

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.41

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ГИДРОМОНОСИЛИКАТА  
КАЛЬЦИЯ В БАРБОТАЖНОМ  
АППАРАТЕ С ПРОВАЛЬНЫМИ ТАРЕЛКАМИ

Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна  
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 10 IX 2003

Изучено изменение степени карбонизации, количества поглощенного углекислого газа, содержания  $\text{CO}_2$  в осадке по высоте барботажного аппарата. Установлена зависимость коэффициента ускорения абсорбции от степени карбонизации. Определены оптимальные параметры карбонизации и предложен метод расчета общего коэффициента массопередачи процесса.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 11.

Моносиликаты кальция, некарбонизированные и карбонизированные, находят широкое применение в народном хозяйстве. Гидромоносиликат кальция (CSH) получается каустификацией щелочно-кремнеземистых растворов [1-3, 11] или взаимодействием гидроксида кальция с диоксидом кремния в гидротермальных условиях [4]. При карбонизации CSH образуется карбонизированный моносиликат кальция (КМК), представляющий собой однородный дисперсный продукт, состоящий из новообразованных и гомогенно смешанных частиц  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$  [5]. В этом процессе, по нашим данным, при массовом соотношении Ж:Т=10 и температуре  $20^\circ\text{C}$  щелочность CSH почти полностью ликвидируется, pH пульпы уменьшается с 12 до 7,8-8. Получаемый КМК, благодаря сильно развитой поверхности, высокой степени дисперсности и низкому значению pH, успешно применяется в качестве адсорбента и наполнителя взамен CSH, особенно в тех случаях, когда необходимо

исключить химическое взаимодействие между компонентами. Так, КМК может быть применен как адсорбент для ликвидации слеживаемости аммиачной селитры и разделения природных соединений методом тонкослойной хроматографии, как наполнитель в производстве сухих гальванических элементов и пластмасс [5-7].

В данной работе исследован процесс карбонизации CSH в барботажном аппарате с провальными тарелками с целью разработки метода расчета общего коэффициента абсорбции, необходимого для определения производительности абсорбера при карбонизации CSH.

Ранее, используя уравнение массопередачи для двухплечной теории абсорбции, были исследованы кинетика и химизм процесса абсорбции  $\text{SO}_2$  водой. С этой целью была изучена абсорбция  $\text{SO}_2$  и аммиака водой, а также десорбция  $\text{SO}_2$  и  $\text{CO}_2$  из воды в абсорберах с провальными тарелками.

### Экспериментальная часть

Карбонизации подвергался CSH с удельной поверхностью  $85 \text{ м}^2/\text{г}$  следующего состава (%): ппп - 13,33;  $\text{SiO}_2$  - 42,28;  $\text{CaO}$  - 41,01;  $\text{CO}_2$  - 3,47; молярное соотношение  $\text{C/S} = 1,04$ . Система CSH -  $\text{H}_2\text{O}$  -  $\text{CO}_2$  содержит твердую фазу, поэтому карбонизация CSH проводилась в 13-полочном барботажном абсорбере диаметром  $0,37 \text{ м}$  с провальными тарелками [10]. Тарелка имела поверхность  $F_{\text{ап}} = 0,108 \text{ м}^2$ , перфорацию 5-12 и живое сечение  $F_{\text{с}} = 0,162 \text{ м}^2$ . Карбонизационный абсорбер собирался из стальных секций, снабженных смотровыми стеклами для визуального наблюдения. Царги соединялись фланцами, между которыми зажимались тарелки. Ввод пульпы CSH осуществлялся на верхнюю тарелку. С каждой тарелки производился отбор проб пульпы 3-4 раза за опыт. Первая проба отбиралась через  $20 \text{ мин}$  после установления режима, а последующие через каждые  $15 \text{ мин}$ . Периодически проводили 2-3 замера концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси на входе и выходе из карбонизационной колонны, а также с двух тарелок по выбору.

