

APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Przegląd reaktorów wykorzystywanych do wytwarzania strącanego węgla wapnia w procesie karbonatyzacji

NATALIA CZAPLICKA, DONATA KONOPACKA-ŁYSKAWA

POLITECHNIKA GDAŃSKA, WYDZIAŁ CHEMICZNY, KATEDRA INŻYNIERII PROCESOWEJ
I TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Słowa kluczowe: węglan wapnia, precypitacja, karbonatyzacja, reaktory

STRESZCZENIE:

Jednym ze sposobów produkcji na skalę przemysłową strącanego węgla wapnia (PCC) jest karbonatyzacja, czyli proces wykorzystujący do reakcji gazowy dwutlenek węgla. Warunki hydrodynamiczne wytwarzane w reaktorze, w którym jest prowadzona precypitacja, wpływają na przebieg procesu oraz na charakterystykę wytrąconych cząstek węgla wapnia. W niniejszej pracy omówiono konstrukcje standardowych reaktorów i nowe propozycje rozwiązań konstrukcyjnych stosowanych do syntezy węgla wapnia oraz przedstawiono wpływ warunków precypitacji w wybranych reaktorach na charakterystykę cząstek PCC.

The overview of reactors used for the production of precipitated calcium carbonate via carbonation route

Keywords: calcium carbonate, precipitation, carbonation process, reactors

ABSTRACT:

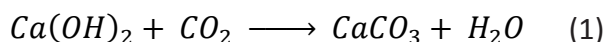
Carbonation is one of the methods for the production of precipitated calcium carbonate (PCC) on the industrial scale. A gaseous CO_2 is used as a reagent in this process. The hydrodynamic conditions generated in the reactor affect the course of the process and the characteristics of the precipitated calcium carbonate particles. This paper discusses the construction of standard reactors and new proposed construction used for the synthesis of calcium carbonate and presents the effect of precipitation conditions in selected reactors on the characteristics of PCC particles.

1. WSTĘP

Strącany węglan wapnia (PCC) jest ważnym dodatkiem stosowanym do produkcji papieru, tworzyw sztucznych, gumy, farb, a także żywności oraz środków farmaceutycznych. Zróżnicowane obszary zastosowania PCC wymagają, aby cząstki węglanu wapnia cechowały się określoną charakterystyką, na którą składa się forma polimorficzna, morfologia oraz rozkład wielkości cząstek. Dlatego aby wskazać współzależności między parametrami wpływającymi na postać końcową PCC, prowadzi się intensywne badania. PCC na skalę przemysłową otrzymywany jest dwiema głównymi metodami: w układzie gaz-zawiesina, w której gazowy dwutlenek węgla reaguje z wodorotlenkiem wapnia zawieszonym w fazie wodnej, lub w układzie ciecz-ciecz przez mieszanie wodnych roztworów rozpuszczalnych soli wapnia (np. CaCl_2) i węglanów (np. Na_2CO_3). Na przebieg precipitacji oraz na właściwości produktu wpływają parametry procesowe, takie jak stężenie reagentów, temperatura, pH, czas trwania reakcji oraz obecność różnych nieorganicznych i organicznych dodatków [1]. Ważnym czynnikiem mogącym oddziaływać na przebieg reakcji jest wybór reaktora, w którym wytwarzane są odpowiednie warunki hydrodynamiczne, a w szczególności mieszanie oraz kontaktowanie się strumieni wprowadzanych do reaktora, decydujących o rozkładzie przesylenia w objętości reaktora [1-4]. Dlatego w niniejszej pracy przedstawiono przegląd dobrze zbadanych oraz nowych konstrukcji reaktorów stosowanych do wytrącania węglanu wapnia.

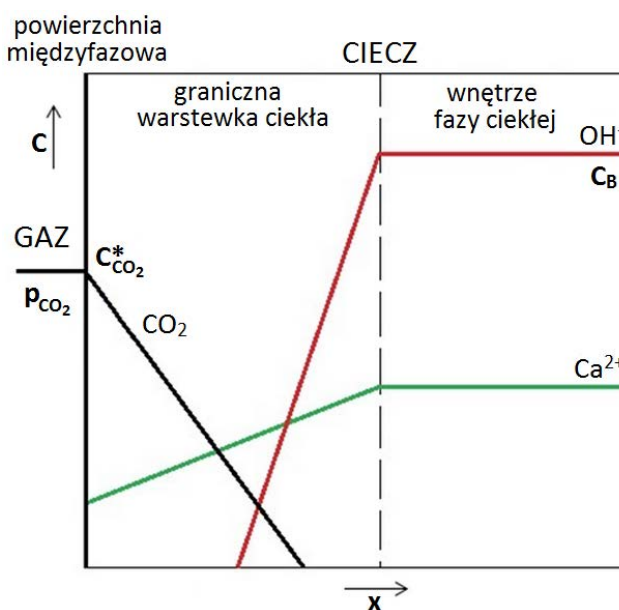
2. PROCES KARBONATYZACJI

Mechanizm strącania węglanu wapnia w układzie gaz-zawiesina jest dobrze poznany. Ogólną reakcję karbonatyzacji wodorotlenku wapnia można zapisać jako:



