

碳化气浓度渐降模式 对纳米碳酸钙碳化过程的影响研究

颜 鑫^{1*}, 卢云峰²

(1. 湖南化工职业技术学院化学工程学院, 湖南 株洲 412004;

2. 石家庄科林威尔环保科技有限公司, 河北 石家庄 050000)

摘要: 设计了碳化活化一体化装置, 具有碳化和活化温度可调、CO₂ 浓度可控、CO₂ 分布均匀、碳化无死角、搅拌速度可调、晶体形状可控、可简化生产流程, 减少设备数量等特点, 可避免浆液的静置、陈化、冷却、增浓等工艺环节, 提高了工艺的连续性, 有利于节能降耗和提高产品质量稳定性。在碳化起始浆液质量分数、起始温度、制冷机功率、碳化气流量或压力等因素都相同的前提下, 当碳化气体积分数分别采用 35%、99%, 以及从 99% 渐降到 20% 等 3 种模式时, 探讨了碳化过程中氢氧化钙浆液浓度变化规律与碳化气体积分数、碳化时间和碳化温度的关系, 其中碳化气浓度渐降模式最为理想。

关键词: 纳米碳酸钙; 碳化活化一体化装置; CO₂ 缓冲罐; 气体分布器; 浓度渐降模式

中图分类号: TQ132.3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)09-0180-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.040

Influence of carbonization gas concentration gradual reduction mode on carbonization process of nano CaCO₃

YAN Xin^{1*}, LU Yun-feng²

(1. School of Chemical Engineering, Hunan Chemical Vocational College, Zhuzhou 412004, China;

2. Shijiazhuang Colin Weir Environmental Protection Technology Co., Ltd., Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: An integrated device combining carbonization with activation is designed, with characteristics such as adjustable carbonization and activation temperatures, controllable carbon dioxide concentration, evenly distribution of carbon dioxide, carbonization without blind point, adjustable stirring speed, particle size, controllable crystal shape, simplified process and fewer number of equipment. It cancels some technological links such as slurry static, maturing, cooling, thickening and others, improves the continuity of the process and is conducive to saving energy, reducing consumption and improving product quality and stability. In the premise of remaining unchanged in initial carbide slurry concentration, initial carbonization temperature, refrigeration power, carbonization gas flow or pressure and other factors, the influences of the changes of calcium hydroxide concentration on carbonization gas concentration, carbonization time and carbonization temperature are explored in the carbonization process when carbonization gas concentration is respectively in three modes of 35%, 99%, and reducing 99% to 20% gradually. It is found that the gradual reduction mode of carbonization gas gives the best effect.

Key words: nano calcium carbonate; carbonization and activation integration device; carbon dioxide buffer tank; gas distributor; concentration gradual reduction model

纳米碳酸钙作为一种新型高档功能性无机粉体材料, 由于原料广、价格低、无毒性、白度高等特点, 广泛用作橡胶、塑料、造纸、涂料、油漆、电线、电缆、油墨、日化等行业的填料或添加剂。海关总署的 2012—2016 年中国碳酸钙 (HS28365000) 进出口数量与价格对比数据^[1]表明, 国际贸易中我国碳酸钙的出口数量已经远超进口数量, 说明中国已经成为

一个碳酸钙生产大国; 但高价进口、低价出口的局面还没有根本改善, 说明中国的碳酸钙产品质量与国外先进水平还存在明显差距, 说明中国还不是一个碳酸钙生产的强国。

进出口产品的性能差异主要表现在产品晶体形貌一致性、完整性、产品分散性、质量稳定性、产品粒度分布均匀性、产品沉降体积可控性、包裹返碱现象

收稿日期: 2018-02-22; 修回日期: 2018-07-05

基金项目: 湖南省科技厅专项课题 (2014GK4010)

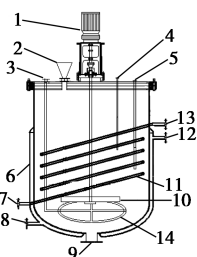
作者简介: 颜鑫 (1967-), 男, 硕士, 教授, 长期从事化工工艺和纳米碳酸钙生产技术研究工作, 通讯联系人, 0731-22537662, hnhgyanxin@126.com。

