

Donata KONOPACKA-ŁYSKAWA, Bożenna KAWALEC-PIETRENKO

e-mail: donata.konopacka-lyskawa@pg.gda.pl

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

Wytwarzanie cząstek węgla wapnia w układzie gaz – ciecz w obecności substancji organicznych

Wstęp

Węglan wapnia w postaci drobnokrystalicznych proszków używany jest między innymi w przemyśle chemicznym, papierniczym, tekstylnym, podczas przetwórstwa tworzyw sztucznych. Szerokie zastosowania tej substancji wymagają stosowania cząstek o określonej wielkości, twardości i stopniu aglomeracji ziaren. Węglan wapnia może tworzyć trzy formy krystaliczne: kalcyt, aragonit i wateryt, z których najtrwalszą jest kalcyt [1].

Na proces krystalizacji mają wpływ stężenie reagentów, temperatura prowadzenia procesu, pH, czasu trwania reakcji, obecność różnych dodatków nieorganicznych i organicznych [2] oraz wybór typu reaktora, jego geometrii i intensywność mieszania [3, 4]. Reakcję strącania węgla wapnia można prowadzić w układzie ciecz – ciecz, gdy reagują ze sobą rozpuszczalne w wodzie sole wapnia, np. CaCl_2 i rozpuszczalne węglany, np. NaCO_3 lub w układzie gaz – ciecz, gdy przez wodny roztwór lub zawiesinę Ca(OH)_2 przepływa CO_2 . Większość opublikowanych badań wpływu substancji dodatkowych na charakterystykę otrzymywanych cząstek węgla wapnia dotyczy procesów precypitacji prowadzonych w układzie ciecz – ciecz [np. 1, 5–7]. Dla tego układu badano wpływ obecności jonów metali, dodatków związków organicznych o niskich masach cząsteczkowych (np. etanol, glicerol), związków powierzchniowo czynnych (np. siarczan dodecylosodowy, bromek cetylotrimetylu amoniowy), polimerów oraz wybranych mieszanin związków powierzchniowo czynnych i polimerów na wielkość i na formę krystaliczną otrzymywanych cząstek. Stwierdzono, że prowadzenie reakcji w obecności jonów Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} promuje powstawanie węgla wapnia w formie aragonitu, natomiast CaCO_3 w formie kalcytu powstaje, gdy w roztworze znajdują się jony Mn^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} lub Ba^{2+} [1]. Wpływ związków organicznych na morfologię otrzymywanych cząstek, zależy od ich stężenia w mieszaninie reakcyjnej i od temperatury, np. w obecności soli sodowej kwasu dodecylobenzenosulfonowego (SDBS) w temperaturze pokojowej otrzymywano mieszaninę aragonitu, kalcytu i waterytu, zaś prowadząc reakcję w temperaturze 80°C dla tego samego stężenia SDBS produktem był aragonit [6]. Niewielkie stężenie SDBS $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w temperaturze 26°C sprzyjały tworzeniu kalcytu, zwiększenie stężenia SDBS do $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ skutkowało tworzeniem mieszaniny kalcytu i waterytu, natomiast jeszcze większe stężenie SDBS $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ w mieszaninie reakcyjnej powodowało, że cząstki węgla wapnia miały strukturę waterytu [5]. W obecności kationowego związku powierzchniowo czynnego CTAB o stężeniu $2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ w temperaturze 80°C otrzymywano CaCO_3 w formie kalcytu, natomiast dodanie glikolu, glicerolu lub etery glikolometyloвого razem z CTAB do mieszaniny skutkowało powstawaniem aragonitu [7]. Natomiast niewiele informacji o wpływie substancji dodatkowych na wielkość i formę otrzymywanych cząstek CaCO_3 , można znaleźć w literaturze dla reakcji strącania prowadzonych w układzie gaz – ciecz [8, 9]. W obecność etanolu o stężeniu 20 i 40% otrzymywano kryształy CaCO_3 jako kalcyt, natomiast gdy stężenie etanolu było większe i wynosiło 60, 80 i 100% produktem reakcji była mieszanina kalcytu, aragonitu i waterytu [8]. W publikacji [9] prowadzono reakcję gazowy CO_2 – roztwór Ca(OH)_2 z niewielkim dodatkiem kwasu cytrynowego, sacharozy, siarczanu dodecylosodowego, siarczanu wapnia, glikolu polietylenowego, aerosolu OT lub trietanolaminy (1%), a we wszystkich przeprowadzonych doświadczeniach produktem był kalcyt. Nie badano natomiast wpływu dodatków na wielkość otrzymywanych cząstek CaCO_3 . Dlatego celem przedstawionych w pracy

badania jest wpływ obecności wybranych substancji organicznych na proces strącania cząstek węgla wapnia w układzie gaz – ciecz.