Kakaraniya i Mehra [3] zaproponowali model opisujący wytrącanie węglanu wapnia w zbiorniku z mieszaniem. Według tego modelu gazowy CO_2 jest doprowadzany do zawiesiny Ca(OH)_2 , do której wnika przez powierzchnię międzyfazową gaz-ciecz. Pierwszym etapem jest absorpcja gazowego dwutlenku węgla do błonki fazy ciekłej znajdującej się przy powierzchni międzyfazowej.

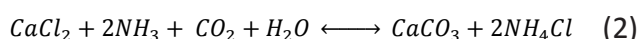
W wyniku reakcji między dwutlenkiem węgla i jonami hydroksylowymi powstają jony wodorowęglanowe, które następnie przekształcają się w jony węglanowe. W porównaniu do tych reakcji przenikanie dwutlenku węgla z fazy gazowej do fazy ciekłej zachodzi względnie wolno [5]. Dlatego też na wytworzenie przesylenia w układzie największy wpływ ma ten najwolniejszy etap. Ostatnią fazą jest reakcja pomiędzy Ca^{2+} i CO_3^{2-} , w wyniku której wytrąca się węglan wapnia. Schemat rozkładu stężeń dla natychmiastowej reakcji w warstewce zawiesiny wodorotlenku wapnia przy powierzchni międzyfazowej przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1 Schemat rozkładu stężeń dla natychmiastowej reakcji w granicznej warstewce i we wnętrzu fazy ciekłej zawiesiny wodorotlenku wapnia:

p_{CO_2} – ciśnienie cząstkowe CO_2 , x – odległość od powierzchni międzyfazowej, C – stężenie reagenta, $C^*_{\text{CO}_2}$ – równowagowe stężenie CO_2 , C_B – stężenie OH^-

Ostatnio do syntezy PCC zaproponowano karbonatyzację wodnego roztworu soli wapniowej w obecności promotora dwutlenku węgla [6, 7]. Gdy promotorem absorpcji CO_2 jest amoniak, ogólną reakcję można zapisać następująco:

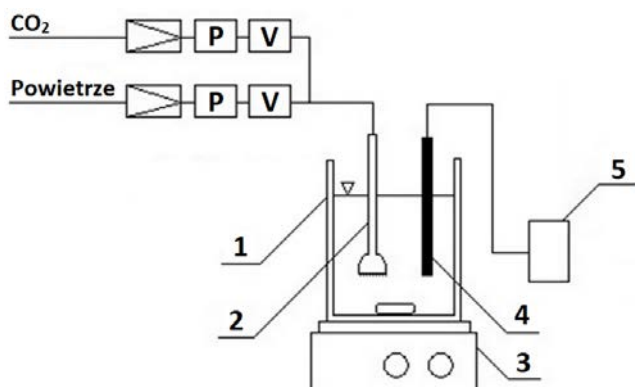


Podczas absorpcji dwutlenku węgla w roztworze amoniaku tworzy się kwas karbaminowy. Jest to nietrwały związek pośredni łatwo przechodzący w karbaminian amonu, który jest główną formą w roztworze w warunkach niskiego stężenia CO_2 i przy nadmiarze amoniaku. Dla wyższych stężeń CO_2 bądź dla niższych stężeń wolnego NH_3

równowaga karbaminianowa jest przesunięta, co sprzyja tworzeniu wodorowęglanów. Powstające wtedy jony H^+ obniżają pH mieszaniny reakcyjnej i sprzyjają hydrolizie amoniaku. Niska wartość pH, która zostaje osiągnięta w momencie całkowitej hydrolizy NH_3 , powoduje zahamowanie powstawania jonów wodorowęglanowych, co wynika z równowagi kwasowo-zasadowej [7].

