

水氯镁石热分解尾气中氯化氢的回收研究

夏树屏 黄继芬 杨 青 保积庆

(中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008)

摘要 本文针对水氯镁石热分解尾气中含有的大量氯化氢气体进行尾气回收研究, 设计完成了蒸馏吸收实验、单级吸收实验、二级吸收实验和连续实验, 获得了相关实验数据, 由此对设备的选型、实验条件的选择提供了依据。

关键词 水氯镁石热分解 尾气回收 设备选型

前 言

青海察尔汗盐湖制取光卤石后的老卤和钾盐的废液中可以析出 100 吨以上的水氯镁石, 它可以作为氯化镁水泥、氧化镁和金属镁的原料。

由氯化镁热解制取氧化镁和盐酸是水氯镁石利用的一个重要途径, 制得的氧化镁可以用于耐火材料、陶瓷材料、医药试剂、填料用颜料和氯化镁水泥等等^[1]。

国外五十年代初, 已开始用氯化镁水合物热分解制取 MgO 的研制工作, 60—70 年代开展中试。日本专利^[2]用 MgCl_2 溶液制 MgO 和盐酸, HCl 用稀盐酸或水吸收, 蒸馏得恒沸组成的盐酸。以色列死海 Periolase 公司已成功地进行了该法生产, 该厂生产医药和工业级 MgO 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和塑料工业用活性的 MgO 和钢铁用 MgO 及 18% 的盐酸, 用于分解磷矿。

国内 1966—1971 年在东北大石桥曾采用 $\Phi 0.58 \times 4.4$ 米沸腾炉及 $\Phi 2.2 \times 13$ 米的喷雾塔, 对 MgCl_2 含水合物的热解进行过扩大试验。1975 年太原钢铁公司等又进行过 MgCl_2 卤水的喷雾热解试验^[3]。1980—1983 年洛阳耐火材料研究所用 $\Phi 300$ 的高效涡流热解炉作了热解氯化镁水合物中间试验^[4], 国内前三次试验中主要是研究热解工艺条件和产品 MgO 的质量及物性, 热解后的尾气是放空的。1988 年中国科学院上海硅酸盐研究所和青海盐湖研究所在冶金部矿山研究院进行了喷雾热解氯化镁水溶液制 MgO 的扩试 ($\Phi 100\text{mm}$ 的流化床), 尾气用石灰水吸收, 封闭了整个流程, 但对 HCl 吸收工艺参数及效果未取得实验数据^[5], 1990 年进行中试流程, 1991 年在中科院化冶所进行全流程中间试验, 回收 HCl 浓度达 18% 以上。

对 HCl 气氛中制取无水 MgCl_2 的尾气盐酸的浓缩、再生, 青海盐湖研究所^[6]和中南矿冶学院^[7]曾进行过加盐萃取蒸馏, 由稀盐酸制取浓盐酸的小试验, 但缺乏从大量空气中含少量 HCl 和水气中吸收 HCl 的数据, 我们采用模拟法制取不同比例 HCl 、 H_2O 、空气气流, 在广泛的范围内进行条件实验, 从而获得作为中试设计参数的依据。

实验原理

氯化镁热分解制取 MgO 和盐酸, 尾气中的 HCl 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、空气的含量与相对比例关系决

定于采用工艺路线中使用原料的状态,如分别用 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固态或喷雾 MgCl_2 饱和和水溶液进行热分解,其尾气中的组成差别较大,从工艺选择来看,以喷雾 MgCl_2 饱和和水溶液易于进料,不同温度下的饱和溶液进行喷雾热分解的物料计算,如表 1 所示。

表 1 MgCl_2 水溶液制 MgO 和 HCl 的物料计算

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	MgCl_2 饱和和水溶液				$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				
	d	$\text{MgCl}_2(\text{wt}\%)$	$\text{HCl}\%$	$\text{H}_2\text{O}\%$	(T)	(kg)	$\text{HCl}(\text{T})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{T})$	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$
20	1.3392	35.14	26.90	64.86	5.05	5025	1.087	4.364	0.414
60	1.3712	37.76	28.91	62.24	5.05	4568	1.087	3.898	0.464
100	1.4327	42.44	32.47	57.56	5.05	3889	1.087	3.207	0.563
150	1.4280	51.80	39.66	48.20	5.05	3197	1.087	2.201	0.821
200	1.4620	56.80	43.40	43.20	5.05	2848	1.087	1.799	1.004

