



吕梁学院

LULIANG UNIVERSITY

分类号: TQ113.26

密 级: _____

毕业设计说明书

题 目: 以无烟煤为原料年产 20 万吨
合成氨栲胶法脱硫工段工艺设计

系 别: 化学化工系

专业年级: 化学工程与工艺 2013 级

姓 名: 郭文龙

学 号: 20130707143

指导教师: 王雪梅 讲师

2017 年 05 月 20 日

原创性声明

本人郑重声明：本人所呈交的毕业设计，是在指导老师的指导下独立进行研究所取得的成果。毕业设计中凡引用他人已经发表或未发表的成果、数据、观点等，均已明确注明出处。除文中已经注明引用的内容外，不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的科研成果。对本文的研究成果做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

本声明的法律责任由本人承担。

设计作者签名：

日 期：

关于毕业设计使用授权的声明

本人在指导老师指导下所完成的设计及相关的资料（包括图纸、试验记录、原始数据、实物照片、图片、录音带、设计手稿等），知识产权归属吕梁学院。本人完全了解吕梁学院有关保存、使用毕业设计的规定，同意学校保存或向国家有关部门或机构送交设计的纸质版和电子版，允许设计被查阅和借阅；本人授权吕梁学院可以将本毕业设计的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用任何复制手段保存和汇编本毕业设计。如果发表相关成果，一定征得指导教师同意，且第一署名单位为吕梁学院。本人离校后使用毕业设计或与该设计直接相关的学术论文或成果时，第一署名单位仍然为吕梁学院。

设计作者签名：_____ 日 期：_____

指导老师签名：_____ 日 期：_____

摘 要

本设计介绍了年产20万吨合成氨工段工艺设计，是由指导老师指定产量确定的生产规模，结合现实生产过程中收集的各类生产技术指标以及参考文献所提供的数据为依据而设计的。本设计的主要任务为将合成氨原料气中的有害成分硫脱除。本设计通过对比各种脱硫方法后，栲胶法优于其他脱硫方案，故采用栲胶脱硫法，该法也是国内最常用的脱硫方法。本次设计的合成氨脱硫工段主要原料是半水煤气和脱硫液。设计中对整个合成氨工艺进行了详细的物料衡算和热量衡算，并对其主要设备及管道进行了计算和选型，同时对环境保护及节约能源方面做了一定的分析。

关键词：栲胶脱硫法 脱硫液 脱硫塔

Abstract

This design introduced the annual output of 200000 tons of ammonia synthesis section process design, is designated by the instructor to determine the scale of production, production combined with practical production process to collect all kinds of production technical indicators and reference on the basis of the data provided. The main task of this design to the harmful ingredient in synthetic ammonia feed gas desulfurization. This design through comparing various desulfurization method, extract method is better than other desulfurization solution, the extract desulfurization method is adopted, the law is the most commonly used methods of desulfurization. The design of synthetic ammonia desulfurization process of the main raw material is semi water gas and liquid for desulphurization. For the whole synthetic ammonia process in detail in the design of material balance and heat balance, and the main equipment and pipeline calculation and selection, to environmental protection and energy saving at the same time do some analysis.

Key Words: criteria; UML; relation database; diagram

设计任务书

随着我国工业化进程的快速发展，大气环境污染引起的大范围雾霾近几年困扰着我国的许多地区，严重影响了人民群众的生活质量。含硫工业废气源是导致雾霾问题的一个重要因素。目前我国对含硫废气的治理程度还满足不了创建高质量清洁环境的需求，在环境保护管理制度和治理技术方面都还需要大力加强和提高。综合运用化学工程的先进技术开发更为有效和经济的环境治理技术，为中国民众创建一个更加美好的家园，是我国化工科技界责无旁贷的时代任务。

一、 设计题目

以无烟煤为原料年产 20 万吨合成氨栲胶法脱硫工段工艺设计

二、 设计基础条件

1、产品原料来源

原料的来源、规模和组成特性由指导教师根据社会调研结果确定。

2、产品质量目标

最终产品质量指标由设计者对国家的相关标准进行调研后确定。

3、能源利用

要求设计者在完成工艺流程设计的基础上对体系进行热平衡计算和热管网设计，最大程度地节约能源。

4、安全要求

在设计中坚决贯彻安全第一的指导思想，从提高装置的本质安全性出发，尽量采用新的安全技术和安全设计方法。

5、环保要求

要求设计者在完成工艺流程设计的基础上对体系进行环保评价，要有合理的“三废”处理工艺，最大程度地降低对环境的破坏。

三、 工作内容及要求

1、项目可行性论证

1) 建设意义

2) 建设规模

- 3) 技术方案
- 4) 厂址选择
- 5) 与社会及环境的和谐发展(包括安全、环保和资源利用)
- 6) 技术经济分析

2、工艺流程设计

- 1) 工艺方案选择及论证
- 2) 安全、环保生产的保障措施
- 3) 绘制带控制点工艺流程图或管道仪表流程图
- 4) 编制物料及热量平衡计算书

3、设备选型及典型设备设计

- 1) 典型非标设备——反应器和塔器的工艺设计，编制计算说明书。
- 2) 典型标准设备——换热器的工艺选型设计，编制计算说明书。
- 3) 其他重要设备的工艺设计及选型说明。
- 4) 编制设备一览表。

4、车间设备布置设计

选择至少一个主要工艺车间，进行车间布置设计

- 1) 车间布置设计；
- 2) 车间主要工艺管道配管设计；
- 3) 绘制车间平面布置图；
- 4) 绘制车间立面布置图；
- 5) 运用三维工厂设计工具软件进行车间布置和主要工艺管道的配管设计。

5、装置总体布置设计

1) 对主要工艺车间、辅助车间、原料及产品储存区、中心控制室、分析化验室、行政管理及生活等辅助用房、设备检修区、三废处理区、安全生产设施、厂区内部道路等进行合理的布置，并对方案进行必要的说明；

- 2) 装置布置设计；
- 3) 绘制装置平面布置总图；
- 4) 运用三维工厂设计工具软件进行工厂布置设计。

6、经济分析与评价基础数据

根据调研获得的经济数据(可以参考以下价格数据)对设计方案进行经济分析与评价:

- 1) 304 不锈钢设备: 18000 元/吨
- 2) 中低压 ($\leq 4\text{MPa}$) 碳钢设备: 6000 元/吨
- 3) 高压碳钢设备价格: 9000 元/吨
- 4) 其它特殊不锈钢按市场调研数据定价
- 5) 低压蒸汽 (0.8MPa): 200 元/吨
- 6) 中压蒸汽 (4MPa): 240 元/吨
- 7) 电: 0.75 元/千瓦时
- 8) 工艺软水: 10 元/吨
- 9) 冷却水: 1.0 元/吨
- 10) 污水处理费: 5.0 元/吨 (COD <500)
- 11) 人工平均成本: 10000 元/月·人, (包括五险一金)

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 合成氨的历史.....	1
1.2 中国合成氨工业生产发展概况.....	2
第 2 章 脱硫.....	5
2.1 脱硫方法介绍.....	5
2.1.1 湿法脱硫.....	6
2.1.2 干法脱硫.....	12
2.2 流程方案的确定.....	16
2.2.1 各脱硫方法对比.....	16
2.2.2 栲胶脱硫法的理论依据.....	17
2.2.3 工艺流程方框图.....	18
2.3 生产流程的简述.....	19
2.3.1 简述物料流程.....	19
2.3.2 工艺的化学过程.....	20
2.3.3 反应条件对反应的影响.....	21
2.3.3.2 影响溶液再生的因素.....	23
2.3.4 工艺条件的确定.....	23
2.3.5 主要设备介绍.....	25
第 3 章 物料衡算和热量衡算.....	29
3.1 物料衡算.....	29
3.1.1 基础数据.....	29
3.1.2 计算原料气的体积及流量.....	29
3.1.3 根据气体中 H_2S 的含量计算 H_2S 的质量.....	30
3.2 热量衡算（以 $0^{\circ}C$ 为计算基准）.....	32
3.2.1 基础数据.....	32
3.2.2 洗涤塔热量衡算.....	34

第4章 主要设备的工艺计算和设备选型.....	37
4.1 主要设备的工艺尺寸.....	37
4.1.1 填料吸收塔计算.....	37
4.1.2 喷射再生槽的计算.....	40
第5章 经济预算.....	45
5.1 经济效益.....	45
5.1.1 生产的目的是经济效益.....	45
5.1.2 衡算经济效益的指标体系.....	45
5.2 经济计算.....	45
第6章 车间布置说明.....	47
第7章 注意事项与安全.....	49
7.1 不正常情况及处理.....	49
7.1.1 脱硫后硫化氢含量高原因及处理方法.....	49
7.1.2 罗茨机出口压力波动大.....	49
7.1.3 罗茨机气体出口温度高.....	50
7.1.4 罗茨机电流高、响声大或跳闸.....	50
7.1.5 溶液组分浓度低.....	50
7.1.6 溶液变浑浊.....	50
7.1.7 V4+浓度高.....	51
7.1.8 熔硫釜温度达不到指标.....	51
7.2 环保注意事项.....	51
7.3 安全操作注意事项.....	52
第8章 三废的处理.....	53
8.1 废水的处理	53
8.2 废渣的处理.....	53
8.2.1 废渣的来源	53
8.2.2 废渣的处理工艺	53
8.3 固体废弃物治理.....	53

参考文献.....	55
附 录.....	57
致 谢.....	59

第1章 绪论

1.1 合成氨的历史

1727年英国的牧师、化学家哈尔斯(HaLes, S 1677~1761),用氯化铵与石灰的混合物在以水封闭的曲颈瓶中加热,只见水被吸入瓶中而不见气体放出。1774年化学家普里斯德里重作这个实验,采用汞代替水来密闭曲颈瓶,制得了碱空气(氨)。他还研究了氨的性质,发现它易溶于水、可以燃烧,还发现在该气体中通以电火花时,其容积增加很多,而且分解为两种气体:一种是可燃的氢气;另一种是不能助燃的氮气。从而证实了氨是氮和氢的化合物。其后戴维(Davy, H 1778~1829)等化学家继续研究,进一步证实了2体积的氨通过火花放电之后,分解为1体积的氮气和3体积的氢气。

19世纪以前,农业生产所需氮肥的来源,主要是有机物的副产物和动植物的废物,如粪便、种子饼、腐鱼、屠宰废料、腐烂动植物等。随着农业的发展和军工生产的需要,迫切要求建立规模巨大的探索性的研究。他们设想,能不能把空气中大量的氮气固定下来。于是开始设计以氮和氢为原料的合成氨流程。