3. REAKTORY

W laboratorium najczęściej stosowany jest reaktor zbiornikowy wyposażony w mieszadło oraz dystrybutor gazu. Przykład takiego układu przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2 Prosty układ laboratoryjny do prowadzenia karbonatyzacji w układzie gaz-ciecz oraz gaz-zawiesina:
1 – szklany reaktor, 2 – spiek szklany, 3 – mieszadło magnetyczne, 4 – elektroda pH, 5 – pH-metr,
P – manometr, V – rotametr

Do realizacji precypitacji metodą karbonatyzacji zaprojektowano też wiele typów reaktorów o bardziej złożonej konstrukcji. Proponowane rozwiązania są przeznaczone zarówno do procesów

prowadzonych w sposób okresowy, jak i ciągły, a ponadto pozwalają kontrolować transport masy. Przebieg reakcji można określić na podstawie parametrów procesowych mierzonych on-line. Poniżej przedstawiono najważniejsze typy reaktorów stosowanych do produkcji strącanego węgla wapnia w procesie karbonatyzacji.

3.1 Reaktory zbiornikowe z mieszaniem (STR)

Reaktory zbiornikowe z mieszaniem mogą pracować w sposób okresowy lub ciągły. Aparaturę okresową stosuje się do większości reakcji prowadzonych w laboratorium, podczas gdy w przemyśle zwykle wykorzystywane są reaktory ciągłe. W celu wytworzenia jednorodnej zawiesiny wodorotlenku wapnia oraz zawiesiny cząstek PCC, jak i rozproszenia pęcherzyków gazu w układzie reakcyjnym, stosuje się różne typy mieszadeł. Wybrane typy mieszadeł zamieszczono w Tabeli 1. Aby zapobiec powstawaniu wirów, w zbiorniku mogą być umieszczone pionowe przegrody. Faza gazowa może być dostarczana do mieszaniny reakcyjnej przez kontakt powierzchniowy [3, 5], dysze w dolnej części pionowych przegród [8] lub spiek szklany [12]. Temperaturę reakcji można kontrolować, stosując płaszcz grzewczy [8]. Ponadto proponowane są rozwiązania konstrukcyjne zapobiegające gromadzeniu się cząstek przy przegrodach, np. szczeliny umieszczone między przegrodami a ścianą reaktora umożliwiające swobodny przepływ zawiesiny [8]. W Tabeli 2 zestawiono wybrane procesy strącania przeprowadzane w reaktorach zbiornikowych z mieszaniem.

Tabela 1 Mieszadła, dystrybutory gazu oraz dodatkowe wyposażenie wybranych reaktorów zbiornikowych

Rodzaj mieszadła	Dystrybutor gazu	Dodatkowe wyposażenie	Literatura
Turbinowe	Kontakt powierzchniowy	Rotametr	[3]
Mieszadło z długimi i krótkimi łopatkami (LSB)	Kontakt powierzchniowy	pHmetr, czujnik temperatury	[5]
Turbinowe	Dysze w dolnej części przegród	Termostat, cyfrowe czujniki temperatury, miernik przewodności elektrycznej, pompa perystaltyczna, analizator CO_2 , rotametr	[8]
Turbinowe	Dysza	Termostat, czujnik ciśnienia	[9]
Magnetyczne	Dystrybutor gazu ze spiekem (Pyrex®, kl. 1)	pHmetr, termostat, rotametr	[10]
Magnetyczne	Mikroporowaty dystrybutor gazu	Termostat, pHmetr	[11]

Tabela 2 Warunki precypitacji i charakterystyka wytwarzanego PCC w wybranych reaktorach zbiornikowych z mieszaniem

Rodzaj reaktora i system reakcyjny	Warunki	Charakterystyka CaCO ₃	Lit.
Reaktor zbiornikowy z mieszadłem turbinowym i przegrodami: Gaz – zawiesina CO ₂ – Ca(OH) ₂ – H ₂ O	T = 25°C p = 101325 Pa V _G = 0,00479 dm ³ /h x _G = 1 n = 69,6 i 129,6 rpm	d = 4 μm	[3]
Reaktor zbiornikowy z mieszadłem z długimi i krótkimi łopatkami: Gaz – zawiesina CO ₂ – Ca(OH) ₂ – H ₂ O	T = 10-40°C p _{CO₂} = 400 kPa C _{Ca(OH)₂} = 2-6% wt. x _G = 0,25-1,0 n = 175-425 rpm	d = 24-110 nm Cząstki kalcytu ↑ częstości obrotów powoduje ↓ d ↑ początkowego stężenia Ca(OH) ₂ i temperatury powoduje ↑ d	[5]
Reaktor zbiornikowy z mieszadłem turbinowym i przegrodami: Gaz – zawiesina CO ₂ – Ca(OH) ₂ – H ₂ O	T = 20, 35 i 50°C C _{Ca(OH)₂} = 0,676, 1,351 i 2,027 mol/dm ³ V _G = 60, 180 i 300 dm ³ /h x _G = 0,302-0,876 n = 800, 1100 i 1400 rpm	d = 0,02-2 μm Cząstki kalcytu romboedryczne, skalenodryczne, kuliste i pryzmatyczne Brak wyraźnego efektu mieszania na d w analizowanym zakresie	[8]
Wysokociśnieniowy reaktor zbiornikowy: Gaz – ciecz CO ₂ – Ca(Ac) ₂ – H ₂ O	T = 80°C p = 24 MPa p _{CO₂} = 40 · 10 ⁵ Pa x _G = 1 n = 500 rpm	d = 5-15 μm Igłowe kryształy aragonitu tworzące mikrosfery	[9]

