

三水合碳酸镁在限域旋混反应器中的结晶优化

程文婷, 李智婷, 翟颖

(山西大学资源与环境工程研究所, 太原 030031)

摘要 由于三水合碳酸镁($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)在制备时易发生团聚无序现象以致形貌尺寸不可控, 导致其性能大幅下降而不能满足应用需求. 针对此问题, 本文以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 为反应物, 采用限域旋混反应器制备了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 并通过考察反应器转速和定转子间隙对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸的影响来优化操作参数. 首先, 对限域空间流场中的雷诺数(Re)、物料混合时间(t_m)、成核诱导期(t_{ind})和Kolmogorov尺度(η_k)等参数进行了模拟计算. 计算结果显示, 当反应器转速为3000~5000 r/min, 定转子间隙为0.2~0.5 mm时, 物料流动状态以湍流为主且在 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 成核之前即已充分混合, 表明限域旋混反应器可有效强化物料传质过程. 然后, 在所选取的转速和定转子间隙条件下进行了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备实验, 发现在反应器转速为3000 r/min, 定转子间隙为0.2 mm时, 可生成粒度分布窄、体积平均粒径为8.919 μm 的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体. 最后, 为了进一步量化操作参数对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸的影响, 分别计算了晶体体积平均粒径对反应器转速和定转子间隙的偏弹性. 计算结果表明, 晶体的体积平均粒径对定转子间隙的偏弹性更大, 即 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸对定转子间隙的改变更敏感.

关键词 三水合碳酸镁; 限域旋混反应器; 粒度分布; 理论分析

中图分类号 O614.22; TQ132.2; 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20250217

Optimization of Crystallization of Nesquehonite in the Confined Swirling Reactor

CHENG Wenting*, LI Zhiting, ZHAI Ying

(Institute of Resources and Environmental Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030031, China)

Abstract $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal was prone to agglomeration and disorder during its preparation, resulting in uncontrollable morphology and size. This issue led to a significant decrease in its performance and could not meet the application requirements. In this paper, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and Na_2CO_3 were used as reactants, and a confined swirling reactor was employed to prepare $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal to address this issue. The operating parameters were optimized by investigating the effects of reactor rotation speed and stator-rotor gap on the morphology and size of the prepared $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal. Firstly, parameters such as Reynolds number (Re), material mixing time (t_m), nucleation induction period (t_{ind}) and Kolmogorov length scale (η_k) in the confined space flow field were simulated. The calculation results showed that when the reactor rotation speed was 3000~5000 r/min and the stator-rotor gap was 0.2~0.5 mm, the material flow state was mainly turbulent, and the reaction materials were fully mixed before the nucleation of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The mass transfer process of materials could be effectively enhanced in the confined swirling reactor.

收稿日期: 2025-08-01. 网络首发日期: 2025-10-08.

联系人简介: 程文婷, 女, 博士, 副教授, 主要从事固废资源化利用及无机功能材料制备等方面的研究. E-mail: wtcheng@sxu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22208198)、中央引导地方科技发展资金(批准号: YDZJSX2025D012)和山西省回国科教创新资助项目(批准号: 2025-002)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22208198) and the Central Guidance Fund for Local Science and Technology Development, China(No.YDZJSX2025D012) and the Research Project Supported by Shanxi Scholarship Council of China(No.2025-002).

Secondly, experiments on the preparation of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were carried out under the selected rotation speeds and stator-rotor gaps. The results showed that when the reactor rotation speed was 3000 r/min and the stator-rotor gap was 0.2 mm, the $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal was prepared with a narrow particle size distribution and a volume-average particle size of 8.919 μm . Finally, to further quantify the influence of operating parameters on the size of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystal, the partial elasticity of its volume-average particle size with respect to the reactor rotation speed and the stator-rotor gap was calculated respectively. The calculation results showed that the partial elasticity of the volume-average particle size with respect to the stator-rotor gap was larger than to the reactor rotation speed, indicating that the size of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals is more sensitive to the change of stator-rotor gap.

Keywords Nesquehonite; Confined swirling reactor; Particle size distribution; Theoretical analysis

我国青海察尔汗盐湖地区每年生产钾肥的同时副产 6000 余万吨镁盐 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)^[1], 这些镁盐的弃置堆积不仅造成了资源浪费和生态破坏等问题, 随之而来的卤水组分赋存比例失衡问题更是严重威胁着钾肥的开发^[2,3]. 因此, 青海盐湖废弃镁盐的高值化利用不仅关乎我国能源和环境安全, 而且直接影响着我国的民生改善和经济发展^[4,5].

三水合碳酸镁 ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 晶体由于其优异的物理、化学和机械性能, 可用作塑料、涂料、橡胶、玻璃、陶瓷和印刷等领域的增强填料^[6-10]. 例如在 MgO 基水泥中加入 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 代替部分 MgO , 所制水泥 28 d 后的抗压强度可提高 40%^[6]. 此外, 在温度高于 60 $^\circ\text{C}$ 时, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 会逐渐转化成另一种应用广泛的化合物——碱式碳酸镁 [$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]^[11]. 因此, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为一种性能优异的镁基功能材料, 其批量化生产是消纳废弃镁盐的重要途径. 目前, 通常采用碳酸盐为沉淀剂与盐湖 MgCl_2 反应生成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[12], 但在此过程中 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 易发生团聚无序现象而使其晶体形貌尺寸不可控, 导致其性能大幅度下降, 此问题已成为批量化稳定制备具有均一形貌 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的技术瓶颈之一. 为了解决该问题, 通常采取引入分散剂、模板剂或表面活性剂的方法来调控晶体的形貌尺寸^[13]. 如谭瑞林等^[14]以菱镁矿为原料, 采用水化碳酸化法制备得到平均粒径为 3.0 μm 、长径比高达 37、分散性良好的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体. 王余莲等^[12]以菱镁矿为原料, 十二烷基硫酸钠 (SDS) 为添加剂, 采用水化碳酸化法-低温水溶液法制备得到平均长度 150 μm 、长径比达 50 的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体. Ding 等^[15]以天然滑石为原料, 在低温低压、氨水的作用下制备了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 其长度约为 19.31 μm , 宽度为 0.96 μm . 这些方法往往对于调控晶体总体生长过程有一定的效果, 但却难以提高晶体尺寸的均一性. 这是因为常规反应器由于直径和转速提升的局限性使得物料混合时间 (反应物开始接触至混合到分子尺度所需要的时间) 长于成核诱导期^[16], 从而造成不同区域内晶体成核速率的差异, 致使晶体尺寸参差不齐.