1900年法国化学家勒夏特利(Henri Le Chatelier, 1850~1936)是最先研究氢气和氮气在高压下直接合成氨的反应。很可惜,由于他所用的氢气和氮气的混合物中混进了空气,在实验过程中发生了爆炸。在没有查明发生事故的原因的情况下,就放弃了这项实验。德国化学家能斯特(Nernst, W. 1864~1941),对于研究具有重大工艺价值的气体反应有兴趣,研究了氮、氢、氨的气体反应体系,但是由于他在计算时,用了一个错误的热力学数据,以致得出不正确的理论,因而认为研究这一反应没有什么前途,把研究停止了。

虽然在合成氨的研究中化学家遇到的困难不少,但是,德国的物理学家、化工专家哈伯(Haber, F. 1868~1934)和他的学生仍然坚持系统的研究。起初他们想在常温下使氮和氢反应,但没有氨气产生。又在氮、氢混合气中通以电火花,只生成了极少量的氨气,而且耗电量很大。后来才把注意力集中在高压这个问题上,他们认为高压是最有可能实现合成反应的。根据理论计算,表明让氢气和氮气在600℃和20MPa下进行反应,大约可能生成6%的氨气。如果在高压下将反应进行循环加工,同时还要不断地分离出生成的氨气,势必需要很有效的催化剂。为了探索有效的催化剂,他们进行了大量的实

验，发现钨和铀具有良好的催化性能。如果在 17.5~20MPa 和 500~600℃ 的条件下使用催化剂，氮、氢反应能产生高于 6% 的氨。

哈伯把他们取得的成果介绍给他的同行和巴登苯胺纯碱公司，并在他的实验室做了示范表演。尽管反应设备事先做了细致的准备工作，可是实验开始不久，有一个密封处就受不住内部的压力，于是混合气体立即冲了出来，发出惊人的呼啸声。他们立即把损坏的地方修好，又进行几小时的反应后，公司的经理和化工专家们亲眼看见清澈透明的液氨从分离器的旋塞里一滴滴地流出来。但是，实验开始时发生的现象确实是一个严重的警告，说明在设计这套装置，必须采取各种措施，以避免不幸事故发生。哈伯的那套装置，在示范表演后的第二天发生了爆炸。整个设备顷刻之间变成一堆歪七扭八的烂铁。随后，刚刚安装好的盛着催化剂钨的圆柱装置也爆炸了。这时金属钨粉遇到空气又燃烧起来，结果，把积存备用的价值极贵的金属钨几乎全部变成了没有大用处的氧化钨。

尽管连续出了一些爆炸事故，但巴登公司的经理布隆克和专家们还是一致认为这种合成氨方法具有很高的经济价值。于是该公司不惜耗巨资，还投入强大的技术力量、并委任德国化学工程专家波施（Bosch, C. 1874~1940）将哈伯研究的成果设计付诸生产。波施整整花了 5 年的时间主要作了三项工作：第一、从大量的金属和它们的化合物中筛选出合成氨反应的最适合的催化剂，在这项研究中波施和他的同事做了两万多次实验，才肯定由铁和碱金属的化合物组成的体系是合成氨生产最有效、最实用的催化剂，用以代替哈伯所用的钨和铀；第二、建造了能够高温和高压的合成氨装置，最初，他采用外部加热的合成塔，但是反应连续几小时后，钢中的碳与氢发生反应而变脆，合成塔很快地报废了，后来，他就将合成塔衬以低碳钢，使合成塔能够耐氢气的腐蚀；第三、解决了原料气氮和氢的提纯以及从未转化完全的气体中分离出氨等技术问题。经波施等化工专家的努力，终于设计成了能长期使用的操作的合成氨装置。

1910 年巴登苯胺纯碱公司建立了世界上第一座合成氨试验工厂，1913 年建立了大型工业规模的合成氨工厂。这个工厂是第一次世界大战期间开始为德国提供当时极其缺少的氮化合物，以生产炸药和肥料。以后在全世界范围内合成氨的工厂像雨后春笋般地建立起来。

1.2 中国合成氨工业生产发展概况

中国合成氨工业经过 40 多年的发展，产量已跃居世界第 1 位，现已掌握了以焦炭、

无烟煤、褐煤、焦炉气、天然气及油田伴生气和液态烃等气固液多种原料生产合成氨的技术，形成中国大陆特有的煤、石油、天然气原料并存和大、中、小生产规模并存的合成氨生产格局。

目前中国合成氨生产设备是大、中、小规模并存，总生产能力为 4222 万吨。目前，全国有合成氨生产企业 570 多家，其中 2004 年产量达 30 万吨以上的有 30 家，超过 50 万吨的已有 4 家。大型合成氨设备有 30 套，设计能力为 $9.28 \times 10^6 \text{t/年}$ ，实际生产能力为 $1.0 \times 10^7 \text{t/年}$ ；约占中国合成氨总生产能力的 22%。中型合成氨设备有 55 套，生产能力为 $4.64 \times 10^6 \text{t/年}$ ；约占中国合成氨总生产能力的 11%，小型合成氨设备有 700 多套，生产能力为 $28 \times 10^6 \text{t/年}$ ，约占中国合成氨总生产能力的 66%。

中国合成氨年生产能力 2004 年已达 4222 万吨，今年有望突破 4600 万吨。但合成氨一直是化工产业的耗能大户。2005 年 6 月 7 日～8 日，全国合成氨节能改造项目技术交流会在北京召开，明确了“十一五”期间合成氨节能工程在降耗、环保等方面要达到的具体目标。合成氨节能改造项目的具体实施由中国化工节能技术协会负责。

根据《合成氨能量优化节能工程实施方案》规划，这一重点节能工程的目标是：大型合成氨装置采用先进节能工艺、新型催化剂和高效节能设备，提高转化效率，加强余热回收利用；以天然气为原料的合成氨推广一段炉烟气余热回收技术，并改造蒸汽系统；以石油为原料的合成氨加快以洁净煤或天然气替代原料油改造；中小型合成氨采用节能设备和变压吸附回收技术，降低能源消耗。煤造气采用水煤浆或先进粉煤气化技术替代传统的固定床造气技术。到 2010 年，合成氨行业节能目标是：单位能耗由目前的 1700 千克标煤 / 吨下降到 1570 千克标煤 / 吨；能源利用效率由目前的 42.0% 提高到 45.5%；实现节能 570～585 万吨标煤，减少排放二氧化碳 1377～1413 万吨。

十多年来，合成氨装置先后经过油改煤、煤改油、油改气和无烟煤改粉煤等多次反复的原料路线改造和节能改造。但由于装置原料路线、资源供应、运输、资金与技术成熟度等诸多方面原因，合成氨节能技术改造的效果始终未能达到预期目标。到 2004 年底，合成氨单位能耗平均为 1700 千克标煤 / 吨，吨氨平均水平与国际先进水平相差 600～700Kg 标煤。

第 2 章 脱硫

2.1 脱硫方法介绍

在水煤气、半水煤气、焦炉气等各种气体原料中，都含有各种不同量的硫化物。它们是由煤中硫化物受热分解而产生的。按其化合状态可分为两大类，一类是硫的无机化合物，主要是硫化氢（ H_2S ），另一类是硫的有机化合物简称有机硫，有二硫化碳（ CS_2 ），硫氧化碳（ COS ），硫醇（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ ）等。原料气中的硫化氢含量最多，约占原料气中硫的总量的 90% 以上。一般情况下，半水煤气中的硫化氢含量为 $1\text{g}/\text{m}^3$ 左右，焦炉气中的硫化氢含量 $\leq 7\text{g}/\text{m}^3$ 。

原料气中的硫化氢对合成氨生产来说是极其有害的成分。主要害处有以下几点：

1. 严重地腐蚀着煤气管道、阀门及设备。
2. 能使转化催化剂、变换催化剂、脱碳溶液、甲烷化催化剂、合成甲醇和合成氨催化剂等多种催化剂和溶液中毒而失去活性。
3. 在用铜氨液洗涤一氧化碳的流程中，硫化氢能与铜反应形成不溶解的硫化亚铜沉淀，堵塞铜洗涤的管道和设备增加铜耗。

因为硫化氢对合成氨生产过程有以上危害，所以必须将原料气中的硫化氢脱除干净，一般要求脱硫后的气体中硫化氢含量小于 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 。中变、低变串甲烷化的三催化剂流程，对硫化物的净化要求更高，一般控制硫化氢含量小于 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

工业上脱硫的方法很多，按照脱硫剂的状态可分为干法脱硫和湿法脱硫两大类。干脱硫以固体物质作干脱硫剂，而湿法脱硫则以溶液作为脱硫剂。当含硫气体通过的脱硫剂时，硫化物即与脱硫剂产生物理的或化学的变化，分别被固体物质所吸附或被溶液所吸收而除去。

干法脱硫有氢氧化铁法，活性炭法和氧化锰，氧化锌法等。它们的特点脱硫效率高，但设备庞大，检修时劳动条件差。因此，现在干法脱硫仅限用在脱除有机硫，湿法脱硫并用，对含少量硫化物的气体进行精脱。

湿法脱硫有氨水中和法，氨水液相催化法、ADA 法、栲胶法、PDS 法等。它们特点是：吸收速度快、生产能力大，同时脱硫剂还可以再生循环使用，操作连续方便，因此，用于原料气中 H_2S 含量较高的气体脱硫。目前较多的采用 ADA 法、PDS 法加栲胶法脱硫，

故本章湿法脱硫对其他脱硫方法不作分析，只对 ADA 和栲胶法脱硫法作介绍。

干法脱硫净化度高，并能脱除绝大多数的有机硫。但是干法脱硫仅仅实用硫含量较低场合，因此在生产中人们一般首先用湿法脱除大量的硫后，再用干法将少量硫脱除，一达到生产的要求。

2.1.1 湿法脱硫

干法脱硫净化度高，并能脱除各种有机硫。但干法脱硫剂或者不能再生或者再生非常困难，并且只能周期性操作，设备庞大，劳动强度高。因此，干法脱硫仅适用于气体硫含量较低和净化度要求高的场合。

对于含大量无机硫的原料气，通常采用湿法脱硫。湿法脱硫有着突出的优点。首先，脱硫剂为液体，便于输送；其次，脱硫剂较易再生并能回收富有价值的化工原料硫磺，从而构成一个脱硫循环系统实现连续操作。因此，湿法脱硫广泛应用于以煤为原料及以含硫较高的重油、天然气为原料的制氨流程中。当气体净化度要求很高时，可在湿法脱硫之后串连干法脱硫，使脱硫在工艺上和经济上都更合理。