若用含水 MgCl_2 晶体 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进行流化床热分解,其物料计算如表 2 所示。

表 2 MgCl_2 水合物制 MgO 和 HCl 的物料计算

编 号	原 料	制 一 吨 MgO				尾气中 $\text{HCl}\%(\text{wt})$
		需原料(T)	$\text{HCl}(\text{T})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{T})$	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$	
1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.05	1.81	2.685	0.674	39.39
2	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4.15	1.81	1.787	1.012	50.32
3	$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3.26	1.81	0.895	2.022	66.91

从表 1 和表 2 可以看出,热解尾气中 HCl 的吸收浓度与所采用的原料关系密切,若能将 HCl 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 全部冷凝,则会得到浓度高于 30% 的盐酸溶液,实际上, HCl 的蒸馏吸收决定于体系 $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 的汽液平衡数据。108 $^{\circ}\text{C}$ 生成 HCl 含量为 20.24% 的恒沸组成溶液;101.32kpa 下的 $t-X, Y$ 图如图 1 所示;77.33kpa 下的汽液平衡数据列于表 3,也绘于图 1。从表 3 可以看出,当气压为 77.33kpa 其恒沸组成为 20.67% (wt),这种稀酸用途不大。若要制成 30% 的工业盐酸,需要加无机盐破坏其恒沸组成体系,进行再生、浓缩,但尾部酸的处理配置设备系统庞大,经济上是否可行,尚需通过计算来确定。