目前, 用于调控晶体成核的新型反应器有超重力反应器^[17,18]、微通道反应器^[19]、限域旋混反应器^[20,21]等. 例如, 刘晨民等^[17]采用超重力反应器作为反应装置, 以石灰石为原料、L-谷氨酸和氯化铵为添加剂制备出粒径分布均匀的球形碳酸钙; 王丽等^[18]采用超重力机作为反应装置, 以 MgCl_2 、氨水和 CO_2 为反应物制备了高长径比的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 其平均长度 36 μm , 平均直径 1.16 μm , 长径比达到 31. 赵畅等^[19]以 Na_2CO_3 和 MgCl_2 为原料在截面尺寸为 1 mm×1 mm、长度为 3000 mm 的弯曲微通道反应器内制备 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 得到的晶体平均粒径为 150 μm . 但是超重力反应器多用于气-液相反应^[17,18], 对液-液相反应的应用尚处于研究阶段; 微通道反应器虽适用于液-液相反应, 若有固相生成极易造成通道堵塞^[18]. 相比之下, 限域旋混反应器可解决常规反应器在成核过程中限域空间和流速提升难以结合的问题, 用于调控 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体成核更具优势.

限域旋混反应器是一种具有狭小反应空间、高剪切力和高频振动的新型反应器^[22]. 该反应器的反应区域是转子与定子间的超薄环隙空间, 操作过程中物料在此空间内处于一个强大的剪切力场, 剧烈的返混和剪切作用可爆发式生成大量微小晶核并抑制晶体颗粒的团聚、挟带与包裹^[16,23]. 通过该反应器可在结晶过程中实现物料间传质、混合及反应的强化, 提升结晶速率并降低结晶过程中内扩散的不利影响^[23,24]. 近年来, 科研工作者已采用限域旋混反应器制备出具有特定形态的微纳米材料并获得了

较好的应用^[23,25-27]. 如韦礼顺等^[23]使用限域旋混反应器制备了体积平均粒径小且粒度分布窄的纳米硫酸钡颗粒. Guo等^[25]用 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 为原料,在限域旋混反应器转速为3000 r/min、间隙为0.104 mm时制得平均粒径为43 nm且粒度分布窄的硫酸钡晶体. 冯桃等^[26]以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 和 Na_2CO_3 为原料,在限域旋混反应器中制得小粒径的层状双金属氢氧化物(LDH). 项项等^[27]以粗品碳酸锂为原料,使用限域旋混反应器在通入 CO_2 的条件下制得高纯度的碳酸锂. 但目前关于如何对限域旋混反应过程进行调控才能优化晶体尺寸尚无定论,而且对于限域流场中 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结晶制备鲜有报道.

本文以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为镁源、 Na_2CO_3 为沉淀剂,结合限域旋混反应器能爆发式生成大量微小晶核的优势,建立了均一尺寸 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的可控制备体系. 通过模拟计算与实验相结合的方法探究了反应器转速与定转子间隙对所制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸的影响,通过优化操作参数得到了粒径小、分布窄的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体.

1 实验部分

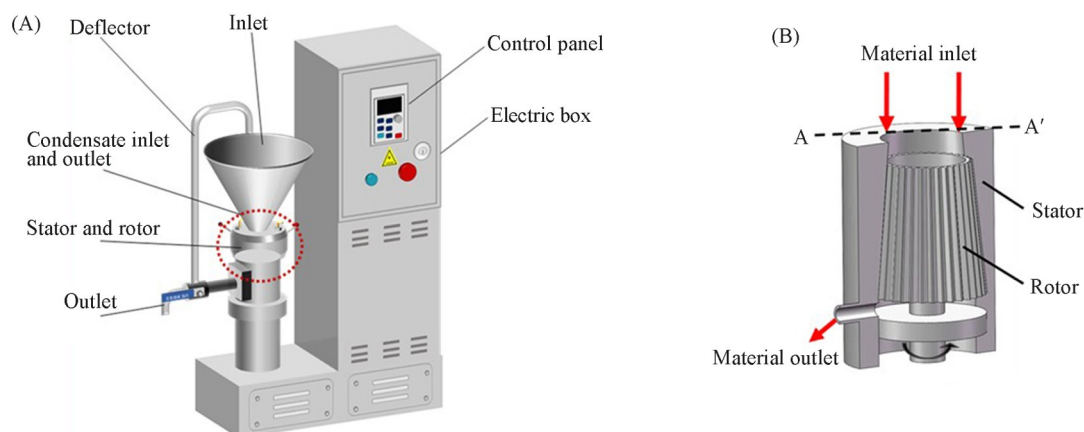
1.1 试剂与仪器

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 ,分析纯,质量分数 $\geq 99.5\%$,上海国药集团化学试剂有限公司. 实验中使用的溶液均通过直接溶解分析纯化学品制备得到,所使用的去离子水电导率 $< 0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

CHF型限域旋混反应器,嘉德益海机械制造(天津)有限公司;PX224ZH型电子分析天平,常州奥豪斯仪器有限公司;BT100-2J型蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司;BXH-65S型精密程式烘箱,上海博讯仪器有限公司;Mastersizer 3000型激光粒度分析仪,英国马尔文帕纳科公司;JSM-IT500H R型扫描电子显微镜,日本电子株式会社.