等方面^[2]。决定纳米碳酸钙质量最关键、最核心的工艺步骤是碳化反应过程和湿法活化过程。为克服纳米碳酸钙生产工艺的上述缺陷,研发了一种碳化活化一体化装置^[3]。以此碳化活化一体化装置为研究主体,在碳化起始浆液浓度、起始温度、制冷机功率、碳化气流量或压力等因素都相同的前提下,当碳化气体积分数分别采用35%、99%,以及从99%渐降到20%的3种模式时,探讨了碳化过程中氢氧化钙浆液浓度变化规律与碳化气浓度、碳化时间和碳化温度的关系。

1 碳化活化一体化装置

1.1 碳化活化一体化装置的构成

碳化活化一体化装置由导热油夹套、冷却盘管、特制CO₂气体分布器、CO₂缓冲罐、变频调速搅拌机、酸度计和热电偶及相关仪表构成。冷却盘管内通冷却水用于控制碳化反应温度,导热油夹套用于湿法活化改性加热,构成碳化活化一体化装置^[3],如图1所示。



1—变频调速电机;2—加料口;3—CO₂入口;4—热电偶;
5—酸度计;6—加热夹套;7—冷却水进口;8—导热油进口;
9—放料口;10—搅拌桨;11—制冷盘管;12—导热油出口;
13—冷却水出口;14—气体分布器

图1 碳化活化一体化装置示意图

1.2 独特的CO₂-空气混合缓冲罐

该碳化活化一体化装置还必须与CO₂-空气混合缓冲罐系统相连接,缓冲罐系统由缓冲罐、空压机和CO₂钢瓶(生产中也可以是高浓度管道CO₂)组成,可以调节CO₂与空气混合比例,调节CO₂-空气混合气的流量大小与压力高低^[3]。

CO₂-空气混合缓冲罐系统既可以采用高浓度CO₂作为碳化气,实现高浓度CO₂的快速碳化,有利于超细碳酸钙粒子的生成。同时,也可采用类似于石灰窑气的低浓度碳化气,有利于低浓度碳化气的充分利用。独特之处是,可以在碳化前期先采用高浓度CO₂,在通入高浓度CO₂的同时,通过空压

机向缓冲罐中打入空气,空气流量要大于高浓度CO₂的流量,来逐渐降低CO₂浓度,即碳化气浓度渐降模式。

1.3 特制的气体分布器

特制CO₂气体分布器是由2个同心的空心圆圈和与其相连通的空心中心十字架组成,空心圆圈和与其相连通的空心中心十字架上开有通气孔,空心圆圈上通气孔开孔方式为向里向外相向错位15°~30°斜开口朝下,空心中心十字架上通气孔开孔方式为向两边相向错位15°~30°度斜开口朝下,通气孔直径为1~3 mm,通气孔间距为5~10 cm,通气孔呈对称分布,且圆周分布较稀而中心分布较密,以满足CO₂在碳化活化一体化装置中均匀分布,避免碳化死角,避免包裹返碱现象出现^[3],达到免去静置陈化装置的目的。

2 碳化气浓度渐降模式的理论依据与实践研究

2.1 浓度渐降模式的理论依据

前期研究表明,碳化过程是一个反应物存在气体吸收和固体溶解、生成物存在固体结晶的四相浆态反应过程,只有在过度碳化阶段才是一个三相浆态反应体系;碳化过程前期、中期、后期及过度碳化等不同阶段的控制步骤是不同的,反应速率大小相差很大^[4]。碳化反应前期氢氧化钙浓度大、活性好、反应速率快,CO₂(g)反应传质是控制步骤,采用高浓度碳化气有利于加快碳化反应,有利于形成大量晶核,有利于粒子超细化;碳化反应后期主要是一个碳酸钙晶核长大的过程,氢氧化钙浓度低、活性差、反应速率慢;Ca(OH)₂(s)反应传质是控制步骤,采用高浓度的碳化气并不能有效加快反应速度^[4]。碳化后期采用低浓度碳化气还有利于碳酸钙粒子的均匀生长,并降低碳化后期CO₂浪费,减少温室气体排放。总之,碳化过程体系的多变性和复杂性决定了自始至终恒定的碳化气浓度并不利于碳酸钙粒子的超细化,不利于节能减排,不利于产品质量的稳定性。

