

氧热法电石合成的反应平衡和热匹配分析

刘 陆 杨鹏远 刘 辉*

(北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 针对氧热法电石合成中吸热的生成反应和放热的碳燃烧反应耦合, 从热力学角度对电石生成途径、反应化学计量平衡以及吸、放热反应热耦合进行了分析。结果表明: (1) 电石由 $\text{CaO} + 3\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ 一步直接生成的可能性更大; (2) 不同化学计量对应 4 种不同反应体系, 各体系电石平衡转化率都随温度升高而升高, 随压强增大而减小, 电石与氧化钙发生副反应的转化率大致为随温度升高而先升后降; (3) 反应热匹配量和匹配条件取决于电石生成反应物料处理量和电石纯度要求。电石生成反应与燃烧供热反应耦合于同一反应器是可行的。

关键词: 电石; 热匹配; 平衡转化率; 热力学分析

中图分类号: TQ13

引 言

电石(CaC_2)是有机合成工业的重要原料。长期以来, 电石生产均采用固定床电弧法, 原料损失严重, 反应速率低, 且要求温度在 $2100\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 工艺不甚完善。近些年, 利用含碳原料燃烧热替代传统电弧供热的新方法愈加受到重视。刘振宇等^[1]提出一种新型的氧热法电石生产工艺, 该法耦合吸热的电石生成反应和放热的碳燃烧反应, 不仅提高热效率, 且可提高反应中各相间的接触效率。在此基础上, 李国栋^[2]探索了电石合成反应的机理并提出了反应动力学经验拟合; 姚润生^[3]对单一的电石反应热力学进行了研究。而对电石生成与碳燃烧反应耦合体系的反应平衡和热匹配的分析尚未见报道。

本文从反应热力学角度对此耦合体系展开分析及热匹配计算, 以期选取氧热法工艺的适宜反应条件提供基础依据。

1 电石生成反应分析

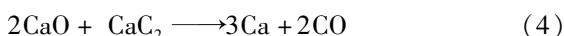
对焦炭和氧化钙生成电石的反应路径, 主要有两种观点。一种观点认为电石由 C 和 CaO 直接生成^[4]



另一种观点认为该反应分两步完成^[5]



此外, 电石生成后, 会与 CaO 发生共熔, 同时发生反应



而电石本身在高温下亦会发生分解, 即



可见电石生成体系极其复杂。表 1^[3]给出了相关反应物的热力学数据, 并据此计算常压下途径一(反应式(1))和途径二(反应式(2)~(3))的最低反应温度。

表 1 有关反应物的热力学数据

Table 1 Thermodynamic data for relevant materials			
化合物	$\Delta H_{298}^\ominus /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{298}^\ominus /$ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta G_{298}^\ominus /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
CaO	-635.09	39.75	-604.3
C	0	5.74	0
CO	-110.525	197.674	-137.168
CO ₂	-393.509	213.74	-394.359
O ₂	0	205.138	0
Ca	0	41.42	0
CaC ₂ (s)	-59.8	69.96	-64.9

忽略温度对 ΔH^\ominus 及 ΔS^\ominus 的影响^[6], 由 $T = \Delta H^\ominus / (\Delta S^\ominus - R \ln K^\ominus)$ 可得反应式(1)~(5)的平衡常数随温度的变化, 见图 1。由图 1 可见, 反应式(1)~(4)均可通过升高温度来提升反应平衡转化率; 反应式

收稿日期: 2011-10-10

基金项目: 国家“973”计划(2011CB201306)

第一作者: 女, 1988 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: hliu@mail.buct.edu.cn

(5)与(3)互为逆反应,升高温度将降低其平衡转化率。按平衡常数大于1反应才可进行,计算出各反应发生所需的最低温度,见表2。由表2可知,热力学上两种途径均可行;比较可知,途径一在1933℃即可发生,而途径二需2436℃的高温,比途径一高500℃。因此,从热力学角度途径一更易实现。李国栋等^[2]的反应动力学实验也表明,低于2000℃便开始有电石生成,支持途径一的结论。故此,本文后续分析以此反应为据。