2.1.1.1 湿法氧化法脱硫的基本原理

湿法氧化法脱硫包含两个过程。一是脱硫剂中的吸收剂将原料气中的硫化氢吸收；二是吸收到溶液中的硫化氢的氧化以及吸收剂的再生。

1. 吸收的基本原理及吸收剂的选择

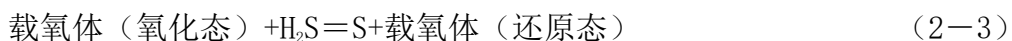
硫化氢是酸性气体，其水溶液呈酸性，吸收过程可表示为：

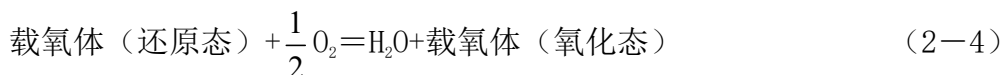


故吸收剂应为碱性物质，使硫化氢的吸收平衡向右移动。工业中一般用碳酸钠水溶液或氨水等作吸收剂。

2. 再生的基本原理与催化剂的选择

碱性吸收剂只能将原料气中的硫化氢吸收到溶液中，不能使硫化氢氧化为单质硫。因此，需借助其它物质来实现。通常是在溶液中添加催化剂作为载氧体，氧化态的催化剂将硫化氢氧化为单质硫，其自身呈还原态。还原态催化剂在再生时被空气中的氧氧化后恢复氧化能力，如此循环使用。此过程可示意为：





总反应式：硫化氢在载氧体和空气的作用下发生日下反应



显然，选择适宜的载氧催化剂是湿法氧化法的关键，这个载氧催化剂必须既能氧化硫化氢又能被空气中的氧氧化。因此，从氧化还原反应的必要条件来衡量，此催化剂的标准电极电位的数值范围必须大于硫化氢的电极电位小于氧的电极电位，即： $0.141\text{V} < E_0 < 1.23\text{V}$ 。实际选择催化剂时考虑到催化剂氧化硫化氢，一方面要充分氧化为单质硫，提高脱硫液的再生效果；另一方面又不能过度氧化生成副产物硫代硫酸盐和硫酸盐，影响脱硫液的再生效果。同时，如果催化剂的电极电位太高，氧化能力太强，再生时被空气氧化就越困难。因此，常用有机醌类作催化剂，其 E_0 的范围是 $0.2 \sim 0.75\text{V}$ ，其它类型催化剂的 E_0 一般为 $0.141 \sim 0.75\text{V}$ 。

2.1.1.2 栲胶脱硫法

目前化学脱硫主要纯碱液相催化法，要使 HS^- 氧化成单质硫而又不发生深度氧化，那么该氧化剂的电极电位应在 $0.2\text{V} < E < 0.75\text{V}$ 范围内，通常选栲胶，PDS，ADA。以栲胶为例说明脱硫过程基本原理。

栲胶的主要组成丹宁（约 70%），含有大量的邻二或邻三羟基酚。多元酚的羟基受电子云的影响，间位羟基比较稳定，而连位和邻位羟基很活泼，易被空气中氧所氧化，用于脱硫的栲胶必须是水解类热溶栲胶，在碱性溶液中更容易氧化成醌类，氧化态的栲胶在还原过程中氧取代基又还原成羟基。

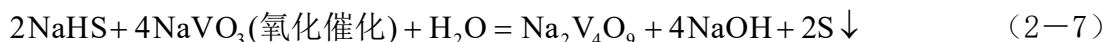
1. 栲胶法脱硫基本原理

(1) 化学吸收



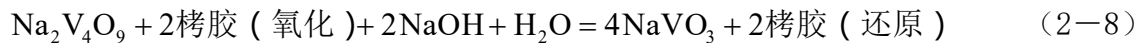
该反应对应的设备为填料式吸收塔。由于该反应属强碱弱酸中和反应，所以吸收速率相当快的。

(2) 元素硫的析出



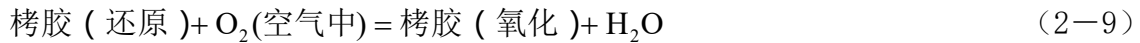
该反应对应设备为吸收塔，但在吸收塔内反应有少量进行，主要在富液槽内进行。

(3) 氧化剂的再生



该反应对应设备为富液槽和再生槽进行。

(4) 载氧体（栲胶）的再生



该反应对应设备再生槽进行。

以上四个反应方程式总反应为



2. 栲胶法脱硫的反应条件

(1) 溶液的 pH

提高 PH 能加快吸收硫化氢的速率，提高溶液的硫容，从而提高气体的净化度，并能加快氧气与还原态栲胶的反应速率。但 pH 过高，吸收二氧化碳的量增多，且易析出 NaHCO_3 结晶，同时降低钒酸盐与硫化物反应速率和加快了生成硫代硫酸钠的速率。

因此通过大量的实验证明：pH=8.1~8.7 为适宜值。



方程式(2-12)进行主要源于硫化氢钠与偏钒酸钠在富液槽未进行彻底，或者说富液槽反应器并没有完成任务，而是将部分硫化氢钠后移到再生槽的结果所致。以上原因发生要么是富液在富液槽停留时间太短，要么偏钒酸钠浓度不到位。溶液中的碳酸钠和碳酸氢钠当量浓度之和为溶液总碱度。PH 随总碱度增加而上升，生产中，一般总碱度控制在 $0.4 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ ，如果原料气中二氧化碳含量高，碳酸氢钠浓度大，pH 下降，可从系统中引出一部分溶液约为总量的 1%~2%，加热到 90°C 脱除二氧化碳，如此经过 2h 的循环脱除即可恢复初始 PH。

(2) 偏钒酸钠含量

偏钒酸钠含量高，氧化 HS^- 速率快，偏钒酸钠含量取决于它能否在进入再生槽前全部氧化完毕。否则就会有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 生成，太高不仅造成偏钒酸钠的催化剂浪费，而且直接影响硫磺纯度和强度（一般太高会使硫锭变脆），生产中一般应加入 $1 \sim 1.5 \text{ g/L}$ 。

(3) 栲胶含量

化学载氧体，作用将焦钒酸钠氧化成偏钒酸钠，如果含量低直接影响再生效果和吸

收效果，太多则易被硫泡沫带走，从而影响硫磺的纯度。生产中一般应控制在 $0.6 \sim 1.2$ g/L。

(4) 温度

① 提高温度虽然降低硫化氢在溶液中的溶解度，但加快吸收和再生反应速率，同时也加快生成的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 副反应速率。

② 温度低，溶液再生速度慢，生成硫膏过细，硫化氢难分离，并且会因碳酸氢钠，硫代硫酸钠，栲胶等溶解度下降而析出沉淀堵塞填料，为了使吸收再生和析硫过程更好地进行，生产中吸收温度应维持在 $30 \sim 45^\circ\text{C}$ ，再生槽温度应维持在 $60 \sim 75^\circ\text{C}$ （在冬季应该用蒸汽加热）。

(5) 液气比

液气比增大，溶液循环量增大，虽然可以提高气体的净化度，并能防止硫磺在填料的沉积，但动力消耗增大，成本增加。因此液气比大小主要取决于原料气硫化氢含量多少，硫容的大小，塔型等，生产一般维持 $11\text{L}/\text{m}^3$ 左右即可。

(6) 再生空气用量及再生时间

① 空气作用使将还原态的栲胶氧化成氧化态的栲胶。

② 空气作用还可以使溶液悬浮硫以泡沫状浮在溶液的表面上，以便捕集，溢流回收硫磺。

③ 空气作用同时将溶解在吸收液中二氧化碳吹除出来，从而提高溶液 PH，实际生产 1kg 硫化氢约需 $60 \sim 110\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 空气，再生时间维持在 $8 \sim 12\text{min}$ 。

3. 栲胶法工艺流程

由湿法脱硫来的半水煤气，含 H_2S ， CS_2 ， COS ， $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ， RSH 等有机和无机硫。经清洗塔除去煤气中的尘粒和部分焦油后进入脱硫塔，在脱硫塔除去无机硫后，进入汽水分离器除去夹带的液体后去罗茨鼓风机。脱硫液经再生泵送入变脱塔，从变脱出来后进入再生槽除去硫泡沫后进入再生槽。再生液经贫液泵再送回脱硫塔。

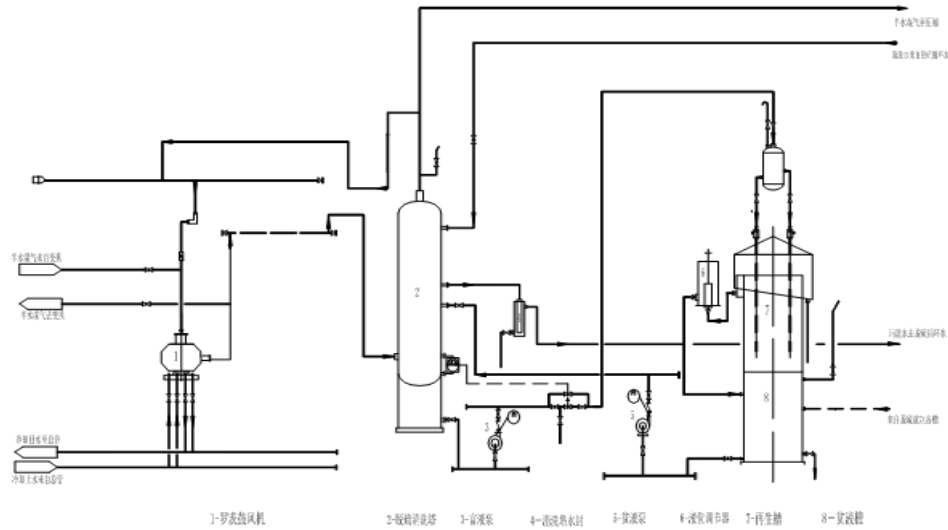


图2-1 半水煤气脱硫工段工艺流程图

2.1.1.3 其它脱硫法简介

1. ADA 法

ADA 法是蒽醌二磺酸钠法的简称，是蒽醌二磺酸钠的英文缩写，我们通常是借用它代表该法所用的氧化催化剂 2, 6-或 2, 7-蒽醌二磺酸钠。

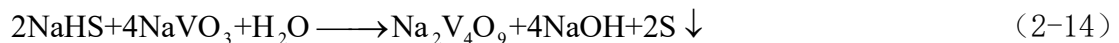
现在工业所用的 ADA 法，实为改良 ADA 法，早期的 ADA 法所用的溶液是由少量的 2, 6-或 2, 7-蒽醌二磺酸钠及碳酸氢钠的水溶液配制而成的。后在工业实践中又逐步加进了偏钒酸钠和酒石酸钾钠等物质。使该法脱硫更趋于完善。