T – temperatura, p – ciśnienie, C – początkowe stężenie, V_G – objętościowe natężenie przepływu CO₂, x_G – ułamek masowy CO₂, n – częstość obrotów mieszadła, d – średnica cząstki, ↑ – wzrost, ↓ – spadek

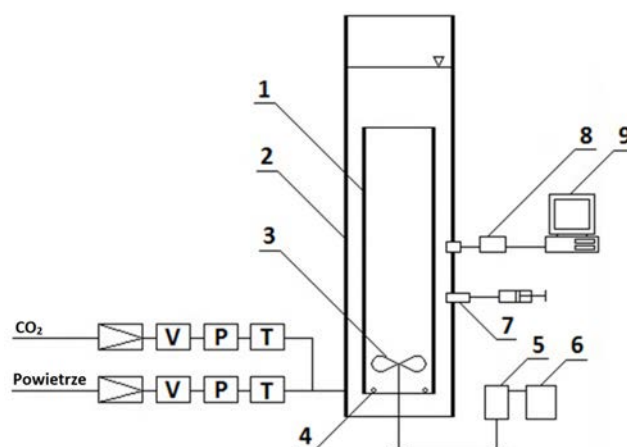
3.2 Kolumny barbotażowe (BC)

Kolumny barbotażowe (BC) stosuje się do wytwarzania kontaktu gaz-ciecz oraz efektywnego mieszania przez wprowadzanie pęcherzyków gazu do fazy ciekłej. Reaktory te mogą pracować zarówno w sposób półokresowy, jak i ciągły. Gaz jest doprowadzany do kolumny przez dystrybutor umieszczony w dnie, a tworzące się pęcherzyki przepływają do góry przez warstwę cieczy. W procesie karbonatyzacji do reaktora może być dostarczany czysty gazowy CO₂ lub jego mieszanina z gazem inertnym. Wybrane procesy strącania węgla wapnia prowadzone w kolumnach barbotażowych zestawiono w Tabeli 3.

3.2.1 Reaktor typu air-lift z wewnętrzną cyrkulacją cieczy

Reaktor typu air-lift z wewnętrzną cyrkulacją cieczy składa się z dwóch współosiowych kolumn. Gaz jest doprowadzany do układu przez dystrybutor znajdujący się tuż przy dolnej krawędzi wewnętrznej kolumny [2] lub w dnie reaktora [16].

W celu zintensyfikowania mieszania w reaktorze może być dodatkowo zamontowane mieszadło. Na Rysunku 3 przedstawiono schemat tego typu reaktora.



Rysunek 3 Schemat reaktora air-lift z wewnętrzną cyrkulacją cieczy: 1 – kolumna wewnętrzna, 2 – kolumna zewnętrzna, 3 – mieszadło śmigłowe, 4 – dystrybutor gazu, 5 – silnik, 6 – tachometr, 7 – punkt pobierania próbek, 8 – konduktometr, 9 – komputer, T – termometr, P – manometr, V – rotometr

Tabela 3 Warunki precypitacji i charakterystyka otrzymanego PCC w wybranych kolumnach barbotażowych