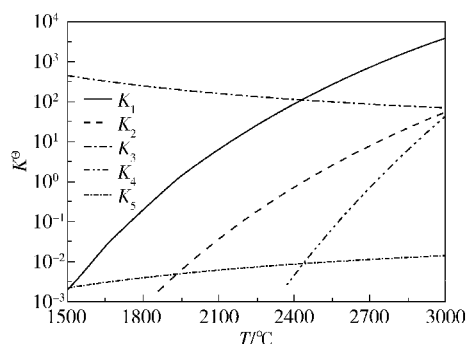


图1 各反应平衡常数 K^θ 和温度的关系

Fig. 1 Variation of reaction equilibrium constant with temperature

表2 电石相关反应的最低(或最高)反应温度

Table 2 Minimum (or maximum) temperatures for reactions involving calcium carbide

反应式	$\Delta H_{298}^\theta / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{298}^\theta / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	最低温度/℃	最高温度/℃
(1)	464.765	210.66	1933.04	
(2)	524.57	193.6	2436.32	
(3)	-59.8	17.06	-3778	
(4)	1108.93	370.15	2722.76	
(5)	59.8	-17.06		-3778

2 反应化学计量耦合分析

氧热法是电石生成和碳燃烧的反应耦合。在电石合成的温度范围内,反应式(5)平衡常数很小(见图1)难以发生,因此可能发生的电石反应为反应式(1)和(4)。燃烧反应为

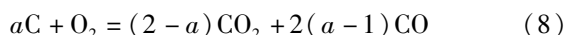


不同原料(CaO、C和 O_2)配比将形成不同的燃烧产物以及电石反应产物^[7]。因此,化学计量需计及反应的接触状态,也即,在一个分为燃烧的气固两

相区域和电石反应的液固两相区域^[7],先燃烧后生成电石。参与焦炭燃烧反应的 $n(\text{C})/n(\text{O}_2) < 1$ 时, O_2 过量并与产物CO继续反应生成 CO_2 ,故耦合时用以燃烧的 $n(\text{C})/n(\text{O}_2)$ 应大于1。所以,以下分析不同 $n(\text{C})/n(\text{O}_2)$ 下,相应 $n(\text{C})/n(\text{CaO})$ 的物料计量及其对反应平衡的影响。

2.1 参与燃烧反应的 $1 < n(\text{C})/n(\text{O}_2) < 2$

此时,燃烧产物为CO与 CO_2 的混合物。令 $n(\text{C})/n(\text{O}_2) = a, 1 < a < 2$,则体系内发生反应式(1)、(4)及



并且,只有当CaO过量,即 $n(\text{C})/n(\text{O}_2)$ 小于3时,反应式(4)才会发生^[7]。

2.1.1 参与电石反应的 $n(\text{C})/n(\text{CaO}) < 3$

此时CaO过量,反应式(1)、(4)、(8)均发生。反应开始时,设进料为1 mol CaO, n mol C和 m mol O_2 。可认为反应式(4)是在反应式(1)之后才发生的,又相较于反应式(1)、(4),反应式(8)平衡常数很大且速率较快,故体系平衡时,视反应式(8)转化率为100%,反应式(1)和(4)的进度(即平衡转化率)分别是 ξ_1 和 ξ_4 。根据反应计量学得体系平衡组成如表3所示。

表3 体系一的平衡组成

Table 3 The equilibrium composition of the 1st system

相态	$n_{\text{总}}/\text{mol}$	组成	n/mol
气态	$am + \xi_1 + 5\xi_1\xi_4$	Ca	$3\xi_1\xi_4$
		CO	$2(a-1)m + \xi_1 + 2\xi_1\xi_4$
		CO_2	$(2-a)m$
液态	$1 - 3\xi_1\xi_4$	CaO	$1 - \xi_1 - 2\xi_1\xi_4$
		CaC_2	$\xi_1 - \xi_1\xi_4$
固态	$n - am - 3\xi_1$	C	$n - am - 3\xi_1$