1.2 临界流量的测定

限域旋混反应器主体由内部实心的转子、外部的定子、顶部的导流区以及配置的配电箱和控制面板组成,其结构示意图见Scheme 1. 限域旋混反应器的转子采用圆台形结构设计,其下台面直径大于上台面,这种几何特征使得物料在离心力驱动下能够沿定转子间隙自上而下稳定流动^[20]. 在特定反应器转速和定转子间隙下,反应器内会形成固定流量的动态平衡状态,此时流体流动恰好达到临界状态:既不会因流速过低导致空气卷入反应空间,也不会因流速过高引发物料溢流^[21]. 在特定反应器转速和定转子间隙的参数组合条件下,既能维持连续稳定流动又可完全避免空气渗入反应空间的最大流量称为该条件下的临界流量(Q , mL/min).



Scheme 1 Structure of the confined swirling reactor(A) and the internal structure of the stator and rotor(B)

临界流量的具体测定方法如下:配制浓度为1.0 mol/L的 MgCl_2 和 Na_2CO_3 溶液,将它们混合后制备成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 悬浮液.然后在一定的反应器转速和定转子间隙组合条件下,用蠕动泵将悬浮液加入到反应器中,同时逐渐加快加料速度,直至反应器入口处出现悬浮液液面且不发生溢流现象(以悬浮液液面不超出反应器进料口中A-A'界面为准),此时的流量即为临界流量.

1.3 MgCO₃·3H₂O 晶体的制备

采用限域旋混反应器制备 MgCO₃·3H₂O 晶体. 分别配制 100 mL 浓度为 1.0 mol/L 的 MgCl₂ 和 Na₂CO₃ 溶液, 设置一定的反应器转速 (n , $n=1000\sim 5000$ r/min 范围内) 和定转子间隙 (δ , $\delta=0.1\sim 0.5$ mm 范围内), 随后按照临界流量由蠕动泵将两个溶液同时加入限域旋混反应器中进行沉淀结晶反应, 反应时间为 5 min. 反应结束后从反应器出料口收集悬浮液并进行过滤, 接着用去离子水洗涤滤饼 3 次(去除可能的离子残留), 最后将滤饼于温度为 313.15 K 的烘箱中干燥 24 h.

2 结果与讨论

2.1 限域旋混反应器中物料的微观传质

2.1.1 限域旋混反应器中物料的流动状态 为了探究限域旋混反应器对物料的微观混合作用, 首先对反应器中物料的流动状态进行研究. 物料的流动状态可用雷诺数(Re)来判定, 其计算公式如下^[21]:

$$Re = \omega L_1(L_2 - L_1)/\nu_L \quad (1)$$

式中: ω (rad/s)为转子旋转的角速度; L_1 (m)为反应器外部定子的平均直径; L_2 (m)为反应器内部转子的平均直径; ν_L (m²/s)为流体的运动粘度.

在限域旋混反应器间隙为 0.1~0.5 mm、转速为 1000~5000 r/min 范围内, 物料雷诺数的计算结果如图 1 所示. 由图 1 可知, 在反应器转速为 1000~2000 r/min、定转子间隙为 0.1~0.2 mm 时, 物料流动状态以层流为主, 流体流动较为平稳, 传质作用较弱; 在转速为 3000~5000 r/min、定转子间隙为 0.2~0.5 mm 时, 物料流动出现湍流振荡现象, 强化了流体之间的传质^[19], 使得晶体成核更加均匀, 有利于后续 MgCO₃·3H₂O 晶体的均匀生长.

2.1.2 限域旋混反应器中物料的微观混合 近年来, 科研工作者对反应物料混合过程的研究逐渐从宏观尺度、介观尺度深入到微观尺度^[20]. 微观混合是反应物料在分子尺度上的均匀化过程, 对于 MgCO₃·3H₂O 结晶反应中的微观混合来说, 其存在两个标志性时间——反应物料 MgCl₂、Na₂CO₃ 溶液的微观混合时间(t_m , s)^[16]和 MgCO₃·3H₂O 晶体的成核诱导期(t_{ind} , s)^[16]. t_m 是指 MgCl₂和 Na₂CO₃溶液开始接触至达到分子尺度的混合所需要的时间^[16]; t_{ind} 则是 MgCl₂和 Na₂CO₃溶液开始接触至 MgCO₃·3H₂O 晶核生长到可被测量程度的时间^[16]. 在 MgCO₃·3H₂O 结晶体系中, 这两个标志性时间的竞争结果将直接影响 MgCO₃·3H₂O 晶体的粒度分布. 它们的计算公式如下^[16]:

$$\varepsilon = \omega^3 L_1^5 / V_R \quad (2)$$

$$t_m = \left(\frac{\nu_L}{\varepsilon} \right)^{1/2} \ln(S_c) \quad (3)$$

$$\lg t_{ind} = 15.5(\lg S_a)^{-2} - 4.2 \quad (4)$$

式中: ε (m²/s³)为湍流耗散率; ω (rad/s)为转子旋转的角速度; S_c 为 Schmidt 数, 取值为 108.59^[16]; V_R (m³)为限域旋混反应器的反应空间体积; S_a 为过饱和度.

