第32卷 第1期 2017年2月



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150244

Ca(OH)2-H2O-CO2系统气液反应结晶实验研究

赵文立,沙作良 (天津科技大学化工与材料学院,天津 300457)

摘 要:通过实验方法研究饱和氢氧化钙溶液与 CO₂反应结晶生成碳酸钙沉淀的过程.研究不同操作条件对体积传 质系数、反应结晶速率以及产品最终粒度分布的影响.实验结果表明:气液体积传质系数随着搅拌速率与气体流量的 增加而增加;反应结晶速率随着搅拌速率、气体流量与 CO₂体积分数的增加而增加;而晶体平均尺寸随着搅拌速率和 CO₂体积分数的增加而降低;气体流量对晶体的粒度分布无显著影响.碳酸钙晶体同时存在生长与聚并现象.

关键词:反应结晶;体积传质系数;粒度分布

文献标志码:A

中图分类号: TQ021.4

文章编号: 1672-6510(2017)01-0043-05

Gas-liquid Reactive Crystallization of Ca (OH)₂-H₂O-CO₂ System: Experiment

ZHAO Wenli, SHA Zuoliang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: This experiment studied the reactive crystallization of calcium hydroxyl solution and carbon dioxide. The influence of different operating conditions on the volumetric mass transfer coefficient ($k_L a$), reactive crystallization rate (R_C) and final crystal size distribution were investigated. The stirring rate and gas flow rate can improve $k_L a$ and Rc. The mean crystal size (d_p) decreased by increasing the stirring rate and gas volume fraction. The gas flow rate did not affect d_p . Crystal growth and agglomeration coexisted during the gas-liquid reactive crystallization.

Key words: reactive crystallization; volumetric mass transfer coefficient; crystal size distribution

气液反应结晶指的是通过气相的吸收与化学反 应生成晶体颗粒的过程,因具有反应速率可控、低能 耗等优点而被广泛应用于无机盐、精细化工品和生化 材料的生产、废水处理及废气吸收过程^[1].反应器的 设计以及操作参数的选择对于控制结晶速率、产品纯 度以及产品的粒度分布至关重要.为了更好地控制 产品质量,需要建立气液反应结晶理论数学模型,该 模型包含气体的吸收,化学反应,晶体的成核、生长、 聚并以及破碎^[2].本工作的主要目的是为建立实验室 尺度气液结晶数学模型提供实验数据基础.

大多数气液结晶中的化学反应过程为瞬态反应, 气相吸收过程为控速步骤.此时,气液传质过程对于 整体反应速率以及结晶过饱和度的控制起着决定性 作用.在搅拌釜或者鼓泡塔中,由于气泡存在着聚并 与破碎,对于体积传质系数,特别是传质面积的预测仍然是一项具有挑战性的工作. 气液传质理论包括 双膜理论、溶质渗透理论以及表面更新理论等. 同时,气体的浓度是控制反应速率的重要手段之一. 文 献[3-5]对实验尺度的搅拌釜内的气液反应结晶进行 了报道. 该反应采用平面气液接触进行气液传质以 排除传质面积的影响. Svendsen 等^[6]对于稳态鼓泡塔 中的气液传质过程进行了实验研究并建立了基础动 力学模型. Laakkonen 等^[7]比较文献中的气泡聚并与 破碎模型并认为简单的参数拟合并不能同时预测实 验室规模与中试规模的传质面积. 与此同时,搅拌桨 的形状、气体的进料位置以及折流挡板的形状与位置 都会对传质面积产生较大的影响. 为了控制产品的 粒度, Rigopoulos 等^[8]在鼓泡塔中进行了气液反应结

收稿日期: 2015-12-13; 修回日期: 2016-03-25

作者简介:赵文立(1985—),男,天津人,博士研究生;通信作者:沙作良,教授,zsha@tust.edu.cn

晶实验并预测了晶体成核与生长模型.他们认为当 悬浮液密度达到一定值后,由于颗粒间的碰撞作用, 二次成核将对最终的粒度分布产生重要影响.韩冰 等^[9-10]在实验的基础上研究了操作条件对三水碳酸 镁粒度分布的影响.实验结果表明温度、气体分布器 以及颗粒悬浮液密度均会对气液传质速率与产品粒 度分布产生显著的影响.而对于工业中常用的搅拌 釜来说,气泡与颗粒的聚并与破碎频率以及搅拌桨与 晶体的相互作用现象极为复杂.到目前为止,文献中 几乎很少报道搅拌釜中的气液结晶过程.

