

流态化法部分热解氯化镁制备 镁水泥原料的研究

王世栋,都永生,孙庆国,李明珍,火 焱

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘 要:探讨了影响流态化法热解水合氯化镁的主要因素,在进口温度 750℃下,改变进料速度,可控地制备了不同摩尔比的镁水泥原料。

关键词:流态化;部分热解;水合氯化镁;可控;镁水泥原料

中图分类号: TQ172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008—858X(2010)01—0042—04

镁水泥 (Magnesia Cement), 全称是氯氧镁水泥 (Magnesium Oxychloride Cement), 在土木工程建设和交通工程行业中的用途十分广泛, 1867年由法国化学家索瑞尔发明, 所以也称索瑞尔水泥 (Sorel Cement)。它是以一定浓度氯化镁溶液拌合轻烧氧化镁粉而形成的气硬性胶凝材料, 主要水化产物是氯氧化镁 $[Mg_3(OH)_5Cl \cdot 4H_2O]$ 及 $Mg(OH)_2$, 具有早强、高强、防火、隔声、绝热、装饰效果好、重量轻、易于加工成型、与有机—无机材料的胶结能力强等特点, 自发明以来就是一种很有前途和可用于取代木材、金属产品的胶凝材料, 能用作房屋屋架、檩条、门窗、机械包装箱、矿井支架、轨枕、水沟盖板与背板、蔬菜大棚架、烟筒、建筑模板、家具板等, 也可用于室内建筑材料与制品的地板砖、防火板、通风管道、电缆桥架、隔墙板 (发泡空心条板和夹芯条板)、人造大理石、工艺美术品 (雕塑) 等, 室外建筑材料制品的活动房屋、轻型屋面板、波形瓦 (琉璃瓦)、装饰构件 (罗马柱、浮雕等)、花盆、粮仓、建筑落水管、农用沼气池、马路砖、井盖、公路路基固化材料等。在盐湖化工行业还可应用于盐田护坡材料、盐

湖普通水泥混凝土的防护材料等。

传统生产镁水泥的原料主要为氧化镁和氯化镁。轻烧氧化镁主要通过菱镁矿煅烧得到, 氯化镁主要通过青海察尔汗盐湖提钾后的副产品水氯镁石和沿海晒盐后的老卤得到。

在柴达木盆地盐湖区钾肥的生产过程中, 每产 1 t 氯化钾副产 8~10 t 氯化镁。几十年来随着氯化钾生产规模的不断扩大, 产生的氯化镁卤水也不断增加。目前察尔汗盐湖氯化钾年生产规模约 3×10^6 t 副产氯化镁约 $2.4 \times 10^6 \sim 3 \times 10^6$ t 长期以来对盐湖镁资源的开发利用只停留在初级阶段, 目前生产的产品主要有初级产品六水氯化镁和少量氢氧化镁。

本项研究就是针对镁水泥材料的组成特点, 部分热解氯化镁, 使其产物组分主要为氧化镁和无水氯化镁, 且通过控制氯化镁的分解率, 使产物中的 MgO 和 $MgCl_2$ 的比例满足制备镁水泥的要求, 成为生产镁水泥和制品的新型原料。本项研究成果可能推动最大宗盐湖氯化镁原料的利用, 生产的新型镁水泥具有切实的经济学意义。

收稿日期: 2009—12—11; 修回日期: 2009—12—21

基金项目: 科技部国际科技合作项目 (2008DFA40660) 和中科院知识创新工程重要方向项目 (KZCXZ—YW—343) 资助

作者简介: 王世栋 (1981—), 男, 研究实习员, 主要从事无机化工工艺研究。

通信作者: 孙庆国, E-mail: sungq@isl.ac.cn

1 实验部分

1.1 实验原料

以察尔汗盐湖水氯镁石脱去四个结晶水的产物二水氯化镁为原料, 其中 MgCl_2 的质量分数为 69.43%、 KCl 的质量分数为 0.46%、 NaCl 的质量分数为 1.19%。

1.2 实验设备及流程

实验设备为多层流化床热解反应器 (图 1)。热解设备为三层流化床, 流化床面积 0.02 m^2 , 工作温度最高 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 材质为 310S 高温不锈钢, 加热方式为电加热, 加热功率为 20 kW ; 采用一个鼓风机输送流化介质, 鼓风机材质为 316 L 压头 $2\text{ }800\text{ Pa}$ 流量 $200\text{ Nm}^3/\text{h}$ 流量由变频器调节频率控制; 螺旋加料器加料, 加料速度由变频器调节频率控制。

