomandehit được điều chế bằng cách oxi hoá rượu metylic có xúc tác Ag ở nhiệt độ 600°C (xem chương 10.2).



– Anđehit axetic (xem chương 10.3).

– Fufuran sản xuất chủ yếu bằng phương pháp thuỷ phân các phế phẩm nông nghiệp như rơm, rạ, lõi ngô dưới áp suất và nhiệt độ cao hơn 100°C. Ngoài ra có thể thuỷ phân than nâu nhận được fufuran.

4.1.3. Urotropin (hexametylen tetramin) $(CH_2)_6N_4$

Trong công nghiệp điều chế urotropin bằng cách ngưng tụ fomandehit với amoniac theo các phương pháp pha lỏng, pha khí hay pha hỗn hợp. Phương pháp hiện đại nhất là phương pháp pha khí.

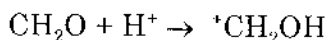
4.2. Quá trình trùng ngưng phenol và fomandehit

Nhựa phenol fomandehit thường được sản xuất ra dưới hai dạng là nhựa novolac (mạch thẳng, còn gọi là nhựa nhiệt dẻo) và nhựa rezol (mạch không gian, còn gọi là nhựa nhiệt rắn).

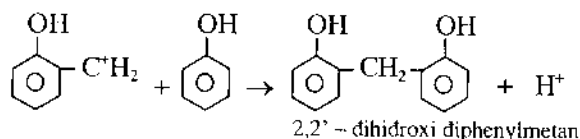
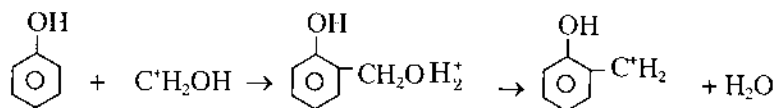
4.2.1. Sản xuất nhựa novolac

– Phản ứng tạo nhựa novolac

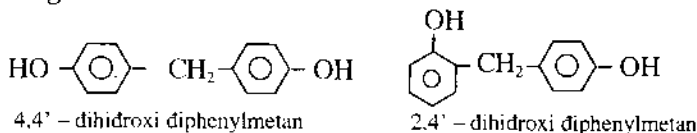
Trước tiên trong môi trường axit fomandehit bị proton hoá



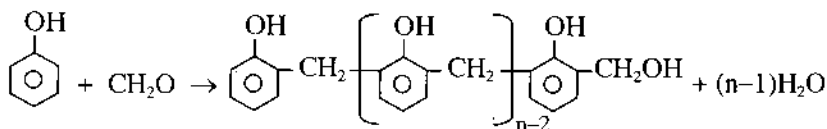
Tiếp theo phản ứng vào phenol



Đồng thời có:



Phản ứng tổng quát



– Các điều kiện tạo thành nhựa novolac

Nhựa novolac có dạng mạch thẳng, có khả năng nóng chảy và hoà tan, không đông rắn khi đun nóng. Nhựa novolac chủ yếu dùng để sản xuất bột ép và hỗn hợp ép với tốc độ nhanh. Nhựa novolac có thể biến thành nhựa nhiệt rắn bằng cách cho tác dụng với urotropin, ở điều kiện ép nóng tức là nhiệt độ cao và áp suất cao. Đây là tính năng quan trọng nhất của nhựa novolac điều chế từ phenol có 3 vị trí nguyên tử C hoạt động. Nồng độ phenol càng lớn thì độ hoá rắn càng cao.

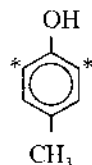
Nhựa novolac được hình thành trong các điều kiện sau:

Phenol tham gia phản ứng: phải có từ 2 vị trí nguyên tử C hoạt động ở o- và p- trở lên.

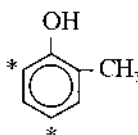
(*) là vị trí có nguyên tử C hoạt động.

Trong trường hợp sử dụng phenol có 3 vị trí nguyên tử C hoạt động cần cho dư phenol.

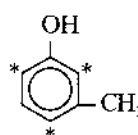
Tỉ lệ phenol / fomanđehit: là 6/5 hay 7/6.



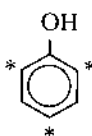
p-crezol



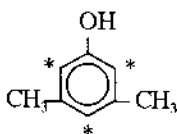
o-crezol



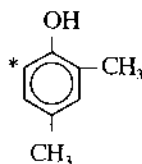
m-crezol



phenol



1,3,5-xilenol



1,2,4-xilenol

Tính chất của nhựa novolac phụ thuộc vào tỉ lệ phenol/andehit. Nếu giảm tỉ lệ phenol xuống thấp thì sẽ tạo thành nhựa rezol ngay trong môi trường axit.

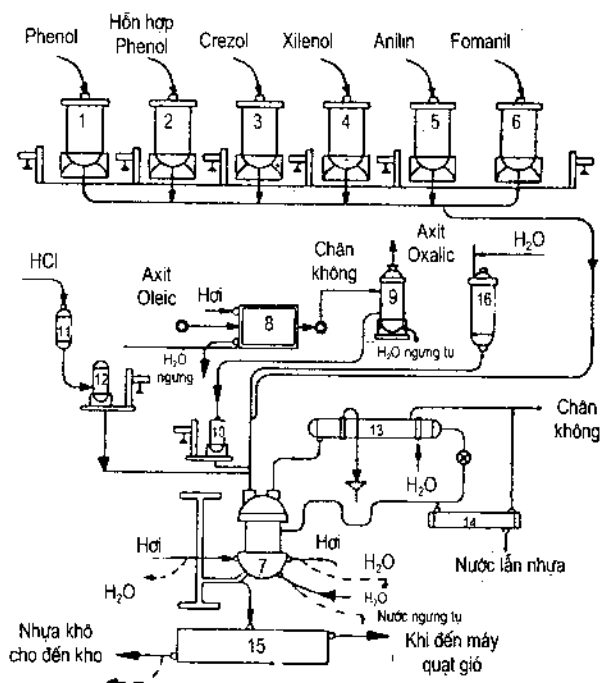
Độ axit của môi trường: Khi tiến hành phản ứng với tỉ lệ phenol/andehit là 1/1 thì ở giai đoạn đầu tạo thành rượu benzylic. Trong môi trường axit ($\text{pH} < 7$) rượu benzylic không bền vững, nhanh chóng tạo thành nhựa nhiệt dẻo. Xúc tác axit thường dùng là HCl , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, HCOOH . Xúc tác có thể tách ra hoặc ở lại trong nhựa dưới dạng tự do hay dạng kết hợp. Xúc tác có ảnh hưởng đến màu sắc, độ bền ánh sáng của nhựa, tốc độ phản ứng, sấy và xử lý nhiệt.

Thường dùng HCl làm xúc tác chủ yếu để sản xuất nhựa novolac dùng làm bột ép, còn axit oxalic $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ để sản xuất nhựa novolac cung cấp cho công nghiệp sơn.

Các điều kiện ngưng tụ và sấy: Tính chất của nhựa novolac phụ thuộc nhiều vào điều kiện ngưng tụ và sấy. Nếu thời gian ngưng tụ kéo dài hơn thì phenol kết hợp với fomandehit hoàn toàn hơn. Khối lượng phân tử trung bình và hiệu suất nhựa cao hơn. Tiến hành sấy nhựa nhằm mục đích tách hết nước và các chất không tham gia phản ứng (phenol, fomandehit, HCl) và để hoàn thiện quá trình ngưng tụ sâu hơn ở nhiệt độ cao. Thời gian sấy và nhiệt độ cuối ảnh hưởng đến chất lượng nhựa.

Tác dụng của urotropin: Nhựa novolac tác dụng với urotropin trong quá trình ép nóng (160–180°C), tạo thành sản phẩm không nóng chảy, không hoà tan (rezit), sản xuất bột ép. Phản ứng tiếp tục cho đến khi nào tất cả nhóm metilen kết hợp hết với nhân phenol, còn NH_3 bốc ra dưới dạng sản phẩm phụ. Tuy vậy vẫn còn một lượng nitơ nằm lại trong nhựa rezit.

Dây chuyền và thiết bị sản xuất nhựa novolac (hình 11.4.)



Hình 11. 4. Sơ đồ sản xuất nhựa novolac theo phương pháp gián đoạn
1, 2, 3, 4, 5, 6, 10. Thùng đo khối lượng; 7. Thiết bị phản ứng; 8. Thiết bị đun nóng; 9, 11, 16. Thùng cao vị; 12. Thùng đo khối lượng hay thể tích;
13. Thiết bị làm lạnh; 14. Thùng nhận chân không; 15. Phòng chứa để làm lạnh.

Nguyên liệu từ các thùng chứa được bơm lên thùng đo khối lượng (6) rồi từ đó tự động chảy vào thiết bị phản ứng (7), axit clohidric từ thùng cao vị (11) chảy vào thùng đo khối lượng hay thể tích (12). Khuấy đều, thêm axit HCl thế nào để $\text{pH} = 1,6\text{--}2$. Đun nóng hỗn hợp đến $55\text{--}60^\circ\text{C}$ trong vòng 30 phút sau đó ngừng gia nhiệt vì nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng từ từ tăng lên nhờ nhiệt phản ứng.

Thiết bị làm lạnh (13) lúc đó phải làm việc ngược chiều, ngưng tụ hơi và cho chảy trở lại thiết bị phản ứng (7). Khi ngưng tụ phenol với fomadehit, nhiệt toả ra là 90 kJ/mol phenol.

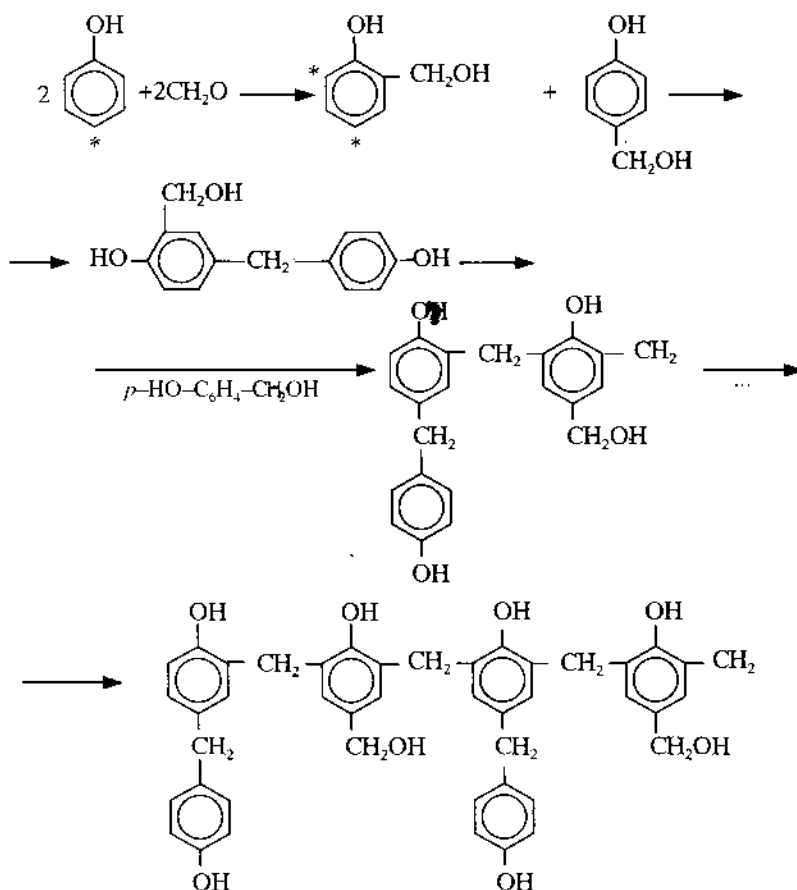
Khi nhiệt độ hỗn hợp đạt tới $98\text{--}100^\circ\text{C}$ và bắt đầu sôi thì ngừng khuấy, cho nước vào vỏ bọc ngoài để làm lạnh nhưng chú ý phải duy trì cho hỗn hợp sôi nhẹ. Qua 20 phút kể từ khi bắt đầu sôi lại, cho máy khuấy chạy và thêm phần xúc tác thứ hai (0,056 phần khối lượng xúc tác cho 100 phần phenol). Sau 25 phút cho hơi nước áp suất $1,0\text{--}1,5\text{at}$ vào vỏ bọc ngoài thiết bị (7) và giữ cho hỗn hợp sôi thêm 50 phút nữa. Sau đó ngừng đun nóng và lấy mẫu để xác định tỉ trọng. Mỗi loại nhựa có một tỉ trọng xác định nằm trong khoảng $1,17\text{--}1,20\text{g/cm}^3$. Nếu như tỉ trọng bé hơn trị số cho phép thì giữ cho hỗn hợp sôi đến khi đạt được giá trị mong muốn. Quá trình trùng ngưng kết thúc ở đó và vận van cho thiết bị làm lạnh thông với thùng chân không (14) để sấy nhựa. Khi kết thúc quá trình sấy, đưa xuống phòng chứa (15) để làm lạnh và đưa đến kho chứa.

Ngoài ra còn có loại sơ đồ sản xuất nhựa novolac theo phương pháp liên tục, dùng một dãy thiết bị phản ứng đặt nối tiếp thành một hệ tác dụng liên tục. Có thể chuyển dây chuyền sản xuất gián đoạn sang dây chuyền sản xuất liên tục bằng cách lắp nối 3–4 thiết bị gián đoạn và dùng thêm thiết bị làm lạnh ở từng thiết bị.

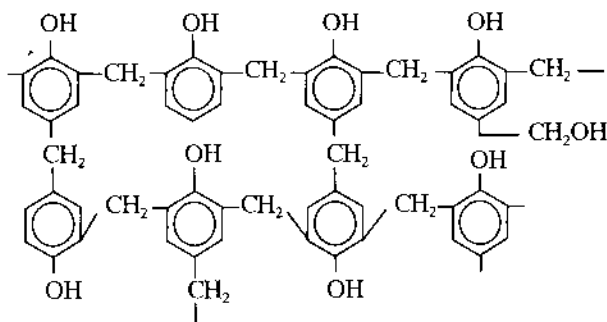
4.2.2. Sản xuất nhựa rezol

a. Phản ứng tạo nhựa rezol

Đặc trưng của phenol tham gia tạo nhựa rezol có ảnh hưởng đến tốc độ ngưng tụ và độ nhiệt rắn của nhựa. Chỉ có phenol với 3 vị trí C hoạt động mới tham gia phản ứng tạo nhựa rezol; m-crezol cũng giống như phenol, đều có 3 vị trí nguyên tử cacbon hoạt động ở o và p, nên có khả năng tạo thành nhựa nhiệt rắn.



Tiếp tục ngưng tụ các phân tử rezol tạo thành polime không gian (rezit)



b. Các điều kiện tạo thành nhựa rezol

+ Đặc trưng của phenol tham gia tạo nhựa rezol có ảnh hưởng đến tốc độ ngưng tụ và độ nhiệt rắn của nhựa. Chỉ có phenol với 3 vị trí nguyên tử C hoạt động ở o và p mới tham gia phản ứng tạo nhựa rezol; m-crezol cũng giống như phenol, đều có 3 vị trí nguyên tử cacbon hoạt động ở o và p, nên có khả năng tạo thành nhựa rezol.

+ Nhựa rezol làm bột ép thường lấy tỉ lệ phenol/fomandehit là 6/7. Khi sản xuất nhựa đúc thì cho fomandehit nhiều, tỉ lệ phenol/fomandehit là 1/2 – 3. Tốc độ ngưng tụ tỉ lệ thuận với hàm lượng xúc tác và fomandehit trong hỗn hợp phản ứng. Tỉ lệ các cấu tử không có ảnh hưởng quyết định như khi ngưng tụ nhựa novolac. Khi ngưng tụ trong môi trường kiềm, vẫn thu được nhựa rezol khi thừa phenol.

+ Trong môi trường kiềm $pH > 7$ dù tỉ lệ giữa phenol và fomandehit thay đổi trong giới hạn rộng, cũng chỉ tạo thành nhựa rezol. Những xúc tác thường dùng là NaOH, Ba(OH)₂, NH₄OH và có thể dùng Na₂CO₃, NaSO₄... Phenol còn lại hoà tan trong nhựa gọi là “phenol tự do”.

+ *Nhiệt độ phản ứng được nâng dần đến 60–65°C* trong 15–20 phút bằng hơi nước ở vỏ bọc ngoài thiết bị ngưng. Nhờ phản ứng toả nhiệt, nhiệt độ tăng dần đến 96–98°C, lúc đó không cần cho hơi nước vào nữa. Tiếp tục cho hỗn hợp sôi 40–60 phút ở nhiệt độ đó. Nhiệt của phản ứng tạo thành nhựa rezol (55kJ/mol) ít hơn so với nhựa novolac (90kJ/mol), vì vậy dung dịch phản ứng sôi yếu hơn. Kết thúc quá trình trùng ngưng lúc hỗn hợp đục mờ ở nhiệt độ sôi.

+ *Quá trình sấy nhựa ở điều kiện chân không, hơi nước bốc ra ở 60–70°C.* Sau khi sấy xong nhựa được rót vào khay hoặc rót vào toa lạnh đặc biệt. Nhựa rezol chỉ bảo quản được trong vài ngày. Nhựa cũng được nghiền như nhựa novolac dùng để sản xuất bột ép. Nhựa rezol (hay bakelit) dùng để làm màng sơn và keo dán (khi sản xuất gỗ dán). Khi dùng làm màng sơn, nên cho rượu 50–60% hoà tan nhựa ngay sau khi sấy xong, để an toàn cần khuấy 40–90 phút.

Tuỳ độ đóng rắn nhựa rezol có 3 dạng: bakelit A là hỗn hợp những chất có phân tử khối không cao, đun nóng thì chảy, hoà tan trong rượu hay axeton, có cấu trúc mạch dài. Bakelit B là sản phẩm ở giai đoạn 2, đun nóng lên hay để lâu thì ngưng tụ thành mạch có nhánh, chỉ hoà tan có hạn trong axeton, mà chủ yếu trương lên, đun nóng không chảy mà chỉ mềm ra thành dẻo. Bakelit C (rezit) là giai đoạn cuối trong sản xuất các vật dụng (ở nhiệt độ và áp suất cao hơn), rezit không nóng chảy và không hoà tan, đun nóng cũng không mềm ra, trong dung môi không trương lên. Rezit có cấu trúc không gian do có liên kết ngang giữa các mạch.

Dây chuyền sản xuất nhựa rezol cũng tương tự như dây chuyền sản xuất nhựa novolac.

Nhựa rezol có thể trở thành nhựa novolac như xử lí chúng bằng một lượng thừa phenol.

5. Cao su

5.1. Khái niệm chung

Cây cao su có nguồn gốc ở Nam Mỹ, mọc hoang dại trên địa bàn rộng 5–6 triệu km², bao gồm toàn bộ lưu vực sông Amazon và các vùng kế cận. Nó mang tên *cao su* vì theo tiếng người da đỏ Maynatxơ (Mainas) ở vùng này, “Cao” nghĩa là gốc và “Ochu” nghĩa là khóc, nếu cứa vào vỏ cây thì có một thứ nhựa trắng chảy ra.

Đầu thế kỉ XX, nhu cầu về cao su bắt đầu phát triển, nhưng mới có một sản lượng nhỏ cao su thiên nhiên. Để chuẩn bị cho chiến tranh thế giới thứ I, năm 1912 Đức đã sản xuất được 2500 tấn cao su nhân tạo. Năm 1952 có 2 triệu tấn, trong đó 1 triệu tấn cao su nhân tạo. Năm 2000, cao su thiên nhiên cần 12,3 triệu tấn và sản xuất được 8,9 triệu tấn. Như vậy sản xuất cao su thiên nhiên còn có thị trường để phát triển. Các chuyên gia đã tính sơ bộ là cao su có đến 50000 công dụng và ngày nay càng có nhiều hơn nữa. Ví dụ: vỏ, ruột bánh xe, ống cao su, giày dép, đế giày dép, sản phẩm đúc, sản phẩm kĩ thuật trong kĩ thuật xe hơi, vải cao su, dụng cụ y tế, giải phẫu, găng tay, ống truyền máu, trang bị cho xi lanh máy móc, sản phẩm chống mài mòn, kẹo, nhựa, hồ dán, vỏ bọc dây điện, v.v...

