

NGHIÊN CỨU VÀ MÔ HÌNH HÓA ĐỘNG HỌC PHẢN ỨNG CHUYỂN HÓA THAN GÁO DỪA THIÊU KẾT BẰNG CARBON DIOXIT (CO_2)

MAI XUÂN KỲ, PHẠM NGỌC ANH, NGUYỄN TRUNG DŨNG, NGUYỄN CÔNG BẰNG

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Than hoạt tính gáo dừa có bề mặt riêng rất lớn và đặc biệt bề mặt than gáo dừa ưa nước, nên đã trở thành một vật liệu hấp phụ không thể cạnh tranh trong kĩ thuật làm sạch nước uống. Ngày nay cũng đã có rất nhiều cơ sở sản xuất trên thế giới chế tạo than hoạt tính từ gáo dừa. Vào những năm 90 của thế kỉ trước, sản lượng than hoạt tính trên thế giới đã lên đến gần 450.000 tấn/năm [2].

Các nghiên cứu trong lĩnh vực chế tạo và sử dụng than hoạt tính gáo dừa cũng đã được tiến hành từ lâu trên thế giới, nhằm tiến tới tính toán, thiết kế và chế tạo những thiết bị phản ứng khác nhau (thiết bị hoạt hóa lớp tĩnh, lớp chuyển động hay lớp tầng sôi,...) để sản xuất than hoạt tính có chất lượng cao: bề mặt riêng lớn, độ chịu nén, chịu mài mòn cao và giá thành hạ [3-9].

Hashimoto [4] đã nghiên cứu hoạt hóa than gáo dừa ở 850°C bằng hỗn hợp khí CO_2 và hơi nước. Mozammel và Masahiro [2] đã nghiên cứu hoạt hóa than gáo dừa bằng kẽm chlorua (ZnCl_2) và Kirubakaram [5] đã hoạt hóa than gáo dừa bằng sử dụng axit phosphoric (H_3PO_4) và kẽm clorua (ZnCl_2) như là chất xúc tác.

Ở Việt Nam cũng đã có nhiều nghiên cứu về hoạt hóa than gáo dừa [10, 11], trong đó đã bằng thực nghiệm và bằng tính toán, thiết lập được mô tả động học của phản ứng chuyển hóa than gáo dừa bằng hơi nước.

Để từng bước tiến tới hoàn thiện các nghiên cứu kĩ thuật công nghệ, xây dựng phương pháp tính toán thiết kế triển khai thiết bị có quy mô công nghiệp chuyển hóa than gáo dừa nói riêng và các vật liệu chứa cacbon nói chung, ở đây trình bày các nghiên cứu thực nghiệm và lí thuyết chuyển hóa than gáo dừa bằng carbonđioxit và tính toán các thông số động học, thiết lập mô tả động học của phản ứng chuyển hóa cacbon bằng carbonđioxit (CO_2).

2. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

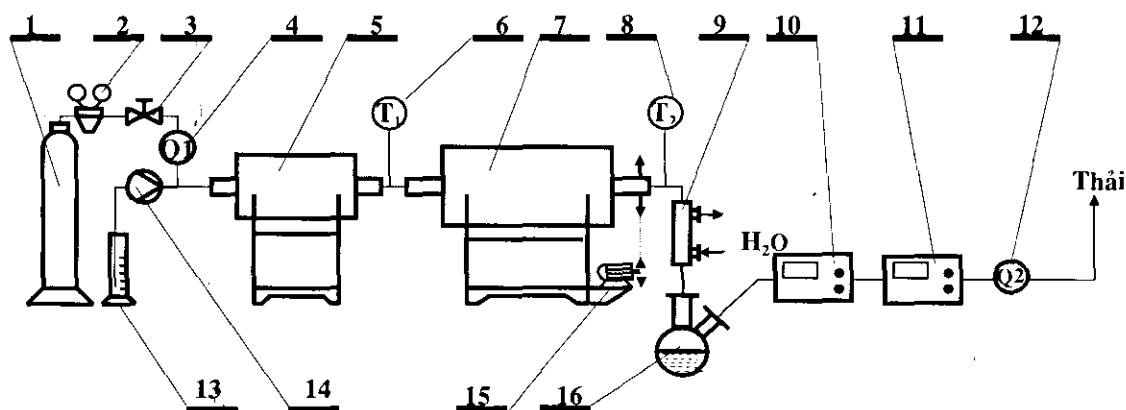
Than gáo dừa đưa vào chuyển hóa là loại than “đốt hầm” với những đặc trưng cơ bản như được cho trong bảng 1 [9].