Rodzaj reaktora i system reakcyjny	Warunki	Charakterystyka CaCO ₃	Lit.
Reaktor air-lift z wewnętrzną cyrkulacją cieczy: Gaz – ciecz CO ₂ – Ca(OH) ₂ – H ₂ O	$C_{Ca(OH)_2} = 0,0077 \text{ mol/dm}^3$ $V_G = 62-248 \text{ dm}^3/\text{h}$ $x_G = 0,2$	$d = 2,5 \mu\text{m}$ (bez mieszania) i $d = 2 \mu\text{m}$ (z mieszaniem) ↑ cyrkulacji mieszaniny reakcyjnej skutkuje ↓ d	[2]
Kolumna barbotażowa z zewnętrzną cyrkulacją: Gaz – ciecz CO ₂ – CaCl ₂ – H ₂ O	$C_{CaCl_2} = 0,05 \text{ mol/dm}^3$ $V_G = 3,8 \text{ dm}^3/\text{h}$ $x_G = 1$ Dodatki: NH ₃ , aminy	$d = 1-10 \mu\text{m}$ cząstki kalcytu i waterytu	[13]
Kolumna barbotażowa z generatorem pojedynczych pęcherzyków: Gaz – zawiesina CO ₂ – Ca(OH) ₂ – H ₂ O	$T = 20^\circ\text{C}$ $C_{Ca(OH)_2} = 0,0169 \text{ mol/dm}^3$ 1 pęcherzyk CO ₂ na 10 s $x_G = 1$	$d = 2 \mu\text{m}$ (pojedyncze kryształy) oraz aglomeraty utworzone z cząstek sześciennych lub wielościennych oraz wrzecionowatych o wielkości od 6 do 40 μm	[14]
Wielosekcyjny krystalizator kolumnowy: Gaz – ciecz CO ₂ – Ca(OH) ₂ – H ₂ O	$T = 25^\circ\text{C}$ $C_{Ca(OH)_2} = 0,02-0,035 \text{ mol/dm}^3$ $x_G = 0,526$ $n = 500 \text{ rpm}$	$d = 4-15 \mu\text{m}$ ↓ d wraz ze ↑ początkowego stężenia Ca(OH) ₂ ↑ d wraz ze ↑ powierzchni kontaktu G-C między sekcjami	[15]

T – temperatura, C – początkowe stężenie, V_G – objętościowe natężenie przepływu CO₂, x_G – ułamek masowy CO₂, n – częstość obrotów mieszadła, d – średnica cząstek, ↑ – wzrost, ↓ – spadek

3.2.2 Kolumna barbotażowa z cyrkulacją zewnętrzną

Aby zapewnić dobre wymieszanie zawiesiny podczas precypitacji, zaproponowano zastosowanie zewnętrznej cyrkulacji fazy ciekłej [13]. Stały strumień recyrkulowanej zawiesiny był utrzymywany przez słup cieczy w zbiorniku zawiesiny i przez sprężarkę pracującą przy stałym dopływie dostarczanego dodatkowo strumienia powietrza. Gaz doprowadzano przez mikroporowaty spiek szklany, a przepływ gazu regulowano za pomocą rotametu. Mikropęcherzyki, wytwarzane przez odpowiednie natężenie przepływu gazu, zapewniały dużą powierzchnię kontaktu gaz-ciecz.

3.2.3 Kolumna barbotażowa z generatorem pojedynczych pęcherzyków

W proponowanym rozwiązaniu kolumna z generatorem pojedynczych pęcherzyków gazu składała się z dwóch współosiowych kolumn [14]. Dyszę wlotu gazu zamontowano w ścianie reaktora. Pojedyncze pęcherzyki dwutlenku węgla były wprowadzane do układu w określonych odstępach czasu przez dyszę współpracującą z zaworem

elektromagnetycznym. Wielkość pęcherzyków kontrolowana była dzięki regulacji ciśnienia gazu zasilającego z butli gazowej.

3.2.4 Wielosekcyjny krystalizator kolumnowy

Standardowa kolumna barbotażowa może być podzielona na kilka sekcji przy użyciu perforowanych przegród, zatem w trójstopniowym krystalizatorze kolumnowym zastosowano dwie przegrody [15]. Mieszanina reakcyjna i faza gazowa były doprowadzane współprądowo do dolnej sekcji. Faza ciekła po reakcji, zawierająca cząstki węgla wapnia, odbierana była w górnej części kolumny [15].

3.3 Inne reaktory

Otrzymywanie cząstek PCC o pożądanej charakterystyce wymaga kontroli wymiany masy gaz-ciecz podczas precypitacji, co jest związane przede wszystkim z wytwarzaniem powierzchni międzyfazowej. Ponadto konieczne jest regulowanie intensywności mieszania, aby zapobiec lokalnym zmianom przesylenia oraz aglomeracji cząstek. W związku z tym, oprócz modyfikacji standar-

dowych reaktorów, proponowane są też nowe rozwiązania konstrukcyjne. Warunki precypitacji oraz charakterystykę otrzymanego węgla wapnia w wybranych nowo skonstruowanych reaktorach przedstawiono w Tabeli 4.