空气流量参考以色列和国内的热解工作,列于表 4。

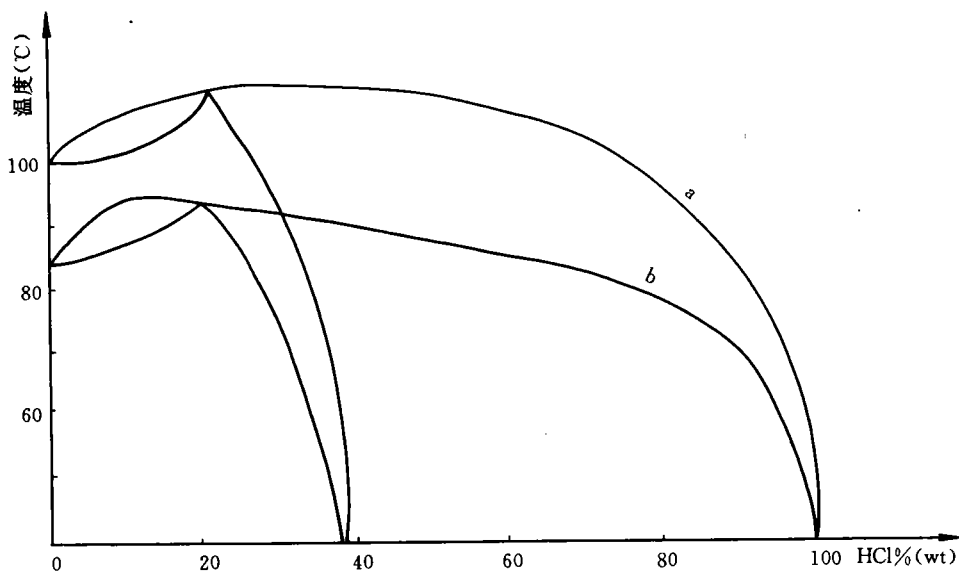


图 1 a、101.32kpa HCl—H₂O 等压相图

b、77.33kpa HCl—H₂O 等压相图

表 3 77.33kpa 下 HCl—H₂O 体系的汽液平衡数据

编 号	液 相 组 成		汽 相 组 成		沸 点
	HCl(重量%)	HCl(摩尔%)	HCl(重量%)	HCl(摩尔%)	
1	2.55	1.27	0.0096	0.0048	93.15
2	4.93	2.49	0.0421	0.0207	93.68
3	7.53	3.86	0.1390	0.0686	94.70
4	9.66	5.01	0.4660	0.2300	96.00
5	11.87	6.23	1.0600	0.5270	97.00
6	13.79	7.32	2.6600	1.3300	98.25
7	15.70	8.42	4.4500	1.2500	99.15
8	17.29	9.35	8.9400	4.6200	100.29
9	18.77	10.24	12.8000	6.7600	100.90
10	18.93	10.34	12.8500	6.7800	100.63
11	20.67	11.40	20.6700	11.4000	101.02
12	20.69	11.41	20.6900	11.4100	101.10
13	20.68	11.41	20.7300	11.4200	100.70
14	25.00	14.13	47.8200	31.1500	91.40
15	26.78	15.29	63.2900	45.9500	93.33
16	28.63	16.53	80.2500	62.9800	87.60
17	30.97	18.13	93.3400	87.3600	79.50
18	32.41	19.14	94.5200	89.2700	72.60
19	33.58	19.97	95.1500	90.5900	65.70
20	36.53	20.12	98.2300	96.5100	50.80

表 4 几种沸腾床气体含量比较

气体含量 (体积)	洛阳高效炉 ø0.3×1.2m	大 石 桥 喷 雾 塔 ø2.2×12m	大 石 桥 沸 腾 炉 ø0.58×4.4m	以色列喷雾塔		马鞍山流化床 ø0.1×1.5m
				ø11m	ø1.5×5m	
HCl% v	5.9	2—5	2—4	3.3	7	
H ₂ O% v	28.8	9.8—24.5	5.99—12.0	16.2	34.3	
air% v	65.3	88.2—70.5	88.2—84	80.5	58.7	

本报告是进行模拟含 HCl—H₂O 体系的空气流中吸收条件的研究,内容有:

- 1. 蒸馏吸收实验。
- 2. 单级吸收塔 HCl 的吸收循环实验。
- 3. 双级吸收塔 HCl 的吸收工艺条件选择。
- 4. 选优后连续吸收实验。

实验部分

一、蒸馏吸收实验

用三颈瓶内盛不同浓度的盐酸与水(体积比 1 : 3,1 : 4)混合液作为蒸馏液,在瓶底用电炉加热,将管道保温,HCl、H₂O 气体用缓冲瓶和两级吸收瓶(水和石灰水、稀碱)进行吸收,实验结果列于表 5。

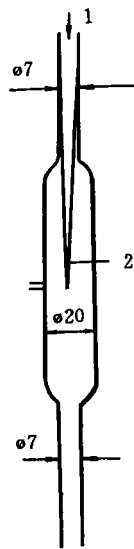
表 5 蒸馏 HCl 吸收实验结果

空气 平均 流量 ml/min	蒸 馏		瓶		缓冲瓶积液		一级、二级吸收液				尾液	循 环 时 间 (min)	物料衡算 HCl% H ₂ O% 收率 收率	
	盐酸 与水 体积比	总体 积 (ml)	配气 室温 度 (℃)	蒸馏液相 V		V		进 气 温 度	V		V			
				wt %	(ml)	wt %	(ml)		wt %	(ml)	wt % (ml)			
940	1 : 4	1300	100	18.3	400	17.9	100	100	1.4	850	2.1 500	105	98.46	96
940	1 : 3	1200	100	20.2	75	20.1	105	100	6.8	1100	~0.510	127	87.47	94.88

这种实验装置产生的 HCl 和 H₂O(g)的组成在不断地变化,并有液泛、拦液现象,缓冲瓶起了冷凝作用,同时无论是蒸馏剩余溶液还是缓冲瓶积液,最后均形成恒沸组成约 20%的酸,这种装置,对 HCl 气体中 H₂O(g)和空气之间的体积比难以控制,为了达到模拟水氯镁石热解的尾气中各气体之间浓度的变化调节,设计并加工安装了一套产生稳定和可调节气体成分的装置。