Phản ứng hoạt hóa được tiến hành trong lò quay (vận tốc góc 3 - 4 vòng/phút) tại 820, 860 và 915°C trong hệ thống thiết bị như được mô tả ở hình 1.

Sản phẩm khí của phản ứng được phân tích hàm lượng của 2 cấu tử CO và CO_2 bằng máy phân tích tự động INFRALYT. Kết quả phân tích hàm lượng carbonmonoxyd (CO) và carbonđioxyd (CO_2) trong hỗn hợp khí phản ứng khi quá trình hoạt hóa được tiến hành ở các nhiệt độ khác nhau được mô tả ở các hình 2a, 2b và 2c tương ứng.

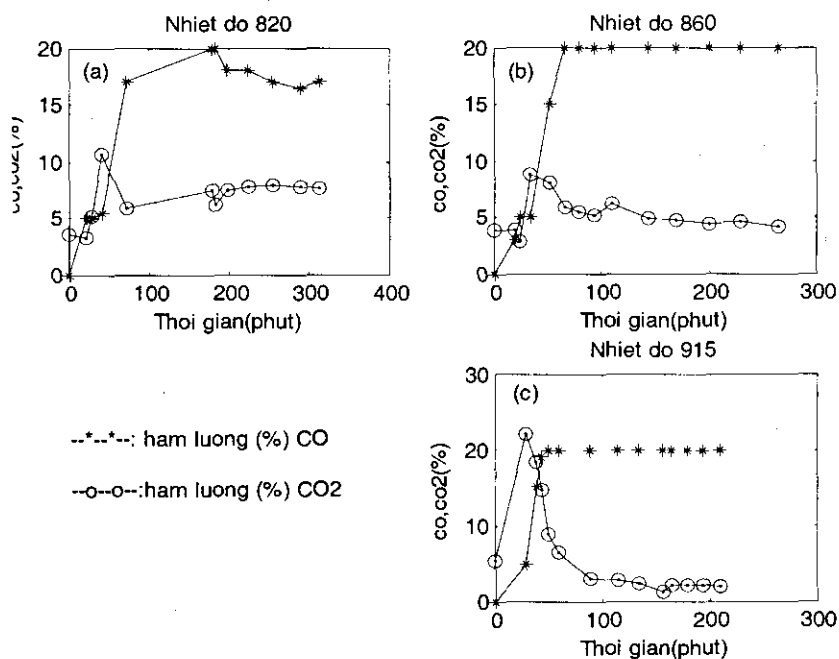
Bảng 1. Các đặc trưng cơ bản của than gáo dừa

TT	Đặc trưng	Đơn vị tính	Độ lớn	TT	Đặc trưng	Đơn vị tính	Độ lớn
1	Kích thước hạt	mm	1,5-3	6	Hàm lượng C cố định	%	76,17
2	Độ tro	%	1,78	7	Thể tích xốp tổng cộng	m ³ /g	303
3	Độ ẩm	%	7,87	8	Chỉ số xanh metylen	ml	<1
4	Chất bốc	%	17,9	9	Chỉ số Iod	mgI ₂ /g	-
5	Khối lượng riêng biểu kiến	g/cm ³	1,6	10	Bề mặt riêng theo BET	m ² /g	43



Hình 1. Sơ đồ hệ thống thiết bị thực nghiệm

Chú thích: 1: Chai N₂, 2: Van giảm áp, 3: Van tinh chỉnh, 4: Thiết bị đo lưu lượng khí vào, 5: Lò gia nhiệt sơ bộ, 6: Đo nhiệt độ khí vào, 7: Lò quay, 8: Đo nhiệt độ khí ra, 9: Bộ làm lạnh, 10, 11: INFRALYT CO₂ & CO, 12: Đo lưu lượng khí ra, 13 & 14: Hệ cung cấp CO₂, 15: Bộ truyền động, 16: Bình chứa nước ngưng



Hình 2. Biến thiên nồng độ CO₂, CO trong thí nghiệm hoạt hóa than gáo dừa bằng carbonđioxit (CO₂)

Từ kết quả phân tích hàm lượng các khí của sản phẩm của phản ứng cho thấy rằng, hàm lượng của chúng gần như không đổi sau một khoảng thời gian phản ứng khoảng 40 - 45 phút. Điều đó cũng có nghĩa là phản ứng đạt được trạng thái ổn định sau khoảng thời gian đó và rõ ràng là trong phần lớn thời gian phản ứng kể từ sau 45 phút, vận tốc phản ứng là không đổi.