3.3.1 Reaktor z przepływem Couette'a-Taylora

W reaktorze z przepływem Couette'a-Taylora promieniowy ruch płynu jest wytwarzany przez obrót cylindra wewnętrznego, podczas gdy zewnętrzny cylinder pozostaje nieruchomy [17]. Gdy prędkość obrotowa cylindra wewnętrznego przekracza wartość krytyczną, promieniowy ruch płynu powoduje utworzenie toroidalnych wirów Taylora, które są rozmieszczone wzdłuż osi cylindra. Wiry Taylora charakteryzują się doskonałym mieszaniem promieniowym oraz minimalnym mieszaniem wzdłużnym. W procesie karbonatyzacji prowadzonej w tego typu reaktorze faza ciepla i gazowa były podawane razem do wlotowej

części aparatu, a faza poreakcyjna była odbierana po drugiej stronie, gdy przepłynęła wzdłuż cylindrów. W układzie z przepływem Couette'a-Taylora reakcja chemiczna przebiegała bardzo szybko. Cały zaabsorbowany CO_2 był zużywany w cienkiej warstwie płynu w pobliżu granicy międzyfazowej gaz-ciecz, dlatego też tylko niewielka ilość CO_2 znajdowała się we wnętrzu fazy ciekłej i jej stężenie pomijano.

3.3.2 Reaktor z wirującym dyskiem (SDR)

W reaktorze z wirującym dyskiem (SDR) tworzenie cienkiej ciekłej warstwy zapewniającej szybkie przenoszenie ciepła i masy odbywało się poprzez zastosowanie dużego przyspieszenia odśrodkowego [18]. Ciecz była podawana na dysk przez dyszę, przepływ kontrolowano za pomocą zaworu iglicowego, a monitorowanie natężenia przepływu cieczy umożliwił zamontowany w przewodzie zasilającym miernik przepływu.

Tabela 4 Warunki precypitacji i charakterystyka otrzymanego PCC w wybranych reaktorach

Rodzaj reaktora i system reakcyjny	Warunki	Charakterystyka CaCO_3	Lit.
Reaktor z przepływem Couette'a-Taylora: Gaz – zawiesina $\text{CO}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$	$T = 20^\circ\text{C}$ $C_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,008$ i $0,016$ mol/dm ³ $V_G = 0,0124$ - $0,00775$ mol/(m ³ s) $x_G = 1$ $n = 400$ - 1100 rpm	Cząstki w postaci aglomeratów, wielościennie, wrzecionowate lub igły $d = 2$ - 10 μm Dwumodalny rozkład wielkości cząstek \uparrow częstości obrotów powoduje $\downarrow d$	[17]
Reaktor z wirującym dyskiem: Gaz – zawiesina $\text{CO}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$	$T = 17^\circ\text{C}$ $C_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,0187$ mol/dm ³ $V_G = 600$ i 900 dm ³ /h $x_G = 1$ $n = 200$ - 1000 rpm	Brak informacji o charakterystyce cząstek	[18]
Reaktor z obracającymi się dyskami: Gaz – zawiesina $\text{CO}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$	$T = 18^\circ\text{C}$ $C_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,027$ mol/dm ³ $V_G = 30, 60$ i 120 dm ³ /h $x_G = 1$ $n = 30$ do 180 rpm	$d = 0,4$ - $1,6$ μm $\downarrow d$ wraz ze \uparrow prędkości obrotów dysków	[19]
Reaktor z mikropęcherzykami gazu: Gaz – zawiesina $\text{CO}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$	$C_{\text{Ca(OH)}_2} = 0,1, 0,3$ i $0,5$ mol/dm ³ $V_G = 24, 48$ and 60 dm ³ /h $x_G = 1$ Dodatki: $0,1$ mol/dm ³ NaCl	Brak informacji o charakterystyce cząstek	[20]
Reaktor z membraną mikrofiltracyjną: Gaz – zawiesina $\text{CO}_2 - \text{Ca(OH)}_2 - \text{H}_2\text{O}$	$T = 25$ - 60°C $V_G = 4,2$ - $14,4$ dm ³ /h $x_G = 0,298$	$d = 34,3$ - 110 nm $\uparrow d$ wraz ze \uparrow natężenia przepływu zawiesiny i gazu	[21]

T – temperatura, C – stężenie początkowe, V_G – objętościowe natężenie przepływu CO_2 , x_G – ułamek masowy CO_2 , n – częstość obrotów mieszadła, d – średnica cząstek, \uparrow – wzrost, \downarrow – spadek

Faza gazowa doptywała do dysku współprądowo z cieczą. Przeprowadzone badania w reaktorach SDR wykazały, że miał miejsce wzrost szybkości reakcji chemicznej i transportu masy oraz polepszo selektywność i wydajność prowadzonych w nim reakcji. W przypadku precypitacji CaCO_3 użycie reaktora SDR spowodowało otrzymanie cząstek o szerokim zakresie średnic i różnorodnej morfologii, a kontrola charakterystyki PCC możliwa była przez zmianę częstości obrotów dysku.

