

Donata KONOPACKA-ŁYSKAWA, Bożenna KAWALEC-PIETRENKO

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

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

Wpływ glikolu etylenowego na wielkość kryształów węgla wapnia strąconych w reaktorze typu airlift

Wstęp

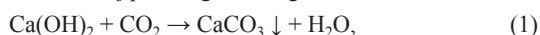
Krystalizacja jest procesem stosowanym w przemyśle chemicznym, spożywcym, farmaceutycznym do wydzielenia, oczyszczania i formowania produktów [1]. Proces krystalizacji składa się z dwóch etapów: zarodkowania oraz wzrostu kryształów, których siłą napędową jest przesylenie.

Wielkość i morfologia otrzymywanych cząstek węgla wapnia zależą od stężenia reagentów, temperatury, pH, czasu trwania procesu [2, 3] oraz obecności różnych dodatków nieorganicznych i organicznych [3, 4]. Ważnym czynnikiem wpływającym na charakterystykę otrzymanego produktu jest również typ reaktora, jego geometria i intensywność mieszania [5].

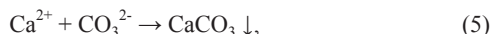
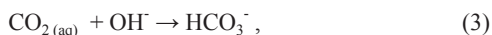
Badania wpływu obecności substancji dodatkowych na krystalizację węgla wapnia prowadzone były dla następujących grup substancji dodatkowych: (i) związków nieorganicznych [np. 3, 6], (ii) związków organicznych [np. 4, 7], (iii) mieszanin związków organicznych i nieorganicznych [8]. Zaznaczyć należy, że większość opisanych badań wpływu dodatków na proces krystalizacji prowadzona była w układzie roztwór – roztwór. Niewielka część opublikowanych wyników dotyczy prowadzenia reakcji strącania węgla wapnia w układzie gaz – roztwór z zastosowaniem ditlenku węgla jako gazowego reagenta [np. 4, 9].

W prezentowanej pracy otrzymywano węgiel wapnia w reakcji wodorotlenku wapnia i ditlenku węgla. Obecność reagentów w dwóch fazach: ciekłej i gazowej powoduje, że reakcja przebiega w dwóch obszarach: na granicy faz gaz – ciecz oraz wewnątrz roztworu. W tych strefach następuje transport masy, reakcja chemiczna i tworzenie kryształów. Poszczególne etapy tworzenia kryształów: zarodkowanie, wzrost i aglomeracja zależą od stężenia w danym miejscu reaktora i są ściśle związane z transportem masy i reakcją chemiczną. Natomiast przepływ cieczy w reaktorze typu airlift zależy od geometrii reaktora i panujących w nim warunków hydrodynamicznych.

Reakcja strącania CaCO_3 przebiega według równania:



które jest sumarycznym równaniem obejmującym etapy:



Równanie (2) przedstawia absorpcję ditlenku węgla. Proces ten jest etapem najwolniejszym [9] i on decyduje o szybkości strącania węgla wapnia. W roztworze zawierającym jony wodorotlenowe szybkość absorpcji ditlenku węgla można zapisać jako:

$$N = [\text{CO}_2]^* a \sqrt{D_A k_3 [\text{OH}^-] + k_L^2}, \quad (6)$$

gdzie: $[\text{CO}_2]^*$ oznacza równowagowe stężenie ditlenku węgla w cieczy w warunkach procesu, D_A – współczynnik dyfuzji CO_2 w fazie ciekłej, a – powierzchnię wymiany masy, $[\text{OH}^-]$ – stężenie jonów wodorotlenowych w roztworze, k_3 – stałą szybkości reakcji (3) i k_L – współczynnik wnikania CO_2 w fazie ciekłej.

Zależność stężenia jonów wodorowęglanowych i węglanowych od pH roztworu w danej temperaturze 20°C można przedstawić w postaci:

$$\log \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \log K_2 + \text{pH} \quad (7)$$

gdzie: $[\text{CO}_3^{2-}]$ i $[\text{HCO}_3^-]$ oznaczają stężenia odpowiednich jonów, K_2 jest drugą stałą dysocjacji kwasu węglowego. Absorpcji ditlenku węgla w roztworze sprzyja wyższe stężenie jonów OH^- , a jony węglanowe przeważają w roztworze o pH wyższym niż 10,25 w temperaturze 20°C .