故而反应式(1)和(4)的平衡常数表达式为

$$K_1^\theta = \frac{c(\text{CaC}_2)c(\text{CO})}{c(\text{CaO})} = \frac{n(\text{CaC}_2)n(\text{CO})}{n(\text{CaO})V_{\text{气相}}} = \frac{n(\text{CaC}_2)n(\text{CO})}{n(\text{CaO})} \frac{p}{n_{\text{气相}}RT} = \frac{(\xi_1 - \xi_1\xi_4)}{(1 - \xi_1 - 2\xi_1\xi_4)} \frac{2(a-1)m + \xi_1 + 2\xi_1\xi_4}{am + \xi_1 + 5\xi_1\xi_4} \frac{p}{RT} \quad (9)$$

$$K_4^\theta = \frac{c(\text{Ca})^3c(\text{CO})^2}{c(\text{CaO})c(\text{CaC}_2)} = \frac{n(\text{Ca})^3n(\text{CO})^2}{n(\text{CaO})n(\text{CaC}_2)} \frac{V_{\text{液体}}^2}{V_{\text{气体}}} = \frac{(3\xi_1\xi_4)^3 [2(a-1)m + \xi_1 + 2\xi_1\xi_4]^2 V_{\text{液体}}^2}{(1 - \xi_1 - 2\xi_1\xi_4)(\xi_1 - \xi_1\xi_4)}$$

$$\left[\frac{p}{(am + \xi_1 + 5\xi_1\xi_4)RT} \right]^5 \quad (10)$$

其中 p 为体系总压力。

由于熔体物性数据极少,且 CaO 和 CaC_2 会发生共熔,故液态熔融物的体积 $V_{\text{液体}}$ 只能通过一般相变规律估算,通常物质发生熔融之后体积变化不大,体积增加范围在 10% 之内。考虑到 CaO 和 CaC_2 会共熔稀释,体积变化大于单纯相变,故本文设定熔融体积膨胀 10%,又 $V_{\text{液体}}$ 对计算结果影响甚微,本文取平均值 $V_{\text{液体}} = 1.87 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 计算。又知

$$K^\theta = \exp \left(-\frac{\Delta H^\theta}{RT} + \frac{\Delta S^\theta}{R} \right) \quad (11)$$

体系处于高温,在各相接触条件良好的情况下,若 C 剩余则 CO_2 将被还原为 CO ,最终平衡无 C,即 $n(\text{C}) = n - am - 3\xi_1 = 0$ 。式(9)~(11)联立可得体系内反应式(1)和(4)的 $K^\theta - T$ 、平衡转化率 $\xi - T$ 的关系;分别见图 1~2(为方便计算,取 $n = 2, m = 4/3 - 2\xi_1$,即 $a = 1.5$)。

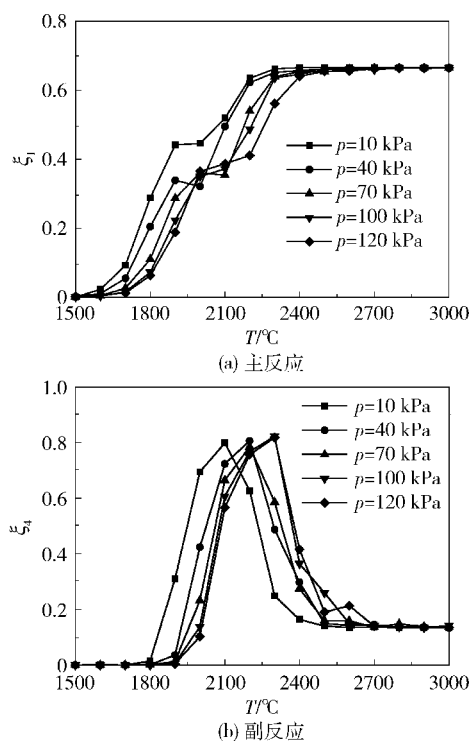


图2 $n = 2, m = 4/3 - 2\xi_1$ 时,不同压强下主副反应 $\xi - T$ 关系

Fig. 2 Plots of equilibrium conversion of the main and side reaction for calcium carbide synthesis versus temperature with different pressures when $n = 2$ and $m = 4/3 - 2\xi_1$

