

# 氯化氢尾气两段法间歇吸收研究

付红艳

中海油石化工程有限公司

**摘要：**氯化氢气体是一种在制药精细化工有机合成染料行业中常见的废气和副产物，有很强的刺激性和腐蚀性，对环境造成巨大的伤害，不能直接排放到大气中。现在许多氯化氢废气的吸收都是通过水吸收氯化氢气体来获得一定浓度的盐酸，在传质装置中没有被吸收的氯化氢气体通过喷射泵排出。这种工艺已经很成熟，但由于运行和设备的原因，酸液中的氯化氢含量无法满足国家的环保排放标准，只能通过增加水量来稀释废水，从而达到排放标准。

**关键词：**氯化氢气体；制药精细化工；有机合成染料；稀释

【DOI】10.12254/j.issn.2096-6539.2022.24.117

## 引言

间歇排放的特征是排放时间短，浓度含量变化大。一般情况下，在1-2h，排气浓度和流速都会出现一种“波形”，并在一定的时间内达到峰值。针对工业生产间歇式排放的特点，采用两段式间歇吸收法，将塔分为上、下两段，上层用清水吸附，达到排放标准，下段采用大流量的循环吸附，达到一定的排放浓度要求。该工艺的特点是：在达到排放标准的前提下，不会因碱液的吸附而产生废盐，从而得到了一种有经济效益的产品—盐酸。

## 一、氯化氢废气处理工艺

### (一) 冷凝法

在高浓度的氯化氢废气中，使用石墨冷凝器进行回收，所排气体和冷却介质通过管道，使排气温度降低从而使氯化氢凝结，并使蒸汽凝结。<sup>[1]</sup>冷却介质一般是自来水。在冷凝器中，先将氯化氢浓缩，再与凝结水进行混合，再由管道内液体吸收一部分氯化氢，以达到10-20%的浓度。从冷凝器排放出来的废气在喷淋塔中进一步被喷淋吸收，再排放到空气中，其综合利用率超过90%。

### (二) 水吸收氯化氢废气的净化工艺

氯化氢在常温常压下的水中溶解度较高，可以直接利用水吸附，既能消除对环境的影响，还可以获得一定浓度的盐酸。吸热过程通常是在吸收塔中进行，通常采用陶瓷、搪瓷、FRP、塑料等材料制作。<sup>[2]</sup>采用陶瓷缸串联吸收法，列管式换热器吸收法，填料塔吸收法，石墨降膜吸收法，干法吸附塔吸收法，穿流板净化塔吸收法。

随着我国化学工业的发展，废气排放量的增长，以及人们对环境保护的认识和对排放标准的要求越来越高，这些装置在处理过程中常常无法获得理想的效果。多塔串联吸附法是一种非常有效的方法，它不仅能将氯化氢回收为高浓度的盐酸，而且能够满足排放要求。

## 二、两段塔间歇吸收过程的工业试验研究

某家医药公司生产的药品是含氯的，氯化反应中作为反应物之一的氯化氢气体需要过量通入反应釜，这样会导致反应过程中存有大量的未反应氯化氢气体。<sup>[3]</sup>通过鼓风机将大量未反应的氯化氢气体排出，然后通过废气吸收塔进行吸收，排出。但是，原石墨废气吸收设备设计不合理，吸收能力不足，导致运行不理想，对氯化氢的吸附效果极差，氯化氢浓度高，对周边的大气环境产生了一定的影响。本文采用两阶段分批吸附法，建立了一套工业装置，以实现氯化氢废气的吸收。

### (一) 两段塔间歇吸收工艺流程图

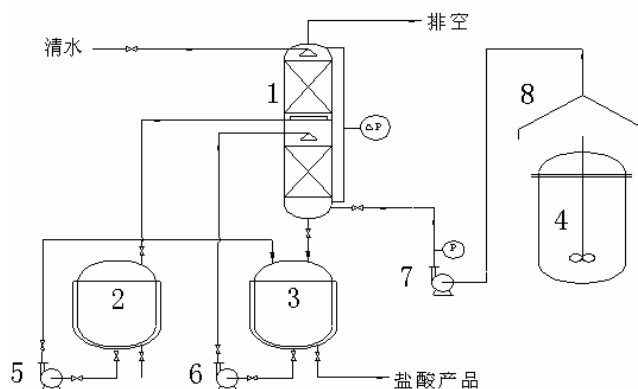


图1 两段塔间歇吸收工艺流程图

两段塔间歇吸收工艺流程图如图1所示，其中：

1. 氯化氢吸收塔；2. 稀酸循环罐；3. 浓酸循环罐；4. 反应釜；5、6. 循环泵；7. 风机；8. 抽风罩。

塔体及塔内部分均为玻璃纤维材料，填料为规整的陶瓷波纹板。从图1可以看出，从反应器排出的氯化氢气体与大量的空气被离心风机送到填料塔中。每次运行时，上部的自来水由上往下流，逐渐被下部吸收。<sup>[4]</sup>先将氯化氢气体与其接触，再通过气液相接触，生成稀盐酸，达到一定浓度后，通过循环泵将其送入浓酸循环槽。用稀盐酸（上一步得到）进行循环吸收，与来自反应器的高浓度氯化氢气体发生气液接触，产生浓盐酸，当工作结束时，浓盐酸会以产物形式排放。