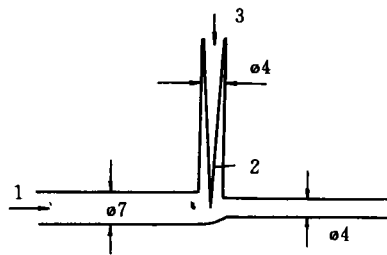
二、单级吸收实验

我们设计了能控制加料和造成汽化的负压的毛细管进料装置,利用高位槽的压力直接将任意浓度的盐酸量滴入,再通过毛细管加热,使盐酸水溶液汽化,从而可以得到连续不断而又恒定的 HCl、H₂O 气体,如图 2 所示,(使用毛细管,目的是为了防止盐酸成滴,克服液滴的表面张力,迅速用热空气汽化加入 HCl—H₂O 溶液)。



a. 进料控制器

1、高位槽的液滴(由阀门控制) 2、毛细管



B. 进料器

1、由压缩机的经管式炉加热的空气
2、毛细管
3、由进料控制器来的液滴

图2 设计的进料控制器及进料器

单级装置如图3所示,吸收塔中填料都用拉西环(内径 $\phi 3\text{mm}$, $\phi 10\text{mm}$),平均直径 5mm ,孔径 2.5mm ,高 10mm ,填料总体积 380ml ,孔容 220ml ,孔隙率 58% ,平均循环速度约 $400\text{ml}/\text{min}$ (水),实验结果是吸收形成的为恒沸组成的盐酸溶液,当进气温度高于 170°C 时, HCl 吸收率都在 92% 以上。

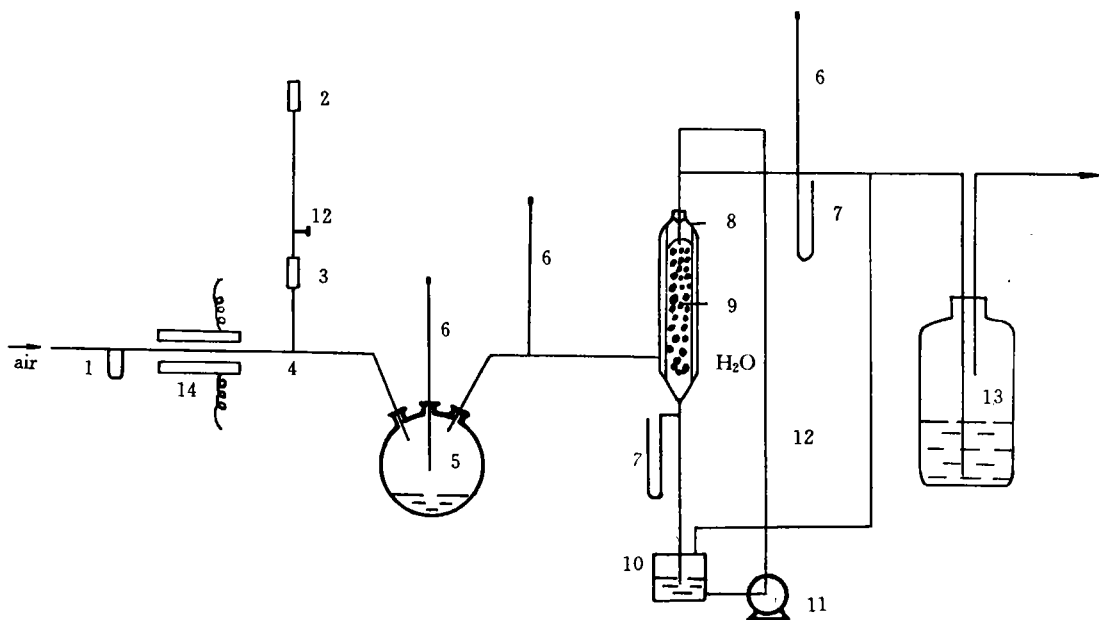


图3 单级盐酸吸收装置图

1、流量计 2、高位槽 3、进料控制器 4、进料器 5、蒸馏瓶 6、温度计 7、压力计 8、吸收塔
9、瓷环 10、贮液槽 11、循环泵 12、阀门 13、尾气吸收瓶 14、管式加热炉