由图 2(a) 可见,对于耦合体系中的反应式

(1),进料物质的量之比 n 一定且小于 3 时,电石合成反应平衡转化率随温度升高而增大;在 2000 ~ 2400 °C 升高较明显,表明该区间适宜电石生产;2400 °C 后开始逐渐平缓,趋于 0.7,表明 2400 °C 时已无法通过升温来提高电石转化率,其极限值为 0.7。同时可见,相同进料比下,增压不利于反应转化率的提高。

由图 2(b) 可见,对于副反应式(4),温度低于 2200 °C 时,转化率随温度升高而增大,低压有利于提高转化率;高于 2200 °C 时,转化率随温度升高而减小,压力对其影响不显著。转化率在 2000 ~ 2400 °C 变化剧烈,生产时需谨慎控温;2400 °C 后则趋于 0.2。反应式(4)转化率之所以随温度升高而先升后降,是因为其反应物 CaC_2 是反应式(1)的产物,随着温度升高和反应式(1)的进行,反应式(4)才逐渐进行,表现为初时平衡转化率 ξ_1 和 ξ_4 均随温度升高而升高;随着反应进行,反应物减少,而两反应有共同反应物 CaO ,竞争效应愈加显著,且 $K_1^\theta > K_4^\theta$,此时表现为到一定温度(2200 °C)以后,反应式(1)转化率升高而反应式(4)的却逐渐下降。

2.1.2 参与电石反应的 $n(\text{C})/n(\text{CaO}) > 3$

此时 C 过量, CaO 不会与电石反应,体系发生反应式(1)和(8)。与前相同进料时,同理可得平衡时体系组成及此时反应式(1)的平衡常数表达式

$$K_1^\theta = \frac{\xi_1}{1 - \xi_1} \frac{2(a - 1)m + \xi_1}{am + \xi_1} \frac{p}{RT} \quad (12)$$

联立求解式(11)~(12)可得体系反应式(1)的 $\xi_1 - T$ 的关系;结果见图 3(为方便计算取 $n = 6\xi_1 - 5, m = 2\xi_1 - 10/3$,即 $a = 1.5$)。

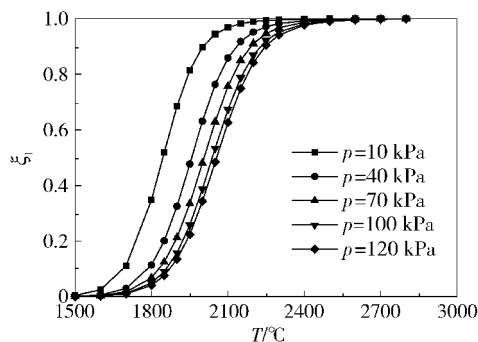


图3 $n = 6\xi_1 - 5, m = 2\xi_1 - 10/3$ 时,不同压强下 $\xi_1 - T$ 关系

Fig. 3 Plots of equilibrium conversion versus temperature for calcium carbide synthesis with different pressures when $n = 6\xi_1 - 5$ and $m = 2\xi_1 - 10/3$

由图 3 可见, n 一定且大于 3 时, 电石合成反应转化率随温度升高而增大, 1800 ~ 2200 °C 时升高较快, 2200 °C 以上转化率趋于 1。相同进料比下, 转化率随压力增大而减小, 故低压有利于提高转化率。

2.2 参与燃烧反应的 $n(\text{C})/n(\text{O}_2) > 2$

参与焦炭燃烧反应的 $n(\text{C})/n(\text{O}_2) > 2$ 时, 燃烧产物仅为 CO。体系可能发生的反应为反应式(1)、(4)、(7)。同理, 只有当 CaO 过量, 即 $n(\text{C})/n(\text{CaO}) < 3$ 时, 反应式(4)才会发生。