本文以氢氧化钙溶液与二氧化碳为反应物,研究 搅拌釜中不同操作条件对反应速率及产品最终粒度 分布的影响,为建立动力学模型提供数据基础.

1 实 验

实验采用氢氧化钙饱和溶液与二氧化碳作为初 始反应物.实验装置如图1所示.



Fig. 1 Schema of experimental equipment

本实验为常温常压敞开式半间歇操作过程($t = 25 \,^{\circ} C_{x}p = 101 \,\text{kPa}$). 向罐中加入 2.64 L 饱和氢氧化 钙溶液, 通过底部的气体分布器通入 CO₂ 与 N₂ 的混 合气体并控制 CO₂ 体积分数. 在结晶过程中, 采用在 线 pH 计监测全程 pH 变化. 同时, 在不同的时间点 取液相样品, 送入离子色谱测量钙离子浓度以获得反 应结晶速率. 反应结束后对溶液进行固液分离, 采用 Beckman Coulter LS13320 型粒度分析仪测量产品的 粒度分布. 本工作主要考察了不同的 CO₂ 体积分数、

搅拌速率以及气体流量对于气液体积传质系数、反应 结晶速率以及产品最终粒度分布的影响.

为了准确地预测反应结晶的过饱和度,本工作采用 Boogerd 等^[11]的方法对平均气液体积传质系数 (*k*_L*a*)进行了测量.首先向溶液内通入氮气排氧,然后向溶液内通入氧气,用溶氧探头测量氧气的浓度并计算氧气吸收的体积传质系数.二氧化碳的体积传质系数可由式(1)进行计算^[12]

$$\frac{k_{\rm L}a_{\rm CO_2}}{k_{\rm L}a_{\rm O_2}} = \left(\frac{D_{\rm CO_2}}{D_{\rm O_2}}\right)^{0.5} \tag{1}$$

式中: $k_{L}a_{CO_2}$ 与 $k_{L}a_{O_2}$ 分别为二氧化碳与氧气的体积 传质系数, s⁻¹; D_{CO_2} 与 D_{O_2} 分别为二氧化碳与氧气在 常温常压下的扩散系数, m²·s⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 搅拌速率与气体流量对于传质系数的影响

在恒定的 CO₂体积分数(50%)下,分别考察了搅 拌速率与气体流量对于体积传质系数的影响,结果如 图 2、图 3 所示.



图 2 搅拌速率对体积传质系数的影响





图 3 气体流量对体积传质系数的影响



从图 2 与图 3 可以看出:增加搅拌速率与气体流 量对传质速率有促进作用,其趋势与文献中一致.增 加搅拌速率可以促进气泡的破碎从而增大传质面积, 而增加气体流量可以增加整体气含率.但是不同的 关联式对于体积传质系数值的预测存在较大差别. 由此可见,准确地预测传质系数需要在今后的数值模 拟工作中分别计算传质系数与传质面积;与此同时, 还要考虑气泡的聚并与破碎对于传质的影响.

2.2 搅拌速率对于反应结晶速率与粒度分布的影响

在恒定的 CO₂ 体积分数(50%)与气体流量 (1 L/min)下,考察了搅拌速率对反应结晶速率、溶液 pH 及产品粒度分布的影响,结果见图 4—图 6.





由图 4 可知:增大搅拌速率可以明显地加快结晶 速率从而加快钙离子的消耗速率.增大搅拌速率可 以加快气液传质从而提高溶液过饱和度的增加速 率.在反应后期,较高搅拌速率下的溶液中钙离子浓 度要高于较低搅拌速率下的浓度.换言之,结晶产率 随着搅拌速率的增加而降低.其原因是提供过饱和 度的碳酸根离子浓度与溶液的 pH 相关.



Fig. 5 Effects of stirring rate on the pH of solution

由图 5 可知: pH 的下降速率随着搅拌速率的提高而增加. 这是因为气液传质速率随着搅拌速率的提高而增加. 根据 CO₂-H₂O 平衡理论, 二氧化碳水溶

液中溶解的二氧化碳、碳酸根与碳酸氢根处于与 pH 相关的动态平衡中^[17]. 当溶液 pH>10 时,溶液中主 要存在碳酸根与碳酸氢根. 当 pH<8 时,溶液中主要 存在碳酸氢根,碳酸根浓度几乎为零. 较高的搅拌速 率会使pH提前降低到8 以下,从而终止结晶过程. 因 此,在较高的搅拌速率下溶液中的钙离子浓度要高于 较低搅拌速率下的浓度. 如果向体系中继续通入过 量的二氧化碳,大量的碳酸氢根会使生成的碳酸钙颗 粒溶解. 由于晶体的溶解并不在本工作研究范围之 内,因此没有对后期的反应溶解过程进行取样.