在限域旋混反应器转速为 1000~5000 r/min、定转子间隙为 0.1~0.5 mm 的范围内, t_m 和 t_{ind} 的计算结果如图 2(A)所示. 由图 2(A)可知, t_m 随反应器转速的增大而减小, 随定转子间隙的增大而减小. 在反应器转速为 1000~2000 r/min、定转子间隙为 0.1~0.2 mm 时, t_m 均大于 t_{ind} (0.125 s), 此时扩散过程为主要控制步骤, MgCl₂和 Na₂CO₃溶液的微观混合速度较慢, 导致成核过程中的过饱和度分布不均匀; 在反应器转速为 3000~5000 r/min、定转子间隙为 0.2~0.5 mm 时, t_m 均小于 t_{ind} (0.125 s), MgCl₂和 Na₂CO₃溶

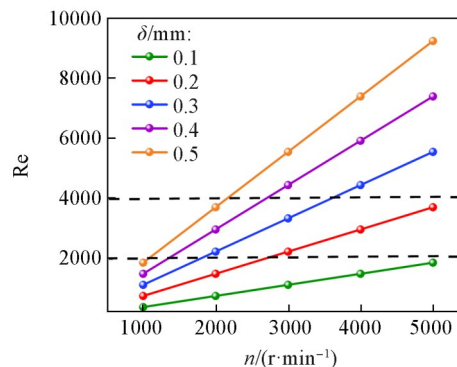


Fig. 1 Reynolds number(Re) of the fluid in the confined swirling reactor with a rotor-stator gap (δ) of 0.1—0.5 mm and a rotation speed(n) of 1000—5000 r/min

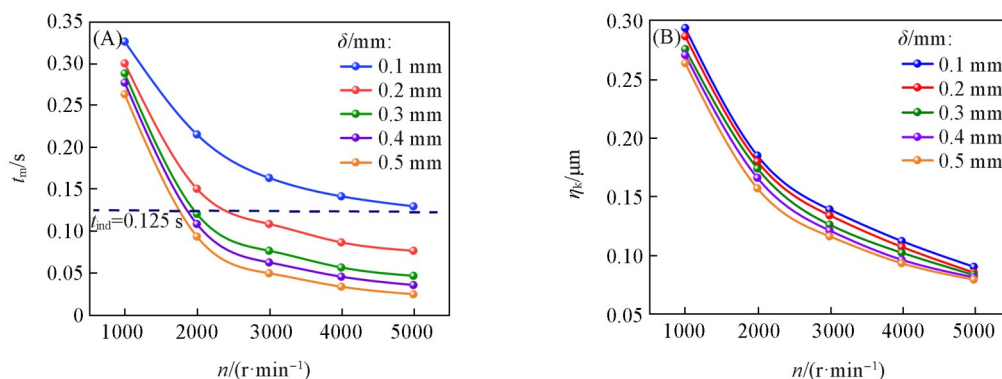


Fig. 2 Mixing time(t_m)(A) and Kolmogorov scale(η_k)(B) of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals obtained in the confined swirling reactor with a rotor-stator gap of 0.1—0.5 mm and a rotation speed of 1000—5000 r/min

液可在 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 成核前就达到充分混合, 此时成核过程为主要控制步骤, 过饱和度分布的均匀性可使得成核速率保持在较高的数值.

为了进一步研究反应器中物料的微观混合程度, 对湍流状态下流体涡团所能达到的最小尺度——Kolmogorov 尺度(η_k , μm)进行了计算[式(5)]^[16]:

$$\eta_k = (\nu_L^3 / \varepsilon)^{1/4} \quad (5)$$

图 2(B) 示出了 η_k 的计算结果. 由图 2(B) 可知, 在实验操作条件下, Kolmogorov 尺度的数值在 0.079~0.294 μm 范围内变化. 在普通结晶反应器中, Kolmogorov 尺度的数值通常在 10~100 μm 范围之内^[16], 对比可知限域旋混反应器的 Kolmogorov 尺度比普通结晶反应器小两个数量级. 对比结果进一步证实了限域旋混反应器的微观混合效果显著优于普通结晶反应器, 能够使反应物料在极短的时间内达到分子级别的混合, 从而提高微观混合效率和成核速率.

2.2 反应器操作参数对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程的影响

2.2.1 反应器操作参数对临界流量的影响 在不同的反应器转速和定转子间隙的组合条件下, 对反应器的临界流量进行了测定, 结果见图 3. 由图 3 可以看出, 在同一转速下, 临界流量随着定转子间隙的增大而增大, 尤其在高转速条件下更为显著; 在同一一定转子间隙下, 临界流量随着反应器转速的增大而增大, 尤其在较大的定转子间隙下增大幅度更明显. 以上分析结果表明, 通过改变定转子间隙和反应器转速这两个参数, 能够使反应器中物料的流动状态发生显著变化. 后续实验操作条件下的进料速度均采用图 3 中的临界流量来设定.

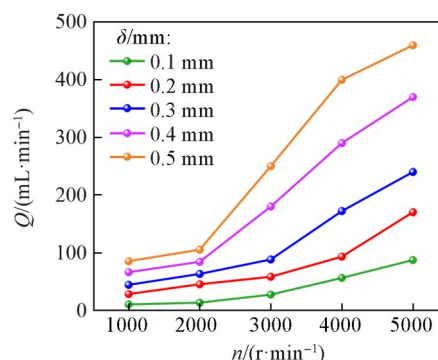


Fig. 3 Critical volume flow rate(Q) under each pair of rotation speed and rotor-stator gap of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ suspension

2.2.2 限域旋混反应器转速对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程的影响 由于限域旋混反应器转速和定转子间隙是调控 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶的两个主要参数, 因此首先考察反应器转速对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶的影响. 在反应物浓度为 1.0 mol/L、定转子间隙为 0.2 mm、反应时间为 5 min 的条件下, 分别在转速为 1000, 2000, 3000, 4000 和 5000 r/min 下制备了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 各条件下的实验均重复进行 3 次并对结果取平均值, 得到粒度分布及体积平均粒径(d_{43} , μm).