Có thể giải thích điều đó qua hai nguyên nhân như sau: **Thứ nhất**, than gáo dừa có hàm lượng chất bốc cao ($\approx 18\%$ - xem bảng 1), sau khi thoát chất bốc than trở nên rất xốp và phản ứng hóa học dị thể:

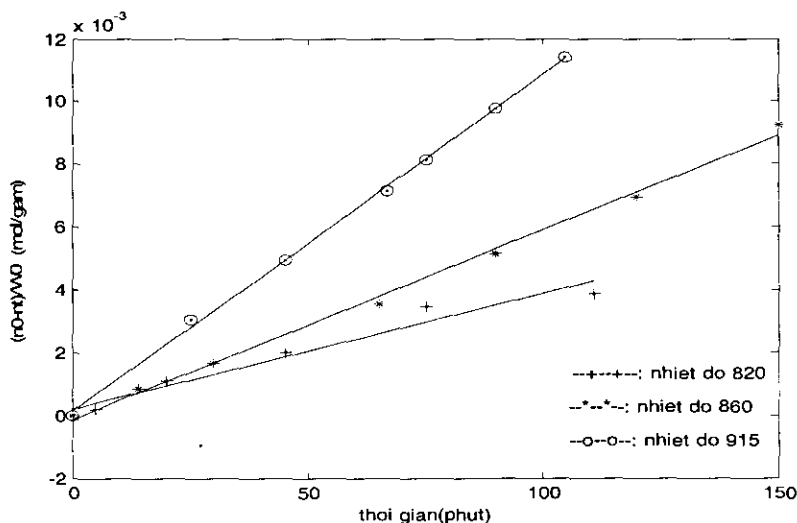


trên thực tế là xảy ra đồng đều trong không gian xốp của phần tử than. **Thứ hai**, than gáo dừa có khả năng phản ứng rất mạnh, có thể sử dụng mô hình giả đồng thể để mô tả quá trình phản ứng, mặt khác lò phản ứng quay - khuấy trộn mạnh và rõ ràng hoàn toàn có thể xem lò phản ứng là thiết bị phản ứng kiểu vi phân (không có gradient).

Thật vậy, gọi n_C^0 , n_C là số mol cacbon trong lò ở thời điểm $t = 0$, $t = t$ và w_0 là lượng cacbon ban đầu, ta có vận tốc phản ứng trung bình trong lò là:

$$R_{c_{TN}} = \frac{n_C^0 - n_C}{w_0 \cdot t} \left(\frac{\text{molc}}{\text{gc.phut}} \right) \quad (1)$$

và có sự phụ thuộc của nó vào thời gian phản ứng như trình bày ở đồ thị hình 3:



Hình 3. Sự phụ thuộc vận tốc chuyển hóa than gáo dừa ở các nhiệt độ khác nhau vào thời gian phản ứng

3. PHƯƠNG PHÁP TÍNH TOÁN VÀ KẾT QUẢ

Cũng như với tất cả các phản ứng dị thể, vận tốc của phản ứng chuyển hóa cấu tử cacbon được tính trên 1 đơn vị khối lượng vật thể rắn ở trong thiết bị phản ứng, nghĩa là:

$$R_c = - \frac{dw}{w \cdot dt} \left(\frac{\text{gc}}{\text{gc.phut}} \right) \quad (2)$$

với w là khối lượng các bon trong thiết bị phản ứng.

Tích phân phương trình (2) ta thu được:

$$-\ln \frac{w_t}{w_o} = R_C \cdot t \quad (3)$$

w_t : là lượng cacbon có trong thiết bị phản ứng tại $t = t$ (g); w_o : là lượng cacbon có trong thiết bị phản ứng tại $t = 0$ (g).