图 6 搅拌速率对产品粒度分布的影响 Fig. 6 Effects of stirring rate on crystal size distribution

由图 6 可知:提高搅拌速率会明显降低晶体的平 均粒径并且会使粒度分布呈双峰趋势.晶体的粒度 可能由两种机制决定.第一种为二次成核与生长机 制.溶液的悬浮密度增加至一定程度,晶体与晶体、 晶体与搅拌桨的碰撞几率增大,产生二次晶核从而减 小晶体的粒径.二次晶核的生长则会使粒度分布出 现双峰.第二种为聚结体破碎机制.当溶液过饱和度 过大时,晶体粒径增大主要靠晶核间的聚结作用.搅 拌速率增加,随之增大的剪切力会使聚结体破碎,从 而减小晶体粒径并使粒度分布呈双峰.

为了对以上预测的两种机制进行定性的考察,本 文采用扫描电子显微镜对晶体(搅拌速率 550 r/min、 气体流量 1 L/min、二氧化碳体积分数 100%)的形貌 进行了观察,结果见图 7.



图 7 晶体扫描电镜图 Fig. 7 SEM image of the crystals

从图 7 可以看出:晶体存在严重的聚结现象.通 过二次成核产生的晶体远小于晶体聚结体.因此可 以推测聚结体破碎机制为双峰现象的主要成因.

2.3 CO₂体积分数对于反应结晶速率与粒度分布的 影响

在恒定的搅拌速率(550 r/min)与气体流量 (1 L/min)下,考察了 CO₂体积分数对反应结晶速率 与产品粒度分布的影响,结果如图 8、图 9 所示.



图 8 二氧化碳体积分数对反应结晶速率的影响 Fig. 8 Effects of CO₂ volume fraction on the reactive crystallization

从图 8 可以看出:增加混合气体中 CO₂ 的体积 分数可以明显增加结晶速率,从而加快钙离子的消耗 速率.通过双膜理论可知,常温常压下气液界面上的 物质的气相浓度与液相浓度近似成正比关系.因此, 增大气相浓度会加速气液传质速率,从而提高溶液的 过饱和度.较高的过饱和度会加快晶体的成核与生 长,从而加速了钙离子浓度的下降速率.另外,相比 较于较高的 CO₂ 体积分数,较低的 CO₂ 体积分数下 溶液中的钙离子浓度会在 30 s 左右时出现一个明显 的拐点.这是因为在晶体成核之前存在诱导期.在诱 导期中钙离子并没有明显地被结晶过程所消耗.较 低的 CO₂ 体积分数导致了反应开始时较低的成核速 率,从而延长了诱导期.





Fig. 9 Effects of CO₂ volume fraction on crystal size distribution

从图 9 中可以看出: 晶体粒径随混合气体中 CO₂ 体积分数增加而明显下降. 这是由于高浓度的反应 气体会极大增加溶液的过饱和度, 从而增大成核速 率. 大量的晶核必然导致粒径的下降, 而且导致严重 的聚结现象. 在 CO₂体积分数为 60% 与 100% 时, 粒 度分布均出现了双峰现象. 由此可知, 晶体的聚并和 破碎是导致晶体粒度呈双峰分布的原因.

2.4 气体流量对于反应结晶速率与粒度分布的影响

在恒定的 CO₂ 体积分数(50%)与搅拌速率(500 r/min)下,考察了气体流量对于反应结晶速率与产品粒度分布的影响,结果如图 10、图 11 所示.





Fig. 10 Effects of gas volume fraction on the reactive crystallization

从图 10 中可以看出:提高气体流量可以加快结 晶速率,但是其作用与搅拌速率和气体浓度相比要小 很多.一方面,从图 3 可以看出,增加气体流量虽然 可以提高溶液的气含率,但是并不能显著提高气液体 积传质系数.另一方面,较高的气含率甚至会降低由 搅拌产生的湍流强度,从而降低气液传质系数.





从图 11 中可看出,气体流量对于晶体的粒径无显著影响.而较高的气体流量则会导致粒度分布产生明显的双峰现象.这说明,在此实验条件下,粒度分布与气液传质速率呈现一定的相关性.快速的气液传质而导致的成核速率增加也是影响粒度分布的重要原因之一.在此后的数值模拟过程中,要建立传

质速率与过饱和度相关的数学模型.