Схема опытно-промышленной установки для проведения карбонизации CSH приведена на рис.1. Опыты проводились в следующей последовательности: в бак-мешалку исходной пульпы (5) подается вода и CSH в количестве, необходимом для получения в пульпе нужного массового соотношения Ж:Т. Нагревание пульпы в бак-мешалке (5) осуществляется с помощью змеевика с глухим паром. После достижения заданной температуры пульпа из бак-мешалки (5) центробежным насосом (6) через напорный бак (7), снабженный мешалкой и переливной линией, направленной в бак (5) (для равномерной подачи пульпы в барботажную колонну), самотеком через калибровочную шайбу поступает на верхнюю тарелку абсорбера (4). Расход пульпы по калибровочной шайбе контролируется замерами уровня в приемном баке (9) и баке исходной пульпы (5). После загрузки пульпы в карбонизационную колонну (5) в нее компрессором РМК-3 (1) через ресивер (2) и

расходомер (3) подается газовоздушная смесь с определенной концентрацией  $\text{CO}_2$ . Газовоздушная смесь, проходя через слой пульпы на тарелках, выходит из аппарата (4) и после обогащения углекислым газом через газоход по линии всоса компрессора (1) возвращается в цикл. Углекислый газ со станции  $\text{CO}_2$  через расходомер (14) подается в вакуумную линию компрессора (1), который служит и смесителем газа. На входе и выходе из карбонизационной колонны (4) и на каждой тарелке термометрами замерялась температура и манометрами (16) – давление газовоздушной смеси. Пульпа КМК через гидрозатвор поступает в приемный бак (9) и далее центробежным насосом (10) направляется на фильтрацию в корыто барабанного фильтра.

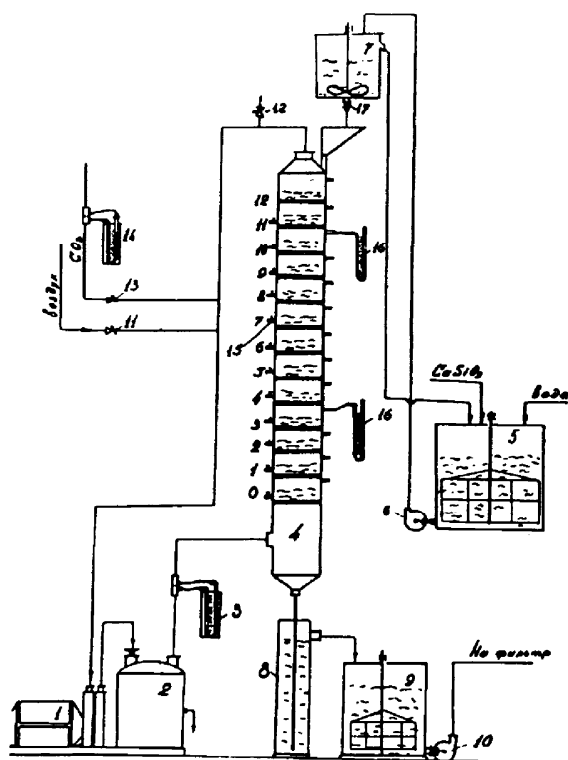


Рис. 1. Схема экспериментальной опытно-промышленной установки: 1 – компрессор РМК-3; 2 – ресивер; 3 – расходомер; 4 – карбонизационная колонна; 5 – бак исходного раствора; 6,10 – ц/б насос; 7 – напорный бак; 8 – гидрозатвор; 9 – бак-мешалка; 11,12 – вентили; 13 – вентиль-регулятор; 14 – расходомер; 15 – штуцер с краном; 16 – манометры.

Отбор проб пульпы с тарелок проводился с помощью штуцеров с кранами (15), приваренных на высоте 5-8 см над тарелками.

Образующийся КМК исследовался по стандартным методикам на содержание  $\text{SiO}_2$  (методом осаждения соляной кислотой),  $\text{CaO}$  (комплексометрическим методом) и  $\text{CO}_2$  (косвенным методом при помощи кальциметра).

Исследовалось влияние на процесс карбонизации начальной концентрации  $\text{CO}_2$  в газовоздушной смеси ( $Y_n$ ), температуры ( $T$ ) и массового содержания Ж:Т в пульпе. Влияние  $Y_n$  на степень карбонизации  $\text{CSH}$  изучалось при 25 и 50°C и массовых

соотношениях Ж:Т, равных 4,6 и 5,2 (молярное соотношение  $C/S = 1,04$ ). Опыты проводили при плотности орошения  $\alpha = 0,002 \text{ м/с}$ , скорости газовой смеси в колонне  $W_r = 0,7 \text{ м/с}$  и в отверстиях тарелок  $W_o = 4,3 \text{ м/с}$  при высоте слоя пены на тарелках  $h_n = 125-170 \text{ мм}$ . В каждой серии опытов концентрация  $\text{CO}_2$  в газовой смеси изменялась от 10 до 75%.