（1）脱硫塔中的反应

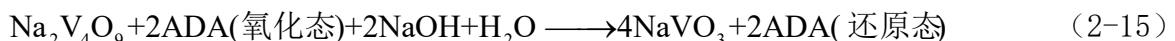
以 PH 为 8.5~9.2 的稀碱液吸收硫化氢生成硫氢化物



硫氢化物与偏钒酸盐反应转化成还原性的焦钒酸钠及单质硫

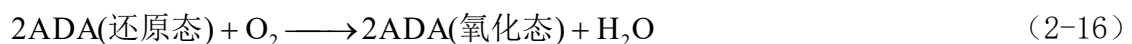


氧化态 ADA 反复氧化焦钒酸钠



（2）氧化槽中（吸收液再生设备）的反应

还原态的 ADA 被空气中的氧氧化恢复氧化态，其后溶液循环使用；



(3) 副反应

气体中若有氧则要发生过氧化反应：



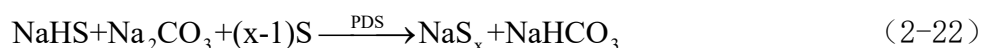
与气体中的二氧化碳和氰化氢，尚有下列副反应：



以上副反应，除第二个副反应所产生的 NaHCO_3 对脱硫无害外，其余均对脱硫过程有害，应设法除去。

PDS 法为酞菁钴的商品名。1959 年美国最先研究酞菁钴催化氧化硫醇，脱除汽油中的硫醇臭味。继后前苏联也曾研究过酞菁钴脱硫法，但该催化剂易被氰化物中毒，未能工业化。知道 20 世纪 80 年代中国东北师范大学攻破此中毒难关。至今酞菁钴脱硫法在中国应用甚广。

PDS 的主要成分为双核酞菁钴磺酸盐，磺酸基主要是提高 PDS 在水中的溶解度。脱硫反应如下：



在整个分子结构中，苯环和钴都呈中心对称。两侧双核的配位中心钴离子起着脱硫的主要作用。但酞菁钴脱硫反应的确切机理，至今还不完全清楚，正在研究之中。

酞菁钴脱硫互换性好，凡属醌—氢醌类的脱硫装置及流程，均可替换以酞菁钴溶液脱硫。脱硫及再生的操作温度、压力、PH 值均可不变。其脱硫净化度及净化值与拷胶法相仿。

酞菁钴价格昂贵，但用量很少，脱硫液中的 PDS 含量仅在数十个 cm^3/m^3 左右。PDS 的吨氨耗量一般在 $1.3 \sim 2.5\text{g}$ 左右，因而运行的经济效益也较显著。

此法也可脱除部分有机硫。若脱硫液中存在大量的氰化物，仍能导致 PDS 中毒，但约经 60h 靠其自身的排毒作用，其脱硫活性可以逐渐恢复。PDS 对人体无毒，不会发生设备硫堵，无腐蚀性。

2.1.2 干法脱硫

2.1.2.1 铁钼加氢转化法

经湿法脱硫后的原料气中含有 CS₂、C₄H₄S、RSH 等有机硫，在铁钼催化剂的作用下，能绝大部分加氢转化成容易脱除的 H₂S，然后再用氧化锰脱除之，所以铁钼加氢转化法是脱除有机硫很有效的预处理方法。

1. 基本原理

在铁钼催化剂的作用下，有机硫加氢转化为 H₂S 的反应如下



上述反应平衡常数都很大，在 350~430℃ 的操作温度范围内，有机硫转化率是很高的，其转化反应速率对不同种类的硫化物而言差别很大，其中噻吩加氢反应速率最慢，故有机硫加氢反应速率取决于噻吩的加氢反应速率。加氢反应速率与温度和氢气分压也有关，温度升高，氢气分压增大，加氢反应速率加快。

在转化有机硫的过程中，也有副反应发生，其反应式为



转化反应和副反应均为放热反应，所以生产当中要很好的控制催化剂层的温升。

2. 铁钼催化剂

铁钼催化剂的化学组成是 Fe：2.0%~3.0%，MoO₃：7.5%~10.5%，并以 Al₂O₃ 为载体，催化剂制成 φ7mm×5~6mm 的片状，外观呈黑褐色。耐压强度>1.5MPa（侧压），堆密度为 0.7~0.85kg/L。型号：T202。

氧化态的铁钼催化剂是以 FeO、MoO₃ 的形态存在，对加氢转化反应活性不大，只有经过硫化后才具有很高的活性，其硫化反应如下



3. 工艺操作条件

铁钼催化剂操作温度为 350~450℃；压力 0.7 MPa ~7.0MPa，空速 500~1500h⁻¹。T202 型加氢转化催化剂主要用于焦炉气(天然气)合成氨。

4. 事故处理

铁钼转化器最容易出现的事故就是催化剂超温与结炭。超温的原因一般是因为前工序送来的原料气中氧含量增高所致，如遇此情况，一方面可以打开转化器入口的冷激阀门，向槽内通入蒸汽或低温的煤气来压温，另一方面应立即通知前部工序降低原料气中的氧含量。结炭的原因，是在生产中有时会产生副反应，如



若出现结炭现象，则催化剂活性便会降低。处理的方法是将转化器与生产系统隔离。把槽内可燃气体用氮气或蒸汽置换干净，然后缓慢向槽内通入空气进行再生，在严格控制催化剂温升（最高不超过 450℃）的情况下，通入空气后床层温度不继续上升，且有下降趋势时，分析出入口氧含量相等时，即可认为再生结束。另外气体成分变化，负荷过大也易造成超温。

2.1.2.2 氧化锰脱硫法

1. 基本原理

氧化锰对有机硫的转化反应与铁钼相似，但对噻吩的转化能力非常小，在干法脱硫中，主要起吸收 H₂S 的作用。其反应式为：



2. 氧化锰催化剂

氧化锰催化剂是天然的锰矿石，天然锰矿都是以 MnO₂ 存在，MnO₂ 是不能脱除 H₂S 的，只有还原后才具有活性。因此使用前必须进行还原。其反应式为



生产中是根据需要将锰矿石粉碎成一定的粒度，然后均匀的装入设备内进行升温还原后，催化剂具有了吸收 H₂S 的活性后才可使用。

3. 工艺操作条件

氧化锰催化剂温度一般为 350~420℃，操作压力 2.1MPa 左右，出口总硫可降到

20mg/m³ 以下。催化剂层热点温度 400℃ 左右。

4. 一般事故处理

操作中一般易出现的事故即催化剂层超温，生产中引起催化剂超温的原因是气体负荷的变化，或是铁钼槽来的气体温度超指标造成。此种情况只要及时联系有关工序，减小生产负荷与控制气体成分即可。若催化剂超过规定温度指标，还可开入口冷激阀，用氮气或蒸汽压温。在新装催化剂还原时，由于四价锰（MnO₂）还原成二价锰（MnO），是放热反应，因此，在还原操作时必须严格控制还原气（H₂）含量，否则最易引起催化剂温度猛涨，严重时则会烧结催化剂使其失去活性。

2.1.2.3 氧化锌脱硫法

氧化锌是内表面积较大，硫容量较高的一种固体脱硫剂，在脱除气体中的硫化氢及部分有机硫的过程中，速度极快。净化后的气体中总硫含量一般在 3×10^{-6} （质量百分率）以下，最低可达 10^{-7} （质量百分率）以下，广泛用于精细脱硫。

1. 基本原理

氧化锌脱硫剂可直接吸收硫化氢生成硫化锌，反应式



对有机硫，如硫氧化碳，二硫化碳等则先转化成硫化氢，然后再被氧化锌吸收，反应式



氧化锌脱硫剂对噻吩的转化能力很小，又不能直接吸收，因此，单独用氧化锌是不能把有机硫完全脱除的。

氧化锌脱硫的化学反应速率很快，硫化物从脱硫剂的外表面通过毛细孔到达脱硫剂的内表面，内扩散速度较慢，它是脱硫反应过程的控制步骤。因此，脱硫剂粒度小，孔隙率大，有利于反应的进行。同样，压力高也能提高反应速率和脱硫剂的利用率。上述即为氧化锌脱硫剂反应机理。

2. 氧化锌脱硫剂

氧化锌脱硫剂是以氧化锌为主体（约占 95% 左右），并添加少量氧化锰，氧化铜或氧化镁为助剂，T301 型氧化锌脱硫剂的主要性能如下。

外观：白色或浅灰色条状物；堆密度：1~1.3 g / mL；强度： $\geq 40\text{N} / \text{cm}^2$ ；适宜温度：200~400℃；出口气体含硫量： 10^{-7} （质量百分率）。

氧化锌脱硫剂装填后不需还原，升温后便可使用。T305 型脱硫剂是一种适应性较强的新型脱硫剂，能在苛刻条件下，保持很高的活性与硫容量，并具有耐高水汽的特性。

脱硫剂装入设备后，用氮气置换至 $\text{O}_2 < 0.5\%$ 以下，再用氮气或原料气进行升温，升温速度：常温~120℃，为 30~50℃/h，120℃恒温 2h；120~220℃（或 220℃以上）为 50℃ / h；220℃（或 220℃以上）恒温 1h。恒温过程中即可逐步升压，每 10min 升 0.5MPa，直到操作压力。在温度、压力达到要求后先维持 4h 的轻负荷生产，然后再逐步随系统一起加大负荷，转入正常生产。

3. 工艺操作条件

（1）温度

温度升高，反应速率加快，脱硫剂硫容量增加。但温度过高，氧化锌的脱硫能力反而下降，工业生产中，操作温度在 200~400℃之间。脱除硫化氢时可在 200℃左右进行，而脱除有机硫时必须在 350~400℃。

（2）压力

氧化锌脱硫属内扩散控制过程，因此，提高压力有利于加快反应速率。生产中，操作压力取决于原料气的压力和脱硫工序在合成氨生产中的部位。操作压力一般为 0.7~6.0MPa。

（3）硫容量

硫容量是指单位质量新的氧化锌脱硫剂吸收硫的量。如 15% 硫容量是指 100kg 新脱硫剂吸收 15kg 的硫。硫容量与脱硫剂性能有关，同时与操作条件有关。温度降低，气体空速和水蒸汽量增大，硫容量则降低。

4. 工艺流程

工业上为了提高和充分利用硫容，采用了双床串联倒换法。如图 2-2 所示，一般单床操作质量硫容仅为 13%~18%。而采用双床操作第一床质量硫容可达 25% 或更高。当第一床更换新 ZnO 脱硫剂后，则应将原第二床改为第一床操作。

