

DONATA KONOPACKA-ŁYSKAWA
BOŻENNA KAWALEC-PIETRENKO

Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, Gdańsk

Ocena warunków procesu precypitacji węglanu wapnia w reaktorze gaz(CO₂)-lift

Wprowadzenie

Węglan wapnia produkowany jest w skali przemysłowej w reaktorach zawieszinowych. W procesie otrzymywania strącanego węglanu wapnia (*Precipitated Calcium Carbonate* – PCC) kawałki wapienia po uprzednim rozdrobnieniu są rozkładane w temperaturze 1000–1100°C na tlenek wapnia (wapno palone) i dwutlenek węgla. CaO jest rozdrabniany i poddawany działaniu wody, w wyniku czego otrzymywany jest wodorotlenek wapnia (wapno gaszone). Zawiesina Ca(OH)₂ jest karbonizowana, a produktem końcowym jest węglan wapnia. Drobnziarnisty CaCO₃ ma szerokie zastosowanie przede wszystkim jako wypełniacz w farbách, papierach, tworzywach sztucznych, jest też używany do produkcji smarów, w przemyśle szklarskim, tekstylnym i w produkcji leków [1]. Różnorodne zastosowania węglanu wapnia wymagają, aby produkt ten charakteryzował się założoną wielkością cząstek i określoną strukturą. Wielkość i morfologia otrzymywanych cząstek węglanu wapnia zależy od stężenia reagentów, temperatury, pH, czasu trwania procesu [2] oraz obecności różnych dodatków nieorganicznych i organicznych [3]. Ważnym czynnikiem wpływającym na charakterystykę otrzymywanego produktu jest również wybór typu reaktora, jego geometrii i intensywność mieszania [4, 5].

W prezentowanej pracy CaCO₃ otrzymywano w reaktorze pętlcowym typu airlift z cyrkulacją wewnętrzną, gdy reagentem był wodorotlenek wapnia wprowadzany w postaci zawiesiny i gazowy CO₂. Sumaryczne równanie reakcji prowadzącej do utworzenia nierozpuszczalnego węglanu wapnia można przedstawić jako:



W trakcie tego procesu dwutlenek węgla wnika z fazy gazowej do granicy fazy ciekłej, gdzie w warstwie granicznej reaguje z wodorotlenkiem wapnia. Nieprzereagowany w warstwie granicznej CO₂ dyfunduje do wnętrza fazy ciekłej i wchodzi w reakcję z obecnym tam Ca(OH)₂. Reakcja gazowego CO₂ ze stałym Ca(OH)₂ wymaga rozpuszczenia stałego reagenta [1]. W czasie reakcji w fazie ciekłej obecne są następujące jony: OH⁻, Ca²⁺, CO₃²⁻ oraz cząstki stałe: nie przereagowany wodorotlenek wapnia, wodorotlenek pokryty strąconym węglanem wapnia, produkt – węglan wapnia, aglomeraty o mieszanym składzie [1]. Szybkość reakcji otrzymywania CaCO₃ z zawiesiny zależy od szybkości absorpcji CO₂, wielkości cząstek substratu Ca(OH)₂, stężenia Ca(OH)₂, które zmieniają się w czasie reakcji [1, 6].

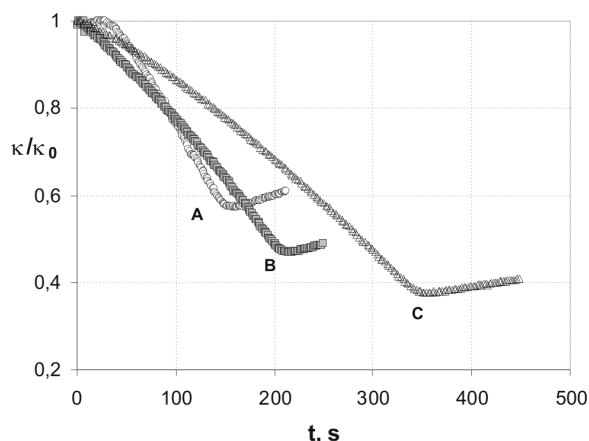
Część doświadczalna

Węglan wapnia otrzymywano w reaktorze pętlcowym typu airlift z cyrkulacją wewnętrzną, zbudowanym z dwóch współosiowych kolumn: zewnętrznej ($D_z/D_w = 80/72$ mm, $H = 800$ mm) i wewnętrznej ($d_z/d_w = 50/45$ mm, $h = 380$ mm). Dystrybutor gazu w postaci metalowego pierścienia o średnicy zewnętrznej 40 mm z otworami o średnicy 0,5 mm, zamontowano na wysokości dolnej krawędzi kolumny wewnętrznej. Czujnik konduktometryczny zamocowano w strefie opadania na wysokości 220 mm nad dnem reaktora.