2.2 浓度渐降模式的实践研究

在碳化起始浆液质量分数都为10%,起始浆液温度都为20℃,制冷机功率一定,碳化气的流量或压力相同的前提下,碳化气体积分数分别采用35%、99%,以及从99%渐降到20%的3种模式,碳化过程中氢氧化钙浓度变化与碳化气浓度和碳化时

间的关系分别如图 2~图 4 所示。

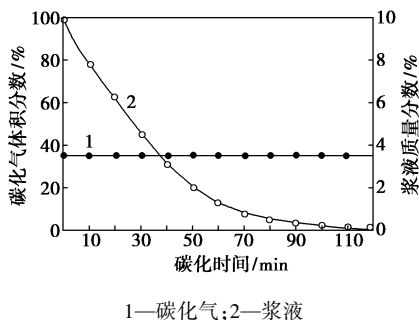


图 2 浆液浓度与 35% 碳化气和碳化时间关系

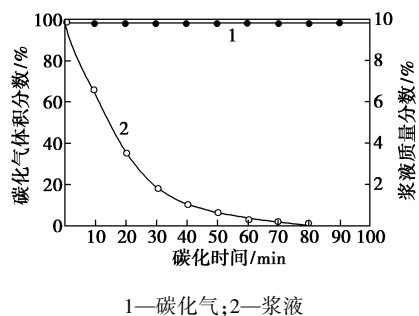


图 3 浆液浓度与 99% 碳化气和碳化时间关系

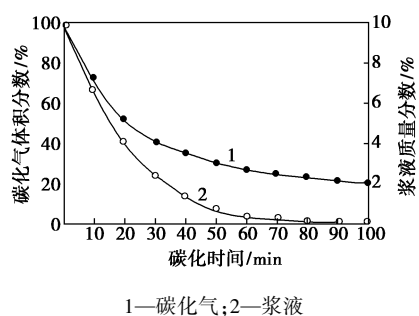


图 4 浆液浓度与渐降碳化气和碳化时间的关系

由图 2~图 4 的比较可以得出以下 4 点结论。

(1) 当碳化气体积分数采用 35% 时, 碳化时间 120 min, 氢氧化钙浆液浓度变化曲线的斜率最小, 说明碳化反应速率最慢; 当碳化气体积分数采用 99% 时, 碳化时间仅为 80 min, 氢氧化钙浓度变化曲线的斜率最大, 说明碳化反应速率最快; 当碳化气浓度采用渐降浓度时, 碳化时间约为 90 min, 碳化时间和氢氧化钙变化曲线斜率都在二者之间。

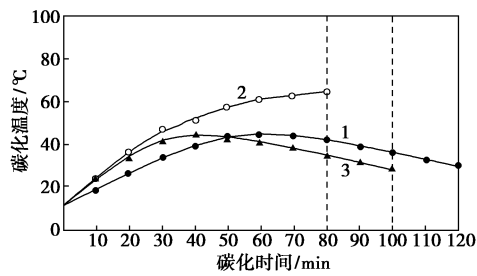
(2) 当碳化气体积分数采用 99% 时, 虽然碳化时间最短, 碳化反应速率最快, 但碳化气曲线和氢氧化钙浆液曲线之间的面积最大, 说明了碳化反应的推动力最大, 碳化过程损耗功最大。虽然碳化前期 2 种反应物的浓度都处于最大状态, 非常有利于形成大量晶核, 但碳化中后期的快速反应却不利于碳

