

# 循环碳化法制备轻质碳酸镁的传质及动力学

伊弘<sup>1,2</sup>, 池汝安<sup>1</sup>, 朱国才<sup>2</sup>, 赵玉娜<sup>2</sup>, 张越非<sup>1</sup>, 田君<sup>3</sup>

(1. 武汉工程大学化工与制药学院绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北省新型反应器与绿色化学工艺重点实验室, 湖北 武汉 430073;  
2. 清华大学核能与新能源技术设计研究院, 北京 100084; 3. 江西省科学院应用化学研究所, 江西 南昌 330029)

**摘要:** 采用循环碳化浸取制备轻质碳酸镁, 对循环碳化过程进行了传质过程及动力学研究. 考察了气体流量、配气比例、粒度等因素对循环碳化过程的影响, 从理论上建立了循环碳化过程的传质和反应动力学模型. 计算推导及实验结果表明, 在温度 10~25 °C 区间, 其表观活化能为 18.6 kJ/mol, 扩散传质为循环碳化过程控制步骤; 而在 25~35 °C 区间, 其表观活化能为 33.15 kJ/mol, 循环碳化过程由传质扩散与表面化学反应混合控制.

**关键词:** 循环碳化; 轻质碳酸镁; 菱镁矿; 传质; 动力学

**中图分类号:** TQ021.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)03-0424-07

## 1 前言

轻质碳酸镁是最重要的镁化工原料之一, 常用的生产方法为碳化法. 碳化反应过程是气-液-固三相反应过程, 一般都在室温下进行, 因此碳化过程中碳化率的高低往往不取决于热力学过程, 而是取决于碳化体系的表观反应速率<sup>[1,2]</sup>. 目前较常用的是机械搅拌碳化法<sup>[3,4]</sup>, CO<sub>2</sub> 作为碳化剂进入碳化体系后, 由反应器底部垂直向上逸出, 在体系内的停留时间较短, 还未被完全利用就逸出碳化体系<sup>[4,5]</sup>.

虽然碳化法制备轻质碳酸镁的研究已较成熟, 但以改进碳化装置来提高碳化效率的研究相对较少. Zhu 等<sup>[5]</sup>从提高 CO<sub>2</sub> 碳化效率角度出发, 进行了循环碳化装置的实验研究, 在循环碳化体系中, CO<sub>2</sub> 进入体系后, 绝大部分随循环流在整个碳化体系循环流动, 导致其在整个碳化体系中的停留时间延长, 从而提高了 CO<sub>2</sub> 的碳化效率.

然而, 循环碳化体系的传质及动力学模型分析方面的研究还未见报道. 本实验通过考察气体流量、配气比例、粒度等因素对循环碳化过程的影响, 借鉴 Sherwood 等<sup>[6]</sup>在涡流扩散方面的研究及 Higbie 的穿透理论<sup>[7]</sup>, 从理论上分析循环碳化复杂三相反应过程的传质及动力学, 建立相应模型, 为该方法制备轻质碳酸镁的最佳工艺条件选择提供理论依据.

## 2 实验

### 2.1 实验原料

EDTA(北京化学试剂公司, 分析纯), 99% N<sub>2</sub> 及 99% CO<sub>2</sub> 钢瓶气, 菱镁矿精矿.

实验用菱镁矿精矿来自辽宁营口大石桥镁矿, 其化学组分及含量如表 1 所示.

表 1 菱镁矿化学成分  
Table 1 Chemical composition of magnesite ore used in the experiments

Component	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Content (% , ω)	44.26	0.64	0.7	0.61	3.91

### 2.2 实验装置及流程

#### 2.2.1 循环碳化工艺实验装置及过程

实验装置主要为马弗炉和循环碳化塔, 实验流程图见图 1.

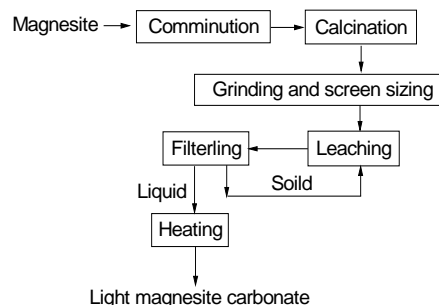


图 1 循环碳化工艺流程  
Fig.1 Flow chart of stream-recycling carbonation process

轻烧氧化镁粉制备阶段. 根据前人<sup>[8]</sup>对煅烧菱镁矿活性实验条件的研究, 将粉碎好的菱镁矿精矿研磨后放入马弗炉内于 750 °C 煅烧 3 h, 再将煅烧好的轻烧氧化镁粉过 200 目(75 μm)标准筛, 以减小固体反应物粒径不均匀对模型参数计算的影响. 本实验中除了考察反应物粒径对碳化过程的影响, 其他实验均取过 200 目(75 μm)标准筛的轻烧氧化镁粉颗粒进行实验.

