

高纯度二氧化碳生产超细碳酸钙的碳化机理探讨

颜鑫, 刘跃进

(湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:以连续鼓泡碳化法为研究对象,探讨了以高纯度 CO_2 为碳化气生产超细碳酸钙的碳化反应机理。

关键词:超细碳酸钙;连续鼓泡碳化法;碳化反应;机理

中图分类号:TQ031 **文献标识码:**A

文章编号:1008-5548(2003)04-00013-03

Study of Mechanism of Carbonated Reaction of Producing Superfine Calcium Carbonate with High Pure CO_2

YAN Xin, LIU Yue-jin

(School of Chemical Engineering, Xiangtan University,
Xiangtan, 410005, China)

Abstract: Taking the continuous bubbling carbonizing method as an object of study, the mechanism of carbonated reaction of producing super-fine calcium carbonate with high pure CO_2 as carbonizing gas is researched.

Key words: superfine calcium carbonate; continuous bubbling carbonation; carbonated reaction; mechanism

以煤为原料生产尿素的氮肥厂附产超细碳酸钙,其生产的方法可以直接利用高纯度的 CO_2 为碳化气,采用连续喷雾碳化法或连续鼓泡碳化法来生产超细碳酸钙;或者加入一定数量的空气稀释后用间歇鼓泡碳化法来生产。以高纯度 CO_2 为碳化气的碳化反应机理与以窑气为碳化气的传统碳化反应机理有所不同,该工艺的工业化已经实现了二十多年,但一直未见对其碳化机理进行系统的探讨。由于缺乏理论的支持,该工艺目前的应用效果差强人意,因此,在国内的应用并不普遍,使其本身所具备的高纯度 CO_2 等有利条件^[1]无法得到充分发挥。本文以连续鼓泡碳化法为例,对此进行了探索性的研究。

1 连续鼓泡碳化法的主要特点

连续鼓泡碳化法一般采用三塔串联、气液逆流操作,气相和液相都为连续流动相,气相自下而上,液相则自上而下,其中气相为分散相,液相为反应相和流动相。碳化塔内固相氢氧化钙、固相碳酸钙及气相中 CO_2 的含量分布都是塔高的函数。虽不能因此而把碳化塔看成理想的平推流反应器,因为在微观上不可避免地存在一定程度的轴向返混,但在宏观上仍可拟定为具有轴向扩散的拟平推流反应器,其扩散模型可视为理想转换模型叠加一个轴向扩散的校正。连续鼓泡碳化塔作为连续反应器,其优点是持液量和热容量大、良好的传热、传质和混合性能,可内置或外置冷却设备,反应温度易于控制,且温度均匀,无明显热点存在,可视为等温反应器。

2 鼓泡碳化的动力学方程

沉淀碳酸钙碳化过程是气-液-固 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ -固 $[\text{CaCO}_3]$ 的四相反应体系,因此,连续碳化过程是一个反应物和生成物都有固体的非催化的四相浆态反应过程;但其反应的实质仍然是水溶液的离子反应。其碳化反应过程包含如下5个步骤^[2]:

(1)气相 CO_2 溶于水并通过气膜向气液界面、液相主体和液固界面扩散的过程;

(2)固相氢氧化钙溶解成液相氢氧化钙的溶解过程;

(3)液体氢氧化钙由液相通过液膜向气液界面的扩散过程;

(4)在液膜内液体的 CO_2 与液体的氢氧化钙发生化学反应,生成液体的碳酸钙;

(5)液体的碳酸钙迅速结晶生成碳酸钙晶体的结晶过程。

上述5步中(1)、(2)、(3)和(5)都是传质过程,(4)是化学反应过程,其化学反应速率主要取决于反应体系中的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 的浓度和 CO_2 分压,理论上这是一个快速不可逆二级反应。固相氢氧化钙和碳酸钙

晶体颗粒都非常小、颗粒浓度很大、颗粒的溶解与生成速率都很大。根据双膜理论,当反应液膜内液体浓度 c_{B1}^* 接近其饱和浓度 c_{Bs} 时,对于快速二级反应,反应速率方程可采用拟一级模型

$$R_B = k_1 a_1 c_A$$

式中 k_1 ——与 CO_2 的传质有关的宏观速率常数;
 a_1 ——气液界面的比表面积;
 c_A ——液相中 CO_2 浓度。

表 1 为拟定的一组碳化塔物料参数。

	气体中 $w(CO_2)/\%$		浆液中 $w(Ca(OH)_2)/\%$	
	进口	出口	进口	出口
1 [#] 碳化塔	28	20	10	9
2 [#] 碳化塔	90	28	9	1
3 [#] 碳化塔	98.5	90	1	0

在三级串联的连续鼓泡碳化反应初期,即在 1[#] 碳化塔中,气相中 CO_2 含量较低,液相反应物中 $Ca(OH)_2$ 大大过量,氢氧化钙的浓度可视为常数,此时反应过程主要取决于 CO_2 通过液膜时的扩散阻力,其反应速率方程完全符合上述拟一级模型。