酸钙粒子的纳米修饰, 易造成碳酸钙晶体形貌的不规整, 尤其是碳化后期 2 条曲线之间距离最大, 而此时反应速率最小, 会造成大量 CO_2 无效排放。事实上, 此时碳化反应速率过快, 即使采取了制冷措施, 也难以控制碳化过程温度的过快上涨, 而温度高不利于控制碳酸钙粒子粒径大小, 抵消了高浓度碳化气的部分优势; 所以, 当碳化气浓度自始至终采用高浓度 CO_2 时, 不利于节能减排, 也不是很利于粒子的超细化。

(3) 当碳化气体积分数采用 35% 时, 不仅碳化时间最长, 碳化反应速率最慢, 生产效率最低, 而且碳化气曲线与氢氧化钙浆液曲线之间呈现一种交叉关系。碳化初期 2 条曲线之间的距离较大, 相对来说氢氧化钙浓度较大, 碳化气浓度较低, 碳化初期的反应速率不是很大, 根据晶体成核理论, 这不利于大量碳酸钙晶核生成, 不利于粒子的超细化; 碳化中期 2 条曲线之间有交叉, 说明碳化中期的 2 种反应物浓度接近, 反应推动力较大, 有利于碳酸钙粒子的快速生长, 不利于粒子的超细化; 碳化后期 2 条曲线之间的距离也不小, 氢氧化钙浓度低、活性差、反应速率慢, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$ 的反应传质是控制步骤, 碳化气浓度较高并不能有效加快反应速度, 同时 CO_2 的无效排放较多、损耗功也较大。

(4) 当碳化气浓度采用渐降浓度时, 碳化时间和反应速率都在二者之间。此时 2 条曲线之间的面积最小, 说明碳化过程损耗功都最小; 同时, 碳化初期的 2 种反应物的浓度都处于最高状态, 根据晶体成核理论, 反应推动力最大, 非常有利于形成大量碳酸钙晶核, 有利于粒子的超细化, 因此, 碳化反应初期的浆液呈现非常黏稠的凝胶状^[4], 这正是碳化反应初期大量晶核快速形成的宏观反映。随着氢氧化钙粒子浓度的逐步减小, 碳化气的浓度相应减小, 反应速率也相应减小, 碳酸钙粒子的生长速率减慢, 非常有利于碳酸钙粒子进行纳米修饰。尤其是碳化后期 CO_2 浓度很低, 碳化尾气中 CO_2 的无效排放显著减小, 碳化尾气带走的热量增多, 碳化终温最低。所以, 碳化气浓度采用渐降浓度模式不仅有利于碳酸钙粒子超细化, 有利于纳米修饰, 也利于节能减排。

碳化温度与碳化气浓度和碳化时间的关系曲线如图 5 所示。



1—体积分数 35%; 2—体积分数 99%; 3—渐降碳化气

图 5 碳化温度与碳化气体积分数和碳化时间的关系

由图 5 可知,当碳化气体积分数采用 99% 时,碳化时间最短,碳化反应速率最快,虽然开启了制冷装置,但碳化温度自始至终都处于上涨通道之中,碳化终点温度可达到 65°C;当碳化气体积分数为 35% 或者是渐降模式时,二者的碳化终温较好地控制在 30°C 左右。因此,当采用高浓度碳化气时需要采用更大功率的制冷装置。

3 小结

(1) 碳化活化一体化装置集碳化、活化于一体,省略了浆液的静置陈化、冷却增浓等工艺环节,可减少设备数量和设备投资,避免了浆料的反复倒腾,提高了工艺的连续性,利于节能减排和提高产品质量稳定性。采用特制的气体分布器来改善 CO₂ 分布效果,避免碳化死角和产品包裹返碱现象,加入少量晶体形貌控制剂可有效控制碳酸钙产品晶体形貌的

规整性和质量的稳定性。

(2) 通过 CO₂ 缓冲罐将 CO₂ 体积分数由 99% 的高浓度渐降到 20% 的低浓度,并实现自动调节,匹配了碳化浆液中氢氧化钙的浓度由高到低的变化规律,有利于碳化前期形成大量碳酸钙晶核,有利于粒子的超细化、纳米化;有利于碳化后期降低 CO₂ 的无效排放、碳酸钙微粒的均匀成长和晶体形貌的规整性。

