Từ các kết quả nghiên cứu xác định các thông số lý hóa của trấu và kết quả lựa chọn mô hình được trình bày ở phần trên, mô hình toán học hóa khí trấu được xây dựng với các giả thuyết như sau:

* Trấu có độ đồng nhất về tính chất lý hóa.
* Không khí cung cấp vào hệ thống hóa khí trấu ở cùng nhiệt độ, ẩm độ và áp suất.
* Các phản ứng xảy ra trong hệ thống hóa khí trấu ở điều kiện cân bằng nhiệt động lực học.
* Tất cả các khí trong các phương trình phản ứng được xem là khí lý tưởng.
* Nitơ không tham gia vào bất kỳ phản ứng hóa học nào bên trong hệ thống.
* Sản phẩm của hệ thống hóa khí trấu là các khí: hydro (H2), carbon dioxide (CO2), nước (H2O), metan (CH4), carbon monoxide (CO), nitơ (N2) và biochar;
* Hắc ín (tar) không hình thành trong quá trình hóa khí.

Mô hình toán học của hệ thống khí hóa trấu được xây dựng trên cơ sở cân bằng năng lượng. Sản phẩm của quá trình khí hóa bao gồm khí (syngas) và than (biochar). Vì vậy, không phải tất cả cácbon tham gia vào các phản ứng cân bằng để tạo khí.

Phương trình tổng quát như sau:

CHaOb + wH2O(l) + qH2O(g) + mO2 + 3.76mN2 = C + H2 + CO +CO2 + H2O + CH4 + 3.76mN2 (1)

Trong đó:

a : nguyên tử hydro của trấu; b : nguyên tử oxy của trấu;

w : số mol của nước trong trấu;

q : số mol của nước trong không khí;

m : số mol của Oxy; 3.76m : số mol của Nitơ.

: Số mol của C (biochar).

: Số mol của khí H2.

: Số mol của khí CO.

: Số mol của khí CO2.

: Số mol của hơi H2O.

: Số mol của khí CH4.

Các thông số a, b và w có được từ kết quả phân tích thành phần và phân tích nguyên tố của trấu. Thông số q và m có được từ lượng không khí cấp cho hệ thống khí hóa.

Ầm độ của trấu

Để giải phương trình tổng quát (1) có 6 ẩn số n1, n2, n3, n4 và n5 và n6 ta phải lập được 6 phương trình.

+ Ba phương trình cân bằng khối lượng sau:

* Phương trình cân bằng cacbon:

+ + = 1 (2)

* Phương trình cân bằng hydro:

2+ 2+ 4 = a + 2(w+q)(3)

* Phương trình cân bằng oxy:

+2+ = b + w + q + 2m(4)

Tất cả các phản ứng đều ở trạng thái cân bằng nhiệt động lực học.

Phản ứng Boudouard: C + CO2 = 2CO (5)

Phản ứng Nước – khí: C + H2O = CO + H2 (6)

* Phản ứng tạo khí mê tan (Methane formation):

C + 2H2 = CH4 (-74,52 kj/mol) tỏa nhiệt; phát ra nhiệt (7)

Phương trình (5) và (6) có thể được viết thành:

* Phản ứng chuyển nước (water – gas shift reaction):

CO + H2O = CO2 + H2 (-41,17 kj/mol) tỏa nhiệt; phát ra nhiệt (8)

Các phương trình hóa học nêu trên mô tả diễn biến của quá trình khí hóa.

Giả thuyết các khí được tạo ra là khí lý tưởng và các phản ứng xảy ra ở áp suất khí quyển.

+ Từ hai phương trình cân bằng nhiệt động cho phản ứng (7) và phản ứng (8), xác định:

* Hệ số cân bằng cho phản ứng (7) là:

(9)

là hàm Gibbs tiêu chuẩn.

R = 8,314 kJ/kmolK là hằng số khí lý tưởng.

T là nhiệt độ của vùng phản ứng.

* Hệ số cân bằng cho phản ứng (8) là:

(10)

Giả thuyết đã nêu là quá trình khí hóa là hoàn toàn cách nhiệt hay nói cách khác là nhiệt hoàn toàn không bị tổn thất ra bên ngoài. Ta có, phương trình cân bằng nhiệt cho quá trình khí hóa như sau:

(11)

Ở điều kiện nhiệt độ môi trường thì:

(12)

Trong đó:

: nhiệt lượng của trấu;

: nhiệt lượng của dung dịch nước;

: nhiệt lượng làm bốc hơi nước;

: nhiệt lượng của hơi nước;

và : nhiệt lượng các khí CO, CO2 và khí CH4;

và : nhiệt dung riêng của các khí thành phần;

, *T2* : nhiệt độ vùng khử*; T1* : nhiệt độ môi trường.

(13)

Trong đó: , (14)

Như vậy, 6 phương trình (2), (3), (4), (9), (10) và (13) với 6 ẩn số là n1, n2, n3, n4, n5 và n6 được giải như sau:

Từ kết quả phân tích nguyên tố của trấu, xác định được công thức tổng quát của trấu là CH1,28O0,64 và phương trình tổng quát (1) được viết:

CH1,28O0,64 + 0,145H2O(l) + qH2O(g) + mO2 + 3.76mN2 = C + H2 + CO +CO2 + H2O + CH4 + 3.76mN2 (15)

Ầm độ của trấu

=>

=> = 0,145, khi *MC = 0,1*

Ầm độ của không khí cấp

=>

=> , khi *MC1 = 0,75*

Ta có hệ số không khí cấp:

=>

Trong đó: ER = 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 và 0,4.