碳化阶段. 碳化实验所用碳化装置为自行设计定制的玻璃材质碳化塔, 塔高 1.4 m, 塔径 10 cm, 塔内均匀分布若干孔径 2~4 mm 的筛板, 见图 2. 塔壁上附着有加热电阻丝, 在进料口放置酒精温度计用于监控碳化体系温度, 当温度低于实验设定温度时通电加热. 由于从读取温度到调节温度再到升温有时间差, 因此实验过程中温度存在一定误差, 但基本保持在 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 对传质过程及动力学研究影响不大.

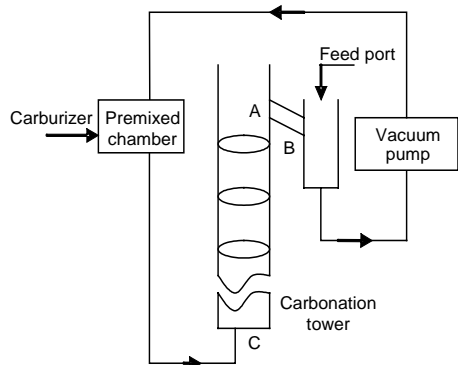


图2 循环碳化工艺实验设备简图

Fig.2 Sketch of stream-recycling carbonation apparatus

将制备好的轻烧氧化镁粉按一定的固液比混合成浆料, 再将混合好的浆料由进料口进入碳化体系, 调节气体流量使其稳定, 同时用真空泵将混合浆料带到碳化室进行初步碳化, 然后进入碳化塔进一步碳化. 浆液在碳化塔进一步反应的同时, 由于混合气的喷涌作用, 含有 $\text{CO}_2$ 的浆液不断从A口流经B口进入进料室(AB之间由塑胶管连接), 最后又通过真空泵再次进入碳化体系, 如此循环构成循环碳化体系. C为活动接口, 碳化完毕后拔出连接C口的软管出料.

混合气从预混室流经碳化塔底部进入碳化塔, 由于混合气的喷涌为碳化塔内的浆液提供了湍动力, 使浆液在碳化塔内翻涌从而使碳化反应进行得更充分. 在碳化塔中嵌有多孔塞板, 一方面可为碳化室内的浆液提供向上的支撑力, 减小对混合气的压力, 有利于碳化塔内的湍流运动, 提高碳化效率; 另一方面, 塞板上开列小孔能打散从底部进入碳化塔内的 $\text{CO}_2$ 大气泡, 有利于 $\text{CO}_2$ 气体在碳化塔内均匀分散, 提高碳化效率.

碳化过程实际上从预混室开始, 但由于在碳化反应开始很短一段时间内, 预混室与碳化塔中的各项指标(浆液温度、气流量等)是相同的, 因此认为预混室与碳化塔的传质及动力学过程是一样的, 其区别是到达碳化效率最高点的时间不同.

在碳化反应开始时, 用秒表计时, 每间隔 5 min 从碳化体系中取少量液体进行过滤, 并用移液管精确量取

1 mL 过滤后的清液, 用 EDTA 进行滴定, 分析碳化体系中 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度并计算碳化率.

### 2.2.2 机械搅拌碳化实验装置及过程

机械搅拌实验装置主体是一个球磨反应器, 其工作区域为 3.7 L 的圆柱, 在反应器外层附有加热套, 用以调节碳化体系温度<sup>[3]</sup>.

将反应器固定好并调节温度后, 加入活性氧化镁浆料, 再通入 $\text{CO}_2$ 气体并调节稳定至预定流量, 最后开启机械搅拌并固定搅拌速度, 机械碳化过程开始.

参照循环碳化实验中的分析方法, 按照步骤, 分析碳化体系中 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度并计算碳化率.

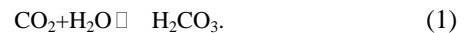
## 3 循环碳化过程传质及动力学模型的建立

### 3.1 扩散传质过程

#### 3.1.1 碳化过程的传质及反应步骤

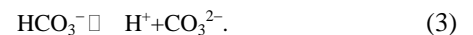
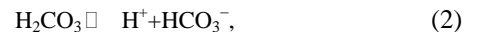
整个碳化过程的传质可分为气-液传质、液-固传质 2 个过程.

##### (1) $\text{CO}_2$ 的水合:



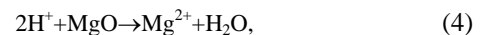
$\text{CO}_2$  由气相进入液相, 并由液相本体在整个碳化体系中扩散.

##### (2) $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的解离:



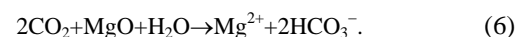
气相 $\text{CO}_2$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应生成的 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 液相本体解离, 生成 $\text{H}^+$ 及 $\text{HCO}_3^-$ .