3.3.3 Reaktory z obracającymi się dyskami (RDR)

Reaktor z obracającymi się dyskami (RDR) zbudowany jest z pionowych dysków umieszczonych na wspólnym wale w komorze częściowo wypełnionej fazą ciekłą, do której doprowadzany jest gaz [19]. Dolna część dysków zanurzona jest w ciekłym reagentcie. Na powierzchni obracających się dysków tworzy się ciekła warstewka, która styka się z fazą gazową. Podczas ruchu obrotowego zachodzi stałe odnawianie warstw cieczy, przez co możliwa jest ciągła reakcja substratów z fazy ciekłej. Precypitacja PCC w reaktorze monitorowana była przez pomiar pH i temperatury. RDR może pracować jako reaktor okresowy lub ciągły. Możliwe jest prowadzenie w nim reakcji w układzie gaz-ciecz-ciało stałe oraz kontrolowanie transportu reagentów z fazy gazowej do fazy ciekłej i w przeciwnym kierunku.

3.3.4 Reaktor z mikropęcherzykami gazu (MBS)

Mikropęcherzykami nazywane są pęcherzyki gazu utworzone w fazach wodnych o rozmiarze poniżej $50 \mu\text{m}$. Działająca na pęcherzyki siła wyporu powoduje, że większe pęcherzyki opuszczają fazę ciekłą szybciej, natomiast mniejsze mogą pozostawać w fazie ciekłej przez względnie długi czas. Niewielkie rozmiary mikropęcherzyków gazu oraz ich długi czas przebywania skutkują wzrostem wydajności reakcji w porównaniu z układami wykorzystującymi konwencjonalną dyspersję gazu. W procesie wytrącania CaCO_3 stosowano komercyjny generator mikropęcherzyków przeznaczony do uzdatniania zanieczyszczonej wody

[20]. Syntezę węglanu wapnia za pomocą mikropęcherzyków CO_2 prowadzono zarówno w układzie gaz-zawiesina [20] jak i w układzie gaz-ciecz [22]. Mieszanina reakcyjna mogła być recyrkulowana przez generator mikropęcherzyków [20] lub mogła pozostawać w reaktorze [22]. Do regulacji temperatury procesu stosowano termostat. Aby monitorować przebieg procesu, mierzono pH, przewodnictwo elektryczne oraz temperaturę.

3.3.5 Reaktor z membraną mikrofiltracyjną

Do wytwarzania nanocząstek węglanu wapnia wykorzystywano też reaktor z membraną mikrofiltracyjną [21]. Pęcherzyki gazu były generowane przez siły ścinające, powstające podczas przepływu zawiesiny wodorotlenku wapnia. Dzięki dużemu natężeniu przepływu, powodującemu dużą burzliwość, wytwarzano skuteczne mieszanie. Syntezę CaCO_3 prowadzono w tym reaktorze w sposób ciągły. Kontrolowanie wielkości cząstek strącanego PCC możliwe było przez regulację temperatury, pH, ciśnienia i natężenia przepływu gazu oraz przesycenia.

4. PODSUMOWANIE

Precypitacja CaCO_3 metodą karbonatyzacji jest tematem wielu badań, gdyż parametry wpływające na przebieg procesu są ze sobą powiązane, a ich kontrola jest dużo trudniejsza w porównaniu do reakcji prowadzonych w układzie ciecz-ciecz. Wiadomo, że synteza węglanu wapnia o określonej charakterystyce wymaga kontroli wielu czynników, wśród których są też warunki hydrodynamiczne. Dlatego do precypitacji na drodze karbonatyzacji stosuje się klasyczne reaktory o dobrze opisanych parametrach hydrodynamicznych, takie jak reaktory zbiornikowe z mieszaniem oraz kolumny barbotażowe. Ponadto proponowane są też zmodyfikowane konstrukcje znanych reaktorów, a także nowe aparaty.

Podziękowania: Niniejsza praca była finansowana przez Wydział Chemiczny Politechniki Gdańskiej, grant nr DS 033155.

LITERATURA

- [1] Kitamura M., Controlling factor of polymorphism in crystallization process, *J. Cryst. Growth*, 237-239 (2002), 2205-2214.
- [2] Konopacka-Łyskawa D., Cisiak Z., Kawalec-Pietrenko B., Effect of liquid circulation in the draft-tube reactor on precipitation of calcium carbonate via carbonation, *Powder Technol.*, 190 (2009), 319.