Việt Nam có nguồn nguyên liệu cao su thiên nhiên. Vì vậy ngành cao su có khả năng phát triển nhanh, mạnh kể cả việc thành lập các xí nghiệp cao su lớn. Hàng trăm cơ sở sản xuất nhỏ ở miền Nam, và một số xí nghiệp ở miền Bắc như Công ti cao su Sao Vàng, Hóc Môn và nhiều cơ sở nhỏ đang

sản xuất nhiều mặt hàng cao su. Nhu cầu tiêu thụ trong nước vẫn đang tăng nhanh, một số mặt hàng cao su cao cấp vẫn còn nhập khẩu. Trước mắt và lâu dài ngành cao su còn cần phát triển.

5.2. Cao su thiên nhiên

5.2.1. Mủ cao su

Mủ cao su là một dung dịch keo, thành phần hoá học gồm:

Cao su	35 – 40% (cis-1,4-poliisopren)
Nhựa	2%
Đường và inositols	1%
Chất đậm	2%
Chất khoáng	0,5%
Nước	50 – 60%

5.2.2. Sơ chế mủ cao su

– Trước khi *mủ nước* về đến nhà máy, để tránh đông tụ người ta cho vào dung dịch amoniac 3% và fomalin 5% hoặc hỗn hợp amoniac và axit boric. Fomalin được cho vào chén cạo lúc lấy mủ, còn amoniac cho vào thùng chứa khi thu mủ. Mủ nước được cho vào bể lắng dung tích 1–20m³ có cánh khuấy để trộn đều, kiểm tra sơ bộ chất lượng.

Mủ tạp (loại mủ đông đặc trên miệng vết cạo, hoặc chảy vào chén sau khi đã gọt mủ, mủ dính trên vỏ cây...) được ngâm trong nước, axit HCl, axit oxalic, hoặc các chất chống lão hoá như EDTA, thioure.

Mủ đất (loại mủ đã rơi xuống đất do đã tràn ra khỏi chén) cần phải nhặt riêng; trước khi tồn trữ cần phải được rửa sạch nhờ máy quay tròn hình trụ có đục lỗ, cho dung dịch hoá học thích hợp để tẩy các chất bẩn, chất độc.

– *Lọc mủ và làm đông tụ mủ nước:*

Lọc tách mủ đông, cành lá, vỏ cây, dùng rây lọc đơn giản hoặc máy lọc quay tròn đông tụ trong bể dung tích 1500 lít cổ từ 99–120 vách ngăn. Bể bằng nhôm, ximăng, hoặc sắt tráng men hay phủ sơn, tốt nhất bằng thép không rỉ, vách ngăn xếp cách nhau 1,5–2cm.

Sau khi mủ đông tụ, kéo vách ngăn ra, ngâm tiếp qua đêm, vớt bằng mủ ra chế biến. Đây là cách đông tụ cổ điển.

– Tiếp theo người ta *chế biến mủ đông tụ thành các dạng tờ mỏng, hạt, thanh, crep* rồi đem sấy khô. Sau đó đem đóng bánh, bảo quản và tồn trữ để xuất đi nơi chế biến thành sản phẩm cao su.

5.2.3. Chế biến sản phẩm cao su thiên nhiên

Để chế tạo các mặt hàng cao su, người ta thường dùng hai thứ nguyên liệu: mủ nước ở nồng độ bình thường hoặc đã được cô lại cho đậm đặc; mủ khô vẫn có tính đàn hồi.

a. Sơ luyện cao su: Trước tiên cần phải làm cho cao su trở nên mềm dẻo bằng cách phân cắt mạch cao su phân tử lớn thành mạch phân tử nhỏ hơn, khoảng 400000đvC, được một thứ bột nhão giống như bột bánh mà ta có thể nặn, đúc thành hình dạng theo ý muốn.

Máy cán cao su gồm 2 hình trụ bằng gang rất cứng chắc, quay ngược chiều nhau và có vận tốc khác nhau, một quay nhanh, một quay chậm. Hình trụ quay chậm nếu có vận tốc là 1 thì hình trụ quay nhanh có vận tốc là 1,4. Trong các máy cán, hình trụ quay chậm có vận tốc khoảng vài vòng mỗi phút.

Trước khi cao su vào máy cán, cần làm cho cao su trở nên mềm và xốp giống như một tờ crep, rồi chuôi vào giữa 2 hình trụ để cho máy cán khô, không phun nước như ở ổ máy cán crep. Cao su chèn vào giữa hai hình trụ sẽ bị cán thành một cuộn nhỏ

lên giữa hai hình trụ, cung cấp dần nguyên liệu cho máy hoạt động. Sau khi máy chạy được khoảng 10 phút, các cao phân tử cao su bị cắt ngắn thành bột nhão nóng, dính và rất dẻo.

Các máy cán hiện đại quay nhanh nên nhiệt toả ra nhiều làm cho cao su sau khi ra khỏi máy có nhiệt độ khoảng 80–100°C.

b. Hỗn hợp luyện hay nhào trộn các phụ gia: Để chế tạo các mặt hàng cao su, người ta thường pha trộn với cao su nhiều chất có các tác dụng sau:

- Gây nên hoặc xúc tiến sự lưu hoá..
- Cải thiện cơ, lí tính của cao su.
- Phòng chống sự lão hoá cao su.

Các chất này (chất lưu hoá, chất xúc tiến sự lưu hoá, chất màu, chất độn, chất chống lão hoá, chất hoá dẻo...) phải được pha trộn theo một quy trình nhất định và theo một liều lượng định sẵn tuỳ thuộc sản phẩm mà ta muốn chế tạo.

Máy nhồi có dung tích 100–150 lít, có khi lớn hơn (800 lít). Với các máy nhồi hiện đại, máy quay nhanh nên nhiệt độ cao su tăng cao, khi ra khỏi máy nhiệt độ cao su là 170°C. Ra khỏi máy này, cần giảm nhiệt độ để tránh cao su có thể bắt đầu bị lưu hoá, ảnh hưởng đến phẩm chất sản phẩm, nên cho sang máy nhồi thứ hai có nước chảy trong lòng hai hình trụ. Máy nhồi thứ hai này có nhiệm vụ làm nguội hỗn hợp cao su xuống đến nhiệt độ môi trường bên ngoài và cán cao su thành lá trơn láng, có bề dày khoảng 1–1,5cm.

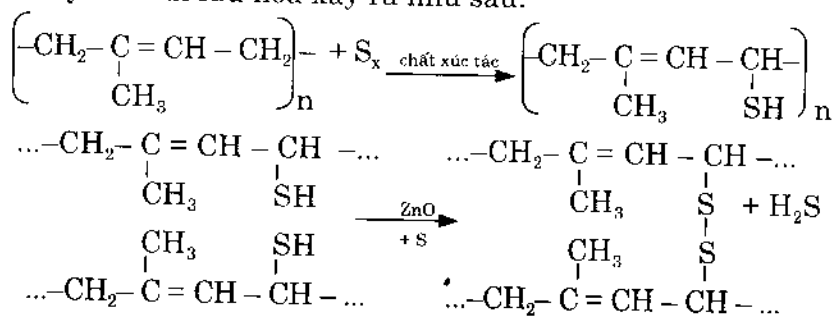
Sau khi nguội, hỗn hợp cao su trở nên cứng hơn và giống như bột làm bánh mì.

c. Gia công hỗn hợp cao su: trước khi lưu hoá như cán mỏng, dần thành sợi hoặc thành ống, đúc lớp xe, đế giày v.v...

d. Sự lưu hoá: Sự nhào trộn chỉ có tác dụng làm cho cao su trở nên mềm dẻo, dễ đổ khuôn và dễ nhào trộn với các chất khác, nhưng sau một thời gian thì cao su bị hư hỏng (lão hoá) do tác dụng của ánh sáng và nhiệt độ. Trời nóng, cao su trở nên mềm và có tính dính; còn trời lạnh thì cao su trở nên cứng, rắn và giòn, dễ gãy vỡ.

Sự lưu hoá nhờ tác dụng của lưu huỳnh, nhiệt độ (trên 120°C) và áp suất cao hạn chế được sự lão hoá, cải thiện được nhiều tính chất cơ lí của cao su (chống mài mòn, chống rách, tăng độ bền chắc, giảm ảnh hưởng của nhiệt độ). Bản chất là tạo liên kết ngang $-S-S-$.

Quá trình lưu hoá xảy ra như sau:



Dưới tác dụng của nhiệt độ và áp suất, lưu huỳnh chảy lỏng và kết hợp các chuỗi phân tử cao su với nhau. Sự lưu hoá tạo ra một mạng lưới chặt hơn trước khi nhào trộn. Nhờ tác dụng của lưu huỳnh cùng với các chất xúc tác tăng tốc độ lưu hoá, cộng thêm các chất độn và chất phụ gia (muội than, đất sét), cao su lưu hoá cứng chắc hơn và có tính chất cơ lí cao hơn cao su nguyên chất.

Vải tấm cao su có thể lưu hoá bằng không khí nóng ở 130°C , còn ống cao su lưu hoá ở 140°C trong nồi hấp. Lớp xe

thường lưu hoá ở nhiệt độ 160°C , có khi cao hơn. Để giầy thường lưu hoá ở 200°C .

5.2.4. Công nghiệp cao su mủ nước (hay công nghệ latex)

Từ lâu thổ dân Nam và Trung Mỹ đã dùng mủ nước để chế tạo bóng, chai lọ, bình chứa, dầy, dép bằng cao su. Nhưng ở quy mô công nghiệp chỉ mới phát triển sau năm 1930, từ khi người ta chế biến được mủ nước cao su đậm đặc để sản xuất nhiều mặt hàng mới.

Phương pháp chế biến từ mủ nước thường dùng là phương pháp nhúng. Người ta dùng những khuôn bằng sứ, thuỷ tinh, nhôm, gỗ đánh vecni, rồi nhúng vào mủ nước có pha trộn thêm chất lưu hoá, chất tăng tốc độ lưu hoá, chất chống lão hoá v.v... Nhúng đi nhúng lại nhiều lần để được độ dày thích hợp bọc ngoài mặt khuôn. Sau đó đem phơi trong không khí nóng 80°C . Khi cao su đã khô, người ta lưu hoá trong không khí khô hoặc bằng cách nhúng vào nước sôi.

Phương thức nhúng được dùng để làm núm vú cho trẻ sơ, găng giải phẫu, găng nội trợ, đồ chơi trẻ em, dụng cụ y khoa, kế hoạch hoá gia đình.

5.3. Cao su tổng hợp

Cao su thiên nhiên chỉ đáp ứng được 1/3 nhu cầu cao su thế giới. Các loại cao su tổng hợp, đặc biệt là cao su buna-S (đồng trùng hợp butadien và stiren), cao su buna-N (đồng trùng hợp butadien với acryl nitrin), cao su chloropren (trùng hợp 2-clo butadien) cũng như cis-1,4-polibutadien và cis-1,4-poliisopren (dạng stereo cao su) có ý nghĩa quan trọng. Người ta sử dụng hai phương pháp trùng hợp huyền phù và trùng hợp dung dịch để sản xuất cao su tổng hợp.

5.3.1. Nguyên liệu

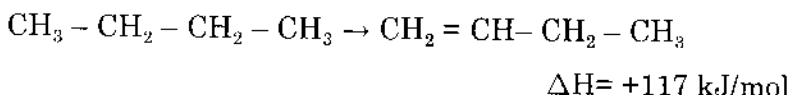
Những năm gần đây, butadien là một trong những monôme chủ yếu để sản xuất cao su tổng hợp. Trong công nghiệp cao su tổng hợp, người ta điều chế butadien bằng cách khử hydro của butan và đi từ axetilen.

a. Điều chế từ butan

Phản ứng khử hydro của butan có thể thực hiện theo hai giai đoạn:

+ Điều chế butilen từ butan

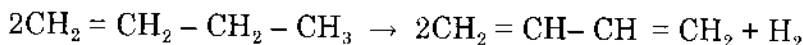
Giai đoạn này được mô tả bằng phương trình phản ứng:



Quá trình được thực hiện ở áp suất thường, nhiệt độ 550 – 575°C, xúc tác $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Xúc tác dễ bị mất hoạt tính khi có nước, vì vậy cần sấy khô trước khi đưa vào phản ứng, hiệu suất phản ứng là 75–80%.

+ Điều chế butadien từ butilen

Từ thiết bị khử hydro, hỗn hợp khí được đưa vào thiết bị phân li. Butan chưa phản ứng được trở lại để chuyển hoá tiếp tục, còn butilen tạo thành được đưa vào tiếp tục khử hydro theo phản ứng:

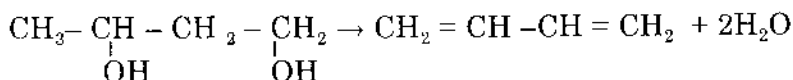
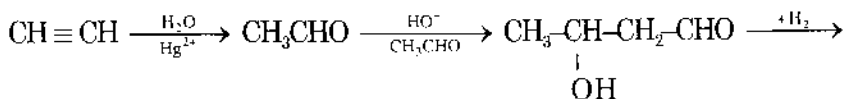


Phản ứng thực hiện với xúc tác là hỗn hợp các oxit kim loại như MgO , Fe_2O_3 , CaO , K_2O và nhiệt độ khoảng 600–650°C trong thiết bị tiếp xúc đoạn nhiệt. Vì phản ứng tăng thể tích, nên để tăng hiệu suất của phản ứng, trong công nghiệp, người ta giảm áp suất riêng của các chất phản ứng bằng cách trộn thêm hơi nước quá nhiệt. Tỷ lệ giữa nguyên liệu đầu và hơi nước

trong khoảng từ 1/10–1/20. Trước khi trộn với nguyên liệu, hơi nước có nhiệt độ 720–750°C; do đó, hơi nước còn có tác dụng làm cho hỗn hợp khí đạt được nhiệt độ phản ứng. Hiệu suất chuyển hoá butilen khoảng 22–28%, tức là hiệu suất tạo thành butadien khoảng 18–23% lượng khí tham gia cả quá trình.

b. Điều chế từ axetilen:

Sản xuất butadien từ nguồn nguyên liệu là axetilen qua andehit axetic, xúc tác niken, nhiệt độ 110°C và áp suất 30MPa tạo ra 1, 3 – butadiol. Giai đoạn cuối cùng 1, 3 – butadiol chuyển thành 1, 3 – butadien với xúc tác natri poliphosphat ở 270°C trong pha khí (dehidrat hoá):

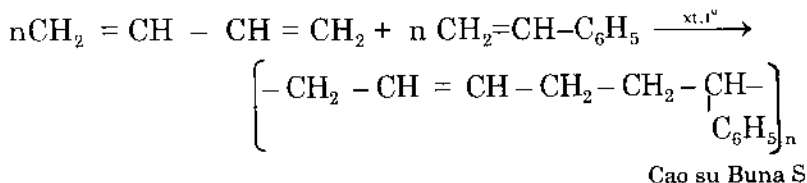


Hiệu suất tạo thành butadien từ andehit axetic theo phương pháp bốn giai đoạn là 70%. Với 1,5kg axetilen được 1kg butadien.

5.3.2. Sản xuất cao su tổng hợp

a. Trùng hợp nhũ tương

– *Cao su Buna S*: là sản phẩm của phản ứng đồng trùng hợp 1,3– butadien với stiren:



Trùng hợp nhũ tương là phương pháp quan trọng trong kĩ thuật để tổng hợp cao su butadien – stiren (buna – S). Phản ứng trùng hợp tiến hành theo cơ chế gốc của butadien và stiren cho sản phẩm đồng trùng hợp butadien – stiren. Buna S chứa 25 đến 30% stiren. Chất khơi mào thường dùng là hidropexit trong hỗn hợp với muối sắt (II) và amin. Chất tạo huyền phù là muối natri của axit béo, axit nhựa thông. Cuối cùng cho chất điều hòa vào (ví dụ dodexylmecaptan) thực hiện phản ứng tắt mạch và việc tách sản phẩm thực hiện dễ dàng.

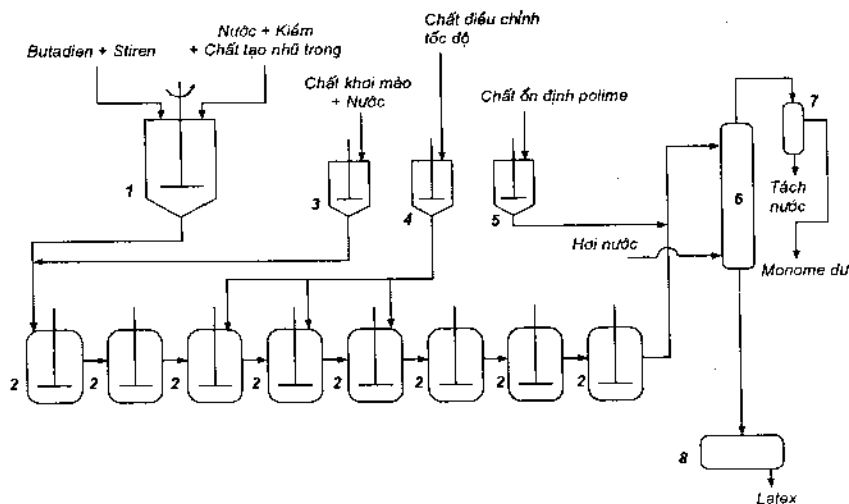
Việc sản xuất cao su buna S có thể tiến hành theo phương pháp nóng với nhiệt độ 50°C , còn phương pháp nguội khoảng 5°C . Sau khi trùng hợp, butadien và stiren dư được tách ra khỏi sản phẩm nhờ hơi nước, thu được cao su latex trong thiết bị. Người ta cho thêm vào đó N-phenyl- β -naphtylamin để chống lại ảnh hưởng của ánh sáng và sự oxi hoá của oxi không khí. Sản phẩm qua lọc, rửa và làm khô thu được cao su dạng latex đem chế biến.

Cao su buna S bền hơn cao su buna nên được dùng để sản xuất lốp xe ô tô, giấy cao su và các thiết bị khác. Trong số các cao su tổng hợp, cao su buna S được sản xuất nhiều nhất.

Sơ đồ thiết bị sản xuất cao su buna S được trình bày trên hình 11.5.

Hỗn hợp butadien và stiren được đưa vào thiết bị tạo nhũ tương (1) cùng với nước, kiềm và chất tạo nhũ (oleat natri, xà phòng colophan). Nhũ tương tạo thành từ (1) cùng với chất khơi mào từ (3) được dẫn vào thiết bị trùng hợp (2), gồm từ 8 đến 12 thùng nối tiếp. Chất điều chỉnh tốc độ trùng hợp từ thùng (4) được dẫn vào các thiết bị trùng hợp (2) tiếp theo. Quá trình trùng hợp tạo thành polime và còn có monome dư

ở thiết bị trùng hợp (2) cuối cùng. Người ta dẫn chất ổn định polime từ (5) cùng hỗn hợp polime và monome dư sang thùng tách (6). Hơi nước dẫn vào (6) kéo monome dư sang (7), tách được monome ra khỏi nước. Polime được ổn định ở thùng (6) và tách ra thùng chứa (8) dưới dạng latex.



Hình 11.5. Sơ đồ thiết bị sản xuất cao su buna S theo phương pháp nhũ tương

1. Thiết bị tạo nhũ tương; 2. Thiết bị trùng hợp; 3. Thùng hoà tan chất khơi mào;
4. Thùng hoà tan chất điều chỉnh; 5. Thùng hoà tan chất ổn định polime;
6. Thùng tách monome dư và ổn định polime; 7. Tách nước; 8. Thùng chứa polime.