##### (3) $\text{MgO}$ 的溶解:



液相 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 解离生成的 $\text{H}^+$ 向 $\text{MgO}$ 表面扩散, 并与其反应生成 $\text{Mg}^{2+}$ , 接着 $\text{Mg}^{2+}$ 从固液相界面向液相扩散, 与 $\text{HCO}_3^-$ 进一步生成 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ .

由于 $\text{H}^+$ 的不断消耗, 式(1)~(3)中的化学反应难以维持在平衡状态, 因此将以上化学反应方程相加简化, 可得总的碳化反应化学方程式:



设其总反应速率常数为 $k_R$ , 其量纲与反应级数 $\alpha$ 有关, 即

$$-dN/dt = k_R S C_{\text{Ai}}^\alpha = k_R S C_{\text{Ai}}^{\alpha-1} C_{\text{Ai}} = k_R' S C_{\text{Ai}}$$

#### 3.1.2 $\text{CO}_2$ 气-液传质过程

参考 Zhu 等<sup>[5]</sup>对机械搅拌碳化过程传质的研究, 由于 CO<sub>2</sub> 气体在碳化体系中高速流动及碳化塔中筛板对 CO<sub>2</sub> 气泡的破碎及分散作用, 使反应体系处于强烈的湍流状态<sup>[9]</sup>. 因此, CO<sub>2</sub> 在气-液相中的传质可用湍流扩散模型分析. 与菲克模型类似, 湍流扩散传质可表示为

$$J_A = -D_E(dC_{Ai}/dx). \quad (7)$$

根据 Sherwood 等<sup>[6]</sup>给出的计算湍流扩散系数方程式, 在获得的 CO<sub>2</sub> 气体实验数据的基础上, 可得出式(7)对应的湍流扩散传质系数表达式:

$$D_E = (2.37 \times 10^{-8} Re + 2.7 \times 10^{-4})/\rho.$$

根据 Higbie 的穿透理论<sup>[7]</sup>, 可将涡流扩散系数  $D_E$  与气-液扩散传质速率常数  $k_g$  相关联, 其关系式如下:

$$J_A \Big|_{x=0} = (C_{Ai} - C_{A0}) \frac{1}{\sqrt{\pi D_E t}},$$

则在时间  $t_i$  内的平均湍流扩散传质系数为

$$J_A \Big|_{\text{avg}} = \frac{1}{t_i} (C_{Ai} - C_{A0}) \sqrt{\frac{D_E}{\pi}} \int_0^{t_i} \frac{dt}{t^{1/2}} = \sqrt{\frac{4D_E}{\pi}} (C_{Ai} - C_{A0}) = k_g (C_{Ai} - C_{A0}),$$

因此,  $D_E$  与  $k_g$  的关系为

$$k_g = 2\sqrt{D_E/(\pi t_i)}.$$

### 3.1.3 液-固传质过程

在固液传质过程中, 设  $t$  时刻 MgO 的量为  $N_S$ , 水相中 CO<sub>2</sub> 的量为  $N_A$ ,  $S'$  为气-液相间表面积, 根据简化的反应模型(6)中各物质量的关系可得

$$dN_A/dt = k_g S' (C_{Ai} - C_{A0}) + 2(dN_S/dt).$$

由于反应体系中 CO<sub>2</sub> 为饱和状态, 因此可近似认为  $N_A$  为常数, 则

$$-dN_S/dt = k_g S' (C_{Ai} - C_{A0})/2 = k_R' S C_{Ai},$$

进一步推导可得

$$C_{Ai} = [(k_g S'/2)/(k_g S'/2 + k_R' S)] C_{A0},$$

$$-dN_S/dt = [(k_g k_R' S'/2)/(k_g S'/2 + k_R' S)] C_{A0},$$

最后, 确定碳化体系的表现反应速率常数  $k$  的表达式为

$$k = (k_g k_R' S'/2)/(k_g S'/2 + k_R' S). \quad (8)$$

### 3.2 动力学模型建立

设体系中参与反应的氧化镁为球形颗粒, 初始半径

为  $r_1$ , 颗粒数为  $m$ , 摩尔量  $N = 4m\pi r_1^3(\rho/M)/3$ ,  $t$  时刻体系中 Mg<sup>2+</sup> 浓度为  $C$ , MgO 摩尔量为  $X$ , 半径为  $r_2$ , 则

$$X = Sk(dC/dr) = 4m\pi r_2^2 k(dC/dr).$$

对上式积分可得

$$\frac{X}{4m\pi k} \int_{r_2}^{r_1} \frac{dr}{r^2} = \int_{C_{A0}}^{C_{Ai}} dC.$$

由于 Mg<sup>2+</sup> 初始浓度为 0, 则可得

$$X = 4m\pi r k [r_2 r_1 / (r_1 - r_2)] C_{A0},$$

$$dN/dt = (dN/dr_1)(dr_1/dt) = [4m\pi \rho r_1^2 / (3M)](dr_1/dt).$$

由质量守恒可知

$$X = 4m\pi r k [r_2 r_1 / (r_1 - r_2)] C_{A0} = [4m\pi \rho r_1^2 / (3M)](dr_1/dt),$$