### （二）工艺操作参数

工作压力：101.325 kPa；工作温度：20℃；氯化氢排放：17m<sup>3</sup>/h；气流量：3500-5000m<sup>3</sup>/h；上部采用清水作为吸收介质；产物中的盐酸浓度：采用3-5%的盐酸在下段循环吸附，产物的质量分数在10%以上。吸收塔塔径为900mm，填料层层高6000mm，填料型号为规整陶瓷调料，填料比表面积比为260m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>，气体流量为2000-6000m<sup>3</sup>/h，水喷流量为3-7m<sup>3</sup>/h，吸收塔压降为0.6-1.8 kPa。

### （三）数据采集

（1）采用取样系统，测定吸收器入口和出口气体通道中的氯化氢浓度，观测吸收率。分析各参数对吸附效率的影响。

（2）工业设备中，填料塔压降 $\Delta P$ 与离心风机出口压 $P$ 分别由带远传的差压变送器和压力传感器测量。其中，差压变送器的高压端导管安装于气路前端，而在吸收塔的顶端，则与低压端的导气管相连，在风机的出风管上设置有压力传感器。<sup>[5]</sup>

（3）利用涡节式流量计和旋翼式流量计对吸附剂的上部和下部进行测量。

### （四）采样结果与分析

#### 1. 产品浓度与累积时间的关系

在不同的吸附条件下，不同的吸附时间对盐酸溶液的浓度有很大的影响。为更清晰地理解储罐在不同排气模式下的含盐量和蓄积时间之间的关系，本文对三个试验结果进行了图表分析。在下列三个试验中，利用进口的氯化氢摩尔浓度对工业中间歇排放的影响进行了模

拟，如图2所示。为进一步探讨两段吸附法在间歇式排放中的适用性，三组试验中的“波”型分布差异较大。第一个试验把最大氯化氢浓度设定为75-80%，浓度突变为20分钟。第二、三个试验中，“波”型相对缓慢，而高浓度的氢气进入时间更长。

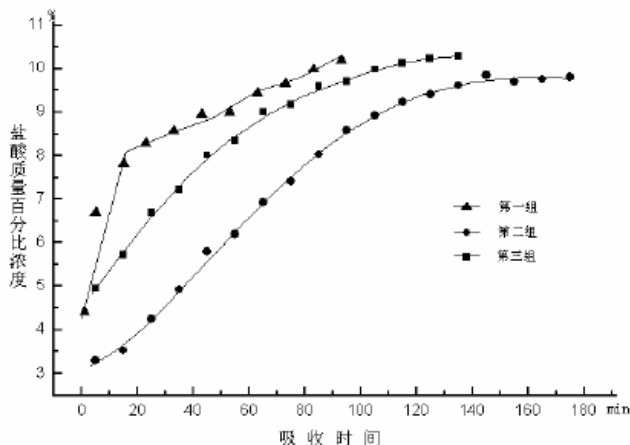


图2 盐酸浓度-吸收时间变化图

三组实验都显示了随着吸收时间的增加，盐酸的浓度不断增大，而且浓度增长的趋势基本一致。

#### 2. 吸收液温度1t、2t与尾气中氯化氢含量的关系

在吸附塔的上部和下部，采用固定的空气流速和吸入量的氯化氢浓度，对吸附塔上部和下部的吸附液温度分别进行了1t和2t的变化，并对吸收后的废气进行了分析。在1t和2t的温度低于25℃的情况下，对汽车尾气中的氯化氢浓度没有明显的影响。在1t、2t>25℃的情况下，废气中的氯化氢含量会明显增加。这是因为在吸收过程中，吸收液体的温度升高，导致溶液中的氯化氢分压随温度升高而增大，导致传质效率下降。结果表明，在25℃以下，吸收液体的最佳温度是最好的。所以，用此方法吸收氯化氢废气时，应采取冷却措施，以消除热能，从而提高吸附效果。

#### 3. 液体喷淋量与尾气中氯化氢含量的关系

表1 尾气中氯化氢含量与液体喷淋量的关系

组号	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
上段喷淋量 (m <sup>3</sup> /h)	3	3	5	5	5	5	7	7	7	7
下段喷淋量 (m <sup>3</sup> /h)	5	5	3	3	3	5	5	5	7	7
尾气中氯化氢含量	149	153	239	249	140	140	149	231	268	388

表2显示，在进塔氯化氢浓度基本相同（误差不超过5%）的情况下，在吸附塔下部液滴的浓度由3m<sup>3</sup>/h增至5m<sup>3</sup>/h，废气中的氯化氢浓度显著下降，而在吸附塔上