Część doświadczalna

Cząstki węgla wapnia otrzymywano dwiema metodami: podczas reakcji gazowego CO_2 z wodnym roztworem wodorotlenku wapnia w reaktorze typu *air-lift* oraz w reakcji gazowego CO_2 z wodorotlenkiem wapnia w postaci wodnej zawiesiny w reaktorze zbiornikowym wyposażonym w mieszadło śmigłowe. Reaktor typu *air-lift* z cyrkulacją wewnętrzną, zbudowany był z dwóch współosiowych kolumn: zewnętrznej ($D_z/D_w = 80/72 \text{ mm}$, $H = 800 \text{ mm}$) i wewnętrznej ($d_z/d_w = 50/45 \text{ mm}$, $h = 380 \text{ mm}$). Dystrybutor gazu w postaci metalowego pierścienia o średnicy zewnętrznej 40 mm z otworami o średnicy $0,5 \text{ mm}$, zamontowano na wysokości dolnej krawędzi kolumny wewnętrznej. Czujnik konduktometryczny zamocowano w strefie opadania na wysokości 220 mm nad dnem reaktora. Reaktor zbiornikowy o wysokości $H = 110 \text{ mm}$ i średnicy $D = 125 \text{ mm}$, wyposażony był w mieszadło śmigłowe o średnicy $d_m = 30 \text{ mm}$, zamocowane 20 mm nad dnem reaktora. Dwutlenek węgla doprowadzono przez spiek szklany G2 o średnicy $d_s = 35 \text{ mm}$. Objętość mieszaniny reakcyjnej w zbiorniku wynosiła $0,5 \text{ dm}^3$. Postęp reakcji wyznaczano na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego roztworu za pomocą czujnika konduktometrycznego zanurzonego w mieszaninie reakcyjnej. Sygnał z miernika zapisywany był w komputerze.

Strącanie węgla wapnia w reaktorze *air-lift* prowadzono z roztworu Ca(OH)_2 o stężeniu $7,7 \text{ mM}$, mieszaniną CO_2 i powietrza, o zawartości CO_2 $x_V = 0,165$, a prędkości przepływu gazu w strefie wznoszenia wynosiła $u_G = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Dodatkami podczas strącania były: glikol etylenowy (GE), glicerol (GLY) i n-butanol (BUT) w ilości 10% obj. Koniec reakcji określano z pomiarów konduktometrycznych. Wielkość cząstek węgla wapnia wyznaczano na podstawie zdjęć mikroskopowych (powiększenie 800 razy) pobranych próbek zawiesziny po 1 minucie prowadzenia reakcji i po zakończeniu precypitacji.

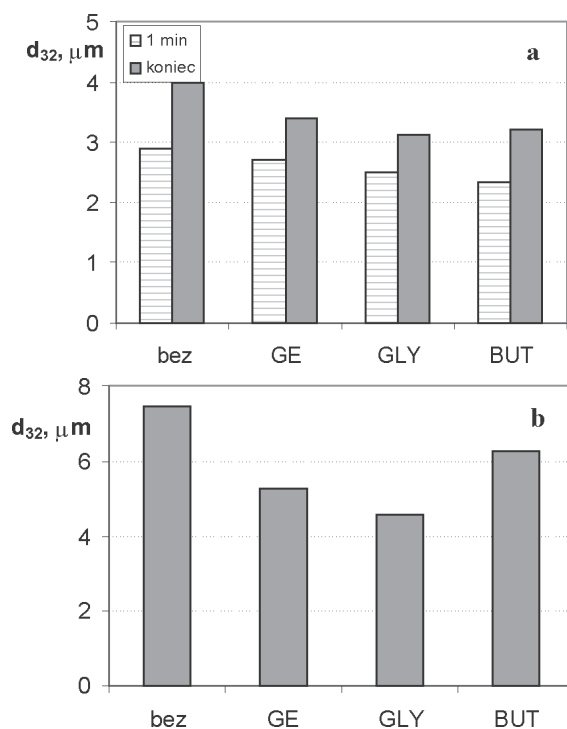
Stężenie Ca(OH)_2 w zawieszynie podczas precypitacji węgla wapnia w reaktorze zbiornikowym wynosiło $10 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$, prędkość przepływu czystego CO_2 $u_G = 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ a częstość obrotów mieszadła 15 s^{-1} . Postęp reakcji monitorowano poprzez pomiar przewodnictwa mieszaniny reakcyjnej. Precypitację prowadzono w obecności glikolu etylenowego (GE), glicerolu (GLY) lub n-butanolu (BUT) o stężeniu 10% obj. Wielkość cząstek w punkcie końcowym reakcji wyznaczano za pomocą dyfraktometru laserowego *Mastersizer E*, stosując układ soczewek pozwalający na oznaczanie cząstek o średnicach w zakresie $0,05\text{--}80 \text{ }\mu\text{m}$.