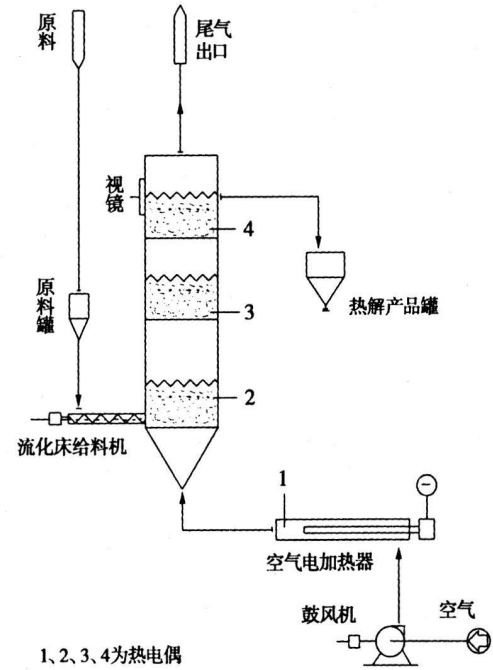


图 1 实验装置工艺流程示意图
Fig 1 Experimental equipment and technique flow

图 1 为实验装置工艺流程示意图。实验过程中, 由鼓风机输送的空气经空气电加热器加热后, 进入三层流化床与原料进行热量交换。

使物料发生分解, 最后通过尾气处理装置后排出。原料由螺旋加料器加入到流化床中。分解后的产品进入热解产品罐。1 处热电偶控制进口温度, 2、3、4 处热电偶测量各层流化床床层温度。实验中通过视镜观察物料的流化状态。

1.3 实验方法

原料罐中加入一定质量的原料, 通过控制柜开启鼓风机, 实验中分步调节进口, 温度平台设置为 300 、 500 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 直至实验温度, 进口温度 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 后开始进料, 进口温度升至实验温度 10 min 后, 从热解产品罐中放出未分解或没有达到实验条件下的物料, 继续收集的物料即为样品。EDTA 法测定样品中酸溶及水溶的 Mg^{2+} 含量, 物料分解率计算公式为

$$\text{分解率}(\%) = \frac{n_{\text{酸溶}} - n_{\text{水溶}}}{n_{\text{酸溶}}}$$

式中 $n_{\text{酸溶}}$ 、 $n_{\text{水溶}}$ 均为单位质量样品中 Mg 的物质的量。

2 结果与讨论

2.1 流化风速的选择

流化风速是流化床运行中的主要控制变量之一。流化风速不仅对传热产生影响, 进而影响床层温度, 还会影响物料的流化状态。实验表明, 流化风速从变频器频率 35 Hz 增至 45 Hz 时, 产品的分解率逐步提高, 但风速大于 40 Hz 后, 风速提高, 达到了较多物料颗粒的带出速度, 有大量细粉从流化床出风口被带出, 影响收率。因此, 风机流量由变频器频率调为 40 Hz 作为流化风速。

2.2 热解温度的选择

热解温度是影响氯化镁分解率的主要因素。为确定合适的热解反应温度, 选择变频器频率 40 Hz 的风机风量为流化风速, 加料速度为螺旋加料器频率 30 Hz 进口温度 600 、 650 、 700 、 750 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 5 个水平进行实验。实验结果如表 1 所示。

表 1 不同水平温度下的分解率

Table 1 decomposition rate at different temperature			
进口温度 /℃	一层床温 /℃	二层床温 /℃	分解率 / %
600	490	460	49.70
650	530	500	62.33
700	560	530	72.80
750	600	570	83.06
800	640	610	89.09

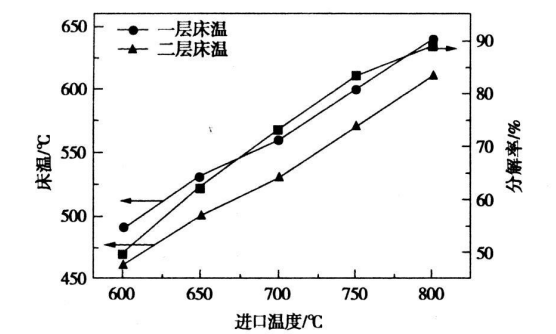


图 2 分解率与进口温度的关系图

Fig 2 Relationship between decomposition rate and inlet temperature

从图 2可知,当进口温度从 600℃升高至 800℃,流化床内床层温度随之升高,分解率从 49.7%升至 89.09%,考虑到进口温 800℃时,空气电解热器耐受性及能耗等因素,选择进口温 750℃作为热解反应温度。

2.3 进料速度的选择

以变频器频率 40H 的风机风量为流化风速,进口温度 750℃下,改变进料速度(改变螺旋加料器电机频率),制备了不同摩尔比(氧化镁与氯化镁的摩尔比值)的镁水泥原料。实验结果如表 2所示。

表 2 5 个不同进料速度下的水平实验结果
Table 2 Experimental results at five different feeding speed

进料速度 /Hz	分解率 /%	摩尔比
22	90.06	9.11
24	88.90	8.05
26	87.36	6.95
28	85.42	5.89
30	83.06	4.93