在碳化反应中期,即 2[#] 碳化塔中,液相中 $Ca(OH)_2$ 浓度和 CO_2 含量都较大,约 80% 的碳化反应发生在此。塔顶气相中 CO_2 含量低,以 CO_2 通过液膜时的扩散阻力为控制步骤;在底部仍存在少量氢氧化钙固体粒子,液相中氢氧化钙浓度基本不变,仍以 CO_2 通过液膜时的扩散阻力为主。因此,碳化反应中期反应速率方程仍适用上述拟一级模型。

在碳化反应末期,即在 3[#] 碳化塔中,这时气相中 CO_2 含量很高,在 98.5%~90% 之间,液相浆液中固相 $Ca(OH)_2$ 浓度仅在 0~1% 之间,因此 CO_2 浓度可视为常数,其反应过程主要以氢氧化钙粒子的溶解过程控制为主。但其反应动力学方程仍然可以适用拟一级模型

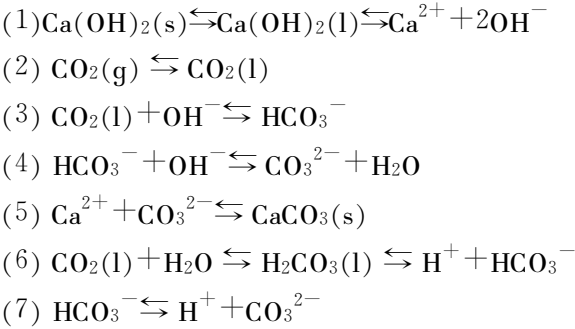
$$R_A = k_2 a_p c_{B1}$$

式中 k_2 ——与 $Ca(OH)_2(s)$ 传质有关的宏观速率常数;
 a_p ——液固界面的比表面积;
 c_{B1} ——液相中 $Ca(OH)_2$ 浓度。

3 碳化反应过程及机理分析

在影响鼓泡碳化结晶的因素中 $Ca(OH)_2$ 浆液的浓度、碳化反应的温度、有无搅拌及搅拌速率、添

加剂的种类与数量等,许多文献对此都进行了大量的研究,在此仅对高纯度 CO_2 对碳化过程中反应速率和粒径的影响加以分析。碳化反应过程如下



在碳化反应的中前期,溶液呈较强的碱性(pH 为 11~12.5),使(3)、(4)的反应速率要快于(6)、(7)的反应速率,导致 $[CO_3^{2-}] \gg [HCO_3^{-}]$,因此,此时 Ca^{2+} 大量地直接与 CO_3^{2-} 结合成 $CaCO_3$ 。碳化过程的末期,溶液呈弱碱性,其 pH 值在 7~9 之间,使(6)、(7)的反应占优势,才出现 $[HCO_3^{-}] \gg [CO_3^{2-}]$ 、 Ca^{2+} 首先与 HCO_3^{-} 结合成 $Ca(HCO_3)_2$,然后 $Ca(HCO_3)_2$ 才转化为 $CaCO_3$ 的情况,但(6)、(7)的反应速率远慢于(3)、(4)的反应速率,这是碳化反应末期反应速率慢得多的理论根源之一。因此,在碳化过程中 90% 以上的 Ca^{2+} 都是直接与 CO_3^{2-} 结合成 $CaCO_3$ 。

鼓泡碳化体系虽是气-液-固-固四相反应体系,其反应过程仍适用双膜理论进行解释^[3]。分压为 p_A 的 CO_2 从气相主体传递到气液界面,在界面上 CO_2 的分压为 p_{Ai} ,液相浓度为 c_{Ai} ,其大小取决于 CO_2 的分压和溶解度,两者处于平衡状态。 CO_2 从气液界面传入液膜,在液膜内浓度为 c_A 的 CO_3^{2-} 与浓度为 c_B 的 Ca^{2+} 进行碳化反应。可见,反应过程中反应相外部(气相)的传质和反应相内部(液相)的传质同时进行,但二者的传递方向相反。

反应过程中(3)、(4)、(5)都属于快速反应,其化学反应阻力可以忽略不计,因此,整个反应过程的阻力主要是 CO_2 通过液膜 1 的扩散阻力和氢氧化钙粒子溶解时的传质阻力。而过程的控制步骤取决于两种阻力的相对大小。若前者大于后者,则过程的控制步骤为 CO_2 通过液膜时的扩散阻力;反之,若前者小于后者,则过程的控制步骤为氢氧化钙粒子的溶解过程。

在碳化反应开始前,石灰乳悬浊液中离子主要是 Ca^{2+} 和 OH^{-} ,二者的浓度直接取决于该温度下石灰的溶解度。在碳化反应初期,碳酸钙成核占优势,如何控制反应条件使之有利于成核是此时的关

键。这时气相中 CO_2 含量较低,液相中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 却大大过量, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固相的液固界面面积远大于 CO_2 的气液界面面积, CO_2 的液膜扩散阻力远大于 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固相的溶解阻力。此时其反应界面应在气液界面的液膜内,其结晶的析出也在此(如图 1)。因此通过维持较高的 CO_2 浓度来加快反应速率、采取适当的搅拌来减小 CO_2 通过液膜时的扩散阻力以及提高液膜面积是必要的。