Celem pracy jest zbadanie wpływu stężenia glikolu etylenowego w mieszaninie reakcyjnej na zużycie ditlenku węgla i wielkość otrzymywanych cząstek węgla wapnia.

Aparatura i przebieg pomiarów

Węgiel wapnia otrzymywano w reaktorze typu airlift z cyrkulacją wewnętrzną, zbudowanym z dwóch współosiowych kolumn. Wymiary kolumny zewnętrznej są następujące: $D_z/D_w = 80/72$ mm, $H = 800$ mm, a kolumny 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, zamontowany jest na wysokości dolnej krawędzi kolumny wewnętrznej. Króciec do pobierania próbek znajduje się na wysokości 220 mm nad dnem reaktora w strefie opadania. Czujnik konduktometryczny zamontowano w strefie opadania na wysokości 220 mm nad dnem reaktora. Sygnał z czujnika jest przekazywany do komputera i rejestrowany w programie, współpracującym z miernikiem.

W badaniach używano następujących odczynników: wodorotlenku wapnia cz.d.a. (*Reachim*), wodorotlenku potasu cz.d.a. (*Chempur*), sprężonego ditlenku węgla (MESSER), glikolu etylenowego cz.d.a. (*Chempur*).

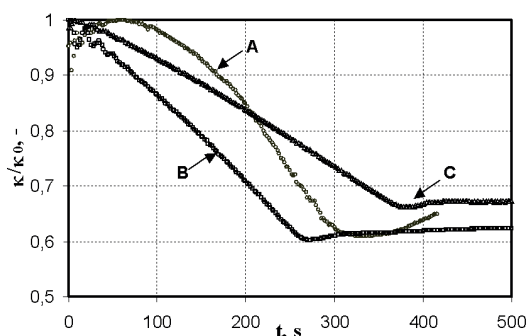
Proces strącania węgla wapnia prowadzono w sposób półperiodyczny. Reaktor napełniano przesączonym roztworem wodorotlenku wapnia, z dodatkiem wodorotlenku potasu oraz glikolu etylenowego, a następnie otwierano dopływ dwutlenku węgla. pH roztworu wodorotlenku wapnia na początku reakcji wynosiło 12,4. Taka wysoka wartość pH sprzyja absorpcji ditlenku węgla.

Stężenie wodorotlenku wapnia w roztworze wynosiło $7,7 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} , a prędkość pozorną ditlenku węgla $2 \cdot 10^{-3}$ m s^{-1} . W czasie reakcji rejestrowano zmiany przewodnictwa elektrolitycznego mieszaniny reakcyjnej i na tej podstawie wyznaczano koniec reakcji. Wielkość otrzymanych cząstek wyznaczano na podstawie wykonanych zdjęć mikroskopowych (powiększenie 800 razy).

Dyskusja wyników

Postęp reakcji strącania węgla wapnia w reakcji wodorotlenku wapnia z gazowym CO_2 wyznaczano na podstawie pomiarów przewodnictwa roztworu. Rys. 1 przedstawia zmiany względnych wartości przewodnictwa w czasie prowadzenia strącania CaCO_3 dla różnych udziałów objętościowych glikolu etylenowego w mieszaninie reakcyjnej.

Spadek wartości przewodnictwa mieszaniny reakcyjnej w pierwszym etapie procesu związany jest ze zużywaniem jonów wapnia w reakcji strącania. Następnie, po przekroczeniu minimum, przewodnictwo roztworu wzrasta, co wiąże się ze wzrostem stężenia jonów węglanowych, wodorowęglanowych i wodorowych w wyniku dalszego rozpuszczania ditlenku węgla, podczas gdy jony wapnia są wyczerpane. Wtedy też obecne w roztworze jony wodorowęglanowe reagują ze strąconym CaCO_3 , tworząc rozpuszczalny wodorowęgiel wapnia. Ponowny wzrost stężenia jonów Ca^{2+} w roztworze potwierdzają wyniki analizy



Rys. 1. Przykładowe zmiany względnego przewodnictwa elektrolitycznego w czasie strącania węglanu wapnia gazowym CO₂; stężenie glikolu etylenowego w roztworze A – 0%, B – 10%, C – 20% (obj.)