– Cao su buna-N chứa 10 đến 40% acryl nitrin, được sản xuất giống cao su buna S theo phương pháp nhũ tương. Quá trình trùng hợp nóng ở 25–30°C, hoặc lạnh ở 5°C. Sản phẩm nhận được có độ bền trong dầu, chất béo và xăng cao, hơn cao su buna – S.

– Cao su – cloropren là policloloropren cũng được sản xuất theo phương pháp nhũ tương 2 – clobutadien, khả năng polime

hoá nhanh hơn butadien và isopren. Chất nhũ hoá thường là muối kiềm của axit nhựa thông, chất điều chỉnh độ trùng hợp được sử dụng là dodecylmecaptan. Sau khi hỗn hợp phản ứng polime hoá đạt đến nhiệt độ, người ta cho các chất khơi mào vào thùng phản ứng. Các chất khơi mào là kali peoxi sunfat, peoxit hữu cơ v.v... Cũng tương tự như trong quá trình sản xuất cao su buna-S, buna-N, hiệu suất chuyển hoá của quá trình này là 60–80%. Sản phẩm này có độ bền lão hoá và độ bền chống cháy cao hơn cao su butadien và isopren.

b. Trùng hợp dung dịch

– *Cao su butadien*: Trong trùng hợp dung dịch, người ta sử dụng xúc tác là các hợp chất hữu cơ của liti, hỗn hợp kim loại Ti–Co–Ni hoặc Ni–B–Al. Trùng hợp dung dịch butadien ở 50°C, dung môi là các hidrocarbon thơm hoặc thẳng. Sau khi việc trùng hợp kết thúc, người ta tách butadien chưa phản ứng hết và dung môi bằng cất lôi cuốn hơi nước. Butadien và dung môi đưa trở lại thiết bị trùng hợp.

– Cao su isopren

Phương pháp trùng hợp liên tục cis-1,4-isopren trong dung dịch, dung môi isopentan hoặc hexan, xúc tác litianky, ở 18–25°C nhận được cis-1,4-poliisopren, có cấu trúc tương tự cao su thiên nhiên, chỉ khác nhau ở phân tử khối trung bình và khả năng lưu hoá. Ngoài ra trong cao su thiên nhiên còn có protein, nhựa, chất khoáng, đường và nước...

6. Công nghệ sợi hoá học

6.1. Khái niệm chung

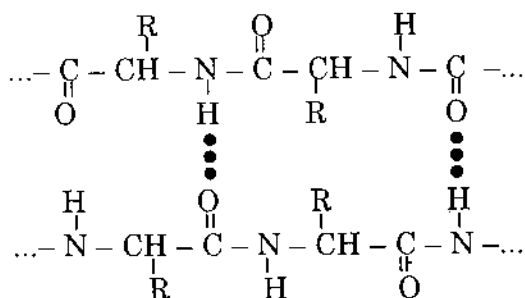
Sợi là vật liệu thu được từ chất vô cơ hay hữu cơ tổng hợp hoặc thiên nhiên, có chiều dài gấp hàng trăm, hàng nghìn lần đường kính sợi. Người ta phân thành sợi thiên nhiên và sợi hoá học.

6.1.1. Sợi thiên nhiên

a. *Sợi bông* gồm 95% xenlulozơ, có lẫn protit, pectin và sáp. Sợi bông ở trạng thái ướt bền hơn ở trạng thái khô, có tính dẫn nhiệt, giữ được hình dạng khi đun nóng, hấp thụ nước, dễ nhuộm. Vì vậy sợi bông luôn giữ được vai trò trong kĩ thuật dệt.

b. *Len* được chế tạo từ lông cừu, có cấu tạo sợi; nhân của sợi là keratin, là polipeptit hoặc poliamit phức tạp, giống insulin, chứa một lượng lớn cystin, glixin, leuxin, isoleuxin, prolin, acginin v.v... Liên kết ngang disunfua, giữa các mạch peptit, làm giảm tính bền cơ học của len, nhưng cần thiết cho việc nhuộm len.

c. *Sợi tơ tằm* có cấu tạo polipeptit tương đối đơn giản hơn len, gồm các amino axit chủ yếu như glyxin, L-alanin, L-cirin, L-tirozin. Liên kết giữa các sợi là liên kết hidro, các sợi sắp xếp song song không tạo thành vòng tròn xoắn và định hướng chặt chẽ.



Sợi tơ tằm bền, nhẹ, mượt, bền hơn len. Khi nhuộm thì tính bền giảm.

6.1.2. Sợi hoá học

Sợi hoá học được sản xuất ra dưới hai dạng chính là xơ và tơ.

– Xơ còn gọi là sợi ngắn hay sợi cắt, tùy theo mục đích sử dụng mà có độ dài và độ mảnh khác nhau, có hình dạng

giống như xơ bông, xơ len. Muốn có xơ phải cắt ngắn sợi nhờ máy cắt sợi thành xơ.

– Tơ còn gọi là sợi vô tận, có độ dài không hạn chế giống như tơ tằm, không cần cắt ngắn và đập sóng như xơ. Gần đây việc sản xuất tơ chun (sợi nút, sợi thun) rất phổ biến. Sản phẩm có thể tích và độ đàn hồi lớn, nhẹ, xốp, mặc rất ấm, có khả năng co giãn tốt bó sát vào cơ thể, tạo vẻ đẹp đặc biệt. Để sản xuất tơ chun, có nhiều phương pháp khác nhau về chi tiết, nhưng đều theo nguyên tắc chung: kéo căng sợi đến mức tối đa và cuộn lên các ống sợi – để sợi ổn định nhiệt ở trạng thái căng ấy – cuối cùng “thả lỏng” sợi cho co tự do rồi cuộn vào ống sợi, sợi sẽ có hình xoắn, phồng, xốp, có độ chun cao.

Sợi hoá học có những đặc trưng cơ bản về độ mạnh, độ bền đứt, độ uốn gấp, độ bền mài mòn, hút ẩm, khối lượng riêng nhỏ. Ngoài những đặc điểm trên còn có độ mềm, nhiệt độ nóng chảy, độ định hướng, độ kết tinh, độ nhuộm màu, độ cách nhiệt, bền với khí quyển, các bức xạ hồng ngoại và tử ngoại, độ bền với vi sinh vật, khả năng chịu hoá chất, tính chất nhiễm điện v.v...

6.2. Sản xuất sợi nhân tạo

Sợi nhân tạo có nguồn gốc từ nguyên liệu tự nhiên như xenlulozơ (gỗ), protit (sữa động vật, lạc, đậu nành, ngô), anginat (rong biển). Từ xenlulozơ thu được visco, thường 1m^3 gỗ cho 200kg xenlulozơ tương đương cho 151kg sợi.

6.2.1. Sản xuất sợi visco

Sợi visco dùng để dệt lụa, satanh, tatăng, gấm, hàng dệt kim khác. Nhờ tính chất hút ẩm nên quần áo sợi visco hợp vệ sinh, làm vải lót cho quần áo. Ngoài may mặc, sợi visco trước đây còn được dùng trong công nghiệp làm vải mạnh cho lốp.

xe, làm chất độn trong vật liệu tấm, chất dẻo composit và nhiều công dụng khác.

a. Nguyên liệu

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất sợi visco là xenlulozơ gỗ, chủ yếu là gỗ bồ đề, thông, bạch đàn, cây mỡ v.v... Nguyên liệu này nhập vào nhà máy sợi dưới dạng các tấm bìa xenlulozơ (khổ rộng 600 × 800mm). Xenlulozơ có phân tử khối khoảng 15000–100000đvC. Nếu phân tử khối thấp thì độ bền và độ dẻo của sợi sẽ rất kém.

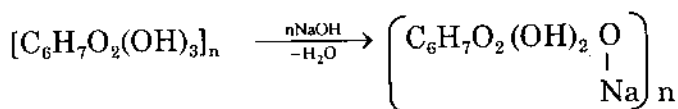
Cây gỗ bồ đề có tuổi thọ khoảng 20 năm, đường kính thân đến 40–50cm, cao 20–22m, năng suất gỗ 18–20m³/ha và 7–8m³ gỗ sản xuất được 1 tấn sợi. Bạch đàn là cây nhập nội vào nước ta, đời sống 20–25 năm, năng suất 4–5m³/ha. Cây thông tuổi thọ 40–50 năm, bắt đầu khai thác sau 15–20 năm, năng suất 6–8m³/ha. Cây mỡ tuổi đời 20–30 năm, bắt đầu khai thác sau 15 năm, năng suất 9–10m³/ha v.v...

Xenlulozơ trong gỗ làm nguyên liệu phải đảm bảo 88% α-xenlulozơ (không tan trong dung dịch NaOH 18–20% ở nhiệt độ phòng), khối lượng phân tử khoảng 100000–150000.

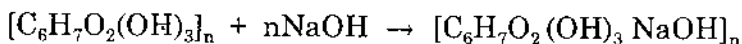
Sản xuất sợi visco bao gồm các giai đoạn chủ yếu sau: điều chế dung dịch kéo sợi, tạo hình sợi, gia công tinh.

b. Điều chế dung dịch kéo sợi

Kiểm hoá: các tấm gỗ được xếp đứng xen giữa các tấm thép đục lỗ trong thùng ép kiểm hoá, chứa dung dịch NaOH 17,5%, nhiệt độ 20–50°C để trong khoảng 10–60 phút, tạo thành xenlulozơ kiềm (alkali-xenlulozơ)



đồng thời xảy ra các phản ứng cộng hợp giữa xút và xenlulozơ



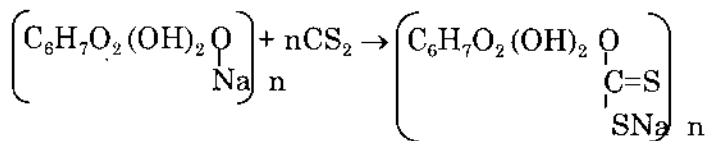
Các hemixenlulozơ và tạp chất polisaccarit tan trong kiềm. Sau đó kiềm dư được ép hết và các tấm alkali-xenlulozơ được lấy ra khỏi thiết bị kiềm hoá. Dung dịch kiềm dư được đưa đến nơi thu hồi xút và dùng lại.

Nghiên: Xenlulozơ kiềm hoá được đem nghiền trên máy nghiền liên tục hoặc gián đoạn. Bộ phận chủ yếu của máy nghiền liên tục là hai thớt, một cố định, một quay, xenlulozơ được nghiền giữa hai thớt này, độ mịn quyết định bằng khoảng cách giữa hai thớt.

Nấu sơ bộ: Ở máy nghiền ra, xenlulozơ được đưa vào thùng nấu sơ bộ. Thực chất quá trình này là oxi hoá xenlulozơ bằng oxi không khí trong môi trường kiềm. Quá trình được tiến hành ở nhiệt độ 20–22°C trong khoảng 30–50 giờ (nếu nhiệt độ 36–40°C, thời gian nấu 8–10 giờ). Giai đoạn này thường cho thêm các chất xúc tác như $MnCl_2$, $CuCl_2$, $MnSO_4$, $CoCl_2$, $CoSO_4$. Quá trình này làm giảm độ trùng hợp xuống 2–2,5 lần, do đó làm giảm độ nhớt của dung dịch kéo sợi ở giai đoạn sau và làm quá trình tạo hình sợi cũng được thực hiện dễ dàng.

Xantogenat hoá: Xenlulozơ là một polime khó tan trong dung môi. Vì vậy phải chuyển thành dẫn xuất ete của xenlulozơ là xantogenat xenlulozơ dễ tan trong kiềm loãng.

Quá trình thực hiện bằng cách cho xenlulozơ kiềm hoá tác dụng với cacbon disulfua. Xantogenat được tạo thành theo phản ứng:



Ngoài xantogenat xenlulozơ còn có các sản phẩm phụ tạo

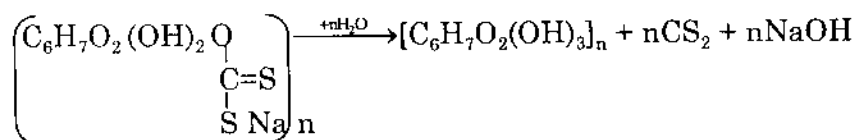
thành do phản ứng giữa CS_2 và NaOH . Quá trình thực hiện ở nhiệt độ $22-30^\circ\text{C}$, trong khoảng 1–2 giờ trong thiết bị đặc biệt.

Sau khi quá trình xantogenat hoá kết thúc người ta cho tiếp kiềm loãng vào thiết bị để hoà tan xantogenat. Xantogenat xenlulozơ dễ tan trong kiềm loãng (4–7%) tạo thành một dung dịch nhớt. Vì độ tan của xantogenat tăng khi hạ nhiệt độ, nên quá trình hoà tan này phải tiến hành ở nhiệt độ $6-10^\circ\text{C}$ trong khoảng 4–5 giờ. Dung dịch có màu vàng da cam, thường chứa 8–9% xantogenat và 6–7% NaOH gọi là dung dịch visco.

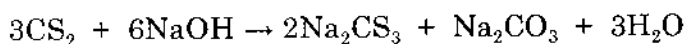
Nấu visco: dung dịch visco mới xantogenat hoá không dùng để kéo sợi ngay được vì nó không thể hoá rắn nhanh ngay, cần phải giảm độ bền (khả năng đông tụ khi thêm dung dịch muối NaCl hoặc NH_4Cl , độ bền visco thấp) của visco để nó nhanh chóng đông tụ khi tạo hình sợi.

Vì vậy, từ thiết bị xantogenat hoá ra, dung dịch được đưa vào hầm visco để tiến hành quá trình nấu visco. Độ bền của visco càng thấp, có độ chín càng cao.

Thực chất của quá trình này là ủ visco trong thời gian 18–30 giờ ở nhiệt độ $16-18^\circ\text{C}$. Trong quá trình này sẽ xảy ra những quá trình hoá học và hoá lí phức tạp. Xantogenat xenlulozơ là một hợp chất không bền, vì vậy thuỷ phân một phần tạo thành xenlulozơ theo phản ứng:



Cacbon sunfua và xút phản ứng tạo thành nhiều sản phẩm, trong đó chủ yếu là natri thiocacbonat

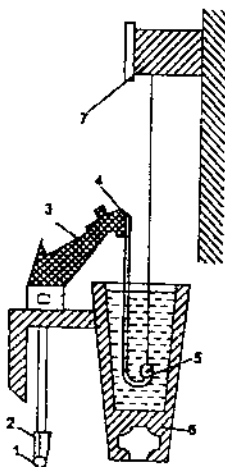


Do quá trình phân huỷ mà độ bền của visco giảm (độ chín càng cao). Các dung dịch visco sau khi được trộn đều để đảm bảo đồng nhất về độ chín và nồng độ, được đưa qua máy lọc khung bản nhằm tách các hợp chất cơ học. Ở máy lọc ra, dung dịch được đuổi hết bọt khí và cacbon sunfua bằng cách đưa dung dịch vào thùng lắng bằng thép rồi giảm áp suất. Thời gian tách bọt kéo dài khoảng 10–20 giờ, đảm bảo để bọt không khí thoát hết khỏi dung dịch. Như vậy, sợi sẽ không bị đứt khi kéo.

Trong giai đoạn này, người ta có thể thêm TiO_2 (với tỉ lệ 0,5–1%) để làm mờ sợi hoặc thêm các chất màu. Cuối cùng, dung dịch được bơm sang bộ phận tạo hình sợi.

c. Giai đoạn kéo sợi

Quá trình tạo hình sợi bao gồm kéo sợi và cuộn sợi. Hình 11.6 nêu sơ đồ công đoạn kéo sợi và cuộn sợi.



Hình 11.6. Sơ đồ máy tạo hình sợi

- 1. Đường ống dẫn dung dịch; 2. Bơm; 3. Máy lọc; 3. Khuôn kéo phillie;
4, 6. Thùng kết tủa; 5, 7. Ống cuộn sợi.**

– *Kéo sợi*: Từ đường ống (1) dung dịch visco được bơm (2) bơm qua máy lọc (3). Đây là lần lọc cuối cùng trước khi tạo hình. Ở máy lọc ra, dung dịch visco theo đường ống thuỷ tinh (4) tạo khuôn kéo (còn gọi là philie) (5), khuôn kéo làm bằng hợp kim platin – vàng, hoặc platin – iridi hoặc bằng tantali. Lỗ khuôn kéo có đường kính 0,05 đến 0,1mm và số lỗ trong khuôn kéo thay đổi từ 2400 đến 3200, tùy theo loại sợi cần sản xuất. Khuôn kéo đặt trong thùng kết tủa (6), chứa dung dịch kết tủa ở nhiệt độ 45–50°C. Sợi được kéo qua khuôn kéo với tốc độ 75–100 m/phút. Dung dịch đông tụ có thành phần:

H_2SO_4 80–150g/l

Na_2SO_4 60–320g/l

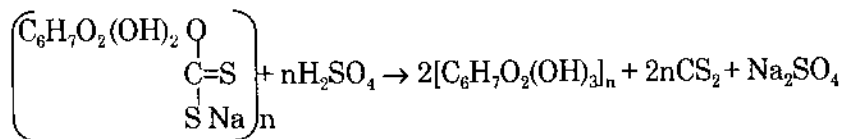
ZnSO_4 10–100g/l

Khi sợi chạy qua, trong dung dịch xảy ra các phản ứng sau:

+ Đông tụ visco dưới tác dụng của chất điện li.

+ Phân huỷ xantogenat dưới tác dụng của axit.

+ Phân huỷ các tạp chất sunfua có trong visco làm thoát ra H_2S và CS_2 . Các muối sunfat tăng cường quá trình đông tụ và kìm hãm quá trình axit sunfuric phân huỷ xantogenat xenlulozơ theo phản ứng:



Do các phản ứng trên, trong quá trình kéo sợi, thành phần và nhiệt độ của dung dịch kết tủa liên tục thay đổi. Vì vậy, phải liên tục gia nhiệt, tái sinh dung dịch và bổ sung dung dịch mới nhằm ổn định nhiệt độ và thành phần dung dịch kết tủa.

– *Cuộn sợi*: có hai phương pháp: liên tục và gián đoạn.

Phương pháp cuộn sợi liên tục có đặc điểm là tạo được sợi có kích thước và tính chất tương đối đồng đều. Ngoài ra, nó có những ưu điểm vốn có của các quá trình liên tục là trình độ cơ khí hoá cao, năng suất lao động cao, điều kiện lao động tốt. Nhưng phương pháp liên tục cũng có trở ngại là máy móc phức tạp, đồng thời số ống gia công tinh cũng tăng lên.

Phương pháp cuộn sợi gián đoạn có ưu điểm cơ bản là thiết bị đơn giản.

d. Hoàn thiện sợi

Sợi visco sau khi đã qua các quá trình trên, vẫn còn ở trạng thái trương nở và chứa khoảng 80% dung dịch đông tụ (3,5–4,5% axit sunfuric, 12–15% sunfat và 2% các tạp chất khác, chủ yếu là lưu huỳnh tự do). Do đó sợi cần phải được xử lý tiếp tục theo các quá trình:

Rửa bằng nước ở 40–50°C để loại axit sunfuric và muối. Loại trừ lưu huỳnh bằng dung dịch 1–2,5% natri sunfit, xút hoặc natri sunfat ở nhiệt độ 40–70°C. Sau đó rửa bằng axit yếu để loại các muối khó tan. Đối với sợi dệt, cần tẩy trắng để loại sắt và các tạp chất có màu khác bằng dung dịch natri hipoclorua ở 20–25°C. Sau mỗi quá trình xử lý trên, cần rửa kỹ sợi bằng nước và bằng dung dịch xà phòng oleat 0,1–0,3%. Độ sạch của nước dùng trong quá trình gia công tinh có ảnh hưởng rất nhiều đến chất lượng sợi, nên người ta thường dùng nước mềm, không chứa các kim loại nặng (chủ yếu là sắt) và các hợp chất hữu cơ.