Результаты опытов приведены в таблице и на рис. 2-4. Как видно, кривые изменения количества поглощенного  $\text{CO}_2$  (кр. 1), содержания  $\text{CO}_2$  в осадке (кр. 2) и степень карбонизации (кр. 3) можно разделить на три участка. Первый участок – кинетическая зона, в которой при  $U_n$ , равных 10,7; 38,6 и 62,5 об.%, и  $T=50^\circ\text{C}$  требуются соответственно 6; 3 и 4 тарелки, а при  $U_n$ , равных 14,8; 40,5 и 74,5 об.%, и  $T=50^\circ\text{C}$  – 6; 4 и 1 тарелка. В кинетической зоне реакция протекает в основном на поверхности раздела фаз, и процесс лимитируется скоростью химической реакции. Степень карбонизации ( $\alpha$ ) находится в пределах 18,6-25,0%, а содержание  $\text{CO}_2$  в осадке доходит до 13,0%. Ранее нами было показано [3], что в CSH с молярным соотношением  $C/S = 1$  более 20%  $\text{CaO}$  является более реакционноспособным, т. к. при его взаимодействии с щелочно-кремнеземистым раствором основность CSH снижается до молярного соотношения  $C/S = 0,8$ . Этим фактором можно объяснить прямолинейный участок в первой зоне на рис. 2-4. Второй участок кривых (рис. 2-4) – диффузионная зона, в которой по мере накопления продукта химической реакции между GSH и  $\text{CO}_2$  увеличивается роль диффузионных процессов. В этой зоне скорость абсорбции и химической реакции замедляется и она описывается степенной функцией со степенью меньше единицы. В диффузионной зоне уменьшается рН пульпы, молярное соотношение  $C/S$  снижается до 0,8. На процесс воздействует диффузионное сопротивление проникновению  $\text{CO}_2$  в CSH по капиллярам, что приводит к разрушению структуры CSH и образованию тонкодисперсных  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , которые обволакивают частицы CSH и замедляют процесс массопередачи. Третий участок кривых (рис. 2-4) соответствует области, в которой происходит взаимодействие  $\text{CO}_2$  с ионами  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности вновь осажденного  $\text{SiO}_2$ , химическая реакция практически отсутствует, и процесс карбонизации лимитируется диффузией  $\text{CO}_2$  в жидкой фазе.

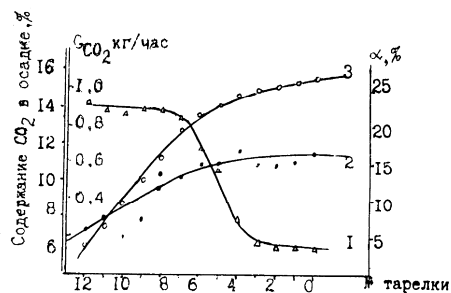


Рис. 2. Изменение количества поглощенного  $\text{CO}_2$  (кр. 1), содержания  $\text{CO}_2$  в осадке (кр.2) и степени карбонизации ( $\alpha$ ) CSH (кр.3) по тарелкам карбонизатора.  $Y_n = 10,7$  об.%,  $T=50^\circ\text{C}$ .

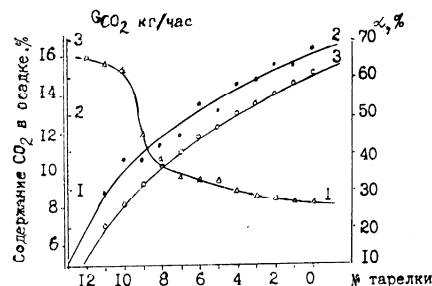


Рис. 3. Изменение количества поглощенного  $\text{CO}_2$  (кр.1), содержания  $\text{CO}_2$  в осадке (кр.2) и степени карбонизации ( $\alpha$ ) CSH (кр. 3) по тарелкам карбонизатора  $Y_n = 38,6$  об. %,  $T=50^\circ\text{C}$ .

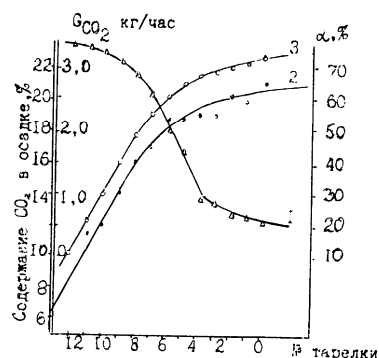


Рис. 4. Изменение количества поглощенного  $\text{CO}_2$ , (кр.1), содержания  $\text{CO}_2$  в осадке (кр.2) и степени карбонизации ( $\alpha$ ) CSH (кр. 3) по тарелкам карбонизатора  $Y_n = 62,5$  об. %,  $T=50^\circ\text{C}$ .