由图 4 可知, 反应器转速为 1000 r/min 和 2000 r/min 时所制备 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的粒度分布曲线非常不规则, 晶体的体积平均粒径分别为 13.556 μm 和 10.991 μm . 转速增大到 3000 r/min 时, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的粒度分布曲线接近正态分布, 其体积平均粒径减小到 8.919 μm . 转速继续增大到 4000 r/min 和 5000 r/min 时, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的粒度分布曲线重新变得不规则, 晶体的体积平均粒径

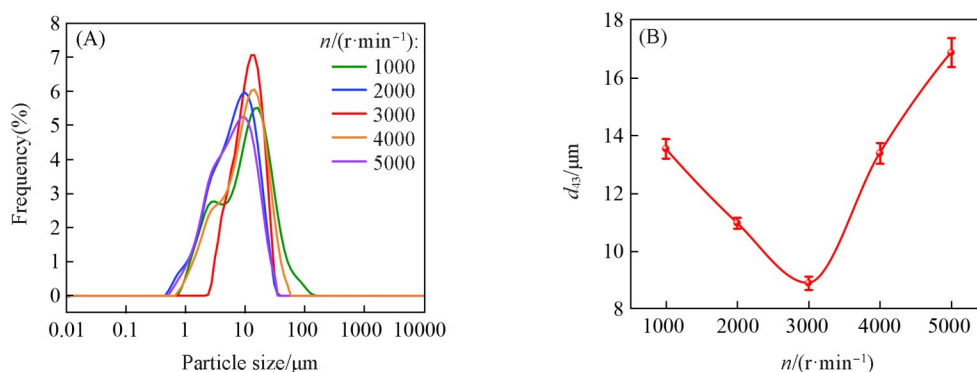


Fig. 4 Size distribution(A) and volume-averaged particle size(B) of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals obtained in the confined swirling reactor at different rotation speeds(n) with a rotor-stator gap of 0.2 mm

分别为 13.398 μm 和 16.875 μm . 随着转速的升高, 晶体粒度分布曲线的跨度 [$\text{Span}=(D_{0.9}-D_{0.1})/D_{0.5}$], 其中 $D_{0.1}$ 和 $D_{0.9}$ 分别为累计体积分数达到 10% 和 90% 时的特征粒径, $D_{0.5}$ 为累计体积分数达到 50% 时的中位粒径, 从 1000 r/min 时的 2.72 减小到 3000 r/min 时的 1.85 再增大到 5000 r/min 时的 2.46, 即 3000 r/min 时晶体的粒度分布曲线最窄. 因此, 转速在 3000 r/min 时所得晶体的粒度分布最均匀. 这个现象表明反应器转速的增大(从 1000 r/min 到 3000 r/min)强化了反应物料的传质, 使得结晶体系的过饱和度分布更均匀, 生成的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体粒径均一且尺寸较小[图 5(A)]; 而在过高的转速(3000 r/min 以上)下, 过大的剪切应力会加剧 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶核间的碰撞, 导致其团聚并产生二次粒子[图 5(B)], 而造成晶体粒径参差不齐且尺寸较大^[28]. 因此, 选择 3000 r/min 作为反应器的最佳操作转速, 以下实验均在此转速下进行.

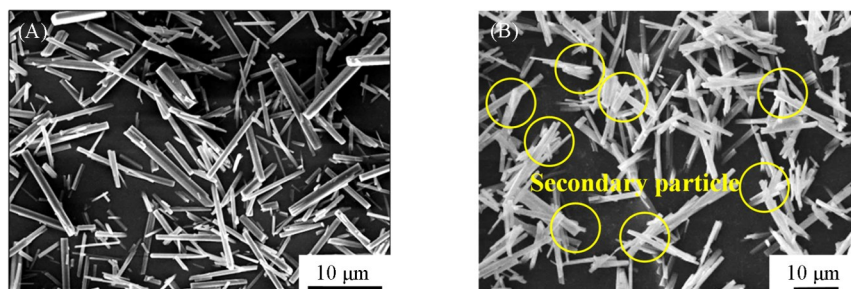


Fig. 5 SEM images of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals obtained at rotation speed of 3000 r/min(A) and 4000 r/min (B) with a rotor-stator gap of 0.2 mm

在采用普通反应器制备 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体时, 反应需进行几十分钟甚至几个小时方可结束^[29]. 虽然限域旋混反应器采用的转速较高(3000 r/min), 但反应仅需 5 min 即可制备粒度均匀的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体. 限域旋混反应器极大地强化了物料的传质、混合及反应, 所需能耗必然低于普通反应器, 因此其应用于晶体工业化生产是可行的.

2.2.3 限域旋混反应器定转子间隙对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶过程的影响 限域旋混反应器定转子间隙是调控 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶的另一个重要参数, 因此接下来考察了其对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶的影响. 在固定反应物浓度为 1.0 mol/L、反应器转速为 3000 r/min、反应时间为 5 min 的条件下, 分别在定转子间隙为 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 和 0.5 mm 时制备了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 在各间隙下均重复进行 3 次实验并对结果取平均值, 得到粒度分布及体积平均粒径.