进一步推导可得

$$-MkC_{A0}/(\rho t) = r_2^2/2 - r_1^2/6 - r_2^3/(3r_1). \quad (9)$$

设 MgO 起始物质的量为  $N_1$ ,  $t$  时刻为  $N_2$ , 则碳化率  $\eta$  的表达式为

$$\eta = (N_1 - N_2)/N_1 = (4\pi r_1^3 \rho / 3 - 4\pi r_2^3 \rho / 3) / (4\pi r_1^3 \rho / 3) = 1 - r_2^3 / r_1^3,$$

进一步推导可得

$$r_2 = r_1(1 - \eta)^{1/3},$$

将其带入式(9)可得

$$-MkC_{A0}/(\rho t) = r_1^2(1 - \eta)^{2/3}/2 - r_1^2/6 - r_1^2(1 - \eta)/3, \quad (10)$$

简化式(10)可得动力学模型:

$$1 - 2\eta/3 - (1 - \eta)^{2/3} = k't.$$

## 4 结果与讨论

### 4.1 循环碳化工艺与机械碳化工艺的比较

通过实验对循环碳化工艺与机械搅拌碳化工艺的碳化效率进行比较, 首先用纯 CO<sub>2</sub> 钢瓶气对 2 种工艺的碳化率进行比较.

在机械碳化体系中, 机械搅拌速度和温度对碳化率影响最大, CO<sub>2</sub> 气体流量影响次之, 粒度影响最小<sup>[3]</sup>. 因此在对比实验时, 机械搅拌速度取固定值 400 r/min, 而循环碳化的搅拌速度取决于流速, 2 种工艺流速均取相同值. 其余实验条件, 如固液比、反应时间、温度、反应物粒度也保持一致.

分别采用循环碳化和机械搅拌碳化工艺, 向碳化体系通入纯 CO<sub>2</sub> 气体, 流速 1.08 L/min, 固液比 20 g/L<sup>[10]</sup>, 温度 20℃, 活性氧化镁过 200 目(75 μm)标准筛. 碳化过程中每 5 min 取样一次, 检测碳化率, 根据实验数据作碳化曲线, 如图 3 所示. 从图可以看出, 循环工艺碳

化效率高于传统工艺, 且更快达到碳化效率最高点。

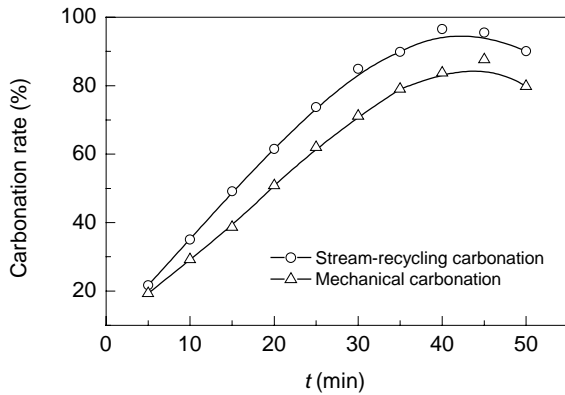


图 3 纯 CO<sub>2</sub> 气体条件下不同工艺对碳化率的影响  
Fig.3 Effect of different technologies on carbonation rate with pure CO<sub>2</sub>

再用非纯 CO<sub>2</sub> 气体进行 2 种工艺碳化率的比较, 其余实验条件不变, 结果如图 4 所示。

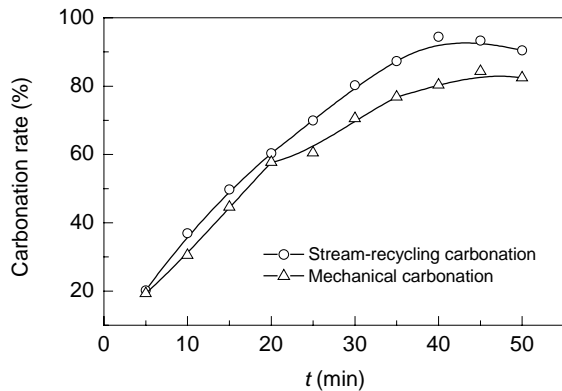


图 4 非纯 CO<sub>2</sub> 气体条件下不同工艺对碳化率的影响  
Fig.4 Effect of different technologies on carbonation rate with impure CO<sub>2</sub>

从图 4 可以很容易看出, 机械搅拌碳化工艺的碳化率及达最高值所需时间明显低于循环碳化工艺。

#### 4.2 温度对碳化率的影响

实验条件为固液比 14 g/L, 煅烧后的活性氧化镁粉粒度 75 μm, 碳化剂为纯 CO<sub>2</sub> 气体, 流速为 2.74 L/min.