2.2.1 参与电石反应的 $n(\text{C})/n(\text{CaO}) < 3$

此时 CaO 过量, 则体系同时发生反应式(1)、(4)和(7)。相同进料时, 可得体系平衡组成及反应式(1)和(4)的平衡常数表达式

$$K_1^\theta = \frac{(\xi_1 - \xi_1 \xi_4)}{(1 - \xi_1 - 2\xi_1 \xi_4)} \frac{2m + \xi_1 + 2\xi_1 \xi_4}{2m + \xi_1 + 5\xi_1 \xi_4} \frac{p}{RT} \quad (13)$$

$$K_4^\theta = \frac{(3\xi_1 \xi_4)^3 (2m + \xi_1 + 2\xi_1 \xi_4)^2 V_{\text{液体}}^2}{(1 - \xi_1 - 2\xi_1 \xi_4)(\xi_1 - \xi_1 \xi_4)}$$

$$\left[\frac{p}{(2m + \xi_1 + 5\xi_1 \xi_4) RT} \right]^5 \quad (14)$$

联立求解式(11)、(13)、(14)可得体系内反应式(1)和(4) $K^\theta - T, \xi - T$ 的关系, 分别如图 1 和图 4 所示(为方便计算, 取 $n = 3$ 及 $m = 0.1$)。

由图 4(a) 可见, 进料物质的量之比 n 一定且小于 3 时, 电石合成反应平衡转化率大体上随温度升高而增大; 2000 ~ 2400 °C 适宜电石生产; 2400 °C 以上无法通过升温提高电石转化率, 其极限值为 0.8; 相同进料比下, 高压不利于转化率的提高。这与 2.1.1 节图 2(a) 的情况类同。

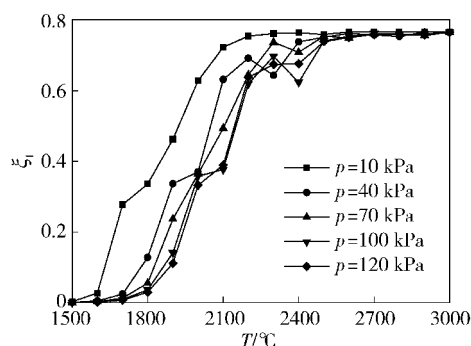
由图 4(b) 可见, 以常压 100 kPa 为例, 低于 2100 °C 时, 高温低压有利于提高转化率; 高于 2100 °C 时, 低温有利于提高转化率; 1800 ~ 2200 °C 时温度效应大。

2.2.2 参与电石反应的 $n(\text{C})/n(\text{CaO}) < 3$

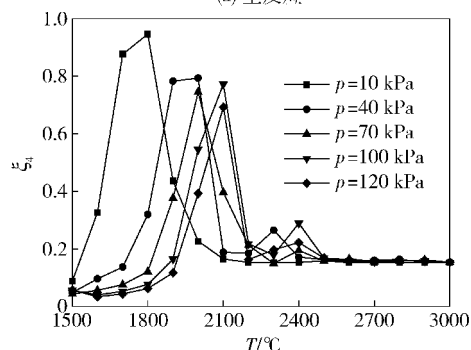
若 $n(\text{C})/n(\text{CaO}) < 3$, 即 C 过量, 体系发生反应式(1)和(7)。平衡时 CaO 剩余量较小, 且反应式(4)平衡常数远低于反应式(1), 因而在此忽略 CaO 与 CaC_2 的进一步反应。反应式(1)的平衡常数表达式为

$$K_1^\theta = \frac{\xi_1}{1 - \xi_1} \frac{p}{RT} \quad (15)$$

联立求解式(11) ~ (15) 可得反应式(1)的 $\xi_1 - T$ 关系, 如图 5 所示。由图 5 可见, n 一定且大于 3 时, 转化率随温度升高而增大; 1800 ~ 2200 °C 时快