Nếu như độ chênh lệch $w_o - w_t$ là nhỏ, nghĩa là độ chuyển hóa của cấu tử cacbon là không lớn, ta phải có [12]:

$$-\ln \frac{w_t}{w_o} \approx \frac{w_o - w_t}{w_o} = R_C \cdot t \quad (4)$$

hoặc:

$$R_{CTN} = \frac{n_C^o - n_C}{w_o \cdot t} \left(\frac{\text{molc}}{\text{gc.phut}} \right) \quad (5)$$

Tại mỗi điểm đo trong thực nghiệm ta luôn xác định được giá trị của vận tốc chuyển hóa R_{CTN} theo (5), mặt khác sử dụng mô hình giả đồng thể ta có:

$$R_{CTN} = k(T) \cdot C_{CO_2}^\alpha \quad (6)$$

trong đó C_{CO_2} là nồng độ của carbonđioxyd trong không gian phản ứng (mol/l) và α là bậc của phản ứng. Rõ ràng tại mỗi điểm thực nghiệm khi cho trước một giá trị của α , ta tính được hằng số vận tốc phản ứng $k(T)$ theo (6).

Với các số liệu thực nghiệm ở 3 nhiệt độ khác nhau, ta tính được yếu tố va chạm k_o và năng lượng hoạt hóa ΔE của phản ứng thông qua đường thẳng Arrhenius:

$$k(T) = k_o \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{R.T}\right) \quad (6a)$$

$$\ln k(T) = \ln k_o - \frac{\Delta E}{R.T} \quad (6b)$$

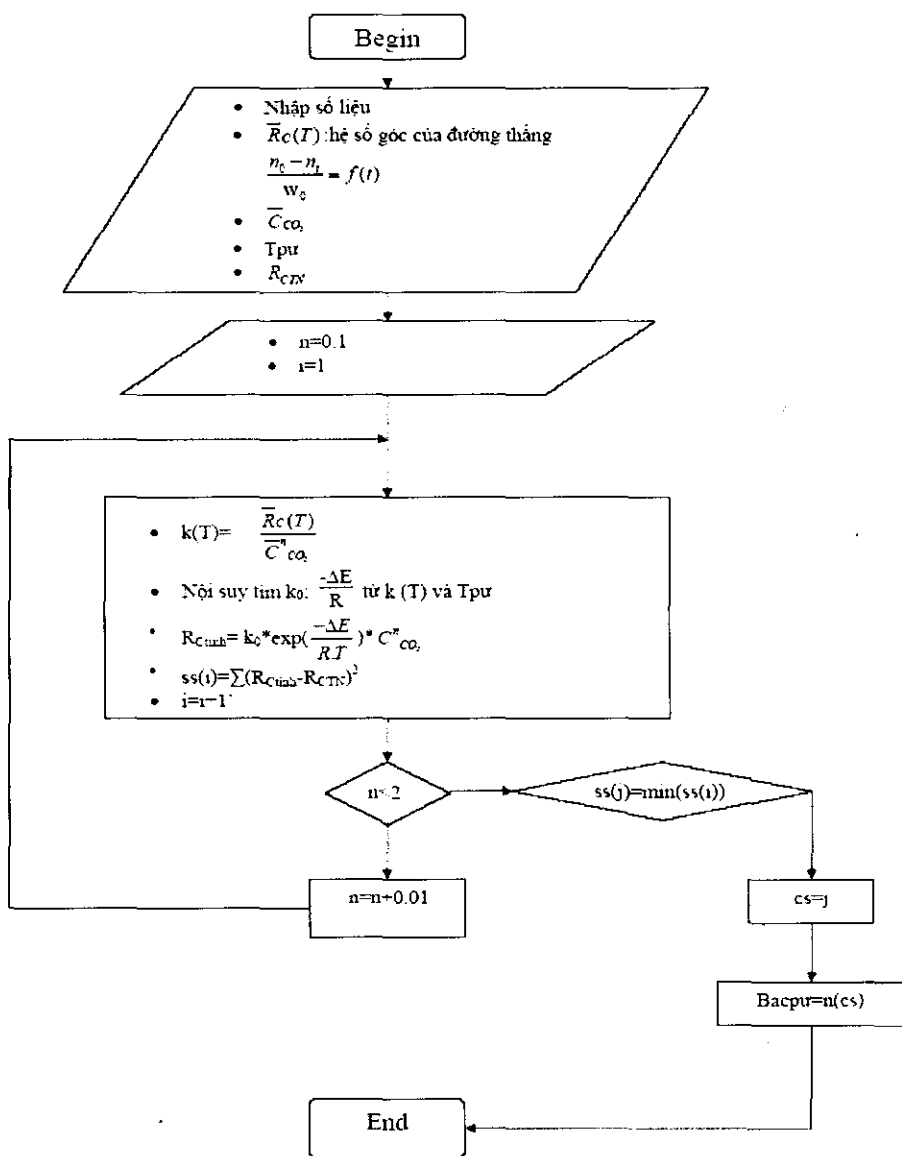
và tính được vận tốc chuyển hóa cacbon thông qua mô hình giả đồng thể:

$$R_{C_{inh}} = k_o \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R.T}\right) \cdot C_{CO_2}^\alpha \quad (7)$$