化学反应表观速率常数与温度的关系可通过阿累尼乌兹方程公式  $\ln k = \ln Z - E_a / (RT)$  ( $Z$  为指前因子,  $E_a$  为表观活化能,  $R$  为普适气体常数) 联通。

菱镁矿碳化反应是一个复杂的多相反应, 可以根据表观活化能的数值区间推断反应的速率控制步骤<sup>[11]</sup>。

由实验数据作不同温度下碳化率函数  $f(\eta)$  随时间变化的曲线, 见图 5。

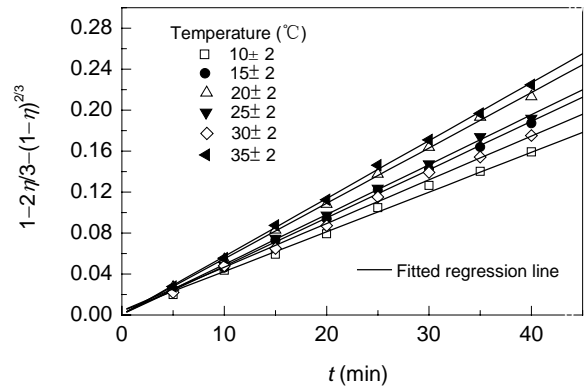


图 5 不同温度碳化率函数随时间的变化曲线  
Fig.5 Variations of carbonation rate function at different temperatures against time

通过计算可以得到循环碳化过程的表现活化能, 在全温度区间对活化能进行计算, 所得曲线的线性关系不够良好[图 6(b)], 而将活化能分区间进行计算所得曲线线性关系相对良好[图 6(a)].

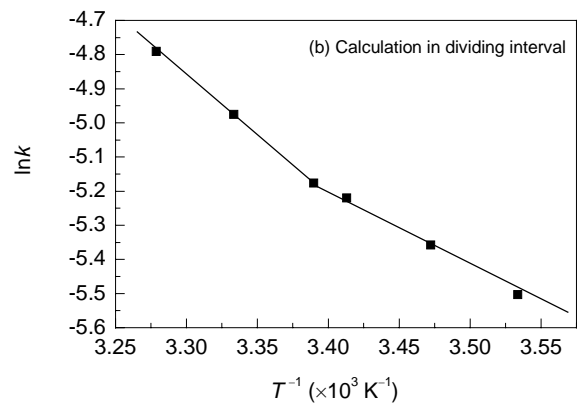
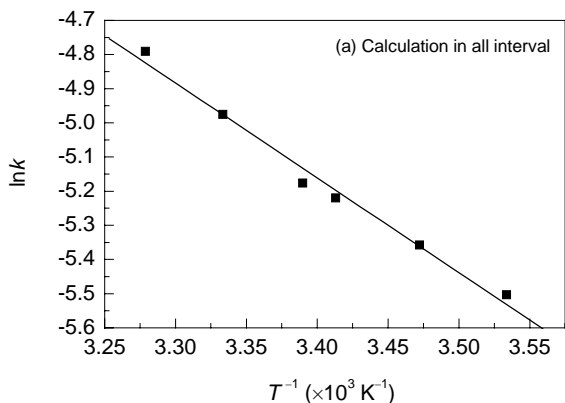


图 6 Arrhenius 公式拟合活化能  
Fig.6 Fitting of activation energy data by Arrhenius equation

当温度在 10~25℃时, 计算的表观活化能为 18.6 kJ/mol; 当温度在 25~35℃时, 计算的表观活化能为 33.15 kJ/mol. 因此, 可以判断当循环碳化温度在 10~25℃时, 扩散传质为控制步骤; 当温度在 25~35℃时, 为扩散传质与表面化学反应共同控制<sup>[11]</sup>.

得出此结果的原因可能是:

(1) 温度不但影响 CO<sub>2</sub> 气体在液体中的溶解度, 从而影响碳化过程中的扩散传质, 而且还影响表面化学反应速率;

(2) 当温度处于 10~25℃区间时, 体系中扩散传质系数的影响大于表面化学反应速率常数的影响, 从而扩散传质系数成为碳化反应速率的瓶颈, 整个表观反应表现为扩散传质控制;

(3) 在温度处于 25~35℃区间时, 体系中扩散传质系数的影响与表面化学反应速率常数的影响处于同等水平, 从而扩散传质与表面化学反应速率同时成为碳化反应的瓶颈, 整个表面反应表现为扩散传质与表面化学反应共同控制.

#### 4.3 配气比例对碳化率的影响

取 N<sub>2</sub> 与 CO<sub>2</sub> 气的混合气作为研究对象(亦可使用其他气体与 CO<sub>2</sub>, 原则是所取气体不影响碳化反应), 分别取 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 比为 2:1, 3:1, 4:1, 5:1, 其余条件均与 4.1 节的实验条件相同, 所得结果如图 7 所示.