Proces strącania węglanu wapnia prowadzono w sposób półperiodyczny. Reaktor napełniano świeżo przygotowaną zawiesiną wodorotlenku wapnia, a następnie otwierano dopływ gazu: czystego dwutlenku węgla lub mieszaniny powietrza i dwutlenku węgla. W czasie reakcji rejestrowano zmiany przewodnictwa. Otrzymane cząstki węglanu wapnia przesączano, przemywano etanolem i suszono, a strukturę otrzymanego CaCO₃ określano na podstawie rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej (XRD).

Dyskusja wyników

Czas reakcji strącania CaCO₃ określano na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego mieszaniny reakcyjnej. Przykładowe zmiany względnego przewodnictwa w czasie przedstawiono na rys. 1. Jako czas reakcji przyjmowano czas, po którym przewodnictwo roztworu zaczynało rosnąć, co świadczyło o powstawaniu rozpuszczalnych jonów wodorowęglanowych w roztworze w wyniku reakcji CO₂ z CaCO₃. Na podstawie wyznaczonego czasu końca reakcji wyznaczano względny nadmiar dwutlenku węgla potrzebnego do przere-

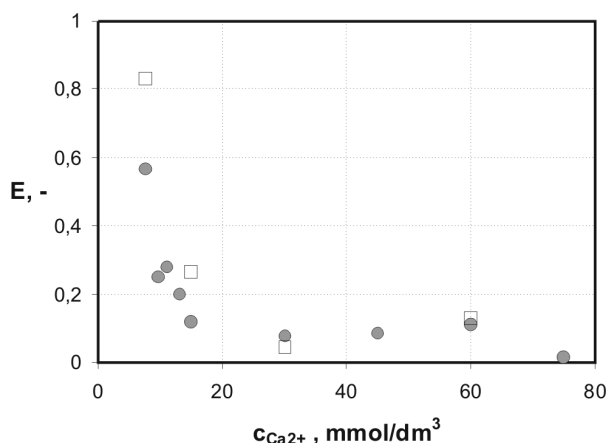


Rys. 1. Zmiany względnego przewodnictwa mieszanki reakcyjnej w czasie; $u_{\text{CO}_2} = 0,028$ m/s, $x_{\text{VCO}_2} = 0,075$; A – $c_{\text{Ca}^{2+}} = 7,7$ mmol/dm³, B – $c_{\text{Ca}^{2+}} = 15$ mmol/dm³, C – $c_{\text{Ca}^{2+}} = 30$ mmol/dm³

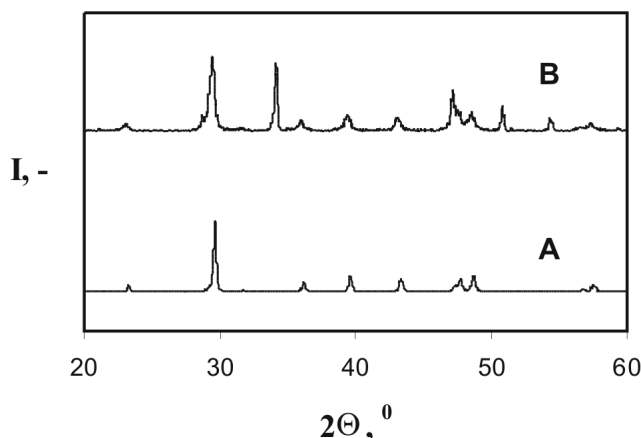
agowania wprowadzonego do reaktora wodorotlenku wapnia, E , według równania):

$$E = \frac{V_{rz} - V_t}{V_t} \quad (2)$$

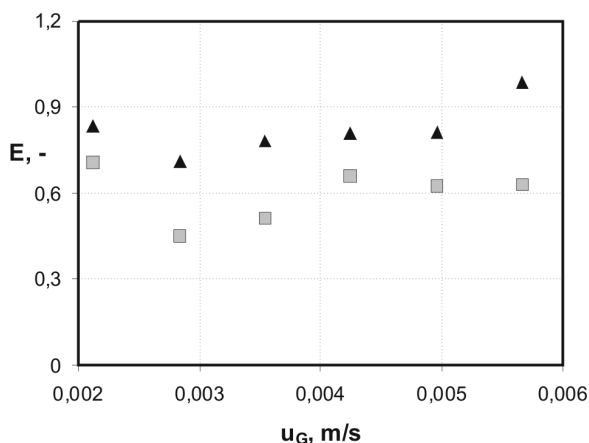
gdzie V_{rz} jest objętością dwutlenku węgla zużytą w rzeczywistym procesie, a V_t obliczoną ze stechiometrii reakcji.



