

生产超细碳酸钙的连续鼓泡碳化新工艺

颜 鑫¹ 刘跃进¹ 王佩良²

(1. 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 410005; 2. 湖南大乘资氮集团有限公司, 湖南 冷水江 417506)

摘要: 利用氮肥厂大量富余的高纯度二氧化碳, 采用连续喷雾碳化法可以生产超细碳酸钙。介绍了连续鼓泡碳化法的工艺及特点。利用连续鼓泡碳化法生产的超细碳酸钙, 产品的各项技术指标达到了国家标准。

关键词: 二氧化碳; 高纯度; 超细碳酸钙; 连续鼓泡碳化法

中图分类号: TQ127.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2003)01-0046-03

A new technology of producing super-fine calcium carbonate

YAN Xin¹, LIU Yue-jin¹, WANG Pei-liang²

(1. Chemical Engineering College, Xiangtan University, Xiangtan 410005, China;

2. Hunan Dacheng Zidan Group Co. Ltd., Lengshuijiang 417506, China)

Abstract: The high-purity CO₂ produced by nitrogen fertilizer plants can be used to produce super-fine CaCO₃ by the agitated continuous bubbling carbonation technology. The features of this technology were introduced. And the quality of super-fine CaCO₃ produced by this technology meets the standards of China National Standards.

Key words: carbon dioxide; high-purity; super-fine calcium carbonate; agitated continuous bubbling carbonation

目前国内外超细碳酸钙的生产方法主要有间歇鼓泡碳化法、连续喷雾碳化法和超重力反应结晶法。

间歇鼓泡碳化法是在轻质碳酸钙生产方法的基础上, 采取制冷来控制碳化反应温度, 通过添加适当的添加剂来控制产品的晶型和粒径, 是国内目前应用最广泛的生产方法。有些厂家在碳化塔中设置搅拌装置, 通过搅拌来改善体系的传递效果。间歇碳化法投资少, 操作简单, 设备生产强度大, 生产不连续, 自动化程度低, 生产规模小, 返混程度高, 产品粒度分布宽, 产品的重现性差, 这也是国产超细钙产品质量普遍不如进口产品质量稳定的重要原因^[1]。

连续喷雾碳化法一般采用三级串联碳化工艺。该工艺投资较高, 技术较复杂, 操作难度大, 喷嘴易于堵塞, 因此该法在国内应用并不普遍^[1]。

超重力反应结晶法是以强化气-液、液-固传质过程为基本出发点, 其核心在于碳化反应在超重力离心反应器中进行, 其产品质量已达国际先进水平^[3]。但该法技术复杂、设备前期投入大, 目前还仅限于生产高档纳米碳酸钙产品, 难以一时普及。

1 连续鼓泡碳化工艺的提出

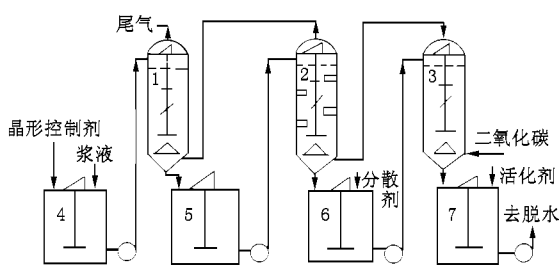
应该说, 连续鼓泡碳化法长久以来就是碳酸钙行业广大工程技术人员的奋斗目标, 但在国内一直未见相关的文献报道。笔者认为其症结在于传统的碳酸钙厂都是以石灰窑气为碳化气, 而石灰窑气中二氧化碳的质量分数仅为 25% ~ 30%, 若采用连续鼓泡碳化, 则由于碳化气中二氧化碳含量太低而导致碳化反应速率太慢, 碳化时间太长, 能耗也太高, 从而不利于控制产品的粒径大小和粒度分布。因此, 以石灰窑气为碳化气, 不可能发挥连续鼓泡碳化法的优势。

在以煤为原料生产尿素的氮肥厂, 有大量富余的高纯度的二氧化碳, 其含量达 98.5% 以上, 一个中型氮肥厂富余的二氧化碳足够一个年产 10 万 t 的特大型碳酸钙厂的需要。湖南大乘资氮集团有限公司早在 20 世纪 80 年代末就利用其富余的二氧化碳, 采用连续喷雾碳化法(双喷工艺)附产超细碳酸钙获得成功, 年产超细碳酸钙 6 000 t。随着近年来