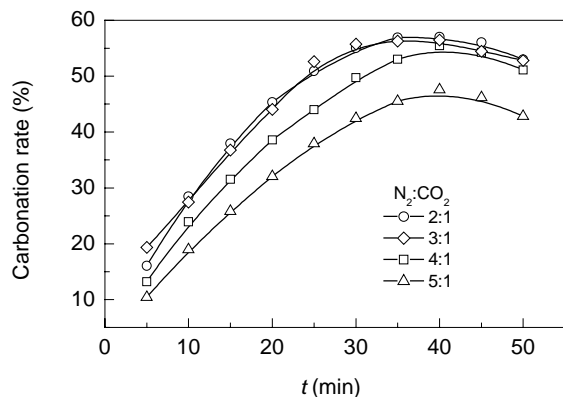


图7 不同配气比对碳化率的影响

Fig.7 Effect of different gas mixing ratios on carbonation rate

可看出在配气比为 2:1, 3:1, 4:1 时, 碳化体系的最高碳化率相差不大, 而配气比升高到 5:1 时, 碳化率明显下降, 表明循环碳化体系所用碳化剂中 CO<sub>2</sub> 的含量不能低于 20%, 否则将影响碳化效率.

#### 4.4 粒度对碳化率的影响

向碳化体系通入 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>, 其流速分别为 1.08 和 4.4 L/min, 固液比取 14 g/L, 每 5 min 取样一次, 检测碳化率. 改变矿样粒度重复实验, 结果如图 8 所示.

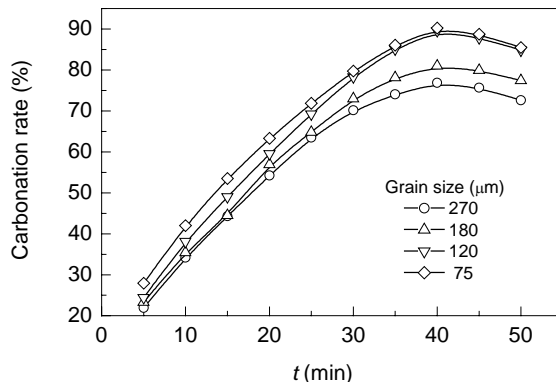


图8 粒度对碳化率的影响

Fig.8 Effect of grain sizes on carbonation rate

由图 8 可知, 粒度越小碳化效率越高, 不同粒度碳化率顺序为 270 μm < 180 μm < 120 μm < 75 μm, 随着粒级的减小, 碳化率增大, 但当粒度小于 120 μm 时, 碳化率增长不明显, 因此在进行碳化时, 只要保证粒度小于 120 μm 即可.

20℃下循环碳化工艺取碳化时间为 40 min, CO<sub>2</sub> 流速为 1.08 L/min, N<sub>2</sub> 流速 4.4 L/min, 固液比为 14 g/L 时, 原料矿粉粒径取 75 μm 能得到较高的碳化率.

#### 4.5 气体流量在不同固液比条件下对碳化率的影响

保持配气比不变, 增大气体流量, 在温度为 20℃ 时, 向碳化体系通入 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>, 其流速分别为 0.54 和 2.2 L/min, 每 5 min 取样一次, 不同气体流速条件下固液比为 8, 10, 12, 14, 16 g/L 的碳化效率如图 9(a)所示. 由图可以看出, 该流速下取固液比 10 g/L, 碳化时间为 40 min 左右, 能得到较高的碳化率.

向碳化体系通入 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>, 提高流速分别为 1.08 和 4.4 L/min, 每 5 min 取样一次, 碳化率如图 9(b)所示. 由图可以看出, 该流速下取固液比 14 g/L, 碳化时间为 40 min 左右, 能得到较高的碳化率.

向碳化体系通入 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>, 提高其流速分别为 1.62 和 6.6 L/min, 每 5 min 取样一次, 碳化率如图 9(c)所示. 由图可以看出, 该流速下取固液比 14 g/L, 碳化时间为 40 min 左右, 能得到较高的碳化率.

由图 9 可看出, 在 CO<sub>2</sub> 流速 0.54 L/min、N<sub>2</sub> 流速 2.2 L/min、固液比 10 g/L 时碳化体系的碳化率最高; 在保持配气比不变的前提下, 提高 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的流速各 1 倍, 固液比 14 g/L 时碳化体系的碳化率最高, 提高 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 的流速各 1.5 倍时, 不同固液比下, 碳化体系的碳化率比前 2 个流速的都低, 原因可能是流速过快, 导致 CO<sub>2</sub> 尚未完全与浆料发生反应就逸出体系.