Phương trình biểu diễn sự hình thành công thức hóa học của trấu

C + O2 🡪 CO2

0,64H2 + 0,32O2 🡪 0,64H2O

CO2 + 0,64H2O 🡪 CH1,28O0,64 + O2

C + 0,64H2 + 0,32O2 🡪 CH1,28O0,64 kJ/kmol

Từ phương trình (9) và (10), hằng số cân bằng K là một hàm chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ.

(16)

Trong đó là hàm Gibbs chuẩn (bảng …), là nhiệt tạo thành trong phản ứng (Enthalpy).

Bảng … Giá trị của hàm Gibbs ở nhiệt độ chuẩn (25oC)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Thành phần*** | ***Công thức*** | ***Pha*** | (kJ/kmol) |
| Nước  Nước  Carbon dioxide  Carbon monoxide  Methane  Hydrogen  Oxygen  Nitrogen | H2O  H2O  CO2  CO  CH4  H2  O2  N2 | Khí  Lỏng  Khí  Khí  Khí  Khí  Khí  Khí | - 228572  - 237129  - 394359  - 137169  - 50460  0  0  0 |

Sự phụ thuộc của vào nhiệt độ có thể được biểu diễn bằng phương trình:

(17)  
Từ phương trình (16) và (17), ta có:

Do đó:

(18)

Như vậy, từ phương trình (18) cho thấy rằng tác động của nhiệt độ vào hằng số cân bằng K. Nếu mang dấu âm (-) thì phản ứng là tỏa nhiệt, hệ số cân bằng giảm khi nhiệt độ tăng. Ngược lại, phản ứng là thu nhiệt.

Từ phương trình (17), ta có:

(19)

Trong đó: I là hằng số tích phân; được tính theo công thức:

(20)

Trong đó: J là hằng số; là các hệ số được xác định từ nhiệt dung được cho trong bảng …

Thế phương trình (20) vào phương trình (19)

(21)

Từ phương trình (16), và lấy phương trình (21) nhân với *–RT,* ta có:

(22)

Từ các phương trình (20), (21) và (22), được sử dụng để tìm hệ số cân bằng K khi nhiệt độ thay đổi.

***Xác định hệ số cân bằng K1:***

C + 2H2 = CH4

= CH4 – C – 2H2

Từ bảng …. giá trị của nhiệt dung:

Bảng … Giá trị các hằng số *A, B, C và D*

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| ***Thành phần*** | ***Công thức*** | ***Tmax*** | *A* | *103B* | *106C* | *10-5D* |
| Methane  Hydrogen  Carbon monoxide Carbon dioxide  Nitrogen  Nước  Carbon | CH4  H2  CO  CO2  N2  H2O  C | 1500  3000  2500  2000  2000  2000  2000 | 1,702  3,249  3,376  5,457  3,280  3,470  1,771 | 9,081  0,422  0,557  1,047  0,593  1,450  0,771 | -2,164  -  -  -  -  -  - | -  0,083  -0,031  -1,157  0,040  0,121  -0,867 |

Tính và :

Bảng … Giá trị nhiệt tạo thành ở nhiệt độ chuẩn (25oC)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| ***Thành phần*** | ***Công thức*** | ***Pha*** | (kJ/kmol) |
| Nước  Nước  Carbon dioxide  Carbon monoxide  Methane  Hydrogen  Oxygen  Nitrogen | H2O  H2O  CO2  CO  CH4  H2  O2  N2 | Khí  Lỏng  Khí  Khí  Khí  Khí  Khí  Khí | - 241818  - 285830  - 393509  - 110525  - 74520  0  0  0 |

Thay các giá trị đã biết vào phương trình (20) khi T = 298 K:

=> => J = -58886,8

Thay J vào phương trình (22):

=> I = 32,541

Thay I và J vào phương trình (21):

(23)

***Xác định hệ số cân bằng K2:***

CO + H2O = CO2 + H2

= H2 + CO2 – H2O – CO

Từ bảng giá trị của nhiệt dung, ta có:

Tính và :

Thay các giá trị đã biết vào phương trình (20) khi T = 298 K:

=> => J = -5870,53

Thay J vào phương trình (22):

=> I = 18,007

Thay I và J vào phương trình (21):

(24)

***Xác định nhiệt dung riêng Cp và Enthalpy của các sản phẩm phản ứng:***

Ở áp suất không đổi, nhiệt dung riêng của một chất được xác định bằng công thức (25).

(25)

Hoặc

(26)

(27)

=> (28)

Khi nhiệt độ thay đổi, nhiệt dung riêng được xác định bằng công thức (29).

(29)

Sự phụ thuộc của nhiệt dung riêng vào nhiệt độ được xác định bằng phương trình thực nghiệm (30).

(30)

Trong đó: *Tam = (T1 + T2)/2* là nhiệt độ trung bình; A, B, C và D là các hằng số tra bảng …; R là hằng số khí lý tưởng R = 8,314 J/molK.

Nhiệt độ T2 = 550, 600, 650, 700 và 750oC

Giả sử nhiệt độ T2 = 750oC = 1023 K và T1 = 25oC = 298 K

Ta có: = (298+1023)/2 = 660.5 K

= 37.17 kJ/kmol K

= 29.55 kJ/kmol K

= 31.04 kJ/kmol K

= 47.96 kJ/kmol K

= 30.64 kJ/kmol K

= 55.39 kJ/kmol K

Từ phương trình (13):

Suy ra:

Như vậy, ta có hệ 6 phương trình như sau:

Trong đó:

a = 1,28; b = 0,64; w = 0,145

q và m tính khi xác định ER, ER = 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 và 0,4

K1, và K2 tính được bằng công thức (23) và (24) khi xác định T2.

, , , , tính được bằng công thức (14) khi xác định T2, T2 = 550, 600, 650, 700 và 750oC