Dyskusja wyników

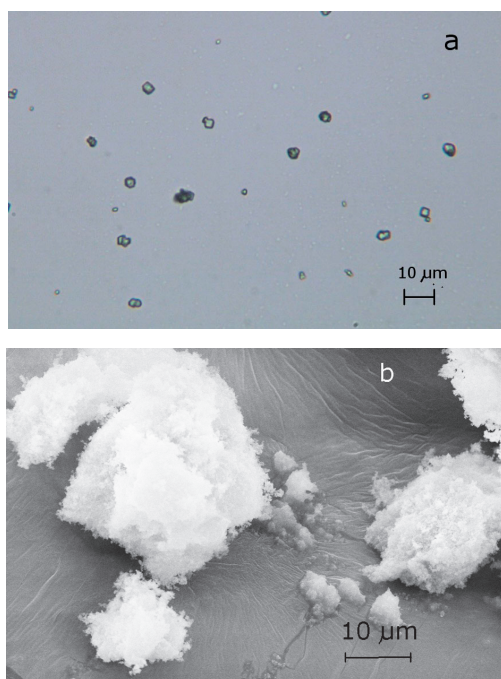
Obecność dodatków w mieszaninie reakcyjnej powoduje zmianę m.in. napięcia powierzchniowego i lepkości, co skutkuje zmianą wielkości otrzymywanych cząstek węgla wapnia. Wielkość cząstek CaCO_3 charakteryzowano przez objętościowo-powierzchniową średnicę *Sautera*:

$$d_{32} = \frac{\sum nd_i^3}{\sum nd_i^2}, \quad (1)$$

Średnią średnicę d_{32} otrzymanych cząstek w zależności od zastosowanego dodatku w mieszaninie reakcyjnej przedstawiono na rys. 1a dla reakcji prowadzonej z roztworu Ca(OH)_2 i na rys. 1b dla precypitacji,



Rys. 1. Wielkość cząstek węgla wapnia otrzymywanych w układzie a) CO₂ – roztwór Ca(OH)₂; b) CO₂ – zawiesina Ca(OH)₂



Rys. 2. Przykładowe zdjęcia cząstek otrzymywanych: a) w układzie CO₂ – roztwór Ca(OH)₂, wykonane kamerą współpracującą z mikroskopem optycznym; b) w układzie CO₂ – zawiesina Ca(OH)₂ wykonane SEM

gdy Ca(OH)₂ wprowadzany był w postaci zawiesiny. W obu układach reakcyjnych obserwowano podobny wpływ substancji dodatkowych. Dodanie do mieszaniny reakcyjnej glikolu etylenowego, glicerolu i n-butanolu skutkowało otrzymywaniem mniejszych cząstek CaCO₃ niż w przypadku reakcji bez dodatków.