3 结 论

本文考察了常温常压下不同操作条件对于气液 反应结晶的影响.随着搅拌速率的提高,气液体积传 质系数与反应结晶速率明显提高,而晶体的平均粒径 则会降低.混合气体中 CO₂体积分数的增加也会提 高结晶速率,并降低晶体的平均粒径.气体的流量对 于结晶速率与晶体粒度分布的影响则不显著.通过 对实验现象的分析可知,气泡的聚并与破碎对于气液 传质有强烈的影响,从而影响溶液的过饱和度以及结 晶速率与产品粒度分布.气液反应结晶中,晶体的生 长与聚并现象会同时影响产品的粒度分布.为了更 好地了解气液反应结晶的机理,在将来的研究中需要 对此过程建立数学模型.

参考文献:

- Cheng D, Feng X, Yang C, et al. Experimental study on micromixing in a single-feed semibatch precipitation process in a gas-liquid-liquid stirred reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (48) : 18420–18429.
- Rigopoulos S, Jones A G. Modeling of semibatch agglomerative gas-liquid precipitation of CaCO₃ in a bubble column reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42 (25) : 6567–6575.
- [3] Wachi S, Jones A G. Mass transfer with chemical reaction and precipitation [J]. Chemical Engineering Science, 1991, 46 (4): 1027–1033.
- [4] Wachi S, Jones A G. Effect of gas-liquid mass transfer on crystal size distribution during the batch precipitation of calcium carbonate[J]. Chemical Engineering Science, 1991, 46 (12) : 3289–3293.
- [5] Jones A G, Hostomsky J, Zhou L. On the effect of liquid mixing rate on primary crystal size during the gas-liquid precipitation of calcium carbonate[J]. Chemical Engineering Science, 1992, 47 (13) : 3817–3824.
- [6] Svendsen H F, Luo H A, Hjarbo K W, et al. Experimental determination and modeling of bubble size distributions in bubble columns[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 1998, 6(1): 29–41.
- [7] Laakkonen M, Honkanen M, Saarenrinne P, et al. Local bubble size distributions, gas-liquid interfacial areas and

gas holdups in a stirred vessel with particle image velocimetry [J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 109(1); 37–47.

- [8] Rigopoulos S, Jones A G. Dynamic modelling of a bubble column for particle formation via a gas-liquid reaction
 [J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(21): 6177–6184.
- [9] 韩冰,沙作良, Louhi-Kultanen M. 三水碳酸镁粒度分 布影响因素的研究[J]. 天津科技大学学报, 2014, 29(2):45-49.
- [10] 沙作良,韩冰, Louhi-Kultanen M. 固体颗粒对搅拌罐 中气液传质的影响[J]. 天津科技大学学报, 2015, 30(6):23-28.
- [11] Boogerd F C, Bos P, Kuenen J G, et al. Oxygen and carbon dioxide mass transfer and the aerobic, autotrophic cultivation of moderate and extreme thermophiles: A case study related to the microbial desulfurization of coal[J]. Biotechnology and Bioengineering, 1990, 35(11):111-1119.
- [12] Hu Y, Liang J K, Myerson A S, et al. Crystallization monitoring by Raman spectroscopy: Simultaneous measurement of desupersaturation profile and polymorphic form in flufenamic acid systems[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44 (5): 1233–1240.
- [13] Warmoeskerken M M C G, Speur J, Smith J M. Gasliquid dispersion with pitched blade turbines [J]. Chemical Engineering Communications, 1984, 25 (1/2/3/4/5/6) : 11–29.
- [14] Linek V, Vacek V, Beneš P. A critical review and experimental verification of the correct use of the dynamic method for the determination of oxygen transfer in aerated agitated vessels to water, electrolyte solutions and viscous liquids[J]. The Chemical Engineering Journal, 1987, 34(1):11–34.
- [15] Smith J M. Simple performance correlations for agitated vessels[C]//Proceedings of 7th European Congress on Mixing, Brugge Belgium. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 1992: 233–241.
- [16] Garcia-Ochoa F, Gomez E. Theoretical prediction of gasliquid mass transfer coefficient, specific area and hold-up in sparged stirred tanks[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59 (12) : 2489–2501.
- [17] Astarita G. Mass Transfer with Chemical Reaction[M]. Amsterdam: Elsevier Publisher, 1967.