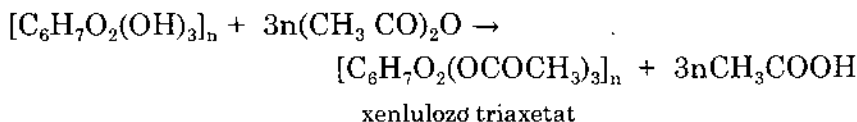
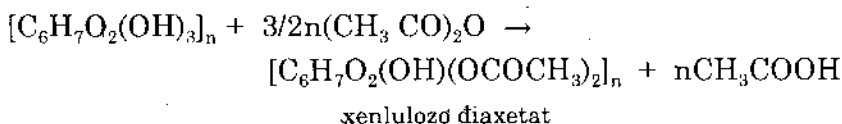
Toàn bộ thời gian hoàn thiện sợi kéo dài khoảng 3–4 giờ. Cuối cùng sợi được ép khô và sấy ở nhiệt độ 60°C trong khoảng 30–60 giờ.

6.2.2. Sản xuất tơ xenlulozơ axetat

Sợi axetat chỉ đứng sau visco về sản lượng, được dùng nhiều để làm hàng may mặc. Do tính chất cách nhiệt nên sợi axetat dùng may quần áo ấm và có giá trị đặc biệt khi pha trộn với len. Trong công nghiệp, sản xuất sợi axetat rộng để làm màng bán thấm, vải lọc trong các quá trình hoá học. Ngành sản xuất thuốc lá dùng sợi axetat làm đầu lọc.

a. Nguyên liệu

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất sợi axetat là este xenlulozơ axetat điều chế được bằng phản ứng axetyl hoá xenlulozơ:



Xenlulozơ axetat tạo thành là sản phẩm đầu của quá trình axetyl hoá. Nó có thể xà phòng hoá một phần để tạo thành xenlulozơ axetat thứ cấp, chứa 51–55% axit axetic liên kết.

b. Điều chế dung dịch kéo sợi

Xenlulozơ axetat tan trong metilen clorua, clorofom hoặc hỗn hợp metilen clorua với rượu. Xenlulozơ axetat thứ cấp tan trong hỗn hợp axeton và rượu etylic (85% axeton và 15% rượu etylic).

Người ta hoà tan xenlulozơ axetat trong các dung môi tương ứng để được dung dịch kéo sợi có hàm lượng khoảng 18–24%. Quá trình được thực hiện trong thiết bị hoà tan kín. Sau khi qua nhiều lần lọc ép để tách các tạp chất cơ học và

đạt được độ mịn thích hợp, dung dịch được lắng để thoát hết không khí, rồi chuyển sang công đoạn tạo hình.

c. Công đoạn kéo sợi

Quá trình tạo hình sợi xenlulozơ axetat thứ cấp được tiến hành theo phương pháp thô. Dung dịch được gia nhiệt đến 40–50°C qua máy lọc lần cuối, rồi vào khuôn kéo. Trong quá trình tạo hình sợi, không khí nóng có nhiệt độ khoảng 60–65°C được dẫn vào thiết bị để làm bay hơi dung môi, do đó sợi trở nên rắn lại. Chiều cao của thiết bị phải đủ đảm bảo cho dung môi bay hơi hoàn toàn, thông thường cao khoảng 3–4m. Sợi tạo thành được cuốn vào ống cuộn sợi. Không khí nóng bay lên được hút qua ống đục lỗ rồi vào ống thu. Dung môi được tách khỏi không khí bằng than hoạt tính sau đó được chưng để thu hồi và dùng lại. Đối với xenlulozơ triaxetat, quá trình tạo hình được thực hiện chủ yếu bằng phương pháp ướt. Dung dịch đông tụ là rượu metylic. Sợi axetat không cần hoàn thiện.

6.3. Sản xuất sợi tổng hợp

Ưu điểm căn bản của sợi tổng hợp là có khả năng dùng các polime dạng sợi có những tính chất và thành phần hoá học khác nhau để sản xuất sợi có nhiều tính chất hơn hẳn sợi nhân tạo: độ bền cao gấp 1,5 – 2 lần sợi nhân tạo, có tính đàn hồi, có tỉ trọng thấp, bền với tác dụng của vi sinh vật và các môi trường ăn mòn. Ngoài ra, nguyên liệu để sản xuất sợi tổng hợp lại nhiều và rẻ. Chính do hai ưu điểm cơ bản trên nên những năm gần đây, sản lượng sợi tổng hợp trên thế giới tăng liên tục.

6.3.1. Sợi poliacylnitrin (sợi nitron)

a. Nguyên liệu

Nguyên liệu để sản xuất sợi nitron là nhựa acryl nitrin, do nhà hoá học Pháp là Mure tổng hợp từ năm 1893. Người ta đã

thử nghiệm hàng nghìn dung môi, và đến năm 1942 tìm ra dimethylformamit dùng cho quá trình hoà tan poliacylnitrin trong kĩ nghệ sợi. Nhưng mãi đến năm 1944, thiết bị thử nghiệm sản xuất sợi đầu tiên mới được xây dựng ở Mỹ và tới năm 1948 sợi này mới được tổ chức sản xuất trên quy mô lớn.

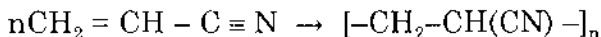
Việc sản xuất monome acryl nitrin có thể đi từ axetilen (hoặc etilen, andehit axetic v.v...) do phản ứng cộng hợp với axit xianhidric. Nhược điểm của phương pháp này là HCN rất độc, nên đã thúc đẩy người ta nghiên cứu theo hướng khác và năm 1960 đã tìm ra phương pháp thứ hai an toàn và kinh tế hơn. Đó là phương pháp oxi hoá propilen và amoniac ở 400 – 500°C dùng các xúc tác khác nhau, trong thành phần thường chứa các oxit kim loại chuyển tiếp như MoO_3 (hoặc của Co, Ni, W v.v...)



Acryl nitrin thu được là một chất lỏng, trong suốt thoảng mùi tỏi, sôi ở 77,3°C, dễ tan trong dung dịch hữu cơ, khá nguy hiểm với sức khoẻ con người.

b. Quá trình trùng hợp

Acryl nitrin trùng hợp tương đối dễ dàng, cho poliacyl nitrin



Quá trình trùng hợp có thể diễn ra trong dung dịch như tương hoặc huyền phù theo cơ chế gốc trong môi trường kiềm hoặc axit, ở 40°C, có mặt kalipecoxidisunfat. Một phương pháp rất tốt – phương pháp trùng hợp tĩnh – được các nhà nghiên cứu Liên Xô cũ tìm ra, bằng cách thêm hỗn hợp chất oxi hoá và chất khử (ví dụ KMnO_4 và axit oxalic) vào dung dịch acryl nitrin trong nước. Để giảm ảnh hưởng của oxi (thường kìm hãm phản ứng trùng hợp), người ta không khuấy trộn dung

dịch (do đó có tên là trùng hợp tĩnh). Polime tạo thành không hoà tan trong nước, nên kết tủa dần dưới dạng bột màu trắng.

Phương pháp đáng chú ý khác nữa là trùng hợp trong dung dịch động, monome vừa là dung môi hoà tan polime, sau đó dùng dung dịch này để kéo sợi. Nhờ vậy rút ngắn được dây chuyền sản xuất, bỏ qua được giai đoạn lọc, rửa, sấy khô và hoà tan lại. Tuy nhiên dây chuyền liên tục này chưa giải quyết được tận gốc vấn đề chất lượng sợi, nên không được dùng phổ biến.

c. Giai đoạn kéo sợi

Người ta điều chế dung dịch kéo sợi bằng cách hoà tan poliacyrl nitrin trong dimetyl fomamit theo hai giai đoạn:

Trộn bột poliacyrl nitrin với dimetyl fomamit để tạo thành huyền phù polime trong dung môi. Quá trình được tiến hành trong thiết bị trộn. Sau đó chuyển huyền phù vào thiết bị hoà tan và tăng nhiệt độ đến 85–90°C, đồng thời khuấy liên tục để polime hoà tan hoàn toàn thành một dung dịch đồng nhất. Nồng độ dung dịch kéo sợi không chế trong giới hạn 15–16%. Sau đó lọc nhiều lần ở nhiệt độ 45–50°C và giảm áp suất để không khí thoát ra hết.

Sợi nitron có thể tạo hình bằng cả hai phương pháp khô và ướt.

Phương pháp khô cũng được thực hiện giống như trường hợp xenlulozơ axetat thứ cấp; chỉ khác là nhiệt độ trong thiết bị kéo sợi rất cao, khoảng 200°C. Ở nhiệt độ này dimetyl fomamit mới bay hơi được (nhiệt độ sôi của dung dịch là 152°C). Hơi dung môi ở thiết bị tạo hình ra được thu hồi bằng than hoạt tính hoặc bằng nước.

Còn phương pháp ướt cũng được thực hiện tương tự như trường hợp sợi xenlulozơ axetat. Dung dịch đồng tụ là dung

dịch của dimetyl fomamit trong nước hoặc hỗn hợp của rượu đa chức với dimetyl fomamit. Nhưng khác với trường hợp sợi visco, trong dung dịch kết tủa này không xảy ra một phản ứng hoá học nào. Nước và rượu hỗn hợp với dimetyl fomamit, tách nó ra khỏi sợi và polime đông tụ thành sợi.

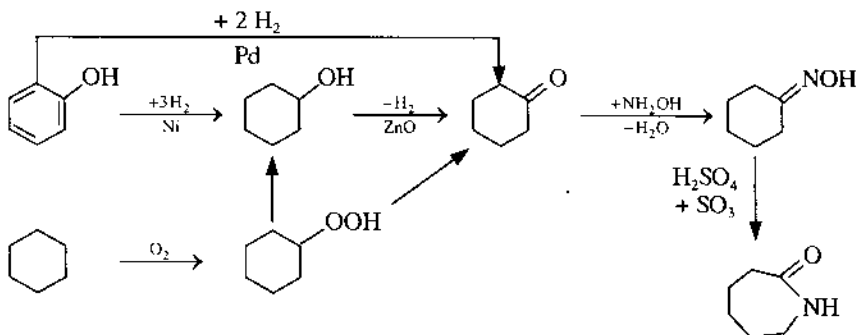
6.3.2. Sợi poliamit

Năm 1938, nhà hoá học P. Schlack đã chuyển được caprolactam thành policaprolactam và xưởng sợi thí nghiệm đầu tiên xây dựng ở Beclin, với tên khai sinh của sợi này là perlon.

Caprolactam là tinh thể trắng, nóng chảy ở $68-69^{\circ}\text{C}$ được tổng hợp từ phenol, xiclohexan hay benzen, toluen... là nguyên liệu dễ kiếm, ngày nay được sản xuất một lượng lớn từ dầu mỏ.

Hiđro hoá phenol ở 250°C và 3MPa có xúc tác Ni, hoặc ở $140-150^{\circ}\text{C}$, 1-2MPa với xúc tác Pd, tạo thành xiclohexanol. Giai đoạn tiếp theo là dehiđro hoá ở $300-400^{\circ}\text{C}$ có mặt xúc tác ZnO tạo thành xiclohexanon. Sau đó chuyển hoá tiếp với hiđroxilamin tạo thành xiclohexanonoxim trong dung dịch nước. Giai đoạn cuối cùng được tiến hành trong môi trường ôleum tạo thành caprolactam. Trung hoà oleum bằng dung dịch NH_3 , chiết lactam bằng tricloetyl và cất tách được lactam.

Phương pháp quan trọng hơn để sản xuất xiclohexanon là oxi hoá xiclohexan bằng không khí ở 150°C trong pha lỏng, qua sản phẩm trung gian hiđropeoxit, thu được hỗn hợp xiclohexanol và xiclohexanon. Người ta có thể dùng xúc tác là các muối Mn, Co, Cr hoặc không dùng xúc tác (sơ đồ 11.1).

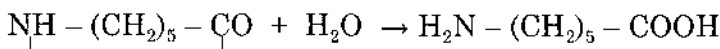


Sơ đồ 11.1. Tổng hợp caprolactam từ phenol hoặc xiclohexan

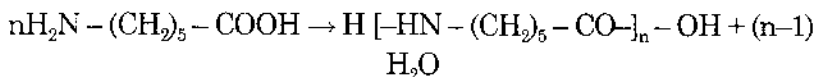
a. Quá trình trùng hợp caprolactam

Caprolactam dùng để trùng hợp được làm nóng chảy sơ bộ trong thiết bị phản ứng, đặc biệt với sự có mặt của chất hoạt hoá, sẵn có và rẻ tiền là nước. Ngoài ra người ta cho thêm chất ổn định là axit axetic hoặc các axit hữu cơ khác. Khối monome nóng chảy được lọc cẩn thận, rồi đưa lên 250–260°C, trong môi trường khí quyển trơ là nitơ. Thêm dung dịch TiO_2 để làm mờ sợi.

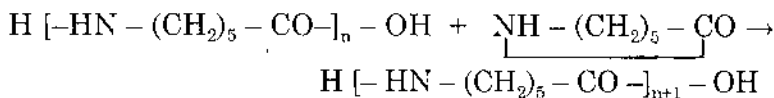
Phản ứng mở vòng bằng nước



Phản ứng trùng ngưng



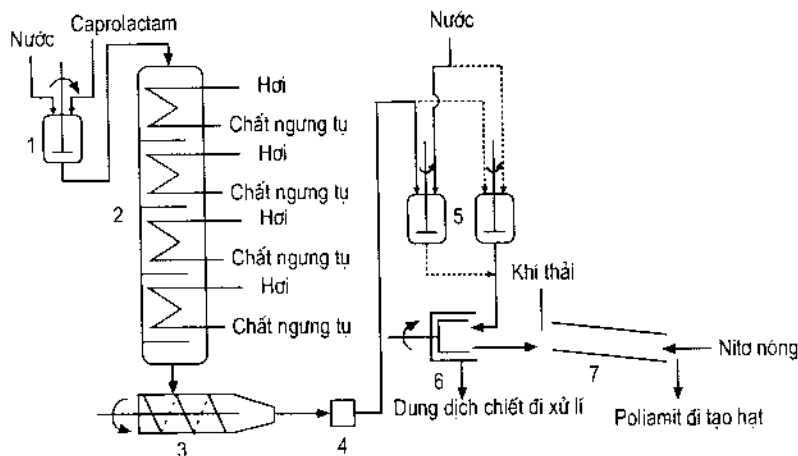
Phản ứng cộng mở vòng của monome



Khi phản ứng trùng hợp kết thúc, polime được đùn ra khỏi thiết bị phản ứng thành một băng dài. Xả nước để làm lạnh, khối polime trắng hoặc phớt vàng rắn lại ở 212–216°C.

Policaprolactam thường không dùng ngay để tạo sợi vì lẫn một lượng monome chưa phản ứng hết và trong đó có lẫn cả oligome (11%) làm giảm chất lượng sợi. Chúng được loại bỏ bằng cách cắt thành hạt nhỏ rồi rửa bằng nước nóng. Polime được đưa vào thùng sấy chân không cho tới khi chỉ còn vết nước. Thời gian sản xuất một mẻ kéo dài 15–30 giờ.

Sơ đồ thiết bị sản xuất tơ capron từ caprolactam được trình bày trên hình 11.7.



Hình 11.7. Sơ đồ thiết bị sản xuất tơ capron từ caprolactam

1. Trộn caprolactam và nước; 2. Thiết bị trùng hợp caprolactam; 3. Vít tải;
4. Máy cắt; 5. Thùng rửa; 6. Li tâm; 7. Sấy băng chuyển.

Caprolactam được làm nóng chảy với nước ở (1), rồi đưa vào thiết bị trùng hợp (2), phản ứng trùng hợp tiến hành ở nhiệt độ 250–260°C, có thêm chất làm mờ sợi. Kết thúc phản ứng trùng

hợp, polime được lấy ra khỏi thiết bị trùng hợp qua vít tải (3), sang máy cắt nhỏ (4), đưa đi rửa sạch bằng nước (5), sau đó li tâm tách dung dịch chiết (6), polime đưa sang (7) sấy và đi tạo hạt.

b. Giai đoạn kéo sợi

Tại máy kéo sợi, nhiệt độ cao 260–280°C làm hạt polime chảy lỏng, được lọc qua một lớp cát thạch anh và bơm qua lỗ của philie, xuống một buồng dài và hẹp, thẳng đứng, có khí lạnh thổi qua. Dòng sợi rắn được cuốn qua ống sợi với tốc độ 500, 1000, 1200 vòng phút hay nhanh hơn nữa. Tiếp đó sợi được kéo căng với tỉ số khoảng 4–5 lần. Nếu là xơ phải làm chun và cắt tới độ dài thích hợp.

Người ta cũng có thể thực hiện theo phương pháp liên tục bằng cách cho monome caprolactam vào ống dài có gia nhiệt 260–280°C và khuấy trộn ở phía trong. Phản ứng trùng hợp xảy ra, khi vào là monome, nhưng ra đã là polime có phân tử khối thích hợp. Tận cùng ống gắn với philie. Do vậy dòng sợi được đùn ra liên tục để chuyển sang công đoạn kéo căng. Một trong những đặc điểm của quá trình liên tục là polime chứa rất ít tạp chất, không cần phải rửa lại, góp phần hạ giá thành của sợi.

Mỗi nước, mỗi nhà máy sản xuất thường gán cho sợi một tên thương mại khác nhau: capron (Liên Xô cũ), dederon, brilon, perlon (CHLB Đức), nilon-6, caprolan (Mỹ) v.v..., ở nước ta, sợi này được gán lên valize (theo một tên cũ của Pháp). Thuộc họ sợi poliamit còn có nhiều loại khác như nilon-6,6, nilon-7, nilon-11, nilon-12 v.v... Các sợi này được hình thành trên cơ sở phản ứng của các monome như axit adipic và hexametilen điamin tạo thành poliamit-6,6; hay nilon-6,6; hay từ axit aminoundecanoic $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$ là poliamit-11 hay nilon-11...

Sợi poliamit bền hơn tơ thiên nhiên, rất đàn hồi, chịu uốn

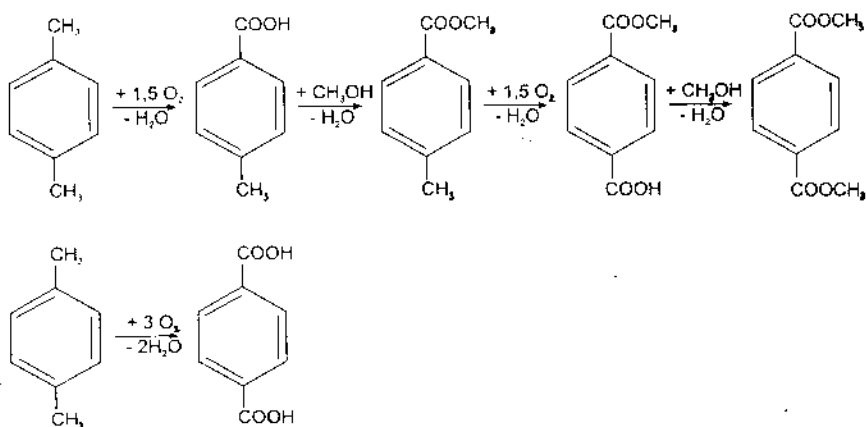
gấp và mài mòn tốt, phạm vi sử dụng rộng, dùng dệt thành nhiều loại vải để may quần áo, vải trang trí, thảm, vải dù và dây dù, vải bạt, buồm, lông thú nhân tạo, lưới đánh cá, dùng cho ngành hoá chất. Tơ poliamit dùng cho dệt kim, áo ô tô phục, bát tất, áo khoác ngoài. Sợi poliamit còn dùng cho ngành hàng không và nhiều ngành kĩ thuật khác...

6.3.3. Sợi polieste

a. Nguyên liệu

Polieste là tên chung của nhóm polime thu được khi trùng ngưng axit và rượu đa chức mà trong mạch luôn có các nhóm este ($-\text{COO}-$). Có nhiều loại sợi polieste, nhưng phổ biến nhất là sợi đi từ polietilen terephthalat. Polime này được trùng ngưng từ hai monome là etilenglicol và dimetyl terephthalat (DMT) hoặc axit terephthalic.