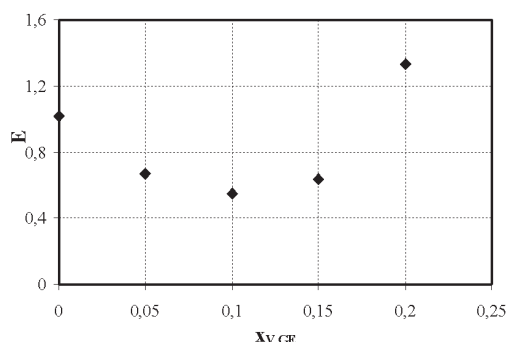
tych jonów w przesączu po oddzieleniu kryształów CaCO₃ [10]. Dla tego koniec reakcji strącania węglanu wapnia wyznaczano w punkcie osiągnięcia minimum przewodnictwa mieszaniny reakcyjnej.

Na podstawie czasów zakończenia reakcji obliczono względne zużycie ditlenku węgla wykorzystanego w procesie w stosunku do zapotrzebowania wynikającego ze stechiometrii reakcji według zależności:

$$E = \frac{V_{rz} - V_l}{V_l} \quad (8)$$

gdzie V_{rz} jest objętością ditlenku węgla zużyta w rzeczywistym procesie, a V_l obliczoną ze stechiometrii reakcji.

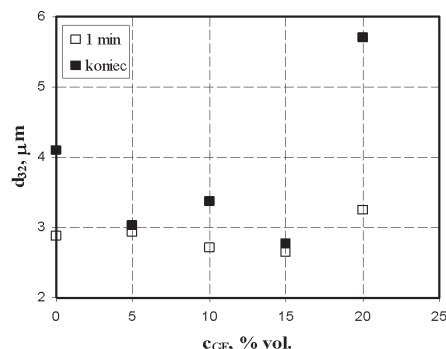
Doświadczalne wartości zużycia CO₂ w zależności od stężenia glikolu etylenowego są przedstawione zostały na rys. 2.



Rys. 2. Nadmiar ditlenku węgla zużytego podczas reakcji strącania w stosunku do stechiometrycznego zapotrzebowania w zależności od udziału objętościowego glikolu etylenowego ($x_{V,GE}$) w mieszaninie reakcyjnej

Czas reakcji najpierw skraca się wraz ze wzrostem zawartości glikolu etylenowego do 10% obj., a następnie wzrasta i dla stężenia 20% obj. jest najdłuższy, co znajduje odzwierciedlenie w zużyciu ditlenku węgla. Wiadomo, że szybkość reakcji jest limitowana szybkością absorpcji ditlenku węgla, która zależy od współczynnika wnikania CO₂ oraz współczynnika dyfuzji CO₂ w fazie ciekłej zgodnie z zależnością opisaną równaniem (6). Wpływ obecności glikolu etylenowego na szybkość wnikania ditlenku węgla w wodzie badany był przez Gómez-Díaz i Navaza [11]. Przedstawione przez nich wyniki wskazują, że do stężenia 10% obj. glikolu etylenowego w wodzie, wartości objętościowego współczynnika wnikania CO₂ rosną od około $2 \cdot 10^{-4}$ do około $2,75 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, wzrost stężenia glikolu etylenowego w wodzie do 15% obj. powoduje obniżenie wartości $k_1 a$ do $2,6 \cdot 10^{-4} s^{-1}$. Ponadto rozpuszczalność ditlenku węgla w roztworach wodnych zawierających glikol etylenowy jest niższa niż w wodzie, co też powoduje zmniejszenie szybkości absorpcji CO₂.

Wpływ udziału objętościowego glikolu etylenowego w mieszaninie reakcyjnej na wielkości otrzymanych kryształów CaCO₃, otrzymanych po 1 minucie prowadzenia procesu i w momencie zakończenia strącania przedstawiono na rys. 3. Dla stężenia glikolu etylenowego do 15%, po pierwszej minucie reakcji otrzymywane cząstki CaCO₃ mają podobne rozmiary, a średnia objętościowo-powierzchniowa średnica cząstek (średnica Sautera) wyznaczana z równania:



Rys. 3. Średnica d_{32} cząstek CaCO₃ w zależności od ułamka objętościowego glikolu etylenowego (GE) w mieszaninie reakcyjnej po 1 minucie reakcji i w punkcie zużycia jonów Ca²⁺

$$d_{32} = \frac{\sum n d_i^3}{\sum n d_i^2} \quad (9)$$

wynosi ok. 2,8 μm . Natomiast wpływ obecności glikolu etylenowego w punkcie zakończenia reakcji jest bardziej widoczny, a wielkość cząstek węglanu wapnia maleje wraz ze wzrostem zawartości glikolu etylenowego do 15% w mieszaninie reakcyjnej. Natomiast dla najwyższego badanego stężenia glikolu etylenowego w roztworze, tj. 20%, wielkość otrzymanych cząstek CaCO₃ znacząco odbiega od tych, otrzymanych dla niższych stężeń glikolu. Cząstki otrzymane po 1 minucie i na koniec reakcji strącania w obecności 20% obj. glikolu są większe, a ich średnie średnice Sautera wynoszą 3,2 i 5,7 μm odpowiednio po 1 minucie prowadzenia reakcji i na koniec procesu.

Wpływ na powstawanie większych cząstek CaCO₃ w ostatnim doświadczeniu może mieć kilka zjawisk: (i) mniejsza ilość powstających zarodków wynikająca z mniejszej szybkości wnikania dwutlenku węgla w stężonych roztworach glikolu etylenowego; (ii) spadek zdolności zarodkowania spowodowany wzrostem lepkości roztworu i zmniejszeniem efektu fluktuacji, która powoduje powstawanie zagęszczeń elementów płynu wskutek dodania glikolu etylenowego; (iii) mniejsza prędkość cyrkulacji dla cieczy o większej lepkości, która może sprzyjać powstawaniu większych kryształów. Lepkości roztworu początkowego, gdy stężenie glikolu etylenowego wynosi 20%, wzrasta prawie dwukrotnie w stosunku do lepkości roztworu bez dodatku od 1,16 mPa·s do 2,03 mPa·s. Napięcie powierzchniowe roztworów bez dodatków wynosi 72 mN·m⁻¹, a 20% dodatek glikolu obniża je do wartości 64 mN·m⁻¹.

Podsumowanie

Wielkość otrzymanych cząstek CaCO₃ w reakcji precypitacji w układzie gazowy CO₂ – roztwór Ca(OH)₂ zależy od stężenia glikolu etylenowego obecnego w roztworze. Najmniejsze cząstki węglanu wapnia na koniec precypitacji otrzymano, gdy stężenie glikolu etylenowego w mieszaninie reakcyjnej wynosiło 15% obj. Wpływ stężenia glikolu etylenowego na wielkość cząstek CaCO₃ obecnych w mieszaninie reakcyjnej po 1 minucie prowadzenia procesu obserwowano dla stężenia powyżej 15% obj. Względny nadmiar ditlenku węgla potrzebnego do reakcji był najniższy dla stężenia 10% obj. glikolu etylenowego w mieszaninie reakcyjnej.

LITERATURA

- [1] Z. Rojkowski: Krystalizacja i krystalizatory WNT, Warszawa 1991.
- [2] J. Hostomsky, A. G. Jones: J. Phys. **D24**, 165 (1991).
- [3] O. Söhnel, J. W. Mullin: J. Crystal Growth **60**, 239 (1982).
- [4] J. Garcia-Carmona, J. Gomez-Morales, J. Sainz-Fraile, R. Rodriguez-Clemente: Powder Technol. **130**, 307 (2003).
- [5] R. Zauner, A. G. Jones: Chem. Eng. Sci. **57**, 821 (2002).
- [6] C. Y. Tai, F.-B. Chen: AIChE J. **44**, 1790 (1998).
- [7] S.-K. Seo, C. Han, J.-H. Wee, J.-K. Park, J.-W. Ahn: J. Crystal Growth **276**, 680 (2005).
- [8] J. Younfeng, F. Quingling, L. Xiaoming: Mater. Sci. Eng. **C26**, 648 (2006).
- [9] D. Gomez-Diaz, J.M. Navaza, B. Sanjurjo: Chem. Eng. J. **116**, 203 (2006).
- [10] B. Kawalec-Pietrenko, D. Konopacka-Lyskawa, J. Ługowska, J. Gryszko, M. Łazarczyk: Prace Naukowe ICh PAN, **7**, 73 (2006).
- [11] D. Gomez-Diaz D., J. M. Navaza: Chem. Eng. Technol. **26**, 75 (2003).