国内对超细碳酸钙需求量的迅速增加,该公司又扩建了一套年产 10 000 t 超细碳酸钙的新装置。新装置采用了自行设计的连续鼓泡碳化新工艺^[1]。其试生产的产品质量已经完全达到了“双喷工艺”的产品质量。

2 连续鼓泡碳化的工艺流程与特点分析

工艺流程见图 1。



1—1#碳化塔;2—2#碳化塔;3—3#碳化塔;4—精浆槽;
5、6—料液槽;7—熟料槽(活化槽)

图 1 三级串联的搅拌式连续鼓泡碳化局部流程图

连续鼓泡碳化法的流程特点分析如下:

(1)以氮肥厂富余的高纯度二氧化碳为碳化气。大量资料表明,这种高纯度二氧化碳对大大提高碳化反应初期 CO_3^{2-} 和碳酸钙分子的过饱和度、加快碳酸钙的成核速率、控制产品的粒径大小和粒度分布都是行之有效的。碳酸钙厂以石灰窑气为碳化气,这是目前碳酸钙研究领域和生产部门普遍默认的前提条件,而高纯度二氧化碳才是连续鼓泡碳化法的必要条件。

(2)采用气液逆流操作。氮肥厂采用间歇鼓泡碳化来附产超细碳酸钙时,由于高纯度二氧化碳的纯度太高,碳化反应过于剧烈,反应温度难以控制,因此,必须在其配入同体积的空气加以稀释。连续鼓泡碳化法具有良好的传热、传质和混合性能。由于采用气液逆流操作,80%以上的碳化反应发生在2#碳化塔,1#和3#碳化塔各承担约10%的碳化反应,其反应速率呈现出“中间大、两头小”的特点,这也是确保3#碳化塔中氢氧化钙被充分碳化的必要措施。因此,除了在4#、5#、6#浆液槽中设置制冷装置对进塔物料进行控制起始碳化温度外,对1#和3#碳化塔塔身只需采用自然冷却或外设水冷装置即可,只有2#碳化塔需要设置制冷装置。制冷装置设计成4个抽屉式制冷管,起到制冷和挡板的双重

功效,还便于拆卸、安装和清洗。而1#和3#碳化塔是2个简单的圆柱形中空反应器。

进入1#碳化塔的氢氧化钙浆液的质量分数一般为8%~12%,在此取10%;进入3#碳化塔的碳化气中二氧化碳体积分数为98.5%,1#碳化塔出口尾气中二氧化碳质量分数取20.5%,则 CO_2 利用率约为79%,远远高于间歇碳化法(30%左右)。但是,没有必要过分追求 CO_2 的利用率,因为氮肥厂富余的 CO_2 很多。三塔的物料工艺参数见表1。

表 1 碳化塔物料工艺参数

	CO ₂ 质量分数/%		Ca(OH) ₂ 质量分数/%	
	进口	出口	进口	出口
1#碳化塔	28	20.5	10	9
2#碳化塔	90.5	28	9	1
3#碳化塔	98.5	90.5	0	9

(3)采用伞形气体进口分布器。这样既有利于气体均匀分布,又不易堵塞,而且容易清洗。

(4)搅拌桨设置及搅拌桨叶数量与形状的确定。在无搅拌桨时,一方面气泡在上升的过程中会逐步聚集长大,导致气液界面减小,碳化反应减慢;另一方面,气泡的上升速率逐渐加快,导致大量气泡跑空,从而不利于 CO_2 的有效吸收^[2]。机械搅拌使气体在液相中分散成细小的气泡,在持液量相近的条件下,气液界面积比鼓泡碳化增大一个数量级,其膜体积在液相体积中所占的比例是鼓泡碳化的20倍以上。

一般认为,碳化反应是一个拟一级快速反应。根据双膜理论,其反应基本上是液膜中完成,因此在机械搅拌下使气液界面面积和膜体积显著增大。单位反应器体积的传质通量(表观反应速率) J_A 为:

$$J_A = Ek_{l_0}c_{A_i}a$$

式中 E 为增强因子; k_{l_0} 为液相传质系数; c_{A_i} 为气体在液相中的摩尔分数; a 为相界面积^[4]。

可见,设备的生产强度与相界面面积成正比。故搅拌桨的设置对碳化过程的影响是非常明显的,也是非常必要的。

但搅拌桨的形状和数量仍需结合系统的特性来考虑。在碳化塔中桨叶主要是发挥其径向搅动作用,及时搅碎上升过程中聚集长大的气泡,因此桨叶采用不锈钢丝即可;理论上桨叶越多越有利于气泡的均匀分布,气泡也越小,当桨叶数超过3层以上时,效果就不明显了,而能耗却明显增大,因此,桨叶