三、二级吸收实验

在一级吸收的实验基础上,再串一个吸收塔,将缓冲瓶去掉,增加进料管与吸收塔之间距离及空气预热管的长度,以便于盐酸溶液能完全汽化,装置如图 4 所示,我们作了四因素(气量、加料量、进气温度、吸收液浓度)三水平的正交试验,以 HCl 收率为判定标准,结果如表 6,从表 6 看出,5[#]正交试验的收率为 98.5%,7[#]正交试验收率为 96.1%。

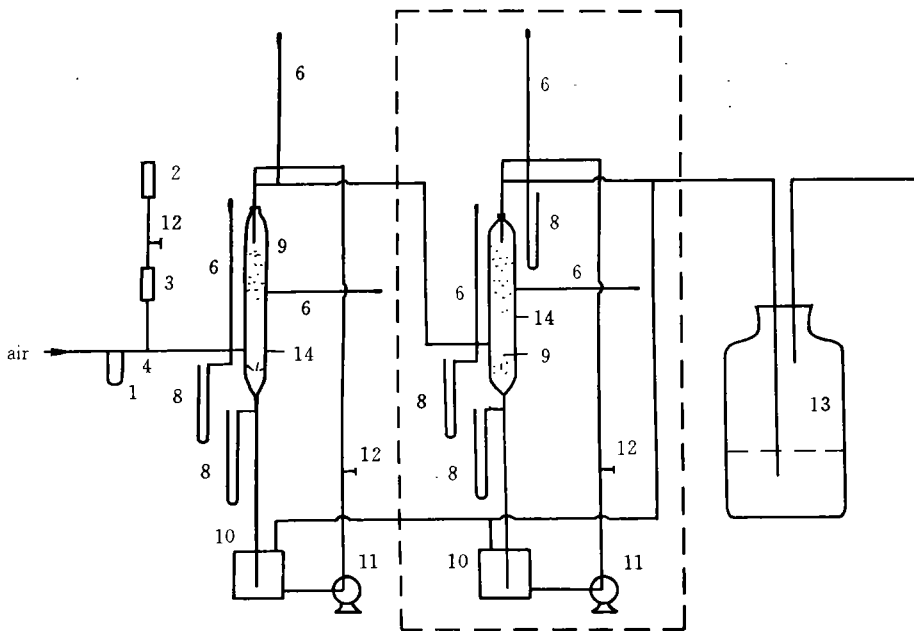


图 4 二级盐酸吸收装置

- 1、流量计 2、高位槽 3、进料控制器 4、进料器 5、配气瓶 6、温度计 7、缓冲瓶
8、压力计 9、瓷环 10、贮液槽 11、循环泵 12、阀门 13、尾气吸收瓶 14、吸收塔

表 6 L 的正交试验设计

No.	温度	吸收液浓度%		气体成分			吸收后浓度%		收率	吸收分布			附 注
		一级	二级	HCl%	H ₂ O%	air%	一级	二级		一级%	二级%	其它%	
1	170	6.62	6.52	1.9	15.2	82.9	10.71	6.62	65.0	62.9	117	35.4	因管路胶皮管腐蚀,漏出部分气体
2	120	5.65	5.65	0.8	6.4	92.8	13.82	5.45	87.9	87.8	0.1	12.1	
3	150	8.57	8.57	0.8	6.2	93.0	15.19	7.99	82.0	84.1	2.1	17.9	
4	150	5.71	5.71	1.8	14.7	83.5	12.99	5.49	93.0	93.0	7		
5	160	8.70	8.70	1.8	14.8	83.4	11.50	8.10	98.5	93.2	5.4	1.4	管路漏气
6	120	6.62	6.62	1.6	13.0	85.4	12.95	5.84	91.2	93.9	-2.7	8.8	
7	120	8.16	8.16	3.3	26.8	69.9	14.17	8.16	96.1	95.2	0.8	4	
8	150	6.62	6.62	2.0	16.0	82.0	13.19	6.27	90.0	90.4	-0.5	10.9	
9	160	5.14	5.14	2.7	22.1	75.2	12.47	5.14	91.1	90.7	0.5	8.8	