因此, 在循环中最佳的固液比为 14 g/L, CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub> 流速分别为 1.08 和 4.4 L/min, 碳化时间为 40 min 左

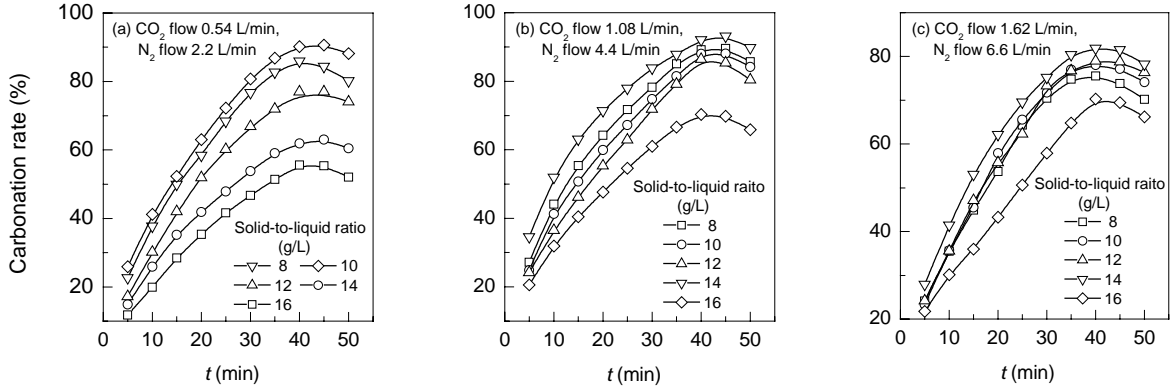


图 9 不同气体流速下固液比对碳化率的影响  
Fig.9 Effect of ratio of solid to liquid on carbonation rate under different gas flow rates

右, 碳化体系能得到较高的碳化率。

取 CO<sub>2</sub> 流速为 1.08 L/min, N<sub>2</sub> 流速为 4.4 L/min, 根据动力学模型  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}=k't$  进行拟合, 可得到不同固液比下碳化率函数  $f(\eta)$  随时间的变化曲线(图 10), 该曲线线性关系良好, 进一步验证了循环碳化动力学模型。

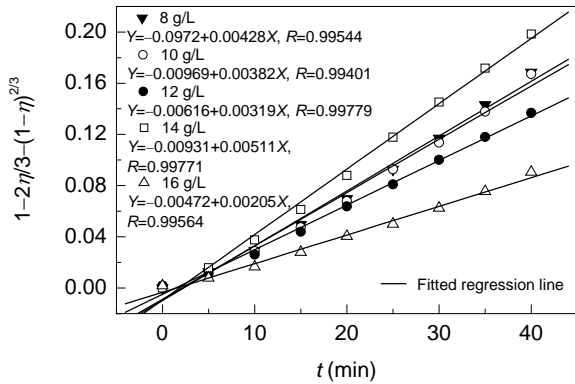


图 10 不同固液比下碳化率随时间的变化  
Fig.10 Variations of carbonation rate function against time at different ratios of solid to liquid

## 5 结论

(1) 循环碳化工艺与机械搅拌碳化工艺相比, 有效提高了 CO<sub>2</sub> 在制备轻质碳酸镁碳化体系中的利用率。

(2) 循环碳化体系的碳化率受温度、固液比、气流量影响最为显著, 混合气体中 CO<sub>2</sub> 含量及矿物粒径对碳化率也有影响, 但粒径小于 120 μm 时对碳化率的影响非常小。循环碳化工艺最佳生产条件为: 固液比 14 g/L, 矿粉粒径 120 μm, CO<sub>2</sub> 与 N<sub>2</sub> 流量分别为 1.08 和 4.4 L/min, 即混合气中 CO<sub>2</sub> 含量高于 20%, 碳化时间 40 min 左右。

(3) 在 10~25 °C 温度区间, 循环碳化体系表观活化能为 18.6 kJ/mol, 扩散传质为循环碳化过程控制步骤; 而在 25~35 °C 温度区间, 表观活化能为 33.15 kJ/mol, 循环碳化过程由传质扩散与表面化学反应共同控制。