- [3] Kakaraniya S., Gupta A., Mehra A., Reactive Precipitation in Gas-Slurry Systems: The CO_2 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – CaCO_3 System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007), 3170-3179.
- [4] Udrea I., Capat C., Olaru E. A., Isopescu R., Mihai M., Mateescu C. D., Bradu C., Vaterite synthesis via gas-liquid route under controlled pH conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (2012), 8185-8193.
- [5] Ding L., Wu B., Luo P., Preparation of CaCO_3 nanoparticles in a surface-aerated tank stirred by a long-short blades agitator, *Powder Technol.*, 333 (2018), 339-346.
- [6] Konopacka-Łyskawa D., Kościelska B., Karczewski J., Gołbiewska A., The influence of ammonia and selected amines on the characteristics of calcium carbonate precipitated from calcium chloride solutions via carbonation, *Materials Chemistry and Physics*, 193 (2017), 13-18.
- [7] Kim Y. J., You J. K., Hong W. H., Yi K. B., Ko C. H., Kim J.-N., Characteristics of CO_2 absorption into aqueous ammonia, *Sep. Sci. Technol.*, 43 (2008) 4, 766-777.
- [8] Ukrainczyk M., Kontrec J., Babić-Ivancić V., Brecević L., Kralj D., Experimental design approach to calcium carbonate precipitation in a semicontinuous process, *Powder Technol.*, 171 (2007), 192-199.
- [9] Bao W., Li H., Zhang Y., Preparation of monodispersed aragonite microspheres via a carbonation crystallization pathway, *Cryst. Res. Technol.*, 44 (2009) 4, 395-401.
- [10] Schultz L. N., Andersson M. P., Dalby K. N., Muter D., Okhrimenko D. V., Fordsmand H., Stipp S. L. S., High surface area calcite, *J. Cryst. Growth*, 371 (2013), 34-38.
- [11] Han Y. S., Hadiko G., Fuji M., Takahashi M., Factors affecting the phase and morphology of CaCO_3 prepared by a bubbling method, *J. Eur. Cer. Soc.*, 26 (2006), 843-847.
- [12] Konopacka-Łyskawa D., Kościelska B., Karczewski J., Controlling the size and morphology of precipitated calcite particles by the selection of solvent composition, *J. Cryst. Growth*, 478 (2017), 102-110.
- [13] Popescu M.-A., Isopescu R., Matei C., Fagarasan G., Plesu V., Thermal decomposition of calcium carbonate polymorphs precipitated in the presence of ammonia and alkylamines, *Adv. Powder Technol.*, 25 (2014), 500-507.
- [14] Tsutsumi A., Nieh J.-Y., Fan L.-S., Role of the Bubble Wake in Fine Particle Production of Calcium Carbonate in Bubble Column System, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991), 2328-2333.
- [15] Tamura K., Tsuge H., Characteristic of multistage column crystallizer for gas-liquid reactive crystallization of calcium carbonate, *Chem. Eng. Sci.*, 61 (2006), 5818-5826.
- [16] Konopacka-Łyskawa D., Kościelska B. and Łapiński M., Precipitation of Spherical Vaterite Particles via Carbonation Route in the Bubble Column and the Gas-Lift Reactor, *JOM*, 71 (2019) 3, 1041-1048.
- [17] Kang S. H., Lee S. G., Jung W. M., Kim M. C., Kim W.-S., Choi C. K., Feigelson R. S., Effect of Taylor vortices on calcium carbonate crystallization by gas-liquid reaction, *J. Cryst. Growth*, 254 (2003), 196-205.
- [18] Burns J. R., Jachuck R. J. J., Monitoring of CaCO_3 Production on a Spinning Disc Reactor Using Conductivity Measurements, *AIChE J.*, 51 (2005), 5.
- [19] Kędra-Królik K., Gierycz P., Obtaining calcium carbonate in a multiphase system by the use of new rotating disc precipitation reactor, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 83 (2006) 3, 579-582.
- [20] Bang J.-H., Jang Y. N., Kim W., Song K. S., Jeon C. W., Chae S. C., Lee S.-W., Park S.-J., Lee M. G., Precipitation of calcium carbonate by carbon dioxide microbubbles, *Chem. Eng. J.*, 174 (2011), 413-420.
- [21] Wang K., Wang Y. J., Chen G. G., Luo G. S., Wang J. D., Enhancement of Mixing and Mass Transfer Performance with a Microstructure Minireactor for Controllable Preparation of CaCO_3 Nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007), 6092-6098.
- [22] Matsumoto M., Fukunaga T., Onoe K., Polymorph control of calcium carbonate by reactive crystallization using microbubble technique, *Chem. Eng. Res. Des.*, 88 (2010) 12, 1624-1630.