Trước đây người ta thu polieste từ dimetyl terephthalat, vì nó dễ làm sạch bằng cát hoặc kết tinh lại. Hiện nay người ta đã đạt được việc làm sạch axit terephthalic kết tinh lại từ axit axetic ở 120 đến 160°C và áp suất cao.



Sơ đồ 11.2. Tổng hợp axit terephthalic và dimetyl terephthalat từ p-xilen

Người đầu tiên nghiên cứu là nhà bác học Mĩ Cazode năm 1929, đi từ axit đicacboxylic và diancol mạch thẳng, nhưng ông đã thất bại vì sợi kém bền, nóng chảy ở nhiệt độ thấp, dễ phân huỷ trong kiềm và axit. Mãi đến năm 1941 hai nhà bác học Anh Uynfin và Eichxown đã thay điaxit béo bằng axit thơm và etilen glicol. Năm 1949 đã bắt đầu sản xuất được 1000 tấn/năm.

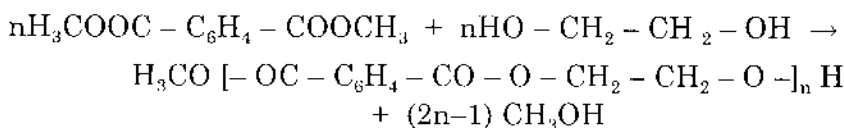
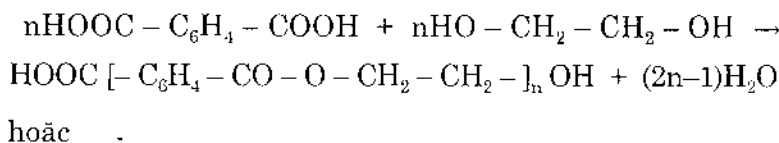
Axit terephthalic được sản xuất từ p-xilen nhờ phản ứng oxi hoá pha lỏng. Đáng tiếc p-xilen chiếm tỉ lệ không nhiều khi chế biến dầu mỏ. Người ta đã tìm kiếm nhiều phương pháp để thu được axit đó, như dị hoá muối kali của axit benzoic hoặc chuyển vị các nhóm cacboxyl của các đồng phân *m*- và *o*- của axit phtalic.

Dimetyl terephthalat hiện được sản xuất bằng cách oxi hoá p-xilen hai giai đoạn với oxi không khí và xúc tác là muối coban (sơ đồ 11.2).

Monome thứ hai là etylen glicol (xem chương 10.6).

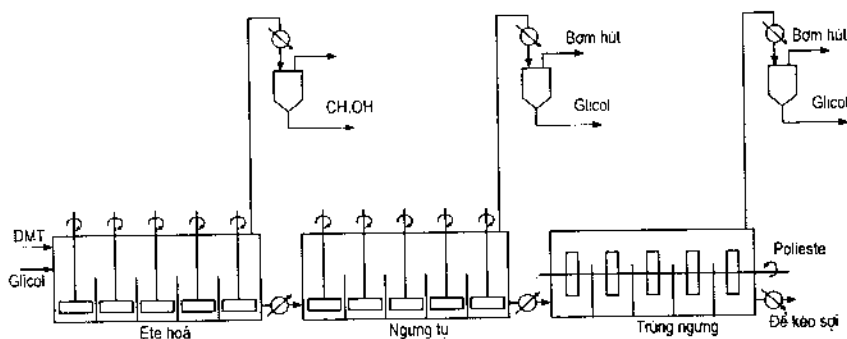
b. Quá trình trùng ngưng

Phản ứng trùng ngưng axit terephthalic hoặc dimetyl terephthalat và etylenglicol được tiến hành ở nhiệt độ cao (270–280°C) trong điều kiện không có không khí, với xúc tác thường dùng là amin bậc bốn, tạo thành polime mạch thẳng, dạng sợi.



Nước hoặc metanol tách ra như một sản phẩm phụ. Mạch phân tử tăng dần cho đến khi đạt được một khối lượng phân tử xác định. Khối polime nóng chảy được đùn qua một khe hở vào nước để làm lạnh và tạo thành hạt nhỏ.

Trước khi kéo sợi cần sấy khô polime trong chân không vì một hàm lượng nước, dù ít một phần vạn cũng có ảnh hưởng làm giảm khối lượng phân tử polime, làm kém phẩm chất sợi. Sơ đồ thiết bị trùng ngưng được mô tả trên hình 11.8.



Hình 11.8. Trùng ngưng liên tục dimetyl terephthalat (DMT) với etylen glicol

c. Giai đoạn kéo sợi

Từ bunke, các hạt polietylen glicol terephthalat rơi xuống lưới nung chảy, ở nhiệt độ 270–285°C, nhựa nóng chảy rơi xuống nón tiếp nhận rồi được bơm qua khuôn kéo. Sợi nóng chảy ở khuôn kéo ra, đi qua phòng thổi không khí để làm nguội, rồi vào thiết bị kéo sợi.

Sau khi tạo thành, sợi còn được kéo dãn ở nhiệt độ cao (60–80°C) sao cho tỉ số kéo dãn khoảng 4–5 lần.

Sợi thương phẩm hiện được dùng pha với bông dệt thành vải popolin, phin, kaki, simili v.v... Polieste nguyên chất

dùng làm băng chuyên, băng tải tráng cao su, vải cách điện ở 120°C, dây neo tàu, lưới đánh cá chịu được mặn, bền hơn so với tất cả các sợi thiên nhiên và tổng hợp khác.

7. Vật liệu compozit

7.1. Khái niệm chung

7.1.1. Định nghĩa

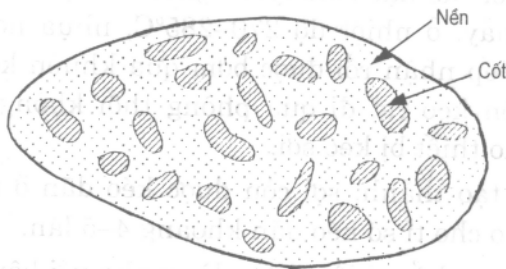
Vật liệu compozit (hay compozit) là vật liệu tổ hợp từ hai hay nhiều vật liệu có bản chất khác nhau. Vật liệu tạo thành có đặc tính trội hơn đặc tính riêng của từng vật liệu thành phần. Bảng 11.2 giới thiệu một số vật liệu compozit và lĩnh vực ứng dụng.

7.1.2. Đặc tính chung

– Trong trường hợp tổng quát nhất, một vật liệu compozit gồm một hay nhiều pha gián đoạn được phân bố trong một pha liên tục. Khi vật liệu gồm nhiều pha gián đoạn, ta gọi đó là compozit hỗn tạp. Pha gián đoạn thường có cơ tính trội hơn pha liên tục.

Pha liên tục được gọi là nền (matrice).

Pha gián đoạn được gọi là cốt hay vật liệu tăng cường (renfoot) (hình 11.9).



Hình 11. 9. Vật liệu compozit

BẢNG 11.2. MỘT SỐ VẬT LIỆU COMPOZIT

	Vật liệu thành phần	Lĩnh vực ứng dụng
1. Compozit nền hữu cơ		
Giấy, các tông	Nhựa/hạt/sợi xenlulozơ	Ngành in, bao bì ...
Tấm hạt	Nhựa/mặt cửa	Ngành mộc
Tấm sợi	Nhựa/sợi gỗ	Nhà cửa
Vải bạt	Nhựa mền/vải	Thể thao, nhà cửa
Vật liệu chống thấm	Elastome/bitum/vải dệt	Mái che
Lốp xe	Cao su, vải, sắt thép	Ngành ô tô
Tấm nhiều lớp	Nhựa/hạt/sợi thủy tinh	
	Sợi cacbon...	
Chất dẻo tăng cường	Nhựa/vibi	Các ngành công nghiệp khác nhau
2. Compozit nền khoáng chất		
Bê tông		
Compozit cacbon–cacbon	Cacbon – sợi cacbon	Máy bay, vũ trụ, thể thao, y học
Compozit gốm	Gốm / sợi gốm	Chi tiết máy chịu nhiệt độ cao
3. Compozit nền kim loại		
	Nhôm/sợi bo	Vũ trụ
	Nhôm/sợi cacbon	
4. Compozit ba lớp		
Vỏ	Kim loại, tấm nhiều lớp	Nhiều lĩnh vực
Lõi		

- Cơ tính của vật liệu compozit phụ thuộc vào:
 - + Cơ tính của các vật liệu thành phần;
 - + Luật phân bố hình học của vật liệu cốt;
 - + Tác dụng tương hỗ giữa các vật liệu thành phần v.v...
- Để có thể mô tả một vật liệu compozit, ta cần phân biệt rõ:
 - + Nguồn gốc và tính chất của các vật liệu thành phần;
 - + Dạng hình học của vật liệu cốt và luật phân bố của nó;
 - + Đặc điểm của mặt tiếp xúc giữa vật liệu cốt và vật liệu kết dính.

Đặc trưng hình học của vật liệu cốt được xác định bởi hình dạng, kích thước, độ tập trung và phương phân bố...

Độ tập trung của vật liệu cốt thường được xác định qua tỉ lệ thể tích hoặc tỉ lệ khối lượng. Đây là một thông số quan trọng quyết định tính chất cơ học của vật liệu composit.

Với một tỉ lệ khối lượng cho trước, luật phân bố của vật liệu cốt trong lòng vật liệu composit cũng rất quan trọng. Khi vật liệu cốt được phân bố đều theo thể tích, ta được vật liệu đồng nhất. Khi vật liệu cốt phân bố không đều, vật liệu composit bị phá huỷ ở nơi ít vật liệu cốt trước và kết cục là độ bền của vật liệu (kết cấu) bị giảm đi.

Trong trường hợp composit cốt sợi, phương của sợi quyết định tính dị hướng của vật liệu. Đây là một đặc trưng trội nhất của vật liệu composit, nghĩa là ta có thể điều khiển được tính dị hướng của vật liệu và chọn những phương án công nghệ phù hợp với những tính chất mong muốn.

7.2. Phân loại vật liệu composit

Vật liệu composit được phân theo hình dạng và theo bản chất của các vật liệu thành phần.

7.2.1. Phân loại theo hình dạng của vật liệu thành phần

Theo hình dạng của vật liệu thành phần, vật liệu composit được phân làm hai họ lớn: composit cốt sợi và composit cốt hạt (hay bột).

a. Vật liệu composit cốt sợi

Khi vật liệu cốt là các sợi, ta gọi đó là composit cốt sợi. Sợi có thể được sử dụng dưới dạng liên tục hoặc gián đoạn: sợi ngắn, vụn v.v... Ta có thể điều khiển sự phân bố, phương của sợi để có vật liệu dị hướng theo ý muốn. Và cũng có thể tạo ra vật liệu có lí tính khác nhau, khi chú ý tới:

- Bản chất của vật liệu thành phần;
- Tỷ lệ của các vật liệu tham gia;
- Phương của sợi

b. Vật liệu compozit cốt hạt

Khi vật liệu cốt có dạng hạt, ta gọi đó là compozit cốt hạt. Hạt khác sợi ở chỗ nó không có kích thước ưu tiên.

Hạt thường được sử dụng để cải thiện một số cơ tính của vật liệu hoặc của vật liệu nền, chẳng hạn tăng độ cứng, tăng khả năng chịu nhiệt, chịu mòn, giảm độ co ngót v.v... Trong nhiều trường hợp, hạt được sử dụng với mục đích làm giảm giá thành sản phẩm mà vẫn không làm thay đổi cơ tính của vật liệu.

Việc lựa chọn phương án kết hợp hạt – nền (nhựa) phụ thuộc vào cơ – lý tính mà ta muốn có. Chẳng hạn, người ta thêm chì vào trong hợp kim đồng để loại bớt những khó khăn khi gia công. Chất gốm kim (xecme) cũng là một ví dụ về compozit kim loại – gốm hạt, hay được sử dụng để chế tạo các chi tiết, kết cấu chịu nhiệt độ cao.

7.2.2. Phân loại theo bản chất của vật liệu thành phần

Tuỳ thuộc vào bản chất của vật liệu nền, vật liệu compozit được chia thành ba nhóm: compozit nền hữu cơ, compozit nền kim loại và compozit nền gốm.

a. Compozit nền hữu cơ (nhựa, hạt) cùng với vật liệu cốt dạng

- Sợi hữu cơ: poliamit, kevlar...
- Sợi khoáng: thủy tinh, cacbon v.v...
- Sợi kim loại: bo, nhôm v.v...

b. Compozit nền kim loại (hợp kim titan, hợp kim nhôm...) với vật liệu cốt dạng:

- Sợi kim loại: bo

- Sợi khoáng: cacbon, SiC.

c. Compozit nền khoáng (gốm) với vật liệu cốt dạng:

- Sợi kim loại: bo
- Hạt kim loại: chất gốm kim
- Hạt gốm: vibi cacbon

Vật liệu composit nền hữu cơ chỉ chịu được nhiệt độ từ 200 đến 300°C, trong khi đó composit nền kim loại hay nền gốm có thể chịu được nhiệt độ 600°C (nền kim loại) hoặc trên 1000°C (nền gốm).

7.3. Đặc điểm của vật liệu composit

7.3.1. Cơ tính riêng

Khi khảo sát hai hay nhiều thanh vật liệu cùng khối lượng, vật liệu được coi là tốt hơn khi độ cứng của thanh cao hơn. Đó là cơ tính riêng của vật liệu.

7.3.2. Cơ tính của vật liệu

Ta không thể sử dụng trực tiếp các sợi, vì đường kính quá nhỏ (10–20µm). Vì thế cần phải trộn sợi với nhựa (nền) polime để được vật liệu composit cốt sợi – nhựa có chức năng liên kết, bảo vệ và truyền lực cho sợi.

Vấn đề quan trọng là phải tìm được những vật liệu vừa cho môđun cao, lại có khối lượng nhỏ, giá thành hợp lí.

Ta thấy môđun riêng của một số vật liệu kinh điển như: thép, hợp kim nhôm, gỗ, thủy tinh gần như nhau, nhưng độ bền riêng của thủy tinh cao hơn hẳn so với thép và hợp kim nhôm.

Trong thực tế người ta gia công các sợi vật liệu có đường kính rất nhỏ (vài chục µm) và sử dụng các sợi để chế tạo vật liệu composit cốt sợi.

7.3.3. Tỷ lệ thể tích và tỷ lệ khối lượng

Tỷ lệ tương đối của vật liệu cốt và vật liệu nền là một yếu tố quan trọng bậc nhất, quyết định cơ tính của vật liệu composit. Tỷ lệ này có thể biểu diễn hoặc qua tỷ lệ thể tích hoặc qua tỷ lệ khối lượng. Tỷ lệ khối lượng thường dễ xác định hơn. Nhưng tỷ lệ thể tích hay tham gia trực tiếp vào trong các mô hình lý thuyết mô tả ứng xử cơ học của vật liệu. Người ta có thể xây dựng biểu thức chuyển đổi các đại lượng đó, cho vật liệu gồm 2 pha cũng như nhiều pha.

7.4. Thành phần của vật liệu composit

Trong vật liệu composit có vật liệu cốt (thường ở dạng sợi) và vật liệu nền (thường là nhựa). Sau đây là một số thành phần của vật liệu composit.

7.4.1. Nhựa

Nhựa dùng trong vật liệu composit là vật liệu biến dạng được và thích ứng với sợi. Ngoài ra nhựa cần có tỷ trọng nhỏ để vật liệu composit có các đặc trưng cơ học riêng cao.

Có hai loại nhựa polime: nhựa nhiệt dẻo và nhựa nhiệt rắn.

– *Tính chất của nhựa nhiệt dẻo*: có thể hình thành được nhiều lần nhờ sấy nóng và làm nguội liên tục, có thể tái sử dụng.

– *Tính chất của nhựa nhiệt rắn*: cho phép tạo hình một lần. Thực vậy, sau quá trình polime hoá, nhờ nhiệt độ và chất xúc tác, nhựa có cấu trúc hình học nhất định, khó phá vỡ. Nhựa nhiệt rắn có cơ tính cao, đặc biệt là độ bền nhiệt cao hơn hẳn nhựa nhiệt dẻo. Vì những lý do trên mà người ta sử dụng ngày càng nhiều nhựa nhiệt rắn trong công nghiệp vật liệu composit.

a. Nhựa nhiệt rắn

Các loại nhựa nhiệt rắn chính hay dùng trong công nghiệp vật liệu composit:

- Nhựa polieste không no;
- Nhựa cô đặc;
- Nhựa epoxit.
- *Nhựa polieste không no*

Nhựa polieste được sử dụng từ lâu để chế tạo vật liệu composit. Dựa theo mô đun đàn hồi, người ta phân loại polieste: nhựa mềm, nhựa rắn vừa phải và nhựa rắn. Loại nhựa rắn hay được sử dụng để chế tạo vật liệu composit. *Ưu điểm:*

- + Cứng;
- + Ổn định kích thước;
- + Khả năng thấm vào sợi và nhựa cao;
- + Dễ vận hành;
- + Chống môi trường hoá học;
- + Giá thành hạ.

Nhược điểm:

- + Dễ bị nứt, đặc biệt là nứt do va đập;
- + Độ co ngót cao (khoảng 8 – 10%);
- + Khả năng chịu hơi nước, nước nóng kém;
- + Bị hư hại dưới tác dụng của tia tím;
- + Dễ bắt lửa;
- + Chịu nhiệt trung bình (dưới 120°C).

– *Nhựa cô đặc:* gồm nhựa phenol, nhựa furan, nhựa amin.

– *Nhựa epoxit:* nhựa epoxit được sử dụng nhiều (sau polieste không no) trong công nghiệp composit. Do những tính chất cơ học của nhựa epoxit, người ta sử dụng nó để tạo các composit độ bền cao phục vụ các ngành: chế tạo máy bay, vũ trụ, tên lửa ...

Ưu điểm:

- + Cơ tính cao (kéo, nén, uốn, va đập và từ biến...) hơn polieste;

- + Chịu được nhiệt độ cao: đến 150°C hoặc 190°C liên tục;
- + Độ bền hoá học rất cao;
- + Độ co ngót thấp (0,5–1%);
- + Thẩm thấu vào sợi vải rất tốt;
- + Độ bám dính với kim loại rất cao.

Nhược điểm:

- + Thời gian polime hoá dài;
- + Giá thành cao;
- + Cần tôn trọng các hướng dẫn khi sử dụng;
- + Dễ bị nứt.

b. Nhựa nhiệt dẻo

Nhựa nhiệt dẻo chia làm hai loại: nhựa nhiệt dẻo đại trà và nhựa nhiệt dẻo kỹ thuật. Nhựa đại trà dùng để tạo các kết cấu dạng ống, tấm, biến dạng...

Trong số các nhựa nhiệt dẻo, chúng ta có thể kể đến polivinylclorua (PVC), polietilen, polipropilen, poliamit...

Ưu điểm của nhựa nhiệt dẻo là giá thành hạ.

Nhược điểm: cơ tính và khả năng chịu nhiệt thấp. Trong công nghiệp vật liệu composit, người ta ít sử dụng nhựa nhiệt dẻo.

c. Nhựa bền nhiệt

Nhựa bền nhiệt khác các loại nhựa trên ở khả năng chịu nhiệt cao. Loại nhựa này hay được sử dụng trong lĩnh vực hàng không, vũ trụ. Có hai loại nhựa bền nhiệt: poliimit và polistirylypyridin.

– Nhựa poliimit

Nhựa poliimit xuất hiện trên thị trường vào khoảng năm 1970. Đây là nhựa có độ bền nhiệt cao, cho phép tạo vật liệu

compozit có độ bền cao hơn độ bền của nhôm ở nhiệt độ 250°C, nhưng giá thành cũng rất cao.