Таблица

**Зависимость степени карбонизации CSH и содержания  $\text{CO}_2$  в осадке от условий опыта для кинетической зоны процесса**

| $Y_n$ , % | $T$ , $^\circ\text{C}$ | Массовое соотношение пульпы, Ж:Т | Количество тарелок | Общее содержание $\text{CO}_2$ в осадке, % | $\alpha$ , % |
|-----------|------------------------|----------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|--------------|
| 148       | 25                     | 5,2                              | 6                  | 10,6                                       | 18,6         |
| 40,5      |                        |                                  | 4                  | 10,8                                       | 20,1         |
| 74,5      |                        |                                  | 1                  | 10,5                                       | 18,8         |
| 10,7      | 50                     | 4,6                              | 6                  | 10,2                                       | 19,0         |
| 38,6      |                        |                                  | 3                  | 10,0                                       | 25,0         |
| 62,5      |                        |                                  | 1                  | 13,0                                       | 25,0         |

Как следует из рис. 2-4 (кр.3), степень карбонизации при концентрациях  $\text{CO}_2$  в газе (об.%) 10,7; 38 и 62,5 соответственно составляла 27; 65 и 75%, т.е. увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  приводит к увеличению степени карбонизации лишь на 10%. Поэтому рекомендуется оптимальная концентрация  $\text{CO}_2$  в исходной газовой смеси 25-30%. При степени карбонизации CSH 70-75% полученный КМК удовлетворяет требованиям технических условий.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что процесс карбонизации CSH протекает по сложному механизму, в котором абсорбция сопровождается химической реакцией.

### **Определение коэффициента ускорения абсорбции при карбонизации CSH с использованием двухплёночной теории абсорбции**

Для расчета кинетики абсорбции, сопровождаемой химической реакцией, применяются те же методы, что и для расчета физической абсорбции с вводом коэффициента ускорения абсорбции ( $\beta$ ). Для этого случая уравнение общего коэффициента массопередачи имеет вид:

$$\frac{1}{K_{\text{гс}}} = \frac{1}{K_{\text{гс}}} + \frac{1}{\beta H K_{\text{жс}}}, \quad (1)$$

где  $K_{\text{гс}}$  – общий коэффициент массопередачи  $\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$ ,  $K_{\text{гс}}$  и  $K_{\text{жс}}$  – частные коэффициенты массопередачи соответственно газовой  $\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$ , и жидкой  $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$  пленок,  $H$  – коэффициент Генри  $\frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$ .

Как было отмечено, при карбонизации CSH углекислым газом процесс лимитируется скоростью химической реакции и диффузией в жидкой пленке, поэтому сопротивлением газовой фазы можно пренебречь, и уравнение (1) примет вид:

$$\frac{1}{K_{\text{гс}}} = \frac{1}{\beta H K_{\text{жс}}}. \quad (2)$$

Для определения значения  $K_{\text{жс}}$  была изучена [8, 9] десорбция  $\text{CO}_2$  из водных растворов, при которой процесс лимитируется только массопередачей в жидкой фазе и сопротивлением газовой фазы можно пренебречь [10]. Значения  $K_{\text{жс}}$  определяли при одинаковых гидродинамических условиях. Результаты опытов проверялись

методом наименьших квадратов и обобщались на основе общей теории подобия, т.е. были представлены в виде степенных функций безразмерных критериев [8, 9].

Во время опытов по карбонизации CSH расход пульпы составлял  $0,8 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ , плотность орошения  $\alpha = 0,002 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , массовое соотношение Ж:Т=4,6; скорость газа в барботажной колонне  $W_r = 0,7 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , скорость в отверстиях тарелок  $W_o = 4,3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , температура 25 и 50°C. Рассчитывались количество  $\text{CO}_2$ , поглощенного на каждой тарелке ( $G_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{кг} \cdot \text{ч}^{-1}$ ), степень карбонизации ( $\Pi$ ) и движущая сила абсорбции ( $\Delta U_{\text{ср}}$ ,  $102 \text{ кПа}$ ).