(a) 主反应



(b) 副反应

图 4 $n = 3, m = 0.1$ 时, 不同压强下主副反应 $\xi - T$ 关系

Fig. 4 Plots of equilibrium conversion of the main and side reaction for calcium carbide synthesis versus temperature with different pressures when $n = 3$ and $m = 0.1$

速升高; 2200 °C 以上趋于 1。相同进料比下高温低压有利于提升电石转化率。这与 2.1.2 节图 3 的情况类同。

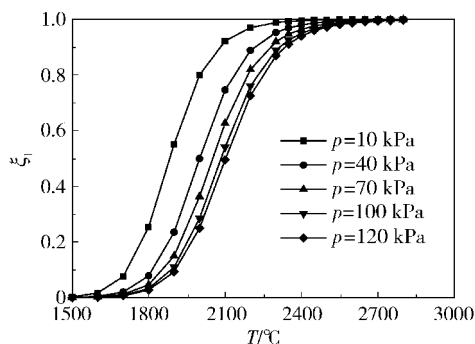


图 5 $n > 3 + 2m$ 时, 不同压强下 $\xi_1 - T$ 关系

Fig. 5 Plots of equilibrium conversion ξ_1 versus temperature for calcium carbide synthesis reaction with different pressures when $n > 3 + 2m$

综上, 所述 4 种体系电石生成反应最适宜条件均为高温低压。CaO 能与 CaC_2 发生反应式(4), 不利于电石生产; 二者极易共熔^[8], 虽然一定情况下共熔可改善反应物传质, 但若 CaO 过量而与 CaC_2 共熔则必然大降低产品纯度。为得到高质量电

石,须控制进料中碳大大过量。又该反应在高温下进行,则供热的碳只能不完全燃烧生成CO。

3 电石反应与碳燃烧的热耦合分析

电石生成是个吸热反应,而碳燃烧是剧烈放热反应,在吸放热耦合工艺中,选取高温低压且碳远远过量的反应条件(只发生 $\text{CaO} + 3\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ 和 $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$),且设 $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}$ 转化率100%。考虑到热量传递过程效率和能量损耗,假定耦合时只有90%的燃烧热可以有效利用而供给电石生成反应,另外10%用于物料升温或者耗散,此时可以得到反应器内进料1 mol 氧化钙或反应生成1 mol 电石所需焦炭和氧气物质的量。表4是操作压力 $p = 100 \text{ kPa}$,进料为1 mol 氧化钙时的进料匹配情况。

表4 耦合电石合成时的匹配关系(反应1 mol CaO)

Table 4 Matching of the energy coupling for calcium carbide synthesis (when feeding 1 mol CaO)

$T/\text{℃}$	ξ_1	n/mol	
		C	O_2
1900	0.1095	0.8398	0.2557
2000	0.285	2.1868	0.6659
2100	0.5398	4.1417	1.2611
2200	0.7601	5.8319	1.7758
2300	0.8881	6.8137	2.0747
2350	0.9245	7.0929	2.1597
2400	0.9489	7.2805	2.2169
2450	0.9653	7.4058	2.255
2500	0.9762	7.4895	2.2805

合成反应的摩尔焓变 $\Delta_1 H_{298}^\ominus = 464.765 \text{ kJ/mol}$,即每生成1 mol 纯电石需吸热464.765 kJ;放热反应摩尔焓变为 $\Delta_2 H_{298}^\ominus = -110.525 \text{ kJ/mol}$,即每燃烧1 mol 碳需放热110.525 kJ,根据反应计量学可得,1 mol 纯电石生成需要匹配(设能量耗散系数 $k = 10\%$)

$$n(\text{C}) = (-\Delta_1 H_{298}^\ominus) / (k\Delta_2 H_{298}^\ominus) + 3 = 7.67 \text{ mol}$$

$$n(\text{O}_2) = (-\Delta_1 H_{298}^\ominus) / (k\Delta_2 H_{298}^\ominus) \times 0.5 = 2.33 \text{ mol}$$