从表中数据看,我们发现二级吸收塔吸收液酸的浓度会下降。因为气体 HCl 绝大部分被一级吸收塔吸收,剩余的是含大量空气的混合气体,流经二级吸收塔时,空气又将二级吸收液中少量的 HCl 带至尾气,从而浓度略降低。

正交试验的数据处理结果列于表 7 和图 5 中。考虑综合因素,得出较好的反应条件为:温度 150℃,空气量 3.05 l/min,进料量 0.5ml/min,吸收液浓度 8.5%。

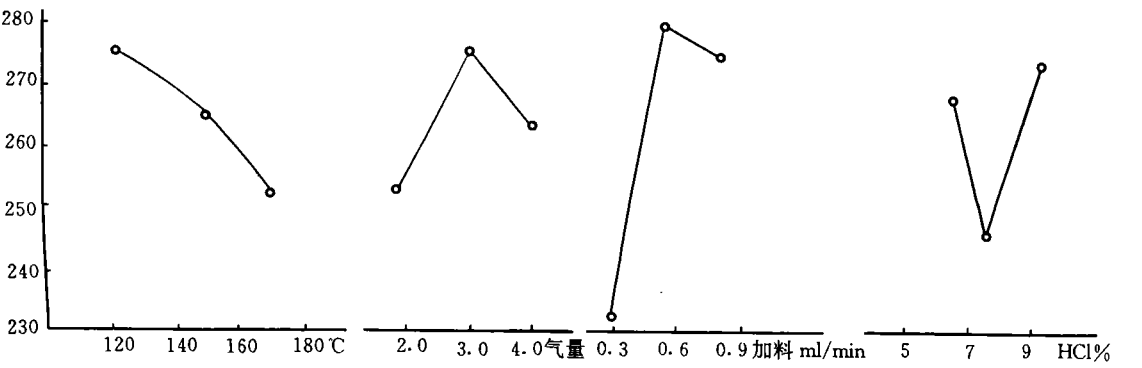


图 5 正交试验数据处理图

表 7 正交试验数据处理表

No.	温度(℃)	空气量(l/min)	进料量(ml/min)	吸收液浓度	收 率
1	170	1.900	0.35	6.62	65.0
2	120	3.050	0.27	5.65	87.9
3	150	4.070	0.25	8.57	82.0
4	150	1.900	0.50	5.71	93.0
5	160	3.050	0.47	8.70	98.5
6	120	4.070	0.59	6.62	91.2
7	120	1.900	0.69	8.16	96.1
8	150	3.050	0.76	6.62	90.0
9	160	4.070	1.10	5.14	91.1
三 1 和	253.5	254.1	234.9	247.3	I + II + III
三 2 和	275.2	276.4	282.7	270.9	= 总和
三 3 和	266.1	264.3	277.2	276.6	= 794.8
大减小	21.7	22.3	47.8	29.3	
效应	7.2	7.4	15.9	9.8	

四、连续实验

根据正交选用条件进行连续 96 小时的吸收实验。过程及结果如表 8。

表 8 连续试验记录表

时 间	空气流量 (格)	热空气温度 (℃)	进料滴数 d	进气温度 (℃)	进气压力 Pa	一级塔温 (℃)	二级塔温 (℃)	尾气温度 (℃)	尾气压力 Pa
6月15日									
11:05	20	160	20	148	799.92	22	20	19	1066.56
20:00	20	160	20	154	933.24	33	25	24	1066.56
6月16日									
8:30	20	160	21	150	799.92	32	26	25	1066.56
20:00	20	160	20	155	933.24	34	26	25	1066.56
6月17日									
8:30	20	160	20	154	933.24	32	26	24	1066.56
20:30	20	160	20	156	933.24	32	24	22	1066.56
6月18日									
10:40	20	160	20	150	933.24	31	24	22	1066.56
16:30	20	160	21	166	933.24	33	26	25	1199.88
6月19日									
8:30	19	160	20	162	933.24	33	26	25	1199.88
11:30 结束									