数一般为 3 层最好^[2]。

(5) 由于气液两相都为连续流动相, 气相为分散相。碳化塔内氢氧化钙、二氧化碳和碳酸钙的浓度和含量分布都是塔高的函数, 虽不能把碳化塔完全看成平推流反应器, 但比起全混流的间歇鼓泡碳化塔来, 却能一定程度地减少返混, 防止包裹返碱现象的发生, 大大提高传质效率, 使物料的停留时间缩短^[5]。再加上使用高纯度的碳化气, 使碳化反应的速率提高 3~4 倍。这样在碳化塔总容积相同的情况下, 连续碳化法的生产强度比间歇鼓泡碳化法将提高 4~8 倍以上, 这为沉淀碳酸钙生产的大型化提供了一条简便易行的途径。

3 连续鼓泡碳化法与连续喷雾碳化法产品比较

表 2 两种生产方法产品比较

技术指标	连续喷雾 碳化产品	连续鼓泡 碳化产品
碳酸钙质量分数(干基)/%	≥98	≥98
水分/%	≤0.50	≤0.40
筛余物(125 μm)质量分数/%	≤0.005	≤0.005
筛余物(45 μm)质量分数/%	≤0.05	≤0.05
游离碱质量分数(以 CaO 计)/%	0.10	0.08
盐酸不溶物质量分数/%	0.08	0.08
铁质量分数/%	0.08	0.08
锰质量分数/%	—	0.0045
白度	≥90	92
活化度/%	≥98	98

将连续鼓泡碳化法生产的产品与连续喷雾碳化法生产的产品按沉淀碳酸钙的技术指标(GB/

T2567—94)进行比较(见表 2)。可见, 连续鼓泡碳化法的产品质量已经全面达到或超过了连续喷雾碳化法的产品质量。但在沉淀碳酸钙的技术指标(BG/T2567—94)中, 并没有产品的晶型与粒径规定, 因此还必须通过比较它们的电镜照片来对照其产品外观质量。

通过电镜照片比较可看出, 连续鼓泡碳化法生产的立方形超细碳酸钙晶形棱角分明, 90% 的粒子粒径在 30~70 nm, 平均粒径为 45 nm。

4 结论

(1) 采用高纯度的二氧化碳是连续鼓泡碳化法的必要条件, 其前途在氮肥厂。

(2) 连续鼓泡碳化法生产连续化程度高, 其液体的停留时间和气体流量都可根据需要方便地调节, 便于优化工艺条件; 气液传质效果好, 物料返混率低, 为生产粒度分布较窄、质量稳定、不同批次产品的重现性好的超细碳酸钙开辟了新的生产工艺。

(3) 连续鼓泡碳化法具有投资少、操作简单、碳化设备的生产强度远大于间歇鼓泡碳化法, 使沉淀碳酸钙生产规模能够实现大型化。

(4) 连续鼓泡碳化法的产品质量的各项指标完全能达到超细碳酸钙的国家标准, 其晶型、粒径大小都可根据需要加以调控。

参考文献

- [1] 颜鑫, 刘跃进, 王佩良. [J]. 中氮肥, 2002(3): 12-14.
- [2] 姚守信. [J]. 无机盐工业, 1997(6): 37.
- [3] 陈建峰, 邹海魁, 刘润静, 等. [J]. 现代化工, 2001(9): 9-12.
- [4] 袁渭康, 朱开宏. 化学反应工程分析[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 1995. 283-285.
- [5] 王建华. 化学反应工程(下册)[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1989. 307-312. ■

(上接第 45 页)

为了确保试验顺利开展又不影响原油生产, 应该对乳化油的性质、设备的技术参数进行认真分析研究, 在此基础上设计出合理、安全的工艺流程与试验方案。因此建议:

① 认真研究乳化燃油的物性及设备的技术参数, 例如, 对乳化燃油的热值、闪点、发泡温度、沸腾

温度、稳定性进行测试, 掌握燃烧器、各种泵等设备的技术参数, 然后再定工艺流程及方案设计。

② 流程应尽可能不改变站内原有工艺, 做到设备易进易出, 不影响原油正常生产; 所有设备必须具有防火、防爆性能, 方案中应考虑事故预案。

该项目属于节能技术项目, 并且能降低锅炉烟尘排放量, 防止设备腐蚀, 节能环保效果良好。■