(3) 碳化活化一体化装置的不足之处,浆液在碳化活化一体化装置中的停留时间可能达到传统的间歇鼓泡碳化釜停留时间的 2 倍左右,使整体工艺的连续性受到了一定的影响。整体工艺设计需要平行布置 4~6 个碳化活化一体化装置,某一时刻都有碳化活化一体化装置在分别承担进料、碳化、活化、陈化、出料等不同角色的工作,才能显著提高整体工艺的连续性,并可生产多种不同晶体形貌结构、不同改性的纳米碳酸钙产品。

参考文献

- [1] 2012—2016 年 9 月碳酸钙进出口贸易总额及发展趋势[OL]. 中国产业调研网, 2016-12-01. <http://www.cir.cn/>.
- [2] 颜鑫, 卢云峰. 轻质系列碳酸钙关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [3] 颜鑫, 卢云峰, 刘跃进. 一种生产纳米碳酸钙的碳化活化一体化装置及方法: CN, 201610409055.7[P]. 2017-09-05.
- [4] 颜鑫, 邓新云, 欧阳楚理, 等. 纳米碳酸钙碳化过程中“四膜模型”的研究[J]. 化学世界, 2011, 52(12): 716-719. ■

南京大学发明海水中提取金属锂技术

近日, 南京大学的研究团队发明了从海水中提取金属锂技术。该校何平教授和周豪慎教授提出一种以太阳能为驱动能, 基于组合电解液思路和离子选择性固体薄膜的恒流电解技术, 成功实现从海水中提取金属锂单质。该技术的问世为海洋锂资源开发和太阳能向化学能的转化存储开辟了全新的道路。

随着电动汽车及便携式电子设备的普及, 锂电池市场的规模大幅增长, 预计未来 30 年将消耗目前全球可开采锂储量的 1/3, 这将导致未来锂资源供给不足的问题。目前全球可开采锂储量均来自于矿石和卤水, 共计约 1 400 万 t。相较于陆地上矿石和卤水中有限的锂资源, 海水中储有 2 300 亿 t 的锂资源, 是目前全球可开采锂资源总量的 16 000 倍。因此, 如果实现从海水中简便、可控和清洁提取锂, 人类将获得几乎取之不尽用之不竭的锂资源。

尽管海水中含有极为丰富的锂资源, 但是海水中的锂浓度很低, 这就导致了很难从海水中提取锂。研究人员提出了很多解决方案, 其中包括了吸附法和电渗析法。吸附法是通过一些氢化金属氧化物以氢离子和锂离子的交换剂

制实现从海水中吸附锂元素。电渗析法是通过外加电场促使海水中的阴阳离子定向移动, 再通过选择性透过膜实现锂离子的富集。现有的海水提锂技术提取速率慢且不易调控, 得到的初次提取物需要进一步处理才能获得金属锂或纯净的锂化合物。因此, 现有的海水提锂技术可能无法满足未来诸如锂-硫电池和锂-空气电池在内的新型锂电池技术对锂资源的大量需求。

近日, 南京大学的研究团队将组合电解液的策略应用于海水提取金属锂技术中。该团队设计的组合电解液由阴极区和阳极区组合而成。阴极区为氩气气氛保护的锂离子有机电解液, 以浸入电解液的铜箔为阴极; 阳极区以海水为工作电解液, 以 Ru@Super P 催化电极为阳极。使用锂离子固态电解质陶瓷膜作为锂离子选择性透过膜, 分隔开阴极区和阳极区, 该陶瓷膜仅允许锂离子通过。采用自行设计的微型可调谐太阳能板恒流电源向阴极和阳极之间施加恒定电流, 使阳极区海水中的锂离子源源不断的通过固体陶瓷膜, 在阴极铜片表面还原生成金属锂单质, 从而成功实现从海水中提取金属锂单质。(中化新网)