(4) 通过对循环碳化体系传质过程的分析及计算, 建立了循环碳化体系的动力学模型为  $1-2\eta/3-(1-\eta)^{2/3}=k't$ 。

### 符号表:

$C$	CO <sub>2</sub> 浓度 (mol/L)
$C_{A0}$	初始时刻 CO <sub>2</sub> 浓度 (mol/L)
$C_{Ai}$	$t$ 时刻 CO <sub>2</sub> 浓度 (mol/L)
$D$	管道的水力直径 (m)
$D_E$	涡流扩散系数 (m <sup>2</sup> /s)
$J_A$	摩尔扩散速率 [mol/(m <sup>2</sup> ·s)]
$k$	碳化体系的表现反应速率常数 (m <sup>4-3α</sup> ·mol <sup>α-1</sup> /s)
$k'$	$f(\eta)$ - $t$ 曲线的斜率 (s <sup>-1</sup> )
$k_g$	气-液传质扩散速率常数 (m/s)
$k_R$	简化反应模型的总反应速率常数 (m <sup>3α-2</sup> ·mol <sup>1-α</sup> /s)
$k_{R'}^*$	液-固传质扩散速率常数 (m/s)
$m$	加入碳化体系的 MgO 颗粒数
$M$	氧化镁的摩尔质量 (g/mol)
$N$	碳化过程中物质的量 (mol)
$N_1$	碳化过程中 MgO 起始的物质质量 (mol)
$N_2$	碳化过程中 MgO $t$ 时刻的物质质量 (mol)
$N_A$	固液传质过程中水相中 CO <sub>2</sub> 的量 (mol)
$N_S$	固液传质过程中 MgO 在 $t$ 时刻的量 (mol)
$r$	固体颗粒半径 (m)
$r_1$	碳化体系中 MgO 颗粒初始半径 (m)
$r_2$	碳化体系中 MgO 颗粒 $t$ 时刻半径 (m)
$Re$	雷诺数
$S$	固体颗粒表面积 (m <sup>2</sup> )
$S'$	气液相间表面积 (m <sup>2</sup> )
$t$	碳化时间 (min)
$t_i$	碳化至某一时刻的时间 (min)
$X$	碳化体系中 $t$ 时刻 MgO 摩尔量 (mol)
$Z$	指前因子
$\alpha$	反应级数
$\eta$	碳化率
$\mu$	气体的动力学粘度 (Pa·s)
$\rho$	气体密度 (kg/m <sup>3</sup> )

### 参考文献:

[1] 张唤军, 朱国才. 多相机械碳化氧化镁的传质和反应动力学分析

- [A]. 2006年中国镁行业暨新技术、新产品、新设备推介会议论文集 [C]. 2006. 35-41.
- [2] Zhang H J, Zhu G C. Mass Transfer and Reaction Kinetics in the Carbonization of Magnesium Oxide from Light Calcined Magnesia with Mechanical Force Enhancement [J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2004, 12(3): 196-201.
- [3] 邱素梅. 我国菱镁矿资源及市场 [J]. *非金属矿*, 2001, 24(1): 5-6.
- [4] 胡庆福. 镁化合物生产与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 45-68.
- [5] Zhu G C, Zhang H J, Zhao Y N. A Novel Recirculating Reactor for the Leaching of Magnesia by CO<sub>2</sub> [J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 92(3/4): 141-147.
- [6] Sherwood T K, Woertz B B. Mass Transfer between Phases Roles of Eddy Diffusion [J]. *Ind. Eng. Chem.*, 1993, 31: 1034-1041.
- [7] Hines A L, Maddox R N. *Mass Transfer Fundamentals and Applications* [M]. Eaglewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, 1985. 146-160.
- [8] 钱海燕, 邓敏, 张少明. 菱镁矿煅烧活性氧化镁实验研究 [J]. *非金属矿*, 2004, 27(6): 1-2.
- [9] Lyderson A L. *Mass Transfer in Engineering Practice* [M]. New York: John Wiley & Sons Ltd., 1983. 224-276.
- [10] 王亚芳, 仲剑初, 刘霁斌, 等. 由菱镁矿制备高纯氧化镁的工艺研究 [J]. *矿产保护与利用*, 2005, (6): 17-22.
- [11] 孙康. 宏观反应动力学及其解析方法 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 2-5.
- [12] 李洪桂, 郑清远, 张启修, 等. *湿法冶金学* [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002. 74-91.

## Mass Transfer and Kinetics in Preparation of Light Magnesium Carbonate by Stream-recycling Carbonation

YI Hong<sup>1,2</sup>, CHI Ru-an<sup>1</sup>, ZHU Guo-cai<sup>2</sup>, ZHAO Yu-na<sup>2</sup>, ZHANG Yue-fei<sup>1</sup>, TIAN Jun<sup>3</sup>

- (1. *Sch. Chem. Eng. & Pharm., Wuhan Institute of Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Hubei Key Laboratory of Novel Chemical Reactor & Green Chemical Technology, Wuhan, Hubei 430073, China;*
2. *Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201, China;*
3. *Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Science, Nanchang, Jiangxi 330029, China)*

**Abstract:** The mass transfer and kinetics on the preparation process of light magnesium carbonate by stream-recycling carbonation were studied. The influences of gas flow, distribution proportion of gas and particle size, etc., on the process of stream-recycling carbonation were examined. At the same time, its model of stream-recycling reaction was built theoretically. The results show that the process of stream-recycling carbonation is controlled by diffusion mass transfer within 10~25 °C, of which activation energy is 18.6 kJ/mol, while controlled by diffusion mass transfer and surface chemical reaction altogether within 25~35 °C, of which activation energy is 33.15 kJ/mol.

**Key words:** stream-recycling carbonation; light magnesium carbonate; magnesite; mass transfer; kinetics