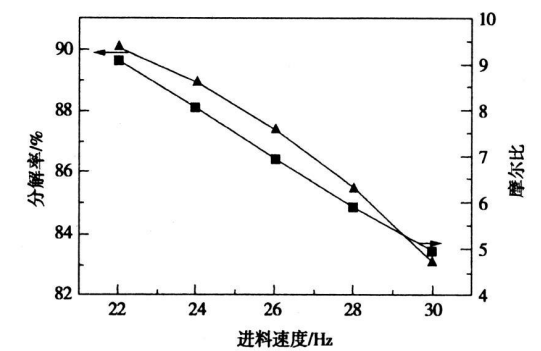


图 3 分解率与进料速度的关系图

Fig 3 Relationship between decomposition rate and feeding speed

从图 3可知,随着进料速度从 22 Hz 增加至 30 Hz 分解率降低,摩尔比变小。这是因为物料的停留时间与进料速度成反比,进料速度越快,物料的停留时间越短,使物料的分解率降低。

2.4 样品的 XRD 分析

将分解率为 85.93% 的产品进行了 XRD 分析,图 4为 XRD 谱图。

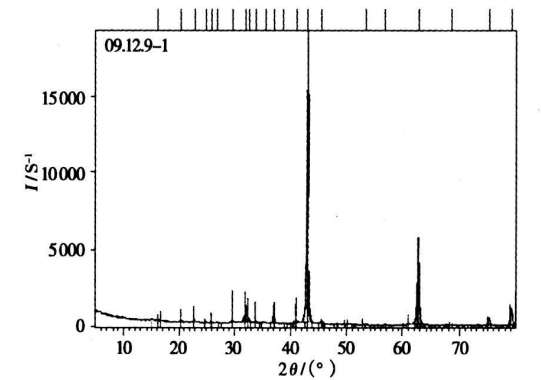


图 4 样品的 XRD 谱图

Fig 4 XRD pattem of prepared sample

通过样品的 XRD 分析,确定其半定量相对含量 MgO 的质量分数为 64%,水合氯化镁的质量分数为 34%,NaCl 的质量分数为 2%。对照标准谱图,样品中存在 MgO、MgCl₂·2H₂O、MgCl₂·4H₂O、NaCl 其中 NaCl 为原料盐湖水氯镁石的夹带。产物样品 XRD 分析中没有出现 MgCl₂,而出现了 MgCl₂·2H₂O 和 MgCl₂·4H₂O。

是因为 $MgCl_2$ 的饱和蒸汽压极低,是强吸水物质,在 XRD 分析处理样品过程当中吸水所致。由于样品是混合物,样品 XRD 谱图的峰位与标准谱图的峰位有偏移。样品的结晶度不够完美,其峰强较标准谱图有所降低。

3 故障处理

设备长时间运行后,流化床的床温与进口温度温差变大,产生该现象的原因,一是流化床一层与二层挡板有物料粘结;二是出气口管道粘附大量粉尘。为改变传热状况,需对设备进行清洗。

4 结 论

- 1)影响水合氯化镁分解率的主要因素是热解温度和进料速度。
- 2)本文在进口温度 $750^{\circ}C$ 下,改变进料速度,可控地制备了不同摩尔比的镁水泥原料。

- 3)样品的 XRD 分析表明,其主要成分为 MgO 和水合氯化镁。
- 4)本实验设备结构简单,操作方便,连续性好,采用流态化技术直接得到制备镁水泥的原料,必将对青海盐湖氯化镁的开发产生深远影响,同时成为盐湖化工企业新的效益增长点。

参考文献:

[1] 吴金焱,朱书全.氯氧镁水泥及其制品的研究进展 [J].中国非金属矿工业导刊,2006(1): 15—18.

[2] 童义平,林燕文.氯氧镁改性与抗盐卤性能研究 [J].盐湖盐与化工,2004,33(6): 20—22.

[3] 王英姿,邱振新,王翔.浅谈氯氧镁水泥制品的性能及发展状况 [J].山东建材,2000(4): 38—40.

[4] 童义平.氯氧镁水泥及其制品的开发研究 [J].盐湖研究,1996,4(1): 68—72.

[5] 夏树屏.氯氧镁水泥 [J].盐湖盐与化工,1994,24(3): 12—15.

[6] 钱大武,余红发.察尔汗盐湖氯氧镁水泥的研究现状与发展前景 [J].沈阳建筑工程学院学报,1990,6(4): 88—92.

Study on Preparation of Magnesia Cement Raw Materials by Partial Thermal Decomposition of Hydrate Magnesium Chloride in Fluidized Bed

WANG Shi-dong DU Yong-sheng SUN Qing-guo LIM ing-zhen HUO Yan

(Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Science Xining 810008 China)

Abstract: The major factors that influence the decomposition of hydrate magnesium chloride in the fluidized bed were studied. Different molar ratios of magnesia cement raw materials were controllably prepared at the inlet temperature of $750^{\circ}C$ by changing the feeding rate of hydrate magnesium chloride.

Key words: Fluidized; Partial thermal decomposition; Hydrate magnesium chloride; Controllable; Magnesia cement raw materials