由图 6 可知, 定转子间隙为 0.1 mm 时所制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的粒度分布曲线非常不规则, 晶体的体积平均粒径为 18.388 μm . 定转子间隙增大到 0.2 mm 时, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的粒度分布曲线接近正态分布, 其体积平均粒径减小到 8.919 μm . 定转子间隙继续增大到 0.3, 0.4 和 0.5 mm 时, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的粒度分布曲线重新变得不规则, 晶体的体积平均粒径分别为 12.768, 21.866 和 25.566 μm . 随着定转子间隙的增大, 晶体粒度分布曲线的跨度值从 0.1 mm 时的 2.25 减小到 0.2 mm

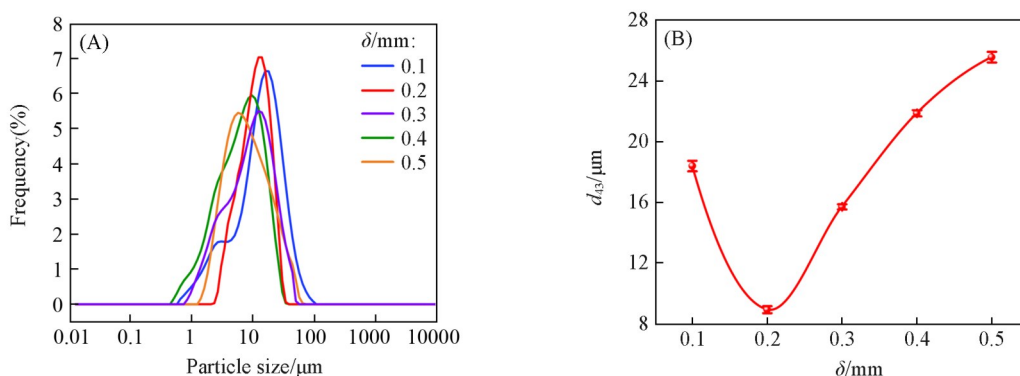


Fig. 6 Size distribution(A) and volume-averaged particle size(B) of $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ crystals obtained in the confined swirling reactor with a rotation speed of 3000 r/min and a rotor-stator gap of 0.1—0.5 mm

时的 1.85 再增大到 0.5 mm 时的 3.31。可见, 0.2 mm 时晶体的粒度分布曲线最窄, 也就是说定转子间隙晶体的粒度分布最均匀。这是因为定转子间隙从 0.1 mm 增大到 0.2 mm 时, 反应物料的雷诺数增大, 其流动状态从层流变成了湍流, 有效抑制了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 成核过程中晶核的团聚、挟带与包裹, 使得最终生成的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体粒径均一且尺寸较小。当定转子间隙进一步增大时(0.2 mm 以上), 反应物料雷诺数也随之增大, 这时过于剧烈的湍动导致 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 成核过程中晶核接触频繁而产生二次粒子^[28], 从而造成所得 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体粒度分布变宽且尺寸增大。因此, 选择 0.2 mm 作为最佳定转子间隙。

由以上分析可知, 在限域旋混反应器转速为 3000 r/min、定转子间隙为 0.2 mm 的最佳参数下, 所制得的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体粒度分布窄, 体积平均粒径为 8.919 μm 。目前文献中用超重力、微通道等反应器制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸较大, 其平均粒径均在几十微米到几百微米的范围内^[18,19]。与此相比, 本实验制备的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸显著减小, 有望实现粒径均一的纳米级 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的批量化制备。

2.2.4 体积平均粒径对反应器转速和定转子间隙的偏弹性 为了进一步研究反应器转速和定转子间隙这两个重要因素对所得 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸的影响, 将 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的体积平均粒径对反应器转速和定转子间隙变化的敏感度进行量化。假设 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体积平均粒径 $f(n, \delta)$ 是反应器转速 (n , r/min) 和定转子间隙 (δ , mm) 的函数, 可得函数 $f(n, \delta)$ 对转速和间隙的偏弹性分别为^[21,30]:

$$\left. \frac{Ef}{En} \right|_{n=n_0} = \left| \frac{f((n_0 + \Delta n), \delta) - f((n_0 - \Delta n), \delta)}{f(n_0, \delta)} \frac{n_0}{2\Delta n} \right| \quad (6)$$

$$\left. \frac{Ef}{E\delta} \right|_{\delta=\delta_0} = \left| \frac{f(n, (\delta_0 + \Delta\delta)) - f(n, (\delta_0 - \Delta\delta))}{f(n, \delta_0)} \frac{\delta_0}{2\Delta\delta} \right| \quad (7)$$

式中: $f(\mu\text{m})$ 为晶体的体积平均粒径; n_0 (r/min) 为反应器的最低转速; Δn (r/min) 为所选取反应器转速的间隔; δ_0 (mm) 为反应器定转子的最小间隙; $\Delta\delta$ (mm) 为所选取反应器定转子间隙的间隔。

在上述考察反应器转速和定转子间隙对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶影响的实验过程中, 这两个参数分别按照 1000 r/min 和 0.1 mm 的间隔来选取, 因此式(6)和(7)中的 Δn 和 $\Delta\delta$ 分别取值为 1000 r/min 和 0.1 mm。由式(6)和(7)计算 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体积平均粒径对反应器转速和定转子间隙的偏弹性, 结果分别列于表 1 和表 2。由表 1 和表 2 可知, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体积平均粒径对反应器转速的偏弹性数值在 0.058~1.188 的范围内, 而对定转子间隙的偏弹性数值在 0.058~1.940 的范围内。通过两个表中的数据对比可知, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 体积平均粒径对定转子间隙的偏弹性数值明显大于对反应器转速的偏弹性数值, 表明 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸对定转子间隙的改变比对反应器转速的改变更敏感, 即通过改变定转子间隙可更高效地实现对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸的调控。

Table 1 Partial elasticity of volume-averaged particle size(d_{43}) with respect to the reactor rotation speed