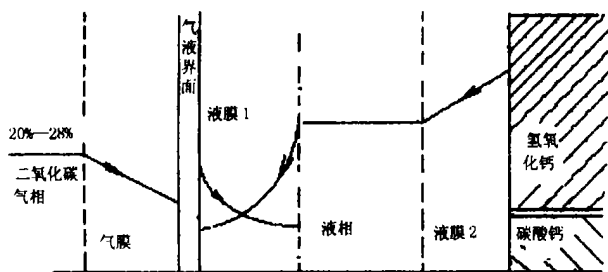


图 1

在碳化反应中期,既是快速成核阶段、又是晶体快速成长阶段,如何通过控制反应温度来控制其反应速率是其成功的关键。首先,液相中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度和气相中 CO_2 的含量都比较大,因此碳化反应速率很快;其次,在 2[#] 碳化塔底部,气相中 CO_2 的含量高达 90%,扩散推动力大,其反应界面可能由液膜 1 伸入到液相(如图 2 所示),使反应界面有所扩大,这也是碳化反应加快的原因之一。因此,在碳化反应中期,其反应界面的大小及具体位置是沿塔高而有所变化的。在实际生产中,除了控制碳化反应的起始温度外,还必须通过制冷来控制碳化过程的温度来控制反应速率。

在碳化反应末期,基本上是晶体生长过程,如何缩短碳化末期的反应时间、控制晶体粒径是此时的关键。这时气相中 CO_2 含量很高,液相反应物中浆液中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浓度很低, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固相的液固界面面积远小于 CO_2 的气液界面面积, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 固体的含量大大减少,因而其溶解速率也显著减小。加上气相中 CO_2 的含量很高,其扩散推动力很大,故其

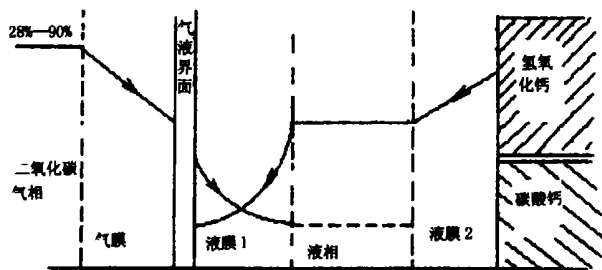


图 2

反应界面深入到固液界面液膜 2 之内,其结晶的析出也发生在液固界面上(如图 3 所示)。由于 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的溶解度远少于 $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的溶解度,随着反应的进行,体系中固体含量不断增大,该体系作为非牛顿型流体,其粘度随温度和浓度的增大而不断增大的,使 Ca^{2+} 的扩散变得越来越困难,这也是碳化反应末期反应速率慢得多的原因之一。

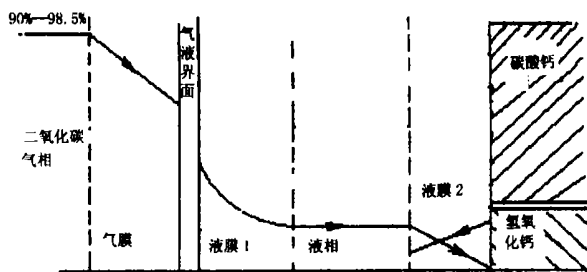


图 3

此外,在液膜 2 上生成的碳酸钙有可能沉积粘附在氢氧化钙粒子表面而产生异相沉淀,形成包裹,阻碍氢氧化钙的溶解,导致产品返碱。可见,包裹返碱现象往往都发生在碳化反应末期。因此,除了采用高纯度 CO_2 来加快反应、适度的搅拌来减小浆态反应器的外扩散阻力、加快传质过程以及防止包裹返碱外,在实际生产中通过加入适量的碱性表面处理剂,如硬脂酸钠等,通过提高溶液的 pH 值来加快反应速率,这些措施能确保 3[#] 碳化塔中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 得到充分碳化。

4 结 论

(1)连续鼓泡碳化塔是具有轴向扩散的拟平推流反应器,也可视为等温反应器。

(2)碳化过程是一个非催化的四相浆态反应过程。但反应的实质仍然是水溶液的离子反应,其反应动力学方程为拟一级模型 $R_B = k_1 a_1 c_A$ 或 $R_B = k_2 a_p c_{B1}$ 。

(3)用双膜理论揭示了连续鼓泡碳化反应各阶段的动力学区域和碳化反应机理,为控制碳化反应速率和粒径大小、防止包裹返碱现象的发生、优化工艺参数提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 颜 鑫,刘跃进,王佩良.氮肥厂联产超细钙的有利条件分析[J].煤化工,2002,(4):38-40.
- [2] 袁渭康,朱开宏.化学反应工程分析[M].上海:华东理工大学出版社,1995.210-237.
- [3] 王建华.化学反应工程基本原理[M].成都:成都科技大学出版社,1988.203-208.