Ưu điểm của nhựa poliimit là cơ tính cao, chịu nhiệt tốt đến 300°C (liên tục) và 500°C (gián đoạn), chịu lạnh tốt đến -150°C hay -200°C, độ bền hoá học cao, độ bền lão hoá và từ biến cao. Nhược điểm là lão hoá nhanh (đặc biệt là môi trường hơi nước), chuyển đổi khó, giá thành cao.

– *Nhựa polistirylpiridin*

Đây là loại nhựa nhiệt rắn, chịu được nhiệt độ cao do đó hay được dùng trong công nghiệp hàng không.

7.4.2. Hạt, phụ gia

Người ta thêm vào nhựa một số chất phụ khi chế tạo vật liệu composit nhằm cải thiện cơ tính vật liệu theo mong muốn, góp phần làm giảm giá thành sản phẩm và khắc phục một số khó khăn khi gia công. Lượng thêm đó có thể chiếm vài chục % khi dùng hạt, vài % khi dùng phụ gia.

a. *Hạt (hay bột)*

– *Hạt dùng làm cốt*

Người ta có thể dùng hạt làm cốt để cải thiện cơ tính của nhựa. Theo đặc trưng hình học, hạt được phân loại thành hạt cầu và hạt không phải cầu.

+ Hạt cầu: Hạt cầu có ưu điểm: dạng cầu tránh được tập trung ứng suất, vì thế nó góp phần làm giảm độ nhạy của nhựa với các vết nứt. Do hạt cầu có dạng cầu nên còn có tên gọi là vibi (microbille). Các vibi có thể đặc hoặc rỗng, đường kính trung bình khoảng 10 đến 150µm. Vibi được chế tạo từ thuỷ tinh, cacbon, nhựa phenol... Trong thực tế, lượng vibi rỗng chiếm khoảng 99% tổng số vibi sử dụng.

Vibi rỗng thuỷ tinh có ưu điểm chính là khối lượng riêng nhỏ ($100\text{--}400\text{kg/m}^3$), do đó khi sử dụng các vibi này ta có thể làm tăng môđun riêng của nhựa và tăng khả năng chịu nén của vật liệu compozit. Vibi rỗng thuỷ tinh thường hay được trộn vào nhựa epoxi hoặc polieste. Nhưng do dễ bị vỡ nên loại vibi rỗng chỉ được dùng ở chế độ gia công với áp lực thấp.

Các vibi khác: tồn tại các vibi rỗng khác nhau:

* Vibi cacbon: khối lượng riêng 120kg/m^3 , đường kính $5\text{--}150\mu\text{m}$.

* Vibi epoxi, nhựa phenol: khối lượng riêng $100\text{--}500\text{kg/m}^3$, đường kính $10\text{--}800\mu\text{m}$.

Các loại vibi này thường có giá thành cao hơn vibi thuỷ tinh.

So với vibi rỗng thuỷ tinh, vibi đặc thuỷ tinh có một số ưu điểm: khối lượng riêng lớn hơn 2500kg/m^3 , giá thành thấp hơn, chịu được áp lực cao hơn khi gia công cùng với nhựa.

+ Hạt không phải cầu: Trong số các hạt tăng cường không có dạng cầu, mica là loại hay được dùng nhất. Mica được sử dụng dưới dạng “vảy” với kích thước ngang $100\text{--}500\mu\text{m}$, bề dày $1\text{--}20\mu\text{m}$. Thông thường người ta trộn mica vào nhựa nhiệt dẻo hoặc nhiệt cứng để chế tạo các thiết bị điện tử.

– Hạt không dùng làm cốt

Các hạt không tăng cường được sử dụng với mục đích làm chất độn giảm giá thành của nhựa hoặc cải thiện một số tính chất của nhựa.

+ Hạt giá thành thấp: các loại hạt này được “chiết” từ đá, khoáng chất... do đó giá thành hạ. Nhìn chung việc trộn thêm các loại hạt dẫn đến:

- Làm tăng khối lượng riêng chất kết dính, môđun đàn hồi, độ cứng, độ nhót, độ ổn định kích thước.
- Làm giảm giá thành, độ bền kéo và độ bền uốn.

Người ta hay dùng các loại hạt chính sau:

- Cacbonat: phấn hay CaCO_3 (loại này hay được dùng nhất).
- Silicat: cao lanh, tato, fénpat.
- Silic: nhận được sau khi nghiền, rây cát thạch anh.

+ Hạt dẫn điện, dẫn nhiệt: nhựa hữu cơ là vật cách điện và cách nhiệt. Người ta thêm vào nhựa một số thành phần dẫn điện, dẫn nhiệt để phục vụ cho nhu cầu riêng. Các loại hạt chính hay sử dụng:

- Bột hoặc vảy kim loại: sắt, đồng, nhôm...
- Vibi thuỷ tinh tráng kim loại: bạc, đồng.
- Sợi kim loại.

b. Phụ gia

Chất phụ gia chiếm vài %, có vai trò:

- Bôi trơn và làm tác nhân khi dỡ khuôn;
- Tạo màu;
- Tác nhân chống co ngót;
- Tác nhân chống tia cực tím.

7.4.3. Sợi và vải

a. Đặc tính chung

Vật liệu tăng cường (hay cốt) cung cấp cơ tính cho vật liệu composit: độ cứng, độ bền phá huỷ... Các chất tăng cường cũng cho phép cải thiện một số tính chất lí học của vật liệu composit: tính dẫn nhiệt, chịu nhiệt độ, độ bền mài mòn, tính dẫn điện... Đối với chất tăng cường, ta cần quan tâm đến những đặc trưng sau: cơ tính phải cao, tỉ trọng nhỏ, tương thích với nhựa, dễ vận hành khi chế tạo, giá thành hạ... Tùy thuộc vào mục đích sử dụng, chất tăng cường có thể có các nguồn gốc khác nhau: sợi (thực vật, khoáng chất, nhân tạo, tổng hợp...). Tuy nhiên, chất tăng cường hay sử dụng

nhất dưới dạng sợi hoặc dạng biến thể chút ít. Chất tăng cường trong một compozit thường chiếm từ 30–70%.

Trên thị trường, các chất tăng cường được thể hiện dưới dạng:

- Dạng sợi dài (sợi, mớ...);
- Dạng vải (vải bình thường, “mat”...);
- Dạng nhiều phương (bện, tết, dệt phức tạp).

b. Dạng sợi dài

Sợi được gia công với đường kính khoảng vài micron. Ta không thể sử dụng trực tiếp các sợi nhỏ như thế mà phải hợp chúng lại thành các sợi to hơn hoặc thành các mớ có hình dạng khác nhau.

Sợi cơ bản còn có tên là xơ. Xơ hợp lại thành sợi to và mớ. Các sợi liên tục hay gián đoạn được đặc trưng bởi khối lượng dài của chúng; khối lượng này lại phụ thuộc vào đường kính và số lượng các xơ. Khối lượng dài được đo bằng tex:

$$1 \text{ tex} = 1\text{g/km} = 10^{-6}\text{kg/m}$$

c. Dạng diện tích (vải)

Các sợi được dùng để tạo vật liệu dưới dạng mặt (hay diện tích) theo nhiều kiểu khác nhau: “mat”, vải, băng. Ta thường gặp các dạng trên với sợi thủy tinh.

– Mat

Mat gồm các lớp sợi liên tục hoặc gián đoạn phân bố hỗn loạn trong một mặt phẳng. Các sợi được giữ với nhau nhờ chất liên kết có thể hoà tan hoặc không hoà tan trong nhựa, tùy thuộc vào công nghệ sử dụng. Tính phân bố hỗn loạn của các sợi làm cho mat có tính đẳng hướng trong mặt phẳng của nó.

Mat sợi ngắn và mat sợi dài chỉ khác nhau ở mức độ biến dạng. Mat sợi ngắn biến dạng nhỏ, ngược lại mat sợi

dài cho phép chịu các biến dạng đặc biệt lớn theo tất cả các phương. Một trong những ứng dụng chính của mat sợi dài là để đúc (áp lực hoặc chân không) các chi tiết có hình dạng phức tạp.

– *Vải băng*

Vải (hay băng) là một tổ hợp mặt các sợi, các mớ... được thực hiện nhờ kĩ thuật dệt. Vải dệt có hai phương cơ bản là dọc và ngang. Người ta phân biệt các loại vải dựa vào loại sợi được sử dụng (sợi đơn giản, mớ...) có nghĩa là vào khối lượng dài của sợi và vào kiểu kéo sợi của các sợi dọc và sợi ngang.

Lựa chọn, các sợi dọc và ngang bắt ngang qua nhau, xen kẽ đều đặn, nhờ đó mà vải rất phẳng, tính chất cơ học theo hai phương dọc ngang như nhau.

Xatanh: sợi ngang không bắt chéo qua tất cả các sợi dọc mà sợi ngang bắt chéo qua 4 hoặc 8 sợi dọc, sợi ngang đi dưới các sợi dọc.

Ngoài ra còn có các kiểu vân chéo, hai lớp sợi đặt chồng lên nhau...

d. Kết cấu dệt nhiều phương

Ngoài các loại kết cấu trên, vải còn được dệt theo kiểu bện, tết, vải đa phương.

7.4.4. Các loại sợi chính

a. Sợi thủy tinh

Thủy tinh dưới dạng khối rất giòn, dễ bị nứt. Khi được gia công dưới dạng sợi đường kính nhỏ (vài chục micron), thủy tinh sẽ mất các tính chất trên và có nhiều ưu điểm trên phương diện cơ học. Sợi thủy tinh được chế biến từ thủy tinh kéo được sợi, gọi là thủy tinh dệt, trong đó chứa silic, nhôm, magie...

Các xơ từ sợi thủy tinh mới ra lò bền hơn các sợi công nghiệp. Trong vật liệu composit, nhờ có quá trình tẩm dầu, liên kết sợi – nhựa sản xuất tốt hơn và đảm bảo cho sự phân bố tải trọng được đồng đều hơn.

Sợi thủy tinh giữ được cơ tính ở nhiệt độ khá cao 200–250°C.

b. Sợi cacbon

Khoảng 20 năm gần đây xuất hiện một loại sợi mới có độ bền kéo và mô đun đàn hồi cao, đó là sợi cacbon. Các nghiên cứu lí thuyết cho rằng đơn tinh thể hoàn hảo của graphit có độ bền kéo khoảng 20.000MPa. Mặt khác, khối lượng riêng graphit nhỏ (thấp hơn 2000kg/m³) khiến cho cơ tính riêng của nó rất cao. Trong thực tế công nghiệp độ bền kéo vẫn còn 4000MPa.

Sợi cacbon có nhiều cơ tính cao, có thể so sánh với sợi thủy tinh. Sợi cacbon có khả năng chịu nhiệt cực tốt, cơ tính của sợi không hề thay đổi ở nhiệt độ 1500°C. Nhờ tính chất đó, người ta phát triển vật liệu composit sợi cacbon, nền cacbon có khả năng chịu nhiệt cao và sử dụng làm các đĩa phanh, các chi tiết lò nhiệt, ống gió... Người ta cũng dùng làm vật liệu phủ chống oxi hoá.

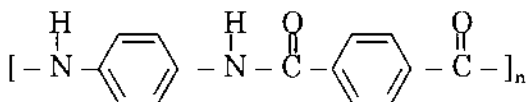
Sản phẩm công nghiệp cơ bản thường gặp là sợi liên tục hoặc lớp sợi cacbon gồm nhiều sợi đơn (500, 1000, 3000, 6000, 10000...) hợp lại với nhau. Lớp sợi có thể được sử dụng trực tiếp để tạo vật liệu composit nhờ công nghệ đúc hoặc quấn ống. Người ta cũng có thể dệt các sợi thành các sản phẩm dưới dạng băng, bện (tét), vải đồng phương hoặc đa phương, vải hỗn hợp (cacbon – thủy tinh, kevlar – cacbon...).

Đôi khi người ta cũng cắt vụn các lớp sợi theo độ dài vài milimet để gia công cùng nhựa đã trộn hạt.

c. Sợi aramit cơ tính cao

Sợi aramit cơ tính cao thường được gọi dưới tên là kevlar. Sợi xuất hiện trên thị trường vào năm 1972, đồng thời ở một số nước: Mĩ, Đức, Hà Lan, Nhật...

Sợi aramit có công thức cấu tạo:



Sợi được tổng hợp ở nhiệt độ thấp (-10°C) sau đó được kéo thành sợi trong dung dịch. Tiếp theo được xử lý nhiệt để làm tăng môđun đàn hồi.

Sợi aramit có độ bền riêng phá huỷ rất cao, ngang với sợi cacbon, giá thành hạ hơn sợi cacbon 3 đến 5 lần. Tuy vậy việc sử dụng nó để tạo độ bền nén, uốn, uốn dọc khá thấp, rất nhạy với biến dạng cắt giữa các lớp.

Nhược điểm trên là do liên kết sợi – nhựa không chắc chắn. Trong kĩ thuật người ta sử dụng hỗn hợp sợi thủy tinh – kevlar, cacbon – kevlar để chế tạo các thiết bị chống phóng xạ, chống nhiệt và làm một số dụng cụ thể thao.

d. Sợi gốm

Nhờ phương pháp kết tủa, ngày nay người ta đã thu được nhiều loại sợi gốm khác nhau:

- Sợi B (bo)
- Sợi B – B_4C (bo – cacbua bo)
- Sợi SiC (cacbua silic)
- Sợi bo – SiC (bo – cacbua silic)

Cơ tính của các loại gốm khác nhau có giá trị gần như nhau, trong khoảng $500\text{--}1000^\circ\text{C}$.

Do giá thành cao nên việc sử dụng sợi gốm còn hạn chế. Hiện nay các sợi SiC và B-SiC được sử dụng cùng nền kim loại (nhôm chẳng hạn) hoặc nền gốm để chế tạo vật liệu compozit làm cánh máy nén, tuabin...

Các sợi gốm alumino cũng rất đáng chú ý: sợi Al_2O_3 ; Al_2O_3 , SiO_2 ; Al_2O_3 , SiO_2 , B_2O_3 .

e. Sợi tổng hợp ổn định nhiệt và các loại sợi khác

Nhờ phương pháp tổng hợp hoá học, người ta thu được các sợi tổng hợp ổn định nhiệt. Kết hợp các sợi này với nhựa ổn định nhiệt, ta được vật liệu có cơ tính ổn định ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên, so với các sợi hay sử dụng (thủy tinh, cacbon...) cơ tính của các loại sợi tổng hợp thấp hơn. Có thể kể các sợi trên: Kevmel, Nomex, Kynol, Apycil...

Ngoài những sợi kể trên, còn tồn tại nhiều loại sợi khác nhau được dùng vào lĩnh vực có đặc thù riêng.

- Sợi gốc thực vật: gỗ được sử dụng dưới dạng sợi định hướng, dẻ phốt, giấy... dứa, đay, gai, v.v...

- Sợi gốc khoáng chất: amiang, silic.

- Sợi tổng hợp: polieste (tergal, dacron, serylene...), sợi poliamit.

- Sợi kim loại: sắt, đồng, nhôm.

Nhìn chung các loại sợi này có môđun và ứng suất phá huỷ thấp; chúng thường được dùng để chế tạo vật liệu cách âm hoặc cách nhiệt.

7.5. Công nghệ chế tạo và cấu trúc vật liệu compozit

Công nghệ chế tạo vật liệu compozit đều nhằm tạo ra các chi tiết bằng vật liệu compozit nhiều lớp liên tiếp gồm cốt (chất tăng cường) và nền (nhựa). Kỹ thuật trên thường được gọi là quá trình tạo lớp, cho phép tạo vật liệu hoặc kết cấu compozit nhiều lớp.

Dùng các phương pháp đúc, kéo định hình, quấn ống sẽ được các chi tiết máy, các thùng chứa, vỏ tên lửa, ống khoan dầu, thùng đựng gaz, các thiết bị vũ trụ, động cơ tên lửa...

Vật liệu composít có cấu trúc nhiều lớp: dạng mặt, tấm, vỏ, dạng nhiều lớp liên tục. Hiện nay vật liệu composít được sử dụng nhiều và đang tiếp tục được nghiên cứu sử dụng các thành quả của hoá học, làm phong phú cho việc sử dụng sản phẩm trong đời sống và kĩ thuật.

KĨ THUẬT SẢN XUẤT MỘT SỐ HỢP CHẤT HOÁ ĐƯỢC

1. Khái niệm chung

Công nghiệp dược phẩm thế giới dựa vào bốn nguồn nguyên liệu: cây thuốc, con thuốc, hoá chất và nguyên liệu nguồn gốc vi sinh vật. Ở nước ta, công nghiệp thuốc kháng sinh và tổng hợp vi sinh vật chưa hình thành, công nghiệp hoá dược còn yếu nên hiện nay dược liệu là nguồn nguyên liệu chủ yếu. Sau này khi công nghiệp hoá dược và kháng sinh của nước ta lớn mạnh, dược liệu cũng vẫn giữ vị trí của nó và sẽ không ngừng phát triển.

Trong điều trị, hiếm khi một chất thuốc được sử dụng như hoá chất, nguyên chất, các dược phẩm gần như luôn luôn được dùng dưới một loại công thức pha chế nào đó. Đơn giản như một dung dịch trong nước. Thường hơn, là các hỗn hợp phức tạp chứa một dẫn xuất hoá học chọn lọc của hợp chất thuốc dưới dạng vật lí thích hợp kết hợp với các phụ liệu, chất pha loãng, chất ổn định, chất bảo quản hoặc một nhóm các cấu phần khác nhau.

Trong thời gian gần đây, người ta đã nhấn mạnh tới tầm quan trọng của các công thức pha chế thuốc vì chúng có thể ảnh hưởng đáng kể tới tính khả dụng sinh lí của thuốc. Đã có nhiều bằng chứng cho biết tỉ lệ hoà tan hay phóng thích của thuốc từ công thức pha chế có tầm quan trọng rất lớn và

ngay cả các thay đổi nhỏ không biết được có thể ảnh hưởng mạnh tới tính chất này trong vài trường hợp.

Vì vậy, tất cả các công thức pha chế của cùng một thuốc có thể không tương đương với nhau. Dù cho phù hợp với các tiêu chuẩn, với cùng công thức pha chế còn khác nhau từ lô nọ tới lô kia.

Sau đây sẽ trình bày phương pháp sản xuất (pha chế) một số hoá được đi từ các nguồn nguyên liệu trên.

2. Thuốc hoá học

2.1. Pha chế thuốc orezol

Orezol là hỗn hợp các chất điện giải và đường đã được Tổ chức Y học Thế giới thử nghiệm và đã phổ biến. Hiện nay, Bộ Y tế, Cục Quân y đã cho sử dụng rộng rãi loại thuốc này.

Cách pha chế:

Natri clorua: 3,5g (hoặc muối ăn thường)

Natri bicacbonat: 2,5g

Kali clorua: 1,5g

Glucose: 20g (hoặc 40g đường kính)

Hỗn hợp trên để dập viên hoặc đóng vào lọ hoặc túi polietilen. Khi dùng hoà tan vào 1 lít nước đun sôi để nguội.

Ý nghĩa của các thành phần:

Natri: cần cho người lớn và trẻ em dưới 2 tuổi bị ỉa chảy mất nước do tất cả các nguyên nhân, kể cả bệnh tả.

Kali: tạo thể cân bằng về kali.

Bicacbonat: khi bị ỉa chảy, bicacbonat được hấp thụ rất tích cực. Bicacbonat cần để điều chỉnh trạng thái toàn máu, nâng cao thể trạng, giảm buồn nôn và nôn, hỗ trợ cho việc hấp thụ natri.

Clorua: cần để hấp thụ natri, bù trừ mất clorua qua phân.

Glucosơ hay đường kính: giúp cho cơ thể hấp thụ natri và nước được dễ dàng ở ruột non.

Nhìn chung orezol có thành phần gần giống thành phần dịch thể bị thải ra trong khi bị ỉa chảy.