δ/mm	$n/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	$\Delta n/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	$d_{43}/\mu\text{m}$	EVE_n
0.1	1000	—	22.065	—
	2000	1000	20.567	0.179
	3000	1000	18.388	0.100
	4000	1000	19.338	0.308
	5000	—	21.365	—
0.2	1000	—	13.556	—
	2000	1000	10.991	0.422
	3000	1000	8.919	0.405
	4000	1000	13.398	1.188
	5000	—	16.875	—
0.3	1000	—	16.297	—
	2000	1000	14.640	0.241
	3000	1000	12.768	0.125
	4000	1000	14.705	0.970
	5000	—	20.388	—
0.4	1000	—	26.685	—
	2000	1000	24.179	0.199
	3000	1000	21.866	0.097
	4000	1000	25.596	0.476
	5000	—	27.953	—
0.5	1000	—	32.006	—
	2000	1000	29.955	0.215
	3000	1000	25.566	0.058
	4000	1000	28.967	0.550
	5000	—	33.528	—

Table 2 Partial elasticity of volume-averaged particle size(d_{43}) with respect to the stator-rotor gap

$n/(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$	δ/mm	$\Delta\delta/\text{mm}$	$d_{43}/\mu\text{m}$	EVE_δ
1000	0.1	—	22.065	—
	0.2	0.1	13.556	0.425
	0.3	0.1	16.297	1.208
	0.4	0.1	26.685	1.177
	0.5	—	32.006	—
2000	0.1	—	20.567	—
	0.2	0.1	10.991	0.539
	0.3	0.1	14.640	1.351
	0.4	0.1	24.179	1.267
	0.5	—	29.955	—
3000	0.1	—	18.388	—
	0.2	0.1	8.919	0.630
	0.3	0.1	12.768	1.521
	0.4	0.1	21.866	1.171
	0.5	—	25.566	—
4000	0.1	—	19.338	—
	0.2	0.1	13.398	0.271
	0.3	0.1	15.705	1.165
	0.4	0.1	25.596	1.036
	0.5	—	28.967	—
5000	0.1	—	21.365	—
	0.2	0.1	16.875	0.058
	0.3	0.1	20.388	0.815
	0.4	0.1	27.953	1.940
	0.5	—	33.528	—

3 结 论

在 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 沉淀剂构成的结晶体系中, 结合限域旋混反应器的优势制备了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体. 首先对反应器中物料的流动状态和微观传质效果进行了研究, 计算了反应物料的雷诺数(Re)、混合时间(t_m)、成核诱导期(t_{ind})和Kolmogorov尺度(η_k)等参数. 结果表明, 在反应器转速为1000~2000 r/min, 定转子间隙为0.1~0.2 mm时, 物料流动以层流为主, 微观传质作用较弱($t_m > t_{ind}$); 在反应器转速为3000~5000 r/min, 定转子间隙为0.2~0.5 mm时, 物料流动以湍流为主, 微观传质作用较强($t_m < t_{ind}$); 限域旋混反应器的Kolmogorov尺度比普通结晶反应器小2个数量级, 能够显著提高微观传质效率和成核速率. 随后研究了反应器转速与定转子间隙对 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸的影响. 实验结果表明, 当反应器转速为3000 r/min, 定转子间隙为0.2 mm时, 可生成粒度分布窄、体积平均粒径(d_{43})为8.919 μm 的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体. 最后, 分别计算了 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体体积平均粒径对反应器转速和定转子间隙的偏弹性, 发现晶体体积平均粒径对定转子间隙的偏弹性大于对反应器转速的偏弹性, 表明 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体尺寸对定转子间隙更敏感. 本文研究结果将为具有均一尺寸的 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的批量化稳定制备提供基础数据, 并为我国青海盐湖废弃镁盐的高值化利用提供参考途径.