5. 一般事故处理

氧化锌脱硫剂在升温或加压操作中应严格控制升温或加压速率而且升温与加压不

能同时进行，操作过猛，会造成应力作用，粉化脱硫剂。同时，原料气体中水蒸汽过高，由于水蒸汽含盐高，会使脱硫剂层结盐，阻力增加影响整个系统正常生产。如遇上述情况；则：一是严格遵守操作要点，按操作方法进行调节；二是降低水蒸汽含量。必要时更换新的脱硫剂。

2. 2 流程方案的确定

2. 2. 1 各脱硫方法对比

脱硫方法很多，按脱硫剂物理形态可分为干法和湿法两大类，前者所用脱硫剂为固体，后者为溶液。当含硫气体通过这些脱硫剂时，硫化物被固体脱硫剂所吸附，或被脱硫溶液所吸收而除去。

湿法脱硫主要用于脱除原料气中硫化氢。根据脱硫溶液吸收过程性质的不同，湿法脱硫又可分为化学吸收法，物理吸收法和物理化学吸收法三种。

化学吸收法 在化学吸收法中，脱硫溶液与硫化氢发生了化学反应。按反应不同，化学吸收法分为中和法和湿式氧化法。中合法，用弱碱性溶液为吸收剂，与原料气中的酸性气体硫化氢进行中和反应，生成硫氢化物而除去。吸收了硫化氢的溶液，在减压、加热的条件下，使硫氢化物分解放出硫化氢，溶液再生后循环使用。中和法主要有烷基醇胺法、氨水法和碳酸法等。湿式氧化法，用弱碱性溶液吸收原料气中的硫化氢，生成硫氢化物，再借助溶液中载氧体（催化剂）的氧化作用，将硫氢化物氧化成元素硫，同时获得副产品硫磺，然后还原载氧体，再被空气氧化成氧化态的载氧体，使脱硫溶液得到再生后循环使用。根据所用载氧体的不同，湿式氧化法主要有蒽醌二磺酸钠法（简称 ADA 法）、氨水对苯二酚催化法、铁氨法、硫酸锰-水杨法、硫酸锰-水杨酸-对苯二酚法（简称 MSQ 法）、改良砷碱法和栲胶法等。与中和法相比，湿式氧化法脱硫的优点是反应速度快，净化度高，能直接回收硫磺。目前国内中、小氨厂绝大部分采用湿式氧化法脱硫，因此原料气中有机硫含量高时，变换后气体中硫化氢含量增加，需要经过二次脱硫。

物理吸收法 是依靠吸收剂对硫化物的物理溶解作用进行脱硫的。当温度升高、压力降低时，硫化物解吸出来，使吸收剂再生，循环使用。吸收剂一般为有机溶剂，如甲醇、聚乙二醇二甲醚、碳酸丙烯酯等。这类方法除了能脱硫化氢外，还能脱除有机硫和二氧化碳。生产中往往用这些溶剂，同时脱除原料气中的酸性气体硫化物和二氧化碳。

物理化学吸附法 用环丁砜的烷基醇的混合溶液，脱除原料气中硫化物的过程，属于物理化学吸收过程，称为环丁砜法。溶液中的环丁砜是物理吸收剂，烷基醇胺为化学吸收剂。我国有少数中型氨厂采这种方法脱硫。

干法脱硫是用固体脱硫剂，脱除原料气中硫化物。优点是既能脱除硫化氢，又能脱除有机硫，净化度高，可将气体中硫化物脱除至 $1\text{cm}^3/\text{m}^3$ 以下。缺点是再生比较麻烦或者难以再生，回收硫磺比较困难，设备体积较大，有些为间歇操作，一般只作为脱除有机硫和精细脱硫的手段。在气体中含硫量高的情况下，应先采用湿法除去绝大部分的硫化氢，再采用干法脱除有机硫的残余硫化氢。常用的干法脱硫有氧化锌法、钴钼加氢法、活性炭法、分子筛法等。

目前我国以天然气的轻油为原料的大型氨厂，通常先采用烷基醇胺等湿法，除去天然气或轻油中大部分硫化物。以煤和重油为原料的大型氨厂，用甲醇洗法脱除原料气中的硫化物和二氧化碳等酸性气体。绝大部分中小型氨厂，均采用湿式氧化法脱除原料气中的硫化物，部分厂采用氧化锌等干法脱除残余的硫化物，有铜洗的氨厂，经过湿式氧化法脱硫后不再设置干法脱硫，因为铜洗过程可以除去残余的硫化氢。但近年来，有铜洗的氨厂，在湿法脱硫之后，也串接了干法脱硫，这样可以降低铜洗过程中的铜消耗和防止氨合成催化剂中毒。

本课题是采用湿法对水气煤脱硫，主要是采用栲胶脱硫法，栲胶法是我国特有的脱硫技术，是目前国内使用较多的脱硫方法之一。该法主要有砷性栲胶脱硫（以栲胶和偏钒酸钠作催化剂）和氨法栲胶（以氨代替砷）两种。栲胶是由植物的果皮、叶和干的水淬液熬制而成。主要成分是丹宁，由于来源不同，丹宁组分也不同，但都是化学结构十分复杂的多羟基芳香烃化合物组成，具有酚式或醌式结构。

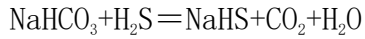
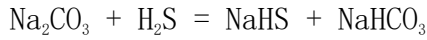
栲胶法有如下优点：（1）栲胶资源丰富，价廉易得，运行费用比改良 ADA 低。（2）基本上无硫堵塔的问题。（3）栲胶既是氧化剂又是钒的配合剂，溶液的组成比改良 ADA 法简单。（4）栲胶脱硫液腐蚀性小。（5）栲胶需要熟化预处理，栲胶质量及其配制方法得当与否是决定栲胶法使用效果的主要因素。

2.2.2 栲胶脱硫法的理论依据

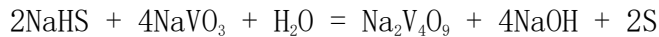
栲胶脱硫是利用碱性栲胶水溶液从气体中脱除硫化氢，属于二元氧化还原过程。栲胶是有酚式结构的多羟基化合物，是一种良好的载氧体，又能对多种重金属离子起络合

作用。其脱硫反应机理如下：

1) 碱性溶液吸收 H_2S 的反应：



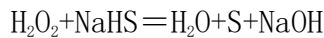
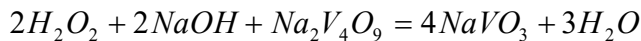
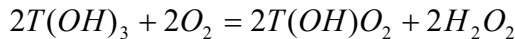
2) $NaHS$ 与偏钒酸钠反应生成焦钒酸钠：硫氢化钠与偏钒酸钠反应生成焦钒酸钠，析出单质硫。



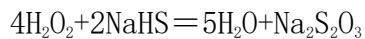
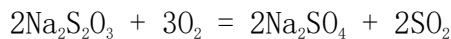
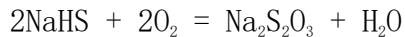
3) 将 $Na_2V_4O_9$ 氧化成偏钒酸钠：醌态栲胶氧化四价钒络离子为五价钒络离子使钒络离子恢复活性而醌态栲胶被还原为酚态栲胶失去活性。



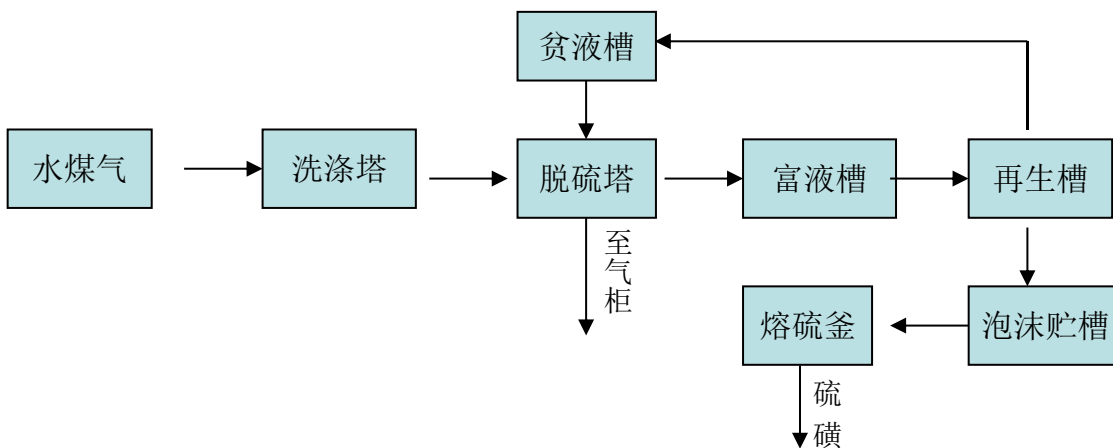
4) 还原态栲胶的氧化：酚态栲胶被氧化获得再生，同时生成 H_2O_2 。



此外，在生产中还有生成硫代硫酸钠的副反应：



2.2.3 工艺流程方框图



2.3 生产流程的简述

2.3.1 简述物料流程

2.3.1.1 气体流程

半水煤气从造气车间出来后，经过洗涤塔除尘、降温，水封后，从脱硫塔的底部进入塔内，脱硫液从塔顶喷淋而下，水煤气与碱性栲胶溶液在塔内逆向接触，其中的大部分硫化氢气体被溶液吸收，脱硫后的气体从塔顶出来至气柜。

2.3.1.2 溶液流程

从脱硫塔顶喷淋下来的溶液，吸收硫化氢后，称为富液，经脱硫塔液封槽引出至富液槽（又称缓冲槽）。在富液槽内未被氧化的硫氢化钠被进一步氧化，并析出单质硫，此时，溶液中吸收的硫以单质悬浮状态存在。出富液槽的溶液用再生泵加压后，打入再生槽顶部，经喷射器高速喷射进入再生槽，同时吸入足够的空气，以达到氧化栲胶和浮选硫膏之目的。再生后的溶液称为贫液，贫液经液位调节器进入贫液槽，出贫液槽的贫液用脱硫泵打入脱硫塔顶部，经喷头在塔内喷淋，溶液循环使用。再生槽浮选出的单质硫呈泡沫悬浮于液面上，溢流至硫泡沫槽内，上部清液回贫液槽循环使用，沉淀出的硫膏入熔硫釜生成副产品硫磺。