Việc bù nước qua đường miệng bằng dung dịch orezol đủ để điều trị tất cả các trường hợp trừ khi bị mất nước nặng, bị sốc hoặc không uống được vì nôn liên tục. Trong những trường hợp này cần phải truyền dịch qua tĩnh mạch hoặc cho uống bằng thông đưa thẳng vào dạ dày.

2.2. Thuốc từ phèn chua

Phèn chua là một vị thuốc được dùng phổ biến trong đông y từ xa xưa, có tên là khô phân, bạch phân, minh phân. Tây y cũng sử dụng phèn chua, nhưng lâu nay do quen dùng các thuốc nhập ngoại cho tác dụng mạnh hơn nên phèn chua gần như bị lãng quên.

Phèn chua có sẵn ở nước ta, có một số công dụng tốt, cách sử dụng, bảo quản và chế biến đơn giản.

2.2.1. Đặc điểm hoá học

Phèn chua là muối kép nhôm sunfat và kali sunfat, có công thức $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$, dễ ngoài trời dễ mất nước. Phèn chua tan trong 10,5 phần nước ở 10°C, trong 6,6 phần nước ở 20°C, rất dễ tan trong nước nóng (0,28 phần nước ở 100°C). Phèn chua không tan trong cồn, tan trong 2,5 phần glixerin. Dung dịch nước có vị chua làm se lưỡi.

2.2.2. Công dụng và cách dùng

Theo đông y, phèn chua không độc, chữa được nhiều bệnh và dùng cả ngoài lẫn để uống. Những công dụng được ghi trong các tài liệu mới nhất của tây y hoặc đã được xác minh trên lâm sàng.

a. Làm thuốc dùng ngoài, se da và niêm mạc

Dung dịch phèn pha trong nước có hàm lượng 0,5–1% để súc miệng, để rửa và nhỏ mắt, để thụt rửa khi dạ dày hay niêm mạc bị viêm.

– Thuốc nhỏ mắt, dung dịch 1% dùng cho viêm kết mạc mãn tính;

– Thuốc súc miệng, dung dịch 1%;

– Thuốc bôi họng có công thức:

Phèn chua 5g

Mật ong 20ml

– Thuốc chữa viêm âm hộ, âm đạo có công thức:

Phèn chua 5g

Axit boric 10g

Glixerin 100g

Dung dịch dùng bôi hay thấm gạc đắp.

– Thuốc chữa eczema có công thức:

Phèn chua 4g

Axit boric 6g

Nước cất 200ml

Dung dịch dùng thấm gạc đắp.

b. Làm thuốc sát trùng để rửa và đắp vết thương bị nhiễm vi khuẩn gây mủ xanh

Vết thương có mủ xanh dùng dung dịch phèn chua 5%, pH vào khoảng 4–5, có tác dụng làm giảm tiết dịch nhanh, giảm mùi hôi thối.

Bột RM, có công thức:

Rau má 64g Phèn phi 5g

Nghệ vàng 30g

Bột dùng rắc trên vết thương thay thế cho tân dược.

c. Làm thuốc cầm máu và đánh mắt hột

Chảy máu nhẹ như xước chân tay, cạo râu bị đứt da v.v... chỉ cần dùng phèn chua xát vào chỗ đứt là cầm máu.

Dạng bút chì cầm máu, đánh mắt hột thành phần gồm có:

Phèn chua 20g

Nhôm sunfat 75g

Canxi oxit 2g

Trong các trường hợp cần rắc khô, cả đông y và tây y đều dùng phèn phi.

Cách chế phèn phi

Đặc điểm của phèn chua là đốt nóng tới 92°C thì chảy trong nước kết tinh, để nguội sẽ đông đặc thành một khối vô định hình và trong suốt. Đốt tới 100°C thì mất 5 phần tử nước kết tinh; tới 120°C chuyển thành muối hoàn toàn khan, phồng lên như một cái nấm trắng và xốp, đó là phèn phi.

Phèn chua ngâm nước, rửa sạch rồi rang bằng chảo gang. Nếu có ít có thể cho lên miếng sắt tây hoặc bát sắt để rang. Khi rang, phèn phồng trắng và xốp là được.

Trong tây y quy định, phèn chua đốt nóng hay rang ở nhiệt độ không được quá 160°C , thành phần còn lại 55% khối lượng ban đầu.

Sau khi tán nhỏ được loại bột màu trắng, nhẹ, vị chua, tan chậm và tan không hoàn toàn trong nước ở tỉ lệ 1/30. Vì ngoài trời hút nước, nên phải bảo quản phèn phi trong lọ kín.

Công dụng và cách dùng phèn phi

** Chữa hôi nách*

Sau khi tắm rửa sạch sẽ, dùng chanh và bột phèn phi trộn lẫn để bôi. Tác dụng làm giảm tiết dịch ở các tuyến mồ hôi ở nách. Có thể chỉ dùng một miếng phèn xoa vào nách sau khi rửa hoặc bôi bột phèn phi.

** Trị thối tai, chảy nước*

Nước, mú trong tai thấm hết và rửa sạch rồi dùng bột phèn phi thổi vào (dùng tờ giấy cuộn tròn như chiếc xe điều để thổi).

** Cầm máu vết thương*

Máu đang chảy, dùng bột phèn phi rắc vào vết thương. Ngoài ra, chữa đổ mồ hôi chân, rắc bột phèn phi hoặc bột kếp có công thức:

Bột phèn phi	50g
Bột talc	50g
Axit salixylic	2g

2.3. Công thức pha chế một số thuốc

2.3.1. Viên aspirin 0,65g, dập viên dày cỡ 12mm (thuốc viên)

Aspirin	500g
(axit axetyl salixylic $\text{o-CH}_3\text{COO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$)	
Lactozơ	800g
Sacarozơ	60g
Tinh bột	120g
Dịch thể gelatin	100g

2.3.2. Viên vitamin B6 (thuốc viên)

Pyridozin clohydrat	20g
Lactozơ	30g

Tinh bột	45g
Dung dịch gelatin	vừa đủ
Magie steanat	0,5g
Talc (magie silicat)	4,5g

6.3.3. Thuốc mỡ diethylphtalat (sản xuất tại XNDP TW II)
công thức:

Diethylphtalat	40g
Vaselin	60g

Cách điều chế: đun chảy vaselin ở 40–50°C cho diethylphtalat vào khuấy trộn mạnh để hoà tan.

Công dụng: chữa ghẻ, chống muỗi, vắt, đĩa, ấu trùng, sán vịt.

3. Thuốc từ thảo mộc

3.1. Nước sắc lá ổi và vỏ cây măng cụt chữa bệnh ỉa chảy

3.1.1. Cách sắc

Lá ổi vừa non vừa già, dùng một nắm độ 50g đem sắc với hai bát nước. Sắc như sắc thuốc, đun nhỏ lửa sôi từ 15 – 30 phút. Sau đó để nước âm ỉ, chắt lấy nước, uống làm nhiều lần, mỗi lần một chén nhỏ. Ở miền Nam sẵn măng cụt, đem thái thành từng khoanh rồi cũng sắc như sắc lá ổi.

Thuốc sắc ngày nào thì uống trong ngày đó, có thể thêm đường để dễ uống và đỡ khát.

Nên phối hợp thuốc nước với nhĩ với nước sắc lá ổi, vỏ măng cụt thì tốt hơn nhưng không uống cùng một lúc. Nên uống nước sắc lá ổi sau khi uống nước với nhĩ độ 1 giờ.

3.1.2. Tác dụng kháng khuẩn

Lá ổi và búp non chứa 7–10% tanin pyrogalic, axit psiditanic, chừng 3% nhựa và khoảng 0,30% tinh dầu.

Búp ổi và lá non là một vị thuốc chữa đau bụng đi ngoài, được dùng từ lâu đời trong nhân dân.

3.2. Các dạng thuốc từ quả gấc

3.2.1. Dầu gấc

a. Thành phần hoá học

Màng hạt gấc chứa khoảng 8% chất dầu màu đỏ máu. Trong dầu có tiền vitamin A, khi vào cơ thể sẽ biến thành vitamin A.

Trung bình 100g màng gấc tươi chứa 0,338g tiền vitamin A, 100g màng gấc khô có 1g. Nếu ép màng tươi lấy dầu thì trung bình được 1g dầu. Theo định lượng của Viện Dược liệu Bộ Y tế, 1g dầu có khoảng 1,363mg β -caroten, tính ra đơn vị sinh tố A là 2271 đơn vị. Có những nơi ép dầu tốt, trong 1g dầu gấc có tới 3,85mg β -caroten, tức là 6426 đơn vị sinh tố A.

Nếu so sánh về lượng vitamin A trong dầu gấc với một số thành phần khác thì dầu gấc gấp 1,8 lần so với dầu gan cá thu, gấp 15 lần so với cà rốt, gấp 68 lần so với cà chua.

b. Cách làm

Bổ đôi quả gấc, lấy hạt còn nguyên màng đỏ xếp vào khay, đem hong (không phơi nắng sẽ giảm chất lượng) đến khi màng se lại, cầm hạt không thấy dính tay là được, dùng dao tách màng khỏi hạt. Dầu lạc hay mỡ lợn trộn theo tỉ lệ 200g màng với 1 lít dầu, đun nóng 60–70°C trong vài giờ. Khi dầu hay mỡ có màu đỏ sẫm là được.

Muốn có loại dầu tốt và trong, đem lọc qua giấy lọc hoặc vải lớp gạc mỏng, đổ vào lọ sạch, nút kín dùng dần.

Trong khi chế biến chú ý không phơi nắng, không đun dầu mỡ quá nóng và nên đổ đầy chai để giữ được lâu.

c. Công dụng và cách dùng

Dùng dầu gấc như dùng vitamin A, làm thuốc bồi dưỡng cơ thể, chữa bệnh khô mắt, giúp trẻ em chóng lớn. Phụ nữ có thai và đang cho con bú uống dầu gấc rất tốt.

Dầu gấc bôi lên các vết thương, vết loét, vết bỏng các loại đỡ được mùi hôi, chóng lên da non, chóng liền sẹo.

Người lớn uống 10–20 giọt mỗi ngày, chia làm 2 lần. Trẻ em uống 5–10 giọt, chia làm 2 lần hoặc uống làm 1 lần trong ngày.

Dầu gấc không để được lâu, dễ bị hỏng và màu nhạt dần, vì thế chỉ nên sản xuất vừa đủ dùng. Dầu gấc không nên để ở nơi có ánh sáng.

3.2.2. Cốm gấc

a. Công thức

Màng hạt gấc sấy khô, thái nhỏ	100g
Đường kính khô	150g
Cốm, đường, vỏ quýt (có thể không cho)	50g

b. Cách làm

Bỏ quả gấc, lấy màng của hạt đem sấy khô. Nhào màng gấc đã thái nhỏ với đường, tán nhỏ đến khi đường có màu đỏ đều thì thêm cốm đường vỏ quýt, tiếp tục tán và trộn đều, sấy ở 80°C.

Cốm gấc màu đỏ da cam, mùi thơm, vị ngọt, béo rất dễ uống, có thể thêm tricanxi photphat.

c. Công dụng và cách dùng

Công dụng của cốm gấc như vitamin A. Trẻ em uống dễ hơn và không đầy bụng. Người lớn uống một thìa cafe mỗi ngày.

3.3. Cao sao vàng (sản xuất tại XNDP TW II)

Mentol	3g
Tinh dầu bạc hà	2g
Tinh dầu đinh hương	20 giọt
Tinh dầu quế	30 giọt
Specmaxeti (hoặc sáp ong)	10g
Vaselin	85g

Cách điều chế: trong bình hoặc lọ có nút kín, cho lần lượt sáp ong, hoặc specmaxeti đã thái mỏng hoặc xát nhỏ, tiếp đến cho vaselin vào đun cách thủy cho chảy đều. Để nguội khoảng 40–50°C, cho mentol đã nghiền mịn vào khuấy hoặc lắc cho tan; sau đó cho các tinh dầu vào tiếp tục khuấy hoặc lắc để hoà tan.

3.2.4. Cao dán nhựa

Thành phần chính của cao dán nhựa là nhựa cây. Trong y học dân gian hay dùng nhựa thông, nhựa trám. Nhựa vừa là thành phần dược lí vừa là chất kết dính. Ngoài ra có thể thêm sáp, một ít hồng đơn, một ít dầu... Do vậy cao nhựa thường dẻo hơn cao dầu.

Đơn pha chế một loại cao dán nhựa như sau:

Tùng hương	10,0 g	Nhựa trám	2,0 g
Mentol	0,5 g	Long não	0,5 g
Sáp ong	1,0 g	Hồng đơn	1,0 g
Dầu dẻ	2,0 g		

làm thành 10 lá cao.

Người ta điều chế bằng cách đun nóng dầu, thêm hồng đơn cho đến khi hết sủi bọt, lần lượt hoà tan sáp, nhựa, mentol, long não... rồi đổ thành 10 lá cao.

4. Thuốc nguồn gốc động vật

4.1. *Tricanxi photphat từ xương gia súc*

4.1.1. *Nguyên liệu*

Bã xương gia súc, thú rừng hay gia cầm còn lại sau khi nấu cao hoặc xương mới đều sản xuất được tricanxi photphat.

4.1.2. *Cách sản xuất*

Xương gia súc, thú rừng và gia cầm rửa nước sạch, để ráo rồi cho vào lò than nung. Xương của động vật vừa giết thịt nên nấu cao trước khi sản xuất tricanxi photphat, như vậy không lãng phí.

Trong quá trình nung, lúc đầu xương có màu trắng nhờ, sau chuyển sang xám rồi đen. Khi xương đã nóng đỏ thì chuyển sang màu trắng. Sau khi nung, mảnh xương nào vẫn chưa trắng thì phải nung lại vì chưa vô cơ hoá hết. Khi nung, khói đặc bốc lên rất khét, không nên đứng gần luồng khói ấy.

Xương nung xong trở nên xốp nhẹ, trắng, bẻ dễ gãy. Có thể đập sơ qua rồi xay nhỏ và rây thành bột mịn. Mỗi kg bột xương thu được hoà với 3 lít nước cất. Sau đó gạn nước, rửa bột lần thứ hai và ba rồi sấy khô, rây lại.

Thành phẩm dùng làm cốm canxi.

4.2. *Than động vật dùng trong y học*

4.2.1. *Công dụng*

Than động vật dùng làm chất hấp phụ vi khuẩn trong việc điều trị bệnh lỵ, dịch tả và dùng trong các trường hợp ngộ độc do ăn uống. Than này có khả năng hấp phụ cao và không tham gia các phản ứng hoá học với bất cứ chất nào trong cơ thể.

Than động vật và than gỗ đã sấy kiệt trùng, trước đây thường hay được dùng để rắc vào các vết thương hôi thối, tổ chức hạt mọc chậm.

4.2.2. Cách sản xuất than động vật

Có thể làm từ thịt bò đã loại mỡ (1 phần) và xương bê (1/3 phần) nhưng tốt nhất là đi từ máu động vật.

Máu bò tươi	100 phần
-------------	----------

Kali cacbonat (K_2CO_3)	12,5 phần
-----------------------------	-----------

Natri cacbonat (Na_2CO_3)	28,0 phần
-------------------------------	-----------

Những thứ trên trộn đều, phơi hay sấy khô. Sau đó cho vào thùng hay hộp sắt có nắp đậy kín. Nguyên liệu đổ đến 1/3 hộp, không đổ đầy. Đem nung ở 600–900°C cho đến khi không còn thấy khói bốc ra. Để nguội và đem tán nhỏ thành bột. Rửa nước và rửa bằng dung dịch axit clohydric loãng rồi lại rửa lại bằng nước cho đến khi nước rửa không còn ion clo (Cl^- thử với thuốc thử $AgNO_3$ không còn thấy kết tủa đục trắng). Sấy khô ở nhiệt độ 100–110°C. Bảo quản trong chai lọ hay hộp kín.

Cách kiểm tra chất lượng

Lấy 0,5g than bột động vật đã sấy ở 100°C tán nhỏ và rây, rồi cho vào ống đong thuỷ tinh. Sau đó thêm 100ml nước trong đó có 0,15g xanh metylen đã hoà tan kĩ, lắc 1 phút, màu xanh phải mất đi.

4.3. Vỏ bào ngư làm thuốc trị đau dạ dày

4.3.1. Công dụng và thành phần

Vỏ của nhiều loại bào ngư phơi khô là một vị thuốc trong đông y có tên là thạch quyết minh, dùng để chữa thông manh, có thị lực kém, tác dụng làm tan màng và sáng mắt.

Mấy năm gần đây, Quân y Hải quân đã dùng làm viên chữa bệnh đau dạ dày, thừa nước chua, kết quả rất tốt.

Thành phần hoá học của bột vỏ bào ngư do Quân y Hải quân chế biến gồm có 70,2% CaCO_3 . Ngoài ra còn có Na, Mg, Al, Si, Cu, Fe. Sau khi nung, tỉ lệ các chất vô cơ còn lại là 37,2%.

4.3.2. Cách chế biến

Chế biến vỏ bào ngư làm thuốc có nhiều cách:

– Vỏ bào ngư dùng sống, rửa sạch, phơi khô, tán nhỏ. Như vậy ngoài canxi cacbonat và các muối canxi khác còn có thêm một số chất hữu cơ.

– Vỏ bào ngư nung lên rồi tán nhỏ, trong thành phần không còn chất hữu cơ. Khi tán nhỏ, có thể làm theo phương pháp thông thường và có thể thuỷ phi, tức là nghiền trong nước theo cách của đông y. Mục đích lấy bột thật mịn, loại bớt một số tạp chất.

a. Cách làm

Vỏ bào ngư cho vào cối sứ, đổ xâm xấp nước rồi nghiền thành bột nhỏ. Sau đó thêm nước cho ngập thuốc 3–5cm, khuấy đều, vớt vỏ màng, bụi nổi trên mặt nước. Vừa khuấy nhẹ, vừa gạn nước lẫn bột sang một bình. Những cặn to ở dưới thì để lại, thêm nước và tiếp tục nghiền rồi gạn như trên 2–3 lần các nước gạn hoà lẫn, để lắng, gạn bỏ nước trong, lấy cặn lắng phơi khô.

b. Liều dùng

Ngày uống 3–6g dưới dạng bột.

Một số vỏ các hải sản khác cần nghiền cứu tận dụng như vỏ ốc (placuna, SP), vỏ sò (cardium flavum), vỏ các loại hàu có rất nhiều ở ven biển và thành phần hoá học cũng tương tự như thành phần của vỏ bào ngư, mai mực. Bảng 12.1. so sánh hàm lượng CaCO_3 trong các vỏ hải sản nói trên.

BẢNG 12.1. HÀM LƯỢNG CaCO_3 VÀ CÁC CHẤT VÔ CƠ TRONG CÁC VỎ HẢI SẢN

Tên vỏ	Trong bột vỏ [$\%\text{CaCO}_3$]	Chất vô cơ sau khi nung
Bào ngư	70,2	37,2
Mai mực	83,1	40,8
Hàu	67,5	39,3
Sò	73,2	48,7
Ốc	77,8	40,7
Hến	68,3	42,9

4.4. Cao dê toàn tính

Cao dê toàn tính đầu tiên là đặc sản của tỉnh Cao Bằng và tỉnh Nghệ An, Hà Tĩnh, nhưng sau đó nhiều địa phương đã tự sản xuất loại cao này. Hiện nay, nhiều đơn vị bộ đội cũng đã nấu cao dê toàn tính.

Hầu như tất cả các bộ phận của con dê đều được dùng làm thuốc. Không nói đến thịt, gan, tinh hoàn, tim, thận, phổi, mật, xương và sừng, ngay cả lông con dê đem ngâm với dấm rồi hâm nóng cũng là thứ thuốc để bó chỗ đau. Dê được ghi trong cuốn “Nam dược thần liệu” là vị thuốc đông y từ lâu đời.

Những năm gần đây, dê đã được nấu thành cao toàn tính, dùng cả thịt lẫn xương, chỉ bỏ ruột, gan không nấu lẫn để giữ chất lượng cao.