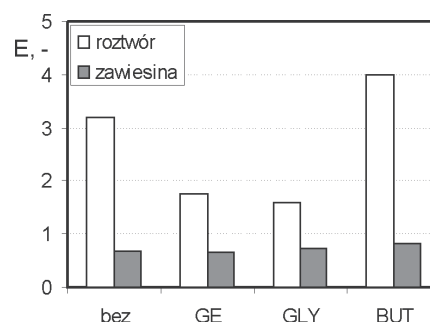
Najmniejsze cząstki węgla wapnia strącane były w układach reakcyjnych zawierających glicerol. Ponadto można zaobserwować, że cząstki CaCO₃ otrzymywane z roztworu Ca(OH)₂ są mniejsze niż cząstki CaCO₃ otrzymywane z zawiesiny Ca(OH)₂. Przykładowe zdjęcia obrazujące otrzymane cząstki węgla wapnia przedstawiono na

rys. 2. Widoczne na zdjęciu 2b cząstki otrzymane z zawiesiny Ca(OH)₂ tworzą aglomeraty złożone z bardzo drobnych kryształów, podczas gdy cząstki węgla wapnia otrzymane z roztworu to pojedyncze kryształy (Rys. 2a).

Na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego mieszaniny reakcyjnej wyznaczono rzeczywiste zużycie dwutlenku węgla podczas precypitacji. Względny nadmiar CO₂ zużywanego w reakcji w stosunku do ilości stechiometrycznej potrzebnej do przereagowania wprowadzonego wodorotlenku wapnia wyznaczano następująco:

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

gdzie V_{rz} jest objętością dwutlenku węgla zużyta w rzeczywistym procesie, a V_t obliczoną ze stechiometrii reakcji. Porównanie względnego nadmiaru CO₂ dla użytych dodatków w obu układach reakcyjnych przedstawiono na rys 3.



Rys. 3. Względny nadmiar CO₂ w zależności od użytego dodatku dla reakcji w układzie: gaz – roztwór Ca(OH)₂ oraz gaz – zawiesina Ca(OH)₂

Duże różnice w czasach zakończenia reakcji i w konsekwencji ilości zużytego dwutlenku węgla obserwowano dla układu CO₂ – roztwór Ca(OH)₂. Natomiast czasy zakończenia reakcji dla układu CO₂ – zawiesina Ca(OH)₂ różniły się nieznacznie. Największe zużycie CO₂ występowało podczas precypitacji prowadzonych w obecności butanolu. Ponadto dla układu CO₂ – roztwór Ca(OH)₂ względny nadmiar gazowego reagenta był kilkakrotnie większy niż w przypadku reakcji prowadzonej w układzie CO₂ – zawiesina Ca(OH)₂. Wiadomo, że większe stężenie Ca(OH)₂ w zawieszynie skutkuje zwiększeniem szybkości absorpcji CO₂.

Podsumowanie

Przedstawione wyniki badań wskazują na możliwość wpływania na wielkość otrzymywanych cząstek CaCO₃ w układzie gaz – ciecz przez dodanie do mieszaniny reakcyjnej substancji organicznej. W obecności 10% obj. glikolu etylenowego, glicerolu lub alkoholu n-butyłowego w mieszaninie reakcyjnej otrzymywano mniejsze cząstki CaCO₃ niż w przypadku strącania bez dodatków. Najmniejsze cząstki CaCO₃ otrzymywano po dodaniu glicerolu zarówno w układzie CO₂ – roztwór Ca(OH)₂ jak i CO₂ – zawiesina Ca(OH)₂.

LITERATURA

- [1] O. Söhnel, J.W. Mullin: J. Crystal Growth **60**, 239 (1982).
- [2] Z. Rojkowski: Krystalizacja i krystalizatory WNT, Warszawa 1991.
- [3] D. Konopacka-Lyskawa, Z. Cisiak, B. Kawalec-Pietrenko: Powder Technol. **190**, 319 (2009).
- [4] M.L.J. Van Leeuwen, O.S.L. Bruinsma, G.M. Van Rosmalen: Chem. Eng. Sci. **51**, 2595 (1996).
- [5] H. Wei, Q. Shen, Y. Zhao, Y. Zhou, D. Wang, D. Xu: J. Crystal Growth **279**, 439 (2005).
- [6] X. Zang, Z. Zhang, Y. Yan: J. Crystal Growth **274**, 550 (2005).
- [7] M. Lei, P.G. Li, Z.B. Sun, W.H. Tang: Mat. Lett. **60**, 1261 (2006).
- [8] S.-K. Seo, C. Han, J.-H. Wee, J.-K. Park, J.-W. Ahn: J. Crystal Growth **276**, 680 (2005).
- [9] J. Garcia-Carmona, J. Gomez-Morales, J. Sainz-Fraile, R. Rodriguez-Clemente: Powder Technol. **130**, 307 (2003).