2.3.1.3 硫磺回收流程

超级克劳斯工艺是由荷兰 Co m Pr im o 公司与 V E G 气体研究院和 Ut r ec h 大学合作开发并拥有。该工艺采用通过改变以往单纯提高 H Z S 与 5 0 2 反应进程的方法，在传统克劳斯转化之后，最后一级转化段使用新型选择性氧化催化剂，实际上是一种尾气处理工艺，由此来改进克劳斯工艺的硫回收技术。由于在高温段和第一、第二转化段内 H Z S 过量运转，总硫转化率要降低约 1% — 2 %，但这种转化率的损失可在第三转化段由 H Z S 选择氧化增产的元素硫得到补偿。其目的是在没有尾气处理装置的情况下，使经克劳斯法硫磺回收处理过的酸性气体尾气能符合排放要求并尽可能地提高硫磺的回收率。该工艺流程是在传统克劳斯工艺基础上，添加一个选择性催化氧化反应段(超级克劳斯转化器)或最后一级转化反应器改用选择性氧化催化剂处理传统克劳斯硫回收尾气，在通入过量空气的情况下将来自最后一级克劳斯段的过程气中剩余的 H Z S 选择性氧化为元素硫；从超级克劳斯反应器出口来的含有非常少量的 H Z S 过程气进入深冷器，将过程气中的硫磺最大限度的捕集下来，从而将硫磺回收率提高到 9 %

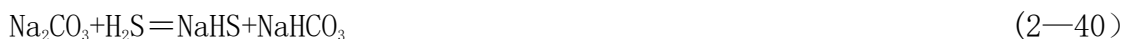
以上。然后，尾气直接送入焚烧炉焚烧后排放。其技术关键是通过控制进入超级克劳斯反应器的 H_2S 浓度，使来自最后一级克劳斯反应器的工艺气与过量空气混合，在超级克劳斯转化器中发生反应，过量空气的存在使 H_2S 的转化率提高，同时超级克劳斯法选择性氧化催化剂还会促进硫蒸汽与工艺气中的水汽发生克劳斯逆反应，因此可以获得硫的高转化率，实际上超级克劳斯工艺克服了普通克劳斯法的缺点，是传统克劳斯工艺的延伸。超级克劳斯硫回收技术有两种类型：超级克劳斯—9 型和超级克劳斯—9.5 型，当最后一级反应器装填超级克劳斯催化剂后总硫回收率为 9 % 和 9.5 %。超级克劳斯—9.5 型则需在二级转化器和选择氧化反应器之间增加一个加氢转化器。在加氢转化器内 H_2O 、 COS 、 CS_2 以及硫蒸汽等所有的硫化物，都被还原成为 H_2S 。超级克劳斯工艺的克劳斯催化反应部分不再控制 $\text{H}_2\text{S} : \text{H}_2\text{O}$ 为 2 : 1，而是控制最后一级克劳斯转化器出口的 H_2S 浓度。在选择性催化氧化反应段反应是热力学完全反应，所以可以获得较高的硫磺回收率，达到了硫回收与尾气处理同时进行的双重功效。

2.3.2 工艺的化学过程

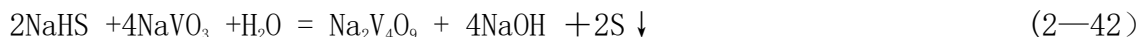
水煤气经过洗涤塔进入脱硫塔，脱硫液从塔顶喷淋下来，气液两相在塔里充分接触后，硫化氢被脱硫液吸收，吸收硫化氢的脱硫液在再生槽中氧化再生后解析出单质硫。

栲胶脱硫的反应过程如下：

(1) 碱性水溶液吸收气相中的 H_2S ，生成 HS^-

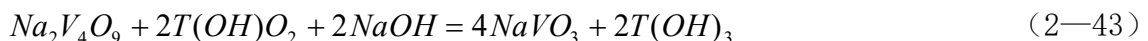


(2) 硫氢化钠与偏钒酸钠反应生成焦钒酸钠，析出单质硫



此反应过程中五价钒被还原成四价钒，但是这个反应不能用吹空气的方法倒转回去使钒再生，必须靠氧化态栲胶将四价钒氧化成五价钒，而还原态栲胶则可利用吹空气再生，这便是栲胶脱硫的根本所在。

(3) 醌态栲胶氧化四价钒络离子为五价钒络离子使钒络离子恢复活性而醌态栲胶被还原为酚态栲胶失去活性。



(4) 酚态栲胶被氧化获得再生，同时生成 H_2O_2



式中 $T(OH)O_2$ ——醌态栲胶

$T(OH)_3$ ——酚态栲胶

气体中含 CO_2 、 O_2 及溶液中的 H_2O_2 引起的副反应



2.3.3 反应条件对反应的影响

2.3.3.1 影响栲胶溶液吸收的因素

I、溶液组分浓度的影响 栲胶法中含有 Na_2CO_3 、 $NaVO_3$ 、 $T(OH)O_2$ ，此外还有生成物 S 、 $NaHCO_3$ 、 $Na_2S_2O_3$ 等，上述组分均影响溶液的吸收。

(1) 溶液中 Na_2CO_3 ：若 Na_2CO_3 过低则吸收 H_2S 不完全，脱硫效果差；若过高则副反应加剧、碱耗大、浪费严重，一般 Na_2CO_3 浓度控制在 $3 \sim 5g/L$ 。

(2) 溶液中 $NaVO_3$ ：若溶液中 $NaVO_3$ 浓度高，析硫快、颗粒小、难分离，且碱耗增大；若浓度低，则副反应加剧， $Na_2S_2O_3$ 的生成速度加快，易析出矾-氧-硫沉淀。其浓度一般控制在 $0.75 \sim 1.0g/L$ 。

(3) 溶液中 $T(OH)O_2$ ：若 $T(OH)O_2$ 过少，则脱硫效率低、胶性差、硫颗粒易沉淀、碱矾消耗大、副反应快； $T(OH)O_2$ 过多，溶液胶性过强硫粒细、出硫差，一般控制在 $1.5 \sim 2.0g/L$ 。

(4) 溶液的 pH 值：溶液的 pH 值过低，不利 H_2S 的吸收和栲胶的氧化，并降低了氧的溶解度，溶液再生差；pH 值过高，则析硫较慢，副反应加快，一般控制在 $8.15 \sim 9.12$ 。

(5) 总碱度：溶液中的碱度较高时，可提高溶液吸氧能力，有利于再生氧化；但过量的碱不仅增加副反应的发生，同时会使硫的回收困难，硫磺产量下降。故碱度应控制在 $21.3 \sim 31.8g/L$ 。

(6) 溶液中 $NaHCO_3$ ：若溶液中 $NaHCO_3$ 浓度高，将使 pH 值升高，对再生吸氧和析

硫都不利。

(7) 悬浮硫的影响 溶液中悬浮硫浓度越低越好，若过高则易发生沉淀从而堵塞管道设备，还会影响吸收再生，同时伴有副反应发生。

II、吸收塔喷淋密度的影响 喷淋密度是指吸收塔内单位截面积的溶液循环量。适当提高喷淋密度，不但利于提高气体净化度，还有利于对填料表面和空隙中硫的冲刷；但喷淋密度过高，则会使溶液质量下降，还会导致系统阻力上升。

III、液气比的影响 液气比增加，溶液的循环量增加，可提高气体的净化度，防止 H₂S 过高，易产生砒-氧-硫沉淀；如液气比小，溶液的循环量小，对气体的净化度有影响，同时产生的硫颗粒易沉积在填料环、管道、设备中，时间长易造成脱硫塔塔阻上涨。但液气比过高则溶液在反应罐和再生槽内的停留时间短，不利于析硫和溶液再生。一般液气比控制稍大些即可。

IV、温度的影响

(1) 半水煤气入塔温度的影响：若半水煤气入塔温度偏低，则煤气中夹带水分分离得好；对栲胶溶液各组分浓度影响小，但温度过低，加剧了气体与溶液的热量交换，会使溶液浓度急剧下降。若半水煤气入塔温度过高，则会使煤气中夹带水分混入溶液，溶液稀释，且易产生溶液夹带，因此，半水煤气的入塔温度应严格控制在 30~35℃ 之间。

(2) 循环系统溶液温度的影响：若循环系统溶液的温度过高，则气体的溶解度降低，不利于吸氧和栲胶液的再生，且副反应加剧；若循环系统温度低则 H₂S 的吸收和析硫反应速度降低，脱硫效率差，因此，溶液温度应控制在 38~50℃ 为宜。

V、液位的影响

(1) 脱硫塔底部液位的影响 脱硫塔底部液位应以系统中的溶液量及循环量为依据，若脱硫塔底液位过低，则易造成气泡夹带，使富液泵不打量；若塔底液位过高，则塔底部空间过小，影响脱硫效果，且易造成满液，因此，应将塔底部液位控制在液位显示的 50%~60% 为宜。

(2) 循环槽液位的影响 循环槽液位可根据循环系统中的溶液量及再生槽和脱硫塔等设备内的液位，溶液循环量进行控制，一般情况下以不低于液位显示的 50% 及不高于循环槽放空管口为宜，以保证贫液泵正常工作及避免循环槽内形成真空。

2.3.3.2 影响溶液再生的因素

溶液的再生是将富液(吸收 H_2S 后的栲胶溶液)变成贫液(再生后的栲胶溶液)的过程,主要是 $\text{T}(\text{OH})_3$ 被 O_2 氧化成 $\text{T}(\text{OH})\text{O}_2$ 过程。影响栲胶再生的主要因素有再生温度,再生压力,再生槽液位,再生空气量及再生时间。

I、温度的影响 温度高再生速度加快,但副产物增多,硫泡沫发粘,不易分离,且氧溶解度降低,所以应控制溶液温度在 $35 \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ 。

II、再生压力的影响 再生槽溶液喷射压力是根据再生槽内硫泡沫的形成和栲胶的氧化情况进行控制的。喷头的开关个数决定了喷射压力的高低,喷射压力越高则空气吸入越多,栲胶再生效果越好,泡沫越易形成,一般不应低于 0.13MPa 。另外要注意将所开喷头分散开,尽量保证喷射均匀,以增大反应面积。

III、再生槽液位的影响 再生槽液位是根据再生槽硫泡沫层的厚度和循环系统的液位来进行控制的,通过调节再生槽上液位调节器平衡管的高度调节液位高低。若液位过高,则会出现溶液溢流过多,跑液严重,影响正常生产;若液位调节过低,则硫泡沫无法溢流,随溶液一起进入脱硫塔内,使塔阻升高,不能正常生产。通常以硫泡沫能均匀溢流、泡沫层厚度适宜为基准进行调节。

IV、再生时间与再生空气量 再生时间长,则再生空气量大,有利于将还原态栲胶氧化成氧化态栲胶。但是再生时间过长,溶液循环量要减小,有可能导致吸收不好,使脱硫塔出口气体 H_2S 超标 ($\text{H}_2\text{S} \leq 2\text{mg/m}^3$),同时再生空气多,副反应加快,一般可根据煤气量相应地调节再生时间与空气量。