Hằng số vận tốc phản ứng cũng có nghĩa là yếu tố va chạm k_o , năng lượng hoạt hóa ΔE và bậc phản ứng α được chấp nhận là bộ số sao cho:

$$\sum [R_{CTN} - R_{C_{inh}}]^2 \rightarrow \min .$$

Thủ tục tính toán trên được tiến hành bằng khai thác phần mềm MATLAB [13] với chương trình thuật toán sau:



Với kết quả thực nghiệm chuyển hóa than gáo dừa bằng CO_2 ở 820, 860, 915°C và bằng chương trình thuật toán đã có trên cơ sở sử dụng phần mềm MATLAB đã tính được.

1. Bậc phản ứng: $\alpha = 0,49$.

2. Yếu tố va chạm: $k_0 = 543,4537 \left(\frac{mol}{gc.phut} \cdot \left(\frac{molCO_2}{l} \right)^{1-0,49} \right)$.

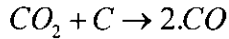
3. Năng lượng hoạt hóa của phản ứng: $\Delta E = 117435 \left(\frac{J}{mol} \right)$.

4. Phương trình đường thẳng Arrhenius: $y = -14125.x + 6,2979$.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu thực nghiệm chuyển hóa than gáo dừa bằng hỗn hợp khí $\text{CO}_2 + \text{N}_2$ ở các nhiệt độ khác nhau. Kết quả thực nghiệm cho thấy rằng hệ đạt trạng thái ổn định (vận tốc phản ứng gần như không đổi) sau 45 phút.

Đã lập và giải bài toán tìm cực trị của hàm $\sum [R_{CTN} - R_{C_{inh}}]^2 \rightarrow \min$ trên cơ sở khai thác phần mềm MATLAB đã xác định được các thông số động học của phản ứng



Đã thiết lập được mô tả động học của phản ứng, mô tả vận tốc chuyển hóa cấu tử cacbon là:

$$R_{C_{\text{eff}}} = 543.4537 \cdot \exp\left(-\frac{117435}{R.T}\right) \cdot C_{\text{CO}_2}^{0.49} \left(\frac{\text{molc}}{\text{gc.phut}}\right).$$

Mô hình động học thu được có thể sử dụng trong tính toán thiết kế và điều khiển các thiết bị phản ứng chuyển hóa cacbon trong than gáo dừa bằng CO_2 .

Phương pháp có thể áp dụng để nghiên cứu động học của các phản ứng chuyển hóa vật liệu chứa cacbon trong kĩ thuật chế biến các dạng nhiên liệu rắn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. H. V. Kienle and E. Baeder - Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Ferdinand Enke Verlag stuttgart, 1980.
2. Hogue M. Mozammel, Ota Masahiro - Biomass and Energy **22** (2002) 397-380.
3. E. Klose and W.Heschel - Chem.Technik **43** (1991) 336-341.
4. K. Hashimoto, F.Miura and I.Yoshikawa - Ind.Eng.Chem. Process Des. Dev. **18** (1979) 72-80.
5. C. J. Kirubakaran, K. Krishnaiah, and S. K. Seshadri - Ind. Eng. Chem. Res. **30** (1991) 2411-2416.
6. J. Laine and A.Calafat - Carbon **29** (1991) 949-453.
7. J. Laine - Carbon **30** (1992) 601-604.
8. J. Laine, S. Stmont, and R.Calies - Chem.Eng.Commun. **48A 99** (1991) 15-23.
9. Mai Xuân Kỳ - Untersuchungen zur Herstellung von Aktivkohle aus Kokonusschalen_Freiberg, 1994.
10. Mai Xuân Kỳ, Hà Thị An, Tạ Hồng Đức - Tạp chí Hóa học **41** (2003).
11. Tạ Hồng Đức, Phạm Ngọc Anh, Mai Xuân Kỳ - Proceeding RSCE 2005, Vol.2, 2005, pp. 185-193.
12. K. Kato, K.Masuara - Joarnal of Chemical Energy of Japan **13** (1980).
13. Nguyễn Hoàng Hải,... - Lập trình MATLAB, Nhà xuất bản khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2003.