4.4.1. Cách nấu

Chọn dê đực không bệnh tật, bụng nhỏ, nặng 25 – 30kg. Trước đây, giết dê thường cho uống rượu hoặc buộc lại, đánh bằng roi một ngày để dê tiết hết chất hôi rồi mới làm thịt. Một biện pháp đơn giản hơn là thui như thui chó, cũng hết hẳn mùi hôi. Khi mổ bỏ phủ tạng và mỡ (có đơn vị đã dùng lòng và phủ

tạng nấu cao rồi pha thành rượu để dùng, công dụng như cao dê, nhưng cần pha với rượu cao độ thì mới để được lâu).

Thịt dê đem tẩm gừng, chặt nhỏ xương, thịt rồi cho thịt vào túi vải, cố gắng loại bỏ tủy xương. Nấu bằng vạc hay nồi nhôm, đun thẳng lửa. Có thể nấu theo phương pháp cải tiến, dùng nồi hấp, đun 1,2-1,4at trong 6 giờ rồi lọc lấy nước, cô thành cao như cô các cao động vật khác. Tình hoàn dê để riêng để điều chế spermin.

Quân khu 4 pha chế cao Dương sâm theo công thức:

Dê (thịt, xương)	100kg
Đảng sâm	3kg
Thiên niên kiện	2kg
Xuyên khung	1kg
Khương hoạt	1kg (không có cũng được)
Gừng tươi	1kg
Đại hồi	0,3kg

Thịt và xương dê nấu thành cao mềm rồi trộn với cao được liệu có thành phần như trên.

Có đơn vị pha Dương sâm hoàn trong có cao dê toàn tính và sâm Đại hành để bồi dưỡng cho người mới ốm dậy và chữa các trẻ em còi xương, chậm lớn.

4.4.2. Công dụng và liều dùng

Phân tích một số mẫu cao dê toàn tính của tỉnh Cao Bằng và tỉnh Nghệ An có các thành phần:

Nitơ toàn phần	10,25 – 10,80%
Nitơ amin	0,76 – 0,82%
Tỉ lệ nước	18,90 – 26,92%

Cao dê chứa hàng chục nguyên tố vô cơ cần cho cơ thể. Kết quả bán định lượng bằng quang phổ phát xạ thấy:

Coban (Co)	0,81%	Nhôm (Al)	0,1%
Sắt (Fe)	0,5%	Thiếc (Sn)	0,002%
Mangan (Mn)	0,001-0,01%	Canxi (Ca)	0,1%
Đồng (Cu)	0,003 - 0,05%	Silic (Si)	0,03 - 0,5%
Magie (Mg)	0,1%	Niken (Ni)	0,0003-0,005%

Ngoài ra còn có photpho (P), Crom (Cr), Titan (Ti). Vai trò của các nguyên tố vô cơ vi lượng hết sức quan trọng đối với quá trình sống. Chúng tác dụng trong cơ thể với một lượng rất nhỏ nên được gọi là chất xúc tác sinh vật. Cơ thể không cần nhiều các chất này nhưng chỉ thiếu kéo dài một lượng nhỏ cũng đủ sinh bệnh.

Cao dê còn có tác dụng kích thích sinh trưởng. Thí nghiệm với nấm men *Saccharmycos cerevisiae*, tỉ lệ tăng sinh là 8-10. Chất kích thích giúp tế bào cơ thể phát triển nhanh và làm cho vết thương mau lành.

Thử trên chuột nhắt trắng, cao dê toàn tính làm tăng cường hô hấp tế bào rõ rệt đối với cơ bắp và làm tăng sức dẻo dai của cơ thể lên 73,5%. Cao Ban long chỉ làm tăng có 27% và cao xương voi chỉ có 40%.

Cao dê toàn tính đã được dùng nhiều ở các bệnh viện để chữa thiếu máu, gầy còm, đau mỏi lưng, suy nhược cơ thể. Ngày uống 5-10g trước hoặc sau bữa cơm. Cao dê còn dùng để tăng cường sức dẻo dai trong các trường hợp lao động kéo dài và nặng nhọc.

Dê là con vật dễ nuôi, lớn nhanh, chủ yếu ăn cỏ và lá cây. Dê thích ở các vùng núi đá, vùng đồi có cây bụi nên không mất đất canh tác dùng cho chăn nuôi. Các hải đảo có điều

kiện cũng có thể phát triển được các đàn dê. Hiện nay vùng đồng bằng cũng đã có những đàn dê to khỏe.

Dê vừa cung cấp thực phẩm ngon, vừa là nguồn nguyên liệu làm thuốc bổ có giá trị.

4.5. Cao hổ cốt

Là một trong những loại cao động vật quý nhất, vì xương hổ rất hiếm và càng ngày càng hiếm.

Cách nấu cao hổ cốt mỗi nơi mỗi khác, từ cách xử lý xương bằng lá dâu hay lá trầu không, đến cách phối hợp xương hổ với xương khỉ, xương sơn dương hay chỉ dùng riêng có xương hổ.

Gần đây các xí nghiệp dược phẩm đã nấu cao hổ. Chúng tôi giới thiệu dưới đây phương pháp nấu cao xương hổ của các tác giả Bộ Y tế để các độc giả tham khảo.

4.5.1. Chọn xương

Trung bình một bộ xương hổ nặng 10–12kg. Hổ to có thể tới 15–16kg. Hổ nhỏ chỉ 4–5kg. Căn cứ vào trọng lượng bộ xương mà định giá trị. Bộ xương phải trên 7kg mới là tốt.

Toàn bộ xương hổ đều quý, nhưng xương của 4 chân và xương đầu được coi trọng hơn cả, đặc biệt là xương chân trước thì không thể thiếu được. Hai xương này có một lỗ hổng gọi là mắt phượng, có thể dùng để phân biệt được xương thật và giả.

4.5.2. Xử lý xương

Đun sôi xương 30 phút với nước, dùng bàn chải tre hay bàn chải sắt chải và cọ rửa nhiều lần để róc hết thịt và gân còn dính ở xương cho thật sạch. Xương rửa xong đem phơi nắng hoặc sấy ở nhiệt độ 50–60°C. Xương phơi nắng thì trắng, đẹp và hết mùi hôi tanh.

Theo phương pháp cổ truyền, người ta đem xương còn dính thịt, gân cho vào một cái rọ tre rồi đem ngâm ở suối nước chảy khoảng 15–20 ngày để thịt gân rửa hết. Sau đó treo rọ lên cành cây cho khô. Theo nhân dân làm như vậy để khử phong, nghĩa là loại bỏ các khí xấu. Thực tế chỉ là loại bỏ mùi hôi thối của xương.

Xương khô đem cưa thành từng đoạn, khoảng 20cm, chẻ nhỏ, rồi dùng dao hay nạo sắt nạo hết tuỷ và lượt xương xối ở trong. Sau đó đem rửa sạch rồi ngâm tẩm rượu gừng (50kg xương dùng 5 lít rượu 40° và 1kg gừng).

Theo phương pháp cổ truyền trước đây, người ta ngâm xương với nước rau cải luộc hoặc nước lá ngải cứu. Ngâm một ngày đêm rồi lấy ra rửa nhiều lần bằng nước, sau đó ngâm xương vào rượu gừng.

4.5.3. Chiết xuất hoạt chất

Xương xếp vào thùng nhôm, giữa đặt một cái rọ tre hoặc ống nhôm đục lỗ nhỏ để mức dịch chiết. Có thể dùng thùng nhôm có vòi ở gần đáy hoặc dùng xi phong để lấy dịch chiết. Nước đổ ngập xương 10cm. Nước sôi phải có thường xuyên để sẵn sàng cho thêm khi nước ở thùng xương cạn. Thùng xương đun sôi liên tục trong 24 giờ và luôn giữ cho nước ngập xương. Sau 24 giờ thì hút nước chiết lần thứ nhất và cô riêng ngay thành cao đặc. Chiết xong, thêm nước sôi vào thùng xương cho ngập như trên và đun liên tục 24 giờ nữa. Lấy dịch chiết lần thứ hai cũng đem cô thành cao đặc, chiết lần thứ ba cũng tiến hành như trên và lấy dịch chiết đem cô cho đến khi gần được thì tập trung cả số cao của hai lần chiết, đánh thật đều và cô tiếp cho đến khi được cao. Mỗi lần lấy dịch chiết ra phải cô ngay để cao khỏi hỏng. Nếu chờ hai ngày sau có nước chiết thứ ba mới cô thì nước chiết lần đầu dễ bị nhiễm trùng.

Kinh nghiệm thực tế là khi lấy mảnh xương trong thùng chiết ra, dùng ngón tay bẻ nhẹ mà gãy là xương đã hết hoạt chất.

4.5.4. Cô đặc

Các dịch chiết phải cô ngay, luôn giữ lửa cháy nhỏ và đều. Lửa to quá sẽ làm cho cao trào ra rất nhanh. Lửa nhỏ quá, nước bốc hơi chậm, cao lâu đặc cũng sẽ hỏng. Có nơi dùng phương pháp cô cách cát: thùng hay chậu men đặt trên lớp cát dày khoảng 10cm để cho nóng đều; có nơi cô cách thủy, cô nước chiết trên lửa đến khi bắt đầu có màng trên mặt cao thì ngừng lại và đem cô cách thủy.

Ngay khi bắt đầu cô, phải chú ý để phòng cháy, bén, khô, nhất là khi nước cao đã hơi đặc. Lúc cao sôi phải nạo, vét chậu cô và đánh luôn tay thì mới không bén. Lửa rút bớt và đánh đều cho đến khi chọc que đánh cao vào khối cao kéo một mảng cao lên, cao kéo dài thành sợi không rơi xuống chậu cô nữa là được. Hoặc dùng dao sắc khía vào màng cao, khi hai mép không khép dính lại là được.

Cao này nếu để bốc hơi cho đến nguội thì tỉ lệ nước khoảng 15% (tỉ lệ nước để trên 15% cao khó bảo quản). Khi bắc nổi ra, đổ cao vào khay hoặc lá chuối đã rửa sạch và bôi mỡ chống dính. Khi cao vừa nguội thì dùng dao sắc cắt ngay thành miếng khoảng 110g (vì cao nguội hẳn chỉ còn 100g), để nguội hẳn cao cứng lại rất khó cắt.

Hiệu suất trung bình là 100 kg xương hổ cho 30–35kg cao.

4.5.5. Bảo quản, công dụng và cách dùng

Cao cô xong, gói kín, để nơi khô ráo. Cao để lâu ngày nếu bị mốc thì lau cồn vẫn dùng được.

Cao hổ cốt chủ yếu dùng chữa bệnh đau nhức xương, tê thấp đi lại khó khăn.

Khi dùng có thể pha thành rượu thuốc, làm thuốc bột để uống cùng với nhiều vị thuốc khác. Đối với bệnh nhân không dùng được rượu thì có thể hoà tan cao vào nước cơm hay nước cháo nóng để uống. Uống cao để nguyên, ngày 4–6g là đơn giản nhưng khó uống. Nếu cao quá rắn có thể hấp cơm.

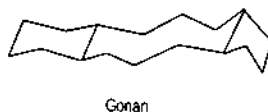
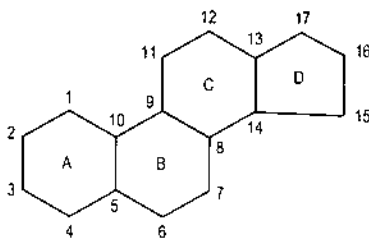
Về nguyên tắc chung các loại cao trần, cao xương chó, cao ban long cũng được sản xuất tương tự. Người ta có thể dùng nồi áp suất, thời gian nấu sẽ được rút ngắn.

5. Các hợp chất steroid dùng làm thuốc

Các chất steroid là một nhóm lớn các hợp chất hữu cơ bao gồm nhiều chất có hoạt tính sinh học hết sức quan trọng: các hocmon, các sterol, các axit mật, các glycozit trợ tim...

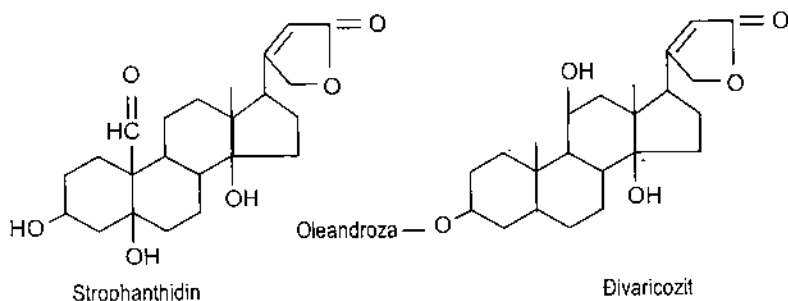
Các chất steroid phân bố rộng rãi trong các tổ chức của các loài thực vật và cả trong các loài động vật. Ngoài một số rất lớn các chất steroid tự nhiên, người ta đã tổng hợp được nhiều chất steroid khác. Nhiều chất steroid được dùng trong y học không những chỉ để điều trị các bệnh do rối loạn hệ thống nội tiết mà còn được dùng để điều trị có hiệu quả nhiều bệnh khác như viêm khớp, chứng loãng xương, một số bệnh do dị ứng, các triệu chứng suy tim. Đặc biệt nhiều chất hocmôn steroid đã được dùng phổ biến để làm thuốc tránh thai, một số chất steroid đã được dùng trong trồng trọt và chăn nuôi để tăng sản lượng nông nghiệp một cách có hiệu quả.

Các chất steroid là những hợp chất hữu cơ có chứa khung gonan là xiclopentanphenidrophenantren:



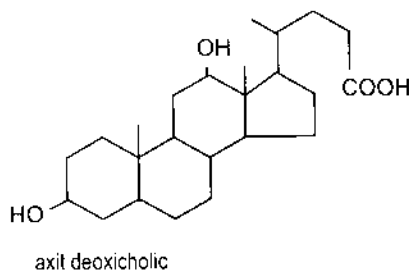
Ở Việt Nam, việc nghiên cứu hoá học các chất steroid mới chỉ bắt đầu gần đây, mà tập trung vào nguồn tự nhiên.

Một số tác giả ở nước ta đã nghiên cứu glycozit trợ tim từ hạt đay quả dài và hạt đay quả tròn. Trong hạt đay, lấy ra được thành phần có hoạt tính sinh học dùng làm thuốc trợ tim, mà Công ti Dược phẩm II đang bào chế hai dạng: thuốc tiêm chứa 0,5mg/ml và thuốc viên chứa 1mg/viên. Chất hoạt tính có chứa hợp chất strophanthidin:

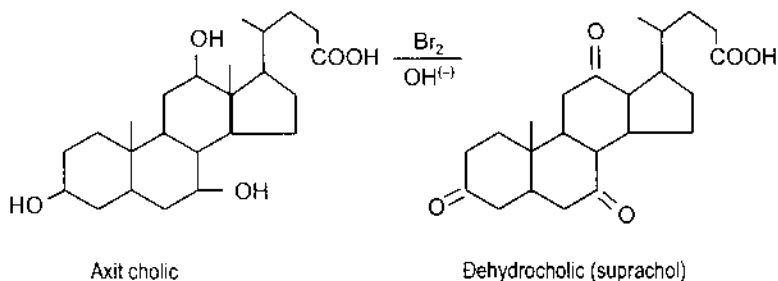


Viên được liệu đã chiết được từ hạt sừng dê chủ yếu có chứa divaricozit, dùng làm thuốc trợ tim đã được Bộ Y tế cho phép sản xuất.

Từ mật trâu, bò, nhóm nghiên cứu đã chiết được axit deoxicholic và axit cholic dùng làm thuốc sát trùng, chữa bỏng.



Từ axit cholic chuyển hoá bằng nước brom đã điều chế được axit dehydrocholic, chất này được sử dụng làm thuốc điều trị viêm gan, viêm đường dẫn mật.



Người ta cũng đã sử dụng các chất steroid làm thuốc chống thụ thai dạng tiêm, uống hoặc ghép hay dụng cụ đặt trong tử cung. Dụng cụ đặt trong tử cung chống thụ thai progestasert có chứa 38mg những tinh thể nhỏ progesteron phân tán trong dầu silicon, để trong một dụng cụ hình chữ T bằng nhựa tổng hợp mềm. Chất nhựa tổng hợp đóng vai trò một lớp màng để mỗi ngày có thể giải phóng chậm vào tử cung 65µg progesteron trong suốt cả năm.

Các thuốc chữa vô sinh nam giới hay thuốc chống thụ thai nam giới cũng thuộc họ steroid. Bằng phương pháp tổng hợp hoặc phương pháp vi sinh người ta đã sản xuất được các hợp chất đó.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. **Trần Thị Bình, Phùng Tiến Đạt.** *Hoá kĩ thuật đại cương*, tập một. NXBGD, 1988.
2. **Phùng Tiến Đạt, Trần Thị Bình.** *Kĩ thuật hoá học*. NXBGD, 1996.
3. **Trần Thị Bình, Phùng Tiến Đạt, Lê Viết Phùng, Phạm văn Thường.** *Hoá học công nghệ và môi trường*. NXB GD, 1999.
4. **Nguyễn Như Thịnh, Phan Sĩ Cát.** *Hoá Kĩ thuật đại cương*. NXB công nhân kĩ thuật Hà Nội, 1986.
5. **Nguyễn Quốc Tín.** *Sơ lược hoá học và đời sống*. NXB KHKT Hà Nội, 1979.
6. **Phạm Đồng Điện, Nguyễn Đức Cung, Nguyễn Diệu Vân, Khuất Minh Tú, Nguyễn Ba.** *Kĩ thuật hoá học đại cương*. ĐHBK Hà Nội, 1984, 1987, 1989.
7. **Cao Hữu Trọng, Hoàng Thị Linh.** *Hoá học thuốc nhuộm*. NXB KHKT Hà Nội, 1995 .
8. **Ngô Tuấn Kỳ.** *Enzim và đời sống*. NXB KHKT Hà Nội, 1988 .
9. **Đặng Hồng Vân, Vũ Văn Thảo...** *Kĩ thuật bào chế thuốc*. NXB Y học Hà Nội, 1991 .
10. **Trần Ích Thịnh.** *Vật liệu composit*. NXB GD, 1994 .
11. **Đặng Hanh Khôi.** *Sản xuất thuốc dùng ở đơn vị cơ sở*. NXB QĐND Hà Nội, 1982 .
12. **Phan Quốc Kinh.** *Steroid dùng làm thuốc*. NXB Y học Hà Nội, 1984 .

13. **M. Fedtke, W. Pritzkow, G. Zimmermann.** *Lehrbuch der Technischen Chemie*. DVG Stuttgart, 1996.
14. **R. Perrin et J. P. Scharff.** *Chimie industrielle* (1)–(2). Masson Paris Milan Barcelone Bonn, 1993.
15. **R. Pfestorf, H. Kadner.** *Chemie*. Verlag Harri Deutsch, 1997.
16. **K. H. Buschel, H.-H. Moretto, P. Woditsch.** *Industrielle Anorganische Chemie*. Wiley-VCH, 1999.
17. **K. Weissermel, H.-J. Arpe.** *Industrielle Organische Chemie*. Wiley-VCH, 1998.
18. **Amelin A.G.** *Opsia khimitreclogia teclogia*. "Khimia", 1977.

Chịu trách nhiệm xuất bản:
Giám đốc ĐÌNH NGỌC BẢO
Tổng biên tập LÊ A

Người nhận xét:
GS. TSKH LA VĂN BÌNH
PGS. TS THÁI DOãn TĨNH

Biên tập:
PHẠM NGỌC BẮC

Trình bày bìa:
PHẠM VIỆT QUANG

HOÁ KỸ THUẬT ĐẠI CƯƠNG

In 1.000 cuốn khổ 14,5 x 20,5cm tại Công ty Cổ phần In Phúc Yên

Giấy phép xuất bản số : 253 –XB/QLXB, kí ngày 13/3/2003.

In xong và nộp lưu chiểu tháng 7 năm 2004.

T1 33 hoá kỹ thuật đại cương



1 007062 201757

45.000 VND



Giá: 45.000đ