控制条件:

底料:一级 浓度 8.96% 1000ml

二级 浓度 8.96% 1000ml

进料:1:1 盐酸 2565ml

循环时间:5970min

平均空气流量:3050ml/min

进料速率:0.44ml/min

尾气用 NaOH 吸收。

气体成分(计算)平均值:

HCl:1.6%(体积百分比浓度)

H₂O(g):13.3%(体积百分比浓度)

air:85.1%(体积百分比浓度)

结果计算:

一级循环液:16.94% 3200ml

二级循环液:8.38% 1070ml

HCl 收率:90%

吸收分布:

一级吸收塔:90%

二级吸收塔:~0

其它(包括尾气,漏气部分):10%

结果和讨论

1、本实验解决了模拟氯化镁热解尾气 HCl、H₂O(g)不同配比的气源装置,可采用任意盐

酸溶液用高位槽控制加入液体量,再通过毛细管负压进样获得较大范围内不同含量 HCl 、 H_2O (g)、空气的连续的稳定的气源,该设备经连续运转五天以上,效果良好。

2、 HCl 和 H_2O 的工艺回收率,主要分布在一级吸收塔中,占总量的 90% 以上, HCl 吸收率达不到 95%,原因是尾气有少量的逸出以及正压高温条件下设备的接口是用橡皮管, HCl 对它有部分作用,这些是影响收率的主要原因,若加以改进则可避免。

3、所选用的小型耐腐蚀循环磁力泵,适用于不同浓度盐酸水溶液 (HCl 5—24 wt%),扬程可达 3 米以上,双管闭路循环,运转使用正常,吸收塔采用瓷环是可行的。进行了空气流量、进气 HCl 浓度、进气温度、吸收液不同盐酸浓度的四因素三水平的正交试验,通过 9 次实验后选择空气流量 3.05ml/min,进气温度 150℃,吸收 HCl 液浓度 9%,进行了连续五天的实验,结果令人满意。

4、需要改变塔温,才能达到不同塔温下的 HCl — H_2O 吸收和解析作用,工艺设备较大的试验中,由于进气量大,塔温一般较高。在吸收解析塔中,若能保持与室温相近的温度,效果会更好,但温度高时可以在吸收塔前设置冷凝塔,以便氯化氢的充分吸收。

参考文献

- 〔1〕 夏树屏,宋明礼,海湖盐与化工,1994,23,(2),10—16.
- 〔2〕 Tokkyo koko 8014048(1976)
- 〔3〕 太钢耐火厂,耐火技术,1976,No4,11—20.
- 〔4〕 赵桂兰,黄国英等,耐火材料,1984,No2,34—39.
- 〔5〕 上海硅酸盐研究所,青海盐湖研究所,喷雾热解 MgCl_2 制取 MgO 和 HCl 扩试,1989.
- 〔6〕 剧益连,“稀盐酸蒸馏制浓盐酸气体研究”工作报告,1982
- 〔7〕 中南矿冶学院,“氯化氢气氛下制取无水氯化镁时尾气中氯化氢回收试验”,1980.

The Recovery of Hydrogen Chloride in the Thermo Decomposition Tail Gas of Bischoffite

Xia Shuping Huang Jifen Yang Qing Bao Jiqin

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese

Academy of Sciences. Xining, Qinghai, 810008)

Abstract

The distillation — absorption, single — stage, double — stage absorption and continuous experiments were designed and finished based on the recovery of hydrogen chloride in the tail gas from the thermo decomposition of bischoffite, and the experimental data were obtained. At last, the sampling of equipments and the selection of experimental conditions were shown.

Keywords Thermo decomposition of bischoffite, Recovery of tail gas, Sampling of equipments.