В расчетах были использованы значения  $K_{\text{ж}}$  при температурах 25 и 50°C и плотности орошения соответственно 0,0048 и  $0,00348 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ , определенных из критериального уравнения, приведенного в работе [8], и значение  $N =$

$$1,53 \frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}}$$

коэффициенты массопередачи  $K_{\text{ГВ}} \left( \frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}} \right)$  и  $K_{\text{ГС}} \left( \frac{\text{кг} \cdot 10^{-2}}{\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{кПа}} \right)$ ,  $\beta' = \beta \cdot N \text{ кг/кг}$

и коэффициент ускорения абсорбции ( $=\beta'/N$ ). Результаты опытов приведены на рис.5. Как видно из рис.5, кривые зависимости  $\beta$  от  $\alpha$  имеют кинетический и диффузионный участки. Значения  $\beta$  в кинетической зоне постоянны и зависят от концентрации  $\text{CO}_2$  в исходной газовой смеси и температуры опыта. Так, при близких значениях  $Y_n$  (14,8 и 10,7 об.%) при повышении температуры опыта от 25 до 50°C (кр. 1 и 2) значение  $\beta$  повышается от 2,24 до 6,72, т.е. почти в 3 раза. При температуре 50°C и  $Y_n$  38,0% (кр. 3)  $\beta = 5,46$ . Увеличение значений  $\beta$  с повышением температуры и  $Y_n$  объясняется увеличением скорости химической реакции, а уменьшение значений  $\beta$  – диффузионными процессами. Коэффициент ускорения абсорбции  $\beta$  в значительной степени зависит от степени карбонизации, температуры и концентрации  $\text{CO}_2$  в газовой смеси, что делает невозможным определение средних значений  $\beta$  для всего процесса.

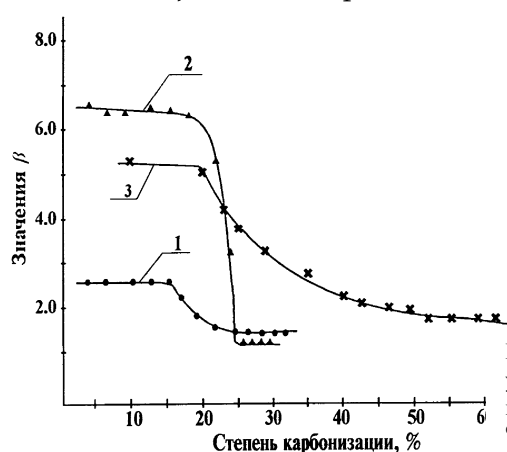


Рис. 5. Зависимость коэффициента ускорения абсорбции ( $\beta$ ) от степени карбонизации ( $\alpha$ ) CSH. 1.  $Y_n = 14,8$  об. %,  $T=25^\circ\text{C}$ ; 2.  $Y_n = 10,7$  об. %,  $T=50^\circ\text{C}$ ; 3.  $Y_n = 38,6$  об. %,  $T=50^\circ\text{C}$ .

Для расчета общего коэффициента абсорбции при карбонизации гидрометасиликата кальция в барботажном аппарате с провальными тарелками предлагается определить значение частного коэффициента абсорбции в жидкой пленке ( $K_{ж}$ ) из критериального уравнения массопередачи [8], значение  $\beta$  из рис. 5 (при заданных  $T$ ,  $U_n$  и  $\alpha$ ) и значение коэффициента Генри для системы  $CO_2-H_2O$  из справочной литературы.

Таким образом, показано, что кривые изменения степени карбонизации гидромоносиликата кальция и коэффициента ускорения абсорбции по высоте барботажного аппарата с провальными тарелками делятся на кинетическую и диффузионные зоны. В первой кинетической зоне процесс лимитируется скоростью химической реакции на поверхности частиц CSH и молярное соотношение C/S в CSH снижается до 0,8. Во второй диффузионной зоне происходит разрушение структуры CSH и процесс лимитируется химической реакцией и диффузионными факторами. В третьей диффузионной зоне химическая реакция практически отсутствует и процесс лимитируется только сопротивлением жидкой пленки. Установлены оптимальные параметры процесса: массовое отношение  $Ж:Т=4,6-6,2$ ; температура –  $50^{\circ}C$ ; концентрация  $CO_2$  в газовой смеси 25-30 об. %; степень карбонизации 70-75%. Исходя из значений общего коэффициента абсорбции и частного коэффициента массопередачи в жидкой фазе, определенных в одинаковых гидродинамических условиях, рассчитаны значения коэффициента ускорения абсорбции. Предложены методы расчета общего коэффициента абсорбции с использованием значений частного коэффициента абсорбции в жидкой фазе и коэффициента ускорения абсорбции, определенного из графика его зависимости от температуры процесса, концентрации  $CO_2$  в газовой смеси и степени карбонизации.