2.3.4 工艺条件的确定

2.3.4.1 溶液的组成

根据反应机理、吸收速度以及硫负荷来看,主要由碱液浓度和钒酸盐浓度决定,也就是由栲胶浓度决定,一般都是根据钒酸盐的变化和硫化氢的脱除效率来调整溶液组分和 pH 值。碱度过高吸收硫化氢过多,钒可能会过度还原。实际上 V^{4+} 不可能被栲胶降解及时氧化成 V^{5+} ,当 $\text{pH} > 9$ 时,可能会造成 V^{4+} 的沉淀,引起钒的损失,因此总碱度不宜过高。

pH 值对硫化氢吸收和其氧化成元素硫有着相反影响。过高 pH 值会加大生成硫代硫酸的反应速度。实验证实,脱硫传质过程中,当 $\text{pH} > 9$ 时,认为传质过程为气膜控制,

pH 在 8.6~8.9 之间时,液膜阻力很明显, $\text{pH} < 8.6$ 时,液膜阻力更加增大,因此 pH 值宜控制在 8.5~9.0 之间,栲胶脱硫和 ADA 一样,在氧化反应中是有氢离子参加的,氢离子的浓度对氧化反应还原电位是有很大的影响的,在不同 pH 条件下,栲胶的氧化还原性能可能是不相同的,因此必须严格控制溶液的 pH 值。

由于栲胶脱硫溶液是多种氧化还原物质的混合体,电位值又是该混合体氧化还原性的综合体现。因此测量溶液电位尤为重要。溶液电位除与测量溶液的标准电极电位有关外,主要与溶液中各种氧化态和还原态物质的浓度有关。溶液的电位表明溶液的氧化还原能力的大小,反映溶液再生系统溶液再生的好坏,一般控制溶液的电位值在 -180mV 左右。

2.3.4.2 喷淋密度和液气比的控制

实验证明在 pH 较高条件下,加大脱硫塔内的气流速度即增加气量可提高传质系数。而 pH 值较低时加大溶液量即增大喷淋密度可明显增加脱除硫化氢量。当负荷较低时,喷淋密度影响较小,说明液气比对吸收效果是有影响的,因此,根据生产过程的气量,及时调节溶液循环量,控制喷淋密度和液气比在适宜范围内是非常必要的。适当的液气比一方面可保证气体净化度,防止溶液中 NaHS 浓度过高而产生硫一氧一钒沉淀,另一方面是使其动力消耗不会增得过高,而致提高生产成本,适宜的液气比在设计中已经确定。

2.3.4.3 温度

提高反应温度可加快反应速度,对吸收和再生都有利,冬天温度过低生成硫磺的粒子细,硫泡沫很难捕集,所以在喷射再生槽前设有溶液加热器调节溶液温度。但是温度过高,大于 50°C 就会加快硫代硫酸盐的生成,造成溶液对设备管道的腐蚀。温度超过 60°C 以后,硫代硫酸盐的生成速度急剧上升。

为使吸收、再生和析硫三者都能顺利进行,溶液温度宜控制在 $35\sim 45^{\circ}\text{C}$ 。

2.3.4.4 再生空气量

空气的作用是供氧和形成捕集硫粒的气泡。按 $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ 计算,每公斤硫需要 1.67m^3 空气,采用喷射再生的空气量可能要少一些,主要是在喉管中气液接触好,反应激烈,接触时间也少得多,一般再生时间需要 30min 以上,由于采用喷射再生,12min 就满足了工艺要求,但吹风强度大,达到 $136\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。故空气量不宜过大,过大会

招致空气中的 O_2 与溶液反应，生成硫代硫酸盐和硫酸盐，使碱耗增加，硫酸盐的积累会造成溶液酸性，导致对设备及管道的腐蚀。

2.3.5 主要设备介绍

2.3.5.1 填料塔

填料塔用于要求高的 H_2S 脱除效率。用作脱硫的填料塔每段填料间设有人孔，以供检查用。国内有些直径为 5~6m 大型塔，填料用聚丙烯的塑料鲍尔环（大小为 $\phi 76mm \times 76mm \times 2.5mm$ ），塑料的表面较光滑，所以不易被硫堵塞，用这种填料同时有很高的脱硫效率。

2.3.5.2 氧化槽

世界上使用最多的是有空气分布板的垂直槽，圆形多孔板安装于氧化槽的底部，孔径一般为 2mm，空气压力必须克服氧化槽内溶液的压头与分布板的阻力，空气在氧化器的截面均匀的鼓泡，液体与空气并流向上流动，硫泡沫在槽顶部的溢流堰分离，分离硫后的清液在氧化槽顶部下面一点引出。这种形式的氧化槽需要鼓风机将空气压入。中国很多工厂使用一种自吸空气喷射型的氧化槽，不需要空气鼓风机。液体加压从喷嘴进入，空气从文丘里的喉管吸入。

氧化槽是一大直径的圆槽，槽内放置多支喷射器。氧化槽目前使用最佳的是双套筒二级扩大式，脱硫液通过喷射再生管道反应，氧化再生后，经过尾管流进浮选筒，在浮选筒进一步氧化再生，并起到硫的浮选作用。由于再生槽采用双套筒，内筒的吹风强度较大，不仅有利于氧化再生，而且有利于浮选。内筒上下各有一块筛板，板上有正方形排列的筛孔，直径 15mm，孔间距 20mm，开孔率 44%。内筒吹风强度大，气液混合物的重度小，而内外筒的环形区基本上无空气泡，因此液体重度大。在内筒和环形空间由于重度不同形成循环。

氧化槽的设计有如下三个基本参数①要求的空气流量；②氧化器的直径；③有效的液体容积。空气流量正比于硫的产量、反比于液体在氧化器内的有效高度，比值可按氧化器内每米有效液面高度氧利用率为 0.6%~0.7%来计算。氧化器直径正比于空气流量与空气比重的平方，为了得到良好的硫浮选，空气流速一般选 $25 \sim 30 m^3 / (min \cdot m^2)$ 截面。液体在氧化器的停留时间正比于液体流量，要求的停留时间与氧化器数量有关，当用一个氧化器时，停留时间约 45min，用两个氧化器停留时间不超过 30min，多级氧化器有

较高的气液传质效率，第一个氧化器出来的液体供给第二个氧化器，硫泡沫从第二个氧化器顶部分离，第一个氧化器的空气流量大，增大湍流使传质加快。第二个氧化器空气流量较小，使硫浮选。

2.3.5.3 硫泡沫槽

硫泡沫槽是一锥形底的钢制圆筒，槽顶设有 15~25 转/min 的搅拌机一个，以保持槽内硫泡沫经常呈悬浮状态。此槽容积可按存放 3~6h 的硫泡沫存量计算。

2.3.5.4 过滤器

工业上常用连续作业的鼓形真空过滤机，所需过滤面积可按每 1m² 过滤面积于 1h 内能滤过干燥硫磺 60~80kg 计算。通常采用的真空过滤机，当过滤面积为 10m² 时，其直径为 2.6m，长为 1.3m。

传统的硫回收装置，是将硫泡沫经真空过滤机过滤成硫膏，硫膏再送入熔硫釜中熔融。

中国最近使用戈尔膜过滤器来过滤硫泡沫。该过滤元件是由多振过滤薄膜袋组成，多孔膜的材料是聚四氟乙烯薄膜，可根据工作负荷的大小调整过滤薄膜袋的数量和膜的孔径，以达到良好的过滤效果，单台过滤器的膜面积为 22.5~50m²。

戈尔薄膜滤料由于表面有一层致密而多孔的薄膜，不需要传统滤料的初始滤饼层，一开始过滤就是有效过滤，当经过一段时间后滤饼层积累到一定厚度，同样也影响过滤流量，这时可以给滤料一个以秒计的反向推动力，将滤料表面全部的滤饼迅速而轻松地 从滤料表面推卸下来，称为反清洗。由于聚四氟乙烯自身的化学特性，它与任何物质均不粘连，因而所有的滤饼均可被清洗下来，滤料又恢复新滤料的过滤能力，这样过滤，反清洗，再过滤，再反清洗，一次又一次循环。这一工艺可在同样的时间内达到传统过滤器 5~20 倍的过滤流量，而用传统的过滤材料是无法实现这种频繁的反清洗工艺的。

戈尔过滤器是由罐体、管路、花板、滤芯、气动挠性阀、自动控制系统等组成。戈尔膜过滤器一般安装在硫泡沫槽后。泡沫液经 1#阀进入过滤器，空气经 3#阀排放后关闭 3#阀，溶液经上腔进入贮槽。过滤一段时间后滤饼达到定值时，控制系统进入反冲状态，1#、2#、4#阀自动切换，反冲清膜，滤饼脱离袋沉降到锥底部，系统重新进入过滤状态。滤饼达到一定量时，开 6#阀排硫膏，去熔硫釜熔成硫磺或脱水生成硫膏出售。

使用戈尔膜过滤器，可将硫泡沫高度净化，如进过滤器前悬浮硫含量为 8g/L，出膜

过滤器清液悬浮硫含量 8mg/L，取出的硫是硫膏，水分含量低，缩短了熔硫釜的熔硫时间，并节省蒸汽。

2.3.5.5 熔硫釜

熔硫釜是一个装有直接蒸汽和间接蒸汽加热的设备，其操作压力通常为 0.4MPa。其容积按能充满 70%~75% 计算，而放入的硫泡沫含有 40%~50% 的水分。对于直径 1.2m，有效高度 2.5m 的熔硫釜，每次熔化所需的时间约为 3~4h。

脱硫主要设备都用碳钢制作，为了防腐，在吸收塔、再生器的内表面可用适当的涂料涂刷。中国常用大漆、环氧树脂作涂料。中国介绍，用玻璃纤维加强聚酯涂料，在液体浸湿到的部位涂刷 1.5~2.0mm 厚。溶液泵的主要部分要用不锈钢制作，卧式再生槽的喷射器也用不锈钢，泵的密封用机械密封，以减少溶液的漏损。

第3章 物料衡算和热量衡算

3.1 物料衡算

3.1.1 基础数据

表 3-1 半水煤气成分

组分	N ₂	CO ₂	CO	H ₂	O ₂	CH ₄
体积/%	21.2	9.0	28.0	40.0	0.2	1.6

表 3-2 脱硫液成分

组分	Na ₂ CO ₃	NaHCO ₃	总碱	总钒	栲胶
浓度 (g/L)	5.0	50.6	26.8	0.6	1.5

- (3) 半水煤气中硫化氢含量 $C_1=528 \text{ mg/m}^3$
- (4) 净化气中硫化氢含量 $C_2=5.3 \text{ mg/m}^3$
- (5) 入洗涤塔的半水煤气的温度 $t_1=60^\circ\text{C}$
- (6) 出洗涤塔入脱硫塔的半水煤气的温度 $t_2=45^\circ\text{C}$
- (7) 出脱硫塔半水煤气的温度 $t_3=41^\circ\text{C}$
- (8) 入脱硫塔半水煤气的压力 $P=0.125 \text{ MPa}$ (绝压)