观察表4数据可知,温度较低时由于电石反应进行不彻底,转化率较低,所需热较少,所需燃料C和助燃气体 O_2 也较少。随着温度升高,转化率有很大提升,应匹配的C和 O_2 也逐步增加。温度高至转化率近乎不变时(约2400℃,转化率0.95),需匹

配的C和 O_2 分别维持在7.28和2.22左右。

4 结论

(1) 焦炭和氧化钙生成电石的两种反应路径中,电石由 $\text{CaO} + 3\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$ 一步直接生成的可能性更大。

(2) 进料C、CaO和 O_2 的化学计量不同,对应不同的反应体系及不同的反应平衡情况。4种反应平衡下,电石平衡转化率随压强和温度变化的规律大体相同,即随温度升高而增大,随压强升高而减小。电石副反应转化率随温度升高而先升后降,温度较低时随压力升高而下降。进料C大大过量可避免产物 CaC_2 进一步发生副反应,也能有效控制 CaC_2 与CaO共熔,有利于电石生产。

(3) 燃烧反应的热匹配量和匹配条件取决于电石生成反应物料处理量和电石纯度要求。氧热法将电石生成反应与燃烧供热反应耦合于同一反应器是可行的。

参考文献:

- [1] 刘振宇,刘清雅,李国栋,等.一种电石生产方法:中国,101327928A[P].2008-12-24.
Liu Z Y, Liu Q Y, Li G D, et al. Method for Calcium Carbide Production: CN, 101327928A[P]. 2008-12-24. (in Chinese)
- [2] 李国栋.粉状焦炭和粉状氧化钙制备碳化钙新工艺的基础研究[D].北京:北京化工大学,2011.
Li G D. Fundamental research in the production of calcium carbide from fine biochars and fine calcium oxide [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011. (in Chinese)
- [3] 姚润生.电石反应热力学初探[J].维纶通讯,1992,12(3):10-11.
Yao R S. Thermodynamical research of calcium carbide [J]. Vinyon Communication, 1992, 12(3): 10-11. (in Chinese)
- [4] El-Naas M H, Munz R J, Ajersch F. Solid-phase synthesis of calcium carbide in a plasma reactor[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1998, 18(3): 409-427.
- [5] Tagawa H, Sugawara H. The kinetics of the formation of calcium carbide in a solid-solid reaction[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1962, 35(8): 1276-1279.
- [6] 黄海芳.再谈炉外法冶炼热平衡计算[J].中国铝业,

- 1999, 23(1): 24–26.
- Huang H F. The discussion of thermodynamic equilibrium [J]. China Molybdenum Industry, 1999, 23(1): 24–26. (in Chinese)
- [7] Li G D, Liu Q Y, Liu Z Y, et al. Production of calcium carbide from fine biochars [J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(45): 8480–8483.
- [8] 熊漠远. 电石生产及其深加工产品[M]. 北京: 化学工业出版社, 1985.
- Xiong M Y. Calcium carbide production and its further processing products [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1985. (in Chinese)

Thermodynamic analysis of calcium carbide synthesis and its thermal coupling with coke combustion

LIU Lu YANG PengYuan LIU Hui

(State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A thermodynamic analysis of the oxygen-heating calcium carbide synthesis process, where the endothermic calcium carbide synthesis is coupled with exothermic coke combustion, was conducted in order to select appropriate process conditions, in terms of reaction mechanisms, stoichiometry and heat coupling system. The results indicate that: (1) calcium carbide is most likely to be formed via a one-step mechanism ($\text{CaO} + 3\text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$); (2) Four different systems having different ratios of feedstocks were analyzed and showed common features in that the equilibrium conversion rate increased with an increase in temperature or a decrease in pressure, and the conversion of the side reaction proceeding with calcium carbide initially increased, and then decreased with increasing temperature; (3) The heat matching feeds and matching conditions depend on the throughput and the purity of calcium carbide; coupling calcium carbide synthesis with coke combustion in a reactor is feasible under appropriate conditions.

Key words: calcium carbide; thermal matching; equilibrium conversion rate; thermodynamic analysis