## **ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ՀԻՂՐՈՄԵՏԱՍԻԼԻԿԱՏԻ ԿԱՐԲՈՆԻԶԱՑՄԱՆ ՊՐՈՑԵՍԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՆԿՈՒՄՆԱՅԻՆ ԱՓՄԵՆԵՐ ՈՒՆԵՑՈՂ ԲԱՐԲՈՏԱԺԱՅԻՆ ԱՊԱՐԱՏՈՒՄ**

### **Գ. Հ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ**

Ուսումնասիրված է կալցիումի հիդրամետասիլիկատի կարբոնիզացիայի աստիճանը, կլանված ածխաթթու գազի քանակը, ինչպես նաև նստվածքում  $CO_2$ -ի պարունակության կախումը կլանման աշտարակի բարձրությունից: Հաստատված են կարբոնիզացման պրոցեսի ընդհանուր օպտիմալ պայմանները: Առաջարկված է արտաբերել պրոցեսի ընդհանուր մասսահաղորդման գործակցի հաշվարկման մեթոդ:

## INVESTIGATION OF THE CARBONIZATION OF CALCIUM HYDRO-META-SILICATE IN THE DRIFT-PLATE BARBOTAGE APPARATUS

G. H. GRIGORYAN

Carbonization of calcium hydro-meta-silicate in the drift-plate apparatus was investigated. Kinetic and diffusion zones were identified in the curves describing the degree of carbonization of calcium hydro-meta-silicate vs. the coefficient of absorption rate relationship along the height of barbotage apparatus with drift-plates. The chemical reaction on the CSH particles' surface is the rate-determining step in the first kinetic zone where C/S ratio in CSH decreases down to 0.8. Disintegration of the structure of CSH takes place in the second diffusion zone where both the chemical reaction and diffusion are considered rate determining. Practically no chemical reaction occurs in the third diffusion zone where the process is to tally described by the retardation in the liquid film. The following optimal parameters were established for the process: liquid/solid mass ratio: 4.6-5.2; temperature: 50°C; concentration of carbon dioxide in gas-air mixture: 25-30 volume percent; degree of carbonization: 70-75 percent. The absorption coefficient of acceleration was calculated from the general coefficient of absorption and partial coefficient of mass transfer in the liquid phase determined at similar hydrodynamic conditions. A method for the calculation of general coefficient of absorption is proposed using both the partial coefficient of absorption in the liquid phase and the coefficient of absorption acceleration determined graphically from its dependence on temperature, on concentration of carbon dioxide in gas-air mixture and on the degree of carbonization.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Манвелян М.Г., Айрапетян А.Л., Галстян В.Д. // Изв. АН Арм.ССР (хим. науки), 1961, т.14, №1, с.15.
- [2] Григорян Г.О., Манвелян М.Г., Киракосян Р.М., Мартиросян Г.Г. А. с. 281438 СССР. МПК, С 01 Г 7/06. // БИ, 1970, № 29.
- [3] Григорян Г.О., Мартиросян Г.Г. // Арм. хим. ж., 1971, т.24, № 3, с. 277.
- [4] Григорян Г.О., Григорян К. Г., Григорян О.В., Мурадян А.Б. // ЖПХ, 1997, т.70, № 7, с.1086.
- [5] Манвелян М.Г., Григорян Г.О., Газарян С.А. // Химия и технология глинозема. Труды Всесоюзн. совещ., Ереван. Изд. СНХ Арм. ССР, 1964, с. 465.
- [6] Манвелян М.Г., Григорян Н.М., Григорян Г.О. // ЖПХ, 1961, т.34, № 11, с. 2455.
- [7] Овсепян Г.Ш., Оганесян Г.Б., Мнацаканян В.А., Оганесян Э.Б. // Химия природных соединений, 1987, № 1, с.149.
- [8] Григорян Р.В., Григорян Г.О. // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 5, с. 428.
- [9] Григорян Г.О., Григорян Р.В. // Арм. хим. ж., 1968, т. 21, № 5, с. 440.
- [10] Рамм В.М. Абсорбция газов. М., Химия, 1976, 655 с.
- [11] Григорян Г.О. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с.17.