参 考 文 献

- [1] Bi Q. Y., Dang L., Cao H. L., Gao L., Guo Q., Chai K. S., Lu Y. H., Xu S. A., *J. Salt Lake Res.*, **2022**, 30(1), 101—109(毕秋艳, 党力, 曹海莲, 高莉, 郭强, 柴克松, 鲁云花, 许世爱. 盐湖研究, **2022**, 30(1), 101—109)
- [2] Zhang J. X., *Chem. Eng. Manag.*, **2025**, (21), 80—83(张吉星. 化工管理, **2025**, (21), 80—83)
- [3] Ma S. T., Di Y. Z., Peng J. P., Wang Y. W., Feng N. X., *J. Salt Lake Res.*, **2024**, 32(3), 123—132(马书涛, 狄跃忠, 彭建平, 王耀武, 冯乃祥. 盐湖研究, **2024**, 32(3), 123—132)
- [4] Wang Y., Li Z. B., Demopoulos G. P., *J. Cryst. Growth*, **2008**, 310(6), 1220—1227
- [5] Duan X., Lin Y. J., Xiang X., Wang M., Wang X., Zhang P., *Qinghai Sci. Tech.*, **2022**, 29(3), 4—10(段雪, 林彦军, 项瑛, 王敏, 王晓, 张萍. 青海科技, **2022**, 29(3), 4—10)
- [6] Montserrat-Torres P., Winnefeld F., Lothenbach B., *Cem. Concr. Res.*, **2025**, 189, 107772
- [7] Wang S. P., Xiao Y., Wang S. R., Li X. G., *Funct. Mater.*, **2016**, 47(2), 2116—2124, 2129(王素平, 肖殷, 王世荣, 李祥高. 功能材料, **2016**, 47(2), 2116—2124, 2129)
- [8] Zhang Z. P., Zheng Y. J., Zhang J. X., Zhang Q., Chen J. P., Liu Z. M., Liang X. M., *Cryst. Growth Des.*, **2007**, 7(2), 337—342
- [9] Shahid K., Nguyen H., Unluer C., Kinnunen P., *Constr. Build. Mater.*, **2024**, 447, 137999
- [10] Chen Q. J., Hui T., Sun H. J., Peng T. J., Ding W. J., *Open Chem.*, **2020**, 18(1), 951—961
- [11] Yan P. K., Zhang X., Gao Y. J., Wang L. G., Zhao Y. S., Lu Z. Q., Cheng S. L., *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, **2016**, 35(3), 700—704(闫平科, 张旭, 高玉娟, 王来贵, 赵永帅, 卢智强, 程书林. 硅酸盐通报, **2016**, 35(3), 700—704)
- [12] Wang Y. L., Yin W. Z., Zhang X. X., Tang H. X., Dai S. S., *J. Chin. Ceram. Soc.*, **2018**, 46(7), 938—945(王余莲, 印万忠, 张夏翔, 唐宏欣, 戴绍书. 硅酸盐学报, **2018**, 46(7), 938—945)
- [13] Yang C., Song X. F., Sun S. Y., Sun Z., Yu J. G., *Adv. Powder Technol.*, **2013**, 24(3), 585—592
- [14] Tan R. L., Wang Y. L., Guo J., Li C., Wan T. C., Shi X. F., Wang X., *J. Shenyang Ligong Univ.*, **2020**, 39(4), 1—5(谭瑞林, 王余莲, 郭俊, 李闯, 宛天成, 史先飞, 王许. 沈阳理工大学学报, **2020**, 39(4), 1—5)
- [15] Ding W. J., Ouyang J., Yang H., *J. Power Technol.*, **2016**, 292, 169—175
- [16] Guo S. C., *Study on the Effect of Rotary Liquid Film Reactor on Sedimentation Process*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, **2009**(郭盛昌. 旋转液膜反应器对沉淀过程的影响作用研究, 北京: 北京化工大学, **2009**)
- [17] Liu C. M., Liu X. X., Chen X. P., Wang W. C., Liao D. K., Meng X. S., Tong Z. F., *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2021**, 40(11), 6323—6331(刘晨民, 刘曦曦, 陈小鹏, 王伟超, 廖丹葵, 蒙秀松, 童张法. 化工进展, **2021**, 40(11), 6323—6331)
- [18] Wang L., Sun B. C., Zhou H. J., Chen J. M., Chen J. F., Shao L., *J. Beijing Univ. Chem. Technol. (Nat. Sci. Ed.)*, **2014**, 41(2), 13—18(王丽, 孙宝昌, 周海军, 陈建铭, 陈建峰, 邵磊. 北京化工大学学报(自然科学版), **2014**, 41(2), 13—18)
- [19] Zhao C., Ma X. H., Lan Z., Hao T. T., *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, **2018**, 32(5), 1140—1146(赵畅, 马学虎, 兰忠, 郝婷婷. 高校化学工程学报, **2018**, 32(5), 1140—1146)
- [20] Wei L. S., *Study on Mathematical Model of Precipitation Reaction in Rotary Liquid Film Reactor*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, **2018**(韦礼顺. 旋转液膜反应器之沉淀反应数学模型的研究, 北京: 北京化工大学, **2018**)
- [21] Xie Z. F., *Numerical Study on Critical Flow Rate of Rotating Liquid Film Reactor*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, **2019**(谢震非. 旋转液膜反应器临界流量的数值研究, 北京: 北京化工大学, **2019**)
- [22] Guo S. C., Evans D. G., Li D. Q., Duan X., *AIChE J.*, **2009**, 55(8), 2024—2034

- [23] Wei L. S., Xu L. X., Li D. Q., *J. Beijing Univ. Chem. Technol. (Nat. Sci. Ed.)*, **2018**, 45(1), 8—12(韦礼顺, 许兰喜, 李殿卿. 北京化工大学学报(自然科学版), **2018**, 45(1), 8—12)
- [24] Majnis M. F., Azudin N. Y., Shukor S. R. A., Ahmad A. L., *ICPEAM 2016 Proceedings*, **2016**, 148, 957—962
- [25] Guo S. C., Chen A. F., Li D. Q., Duan X., *Abstract collection of the 3rd National Congress on Chemical Engineering and Biochemical Engineering*, Nanning, China, **2006**, 396
- [26] Feng T., Li D. Q., Duan X., *Chin. J. Appl. Chem.*, **2003**, 20(2), 117—120(冯桃, 李殿卿, 段雪. 应用化学, **2003**, 20(2), 117—120)
- [27] Xiang X., Zhao Y. J., Wang M., Xie H. M., *A Device and Method for Continuous Carbonation of Lithium Carbonate*, CN 119056380 A, 2024-12-03(项项, 赵有璟, 王敏, 谢敏慧. 一种用于碳酸锂连续碳化的装置及方法, CN 119056380 A, 2024-12-03)
- [28] Yang C., Song X. F., Li S. M., Sun Z., Sun S. Y., Yu J. G., *J. Chem. Eng. Chin. Univ.*, **2013**, 27(4), 701—707(杨晨, 宋兴福, 李树民, 孙泽, 孙淑英, 于建国. 高校化学工程学报, **2013**, 27(4), 701—707)
- [29] Gao Y. J., Yan P. K., Lu Z. Q., Bai Y., Zhang X., Wei H. R., He H. J., Gao J. C., *Bull. Chin. Ceram. Soc.*, **2017**, 36(11), 3714—3720(高玉娟, 闫平科, 卢智强, 白扬, 张旭, 魏浩然, 何泓江, 高剑超. 硅酸盐通报, **2017**, 36(11), 3714—3720)
- [30] Wang Q. X., Xu T. H., Gong Y. X., *Geomat. Inf. Sci. Wuhan Univ.*, **2012**, 37(3), 265—268, 353(王潜心, 徐天河, 龚佑兴. 武汉大学学报(信息科学版), **2012**, 37(3), 265—268, 353)

(Ed.: H, K, M)