Rys. 2. Względny nadmiar CO_2 w zależności od stężenia zawiesiny $Ca(OH)_2$ przeliczonego na jony Ca^{2+} ; \square - $c_{Ca^{2+}}=75$ mmol/dm³, $u_G = 0,002$ m/s, $x_{VCO_2} = 1$, \circ - $c_{Ca^{2+}}=75$ mmol/dm³, $u_G = 0,028$ m/s, $x_{VCO_2} = 0,075$



Rys. 3. Wykresy analizy XRD otrzymanych produktów reakcji: A - $c_{Ca^{2+}} = 75$ mmol/dm³, $u_G = 0,002$ m/s, $x_{VCO_2} = 1$; B - $c_{Ca^{2+}} = 75$ mmol/dm³, $u_G = 0,028$ m/s, $x_{VCO_2} = 0,075$



Rys. 4. Względny nadmiar CO_2 potrzebny do reakcji strącania $CaCO_3$ w zależności od prędkości przepływu gazu; $c_{Ca^{2+}} = 7,7$ mmol/dm³, $x_{VCO_2} = 1$; \square - zawiesina, \blacktriangle - roztwór

Zależność względnego nadmiaru CO_2 od stężenia wprowadzonego wodorotlenku wapnia zamieszczono na rys. 2. Wraz ze wzrostem stężenia $Ca(OH)_2$ w zawiesinie reakcyjnej nadmiar CO_2 wprowadzanego do reaktora do momentu zakończenia reakcji maleje. Przyczyną może być zwiększenie szybkości absorpcji w przypadku większego stężenia $Ca(OH)_2$ [1, 6, 7], czego efektem jest wyższy współczynnik przyspieszenia absorpcji. Mechanizm przyspieszenia absorpcji w obecności drobnoziarnistego ciała stałego wywołany może być [7]: (I) reakcją zaabsorbowanego gazowego składnika z cząstkami stałego reagenta w zawiesinie, (II) rozpuszczaniem cząstek ciała stałego i reakcją rozpuszczonego składnika ze składnikiem fazy gazowej, (III) obecnością cząstek drobnoziarnistego ciała stałego w warstewce granicznej, która może przyczynić się do przenoszenia zaabsorbowanego składnika z granicy faz gaz-ciecz w głąb roztworu oraz (IV) przez kombinację wymienionych zjawisk. Możliwe jest też niecałkowite przereagowanie $Ca(OH)_2$, jednak analiza XRD wykazuje w produkcie tylko obecność węglanu wapnia (Rys. 3). Prowadzenie reakcji strącania mieszaniną powietrza i dwutlenku węgla dla identycznego obciążenia reaktora CO_2 , w przeprowadzonych doświadczeniach nie wpływa na zmianę ilości wykorzystanego dwutlenku węgla (Rys. 2 – kwadraty) w porównaniu z reakcją prowadzoną z udziałem czystego CO_2 (Rys. 2 – koła).

Względny nadmiar CO_2 potrzebnego do strącania węglanu wapnia w reakcji z wodorotlenkiem wapnia dostarczonym w postaci zawiesiny lub roztworu przedstawiono na rys. 4 w zależności od prędkości przepływu gazowego reagenta dla tej samej ilości $Ca(OH)_2$ wprowadzonej do reaktora. W przeprowadzonych doświadczeniach rzeczywista ilość potrzebnego do reakcji dwutlenku węgla jest mniejsza w przypadku procesu prowadzonego z użyciem zawiesiny $Ca(OH)_2$. Obecność cząstek stałych w mieszaninie reakcyjnej sprzyja absorpcji CO_2 , czego efektem jest skrócenie czasu potrzebnego do przereagowania wprowadzonego $Ca(OH)_2$.

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują na zmniejszenie względnego zużycia dwutlenku węgla podczas precypitacji cząstek $CaCO_3$ wraz ze wzrostem stężenia zawiesiny wodorotlenku wapnia. W badanym zakresie parametrów zwiększenie prędkości przepływu gazu przez dodanie powietrza do CO_2 nie wpływało na zmianę czasu zakończenia reakcji. Czas reakcji w układzie zawiesina $Ca(OH)_2$ – gazowy CO_2 jest krótszy niż czas reakcji przebiegającej w układzie roztwór $Ca(OH)_2$ – gazowy CO_2 .

LITERATURA

1. S. Kakaraniya, A. Gupta, A. Mehra: Ind. Eng. Chem. Res., **46**, 3170 (2007).
2. J. Hostomsky, A.G. Jones: J. Phys. **D24**, 165 (1991).
3. J. Garcia-Carmona, J. Gomez-Morales, J. Sainz-Fraile, R. Rodriguez-Clemente: Powder Technol., **130**, 307 (2003).
4. M. Tobracke, A.C. Rasmuson: Chem. Eng. Sci., **56**, 2459 (2001).
5. D. Konopacka-Lyskawa, Z. Cisiak, B. Kawalec-Pietrenko: Powder Technol., **190**, 319 (2009).
6. M.V. Dagaonkar, A.A.C.M. Beenackers, V.G. Pangarkan: Chem. Eng. J., **81**, 203 (2001).
7. A.A.C.M. Beenackers, W.P.M. Swaaij: Chem. Eng. Sci., **48**, 3109 (1993).