部液滴喷射量由 $3\text{m}^3/\text{h}$ 增至 $5\text{m}^3/\text{h}$ ，则未见影响。吸附塔下部液滴流量由 $5\text{m}^3/\text{h}$ 增至 $7\text{m}^3/\text{h}$ ，废气中的氯化氢浓度显著增加，而在吸附塔上部液面喷射量由 $5\text{m}^3/\text{h}$ 增至 $7\text{m}^3/\text{h}$ ，则会使废气中的氯化氢浓度增加。结果表明，在喷射量较低时，提高下部喷射液量有利于减少废气中的氯化氢，当喷射量大于理想液气比时，提高喷射液量会使废气中的氯化氢浓度升高，因此，在实际生产中，应选择适当的喷淋量。

#### 4. 吸收塔下段循环喷淋液的质量百分浓度 $w\%$ 与尾气中氯化氢含量的关系

在两段吸附塔的稀酸吸附塔中，利用不同浓度的盐酸作循环吸附剂，对废气中的氯化氢和循环后的吸附剂进行了分析。稀酸吸附塔循环喷淋液的百分数 $w\%$ 小于15%时，不会对废气中的HCl产生任何影响；采用盐酸质量百分浓度 $w\%$ 在5%左右的循环吸收液循环吸收之后质量百分浓度均能达到10%以上。

#### (五) 两段法间歇吸收工艺实际效果

环境监测中心站的专家对五组（5个间歇式）的工业装置进行了五次采样测试，结果表明，本设备具有很好的吸附性能，对氯化氢的脱除率平均为98.9%，吸附塔塔顶废气中的氯化氢含量均在 $100\text{mg}/\text{m}^3$ 以下，低于GB16297-1996中 $150\text{mg}/\text{m}^3$ 的标准。

#### (六) 尾气处理流程中的问题

##### 1. 吸收过程中的温度控制

由于在酸性气体吸收的过程中通常都是放热的，在吸附剂时，由于泵的运行，会产生大量的热量，从而使吸附液的吸附液温度上升，从而提高了吸附液表面的氯化氢分压，从而降低了吸附剂的吸附率。因此，必须将吸收剂的温度控制在一个合理的范围内，吸收剂的冷却是由吸收剂的夹套、冷却水和煤气的循环冷却来完成的。

##### 2. 气体中有机气体的脱除

在该装置的运行过程中，发现烟气中的氯化氢浓度极低，排放中的废气仍呈现出白色的烟雾，根据过去的工艺实践，该烟气中存在着不能被水吸收的有机物质，因此会带着少量的微粒进入大气中。此外，还有不凝结的有机溶剂，因为不溶于水中，长期使用后，会在填料上形成一层薄层，影响气液传质，从而影响到填料塔

处理效果和稳定性。为了确保净化效果，必须对有机物进行脱除，在进塔前加一个除油装置，用水冲洗，以防止有机物进入下一段。

##### 3. 操作中应注意的问题

通过长期的生产实践，总结出了该设备在使用过程中的一些经验，指出了在使用过程中，如果发现吸附液循环槽中存在浮油，必须及时清理，以免随着循环液体进入塔内，从而影响到吸收塔的质量。长期停机后，用水冲洗填料10分钟，为了避免在填料表面吸附的稀盐酸液滴中的氯化氢挥发到空气中，造成环境污染。在冬天，要注意设备系统的防冻，尤其是填料塔的保温和防冻，避免陶瓷填料的冻伤。定时测量吸附塔排气中的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度和阻力，监测其处理效果，发现问题及时解决。

#### 结束语

根据氯化氢尾气的间歇排放特性，采用两段塔间歇吸附工艺，实现了氯化氢废气的达标排放，同时也避免了酸性污水的外排，从而避免了环境污染纠纷，具有良好的社会效益。经环保部门监测，脱硫塔中氯化氢的平均去除率达到98.9%，烟气中的氯化氢浓度达到了标准。无酸性污水排放，下部吸收液循环吸附后，可获得10%以上的副产盐酸，可以应用于实际生产，降低了水的消耗，降低了污水处理的污染。

#### 参考文献

- [1] 白鹏, 黄家铭, 陈立峰, 等. 氯化氢尾气两段法间歇吸收工艺[J]. 化工进展, 2006, 25(1): 4.
- [2] 鲁忠生, 刘永明, 张春华, 等. 两段法吸收氯化氢尾气的工业应用研究[J]. 氯碱工业, 2006(4): 3.
- [3] 韩晓玲, 王锡波, 赵欣, 等. 气相法白炭黑行业氯化氢尾气吸收的研究[J]. 广东化工, 2012, 39(13): 2.
- [4] 叶婷婷. 氯化氢吸收尾气中一氯甲烷回收工艺技术方案分析[J]. 泰州职业技术学院学报, 2014, 14(3): 3.
- [5] 韩晓玲, 王锡波, 赵欣, 等. 气相法白炭黑行业氯化氢尾气吸收的研究[J]. 广东化工, 2012, 39(13): 2.