3.1.2 计算原料气的体积及流量

以每年 300 个工作日，每天工作 24 小时，则每小时生产合成氨为：

$$200000 \div (300 \times 24) = 27.78 \text{ t/h}$$

考虑到在合成时的损失，则以每小时生产 27.78 吨计算为基准，所以

$$n_{\text{NH}_3} = 27780 \text{ Kg} \div 17 \text{ Kg/Kmol} = 1634.12 \text{ Kmol}$$

则合成 NH₃ 所需要 N₂ 的物质的量为

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{NH}_3} \div 2 = 817.06 \text{ Kmol}$$

考虑到半水煤气经过洗涤、脱硫、变换等工序到合成的过程中氮气的损失，则损失率以 1%计，则半水煤气中氮气的物质的量为

$$n_{\text{N}_2} = 817.06 \times (1+1\%) = 825.23 \text{ Kmol}$$

所以原料气中 N₂ 的体积为

$$VN_2=22.4Nm^3/Kmol \times 825.23Kmol=18485.152Nm^3$$

根据原料气中各气体的体积比，则其它气体的体积为

$$VCO_2=8.77 \div 19.55 \times VN_2=8292.3163Nm^3$$

$$VCO=27.82 \div 19.55 \times VN_2=26304.7022Nm^3$$

$$VH_2=43.45 \div 19.55 \times VN_2=41083.3685Nm^3$$

$$VO_2=0.4 \div 19.55 \times VN_2=378.2128Nm^3$$

$$VCH_4=1.6 \div 19.55 \times VN_2=1512.8513Nm^3$$

$$\text{则总气体的体积 } V=VN_2+VCO_2+VCO+VH_2+VO_2+VCH_4$$

$$=18485.152Nm^3+8292.3163Nm^3+26304.7022Nm^3+41083.3685Nm^3+378.2128Nm^3+1512.8513Nm^3=96056.6031Nm^3$$

根据气体方程，将 0℃、101.325KPa 下的体积换算成 125KPa、45℃时的体积 V_0

$$V_0=101.325 \times 96056.6031 \times (273.15+45) / (125 \times 273.15) m^3=90691.07m^3$$

则进入脱硫塔的气体的流量为 $G=90691.07m^3/h$

3.1.3 根据气体中 H_2S 的含量计算 H_2S 的质量

$$1. \text{入脱硫塔中 } H_2S \text{ 的质量: } m_1=528mg/m^3 \times 90691.07m^3=47.885Kg$$

2. 根据设计要求，出塔气体中 H_2S 的含量为 1.5~8mg/ m^3 ，取出塔气中 H_2S 的含量为 5.3 mg/ m^3 ，则塔的脱硫效率是 $\eta = (528-5.3) / 528 \times 100\%=99.0\%$ 。

3. 由于原料气中 H_2S 的含量低，故在脱硫的过程中原料气进入脱硫塔和出脱硫塔的体积流量视为不变，则出塔气体的流量 $W_0 \approx 90691.07m^3/h$

$$\text{所以出塔气中 } H_2S \text{ 的质量为 } m_2=5.3mg/m^3 \times 90691.07m^3=0.4807Kg$$

$$\text{故在脱硫塔中吸收的 } H_2S \text{ 的质量为 } G_1=m_1-m_2=47.885-0.4807=47.4043Kg$$

4. 脱硫液循环量的计算

取脱硫液中硫容量为 $S=100g/m^3$ ，根据液气比 $L/G=(C_1-C_2)/S$

式中： C_1 为进脱硫塔气体中硫化氢的含量，g/ m^3

C_2 为出脱硫塔气体中硫化氢的含量，g/ m^3

S 为硫容量，g/ m^3

L 为脱硫液的循环量， m^3/h

G 为进脱硫塔气体的流量， m^3/h

则液气比为 $L/G = (0.5280 - 0.0053) / 100 = 0.0052$

脱硫液的循环量 $L = 0.0052 \times 90691.07 = 471.594 \text{ m}^3/\text{h}$

因脱硫液在循环中有损失及再生率为 95%，取损失率为 10%

则液体的循环量为 $L_T = L (1 + 10\%) = 471.594 \times (1 + 10\%) = 518.7534 \text{ m}^3/\text{h}$

5. 生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗的 H_2S 的质量 G_2 , Kg/h

取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的生成率为 H_2S 脱除量的 8%，则

$$G_2 = 47.4043 \times 8\% = 3.792344 \text{ Kg/h}$$

6. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的生成量 G_3 , Kg/h



$$G_3 = G_2 M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} / (2M_{\text{H}_2\text{S}})$$

式中 $M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ —— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的分子量

$M_{\text{H}_2\text{S}}$ —— H_2S 的分子量

$$G_3 = 3.792344 \times 158 / (2 \times 34) = 8.812 \text{ Kg/h}$$

7. 理论硫回收量 G_4 , Kg/h

$$G_4 = (G_1 - G_2) \times M_{\text{S}} / M_{\text{H}_2\text{S}}$$

式中 M_{S} —— 硫的分子量

$$G_4 = (47.4043 - 3.792344) \times 32 / 34 = 41.047 \text{ Kg/h}$$

理论硫回收率， $\psi = G_4 / G_1$

$$\psi = 41.047 / 47.4043 \times 100\% = 86.59\%$$

8. 生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗的纯碱量 G_5 , Kg/h

$$G_5 = G_3 M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} / M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

式中 $M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ —— Na_2CO_3 的分子量

$$G_5 = 8.812 \times 106 \div 158 = 5.912 \text{ Kg/h}$$

9. 硫泡沫生成量 G_6 , Kg/m³

$$G_6 = G_4 / S_1$$

式中 S_1 —— 硫泡沫中硫含量，kg/m³，取 $S_1 = 30 \text{ kg/m}^3$

$$G_6 = 41.047 \text{ kg/h} \div 30 \text{ kg/m}^3 = 1.368 \text{ m}^3/\text{h}$$

10. 入熔硫釜硫膏量

$$G_7 = G_4 / S_2$$

式中 S_2 ——石膏含硫量，取 $S_2 = 98\%$ （质量分数）

$$G_7 = 41.047 \div 98\% = 41.885 \text{ Kg/h}$$

表 3-3 物料衡算表（以每小时计）：

入脱硫塔气体流量	90691.07m ³	出脱硫塔气体流量	90691.07m ³
脱硫液循环量	471.594m ³	硫泡沫生成量	1.368 m
硫化氢吸收量	47.4043Kg	石膏量	41.885Kg
消耗的纯碱量	5.912Kg	硫代硫酸钠生成量	8.812Kg

3.2 热量衡算（以 0℃为计算基准）

3.2.1 基础数据

① 半水煤气的平均式量 $M = (28 \times 21.2\%) + (44 \times 9.0\%) + (28 \times 28.0\%) + (2 \times 40.0\%) + (32 \times 0.2\%) + (16 \times 1.6\%) = 18.856 \text{ kg/kmol}$

半水煤气的密度：

$$\rho_g = PM / TR = 1.25 \times 18.856 \times 10^2 / [(273.15 + 40) \times 8.314] = 0.905 \text{ kg/m}^3$$

半水煤气的质量流量 $G_0 = V_0 \rho_g = 90691.07 \times 0.905 \text{ kg/h} = 82075.41835 \text{ kg/h}$

② 脱硫液密度计算

用公式： $\rho_L = 1.0641 - 0.000446T$ （g/cm³）

脱硫液入脱硫塔时的温度 $T^\lambda = 45^\circ\text{C}$ ，则

$$\rho_L^\lambda = 1.0641 - 0.000446 \times 45 = 1.04403 \text{ g/cm}^3 = 1044.03 \text{ kg/m}^3$$

入脱硫塔脱硫液的质量流量

$$W_L^\lambda = 6401.26 \rho_L^\lambda = 6683107.47 \text{ kg/h}$$

脱硫液出脱硫塔是的温度 $T^\text{出} \approx 45^\circ\text{C}$ ，则

$$\rho_L^\text{出} \approx \rho_L^\lambda$$

出脱硫塔脱硫液的质量流量

$$W_L^\text{出} \approx W_L^\lambda$$

③ 平均比热容的计算

根据比热容的计算式

$$C_p = a + bT + cT^2, \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

将半水煤气中的各组分的 a、b、c 值列于表中

表 3-4

物质	CO	H ₂	CO ₂	N ₂	O ₂
a	26.537	26.88	26.75	27.32	28.17
b/10 ⁻³	7.6831	4.347	42.258	6.226	6.297
c/10 ⁻⁶	-1.172	-0.3265	-14.25	-0.9502	-0.7494

例如在 60℃ 的比热容:

$$\text{CO: } C_p = 26.537 + 7.6831 \times 10^{-3} \times (273.15 + 60) - 1.172 \times 10^{-6} \times (273.15 + 60)^2 = 28.967 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$\text{H}_2: C_p = 26.88 + 4.347 \times 10^{-3} \times (273.15 + 60) - 0.3265 \times 10^{-6} \times (273.15 + 60)^2 = 28.292 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$\text{CO}_2: C_p = 26.75 + 42.258 \times 10^{-3} \times (273.15 + 60) - 14.25 \times 10^{-6} \times (273.15 + 60)^2 = 40.832 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$\text{N}_2: C_p = 27.32 + 6.226 \times 10^{-3} \times (273.15 + 60) - 0.9502 \times 10^{-6} \times (273.15 + 60)^2 = 29.289 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$\text{O}_2: C_p = 28.17 + 6.297 \times 10^{-3} \times (273.15 + 60) - 0.7494 \times 10^{-6} \times (273.15 + 60)^2 = 30.275 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$\text{平均比热容 } C_{pm} = \sum Y_i \times C_{pi}$$

式中 Y_i ——各气体的体积分数

C_{pi} ——各气体的比热容

$$\text{故半水煤气在 60 摄氏度的比热容 } C_p^{60} = 29.78 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

同理:

$$\text{半水煤气在 45 摄氏度的比热容 } C_p^{45} = 29.30 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

$$\text{半水煤气在 41 摄氏度的比热容 } C_p^{41} = 29.30 \text{ KJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$$

④脱硫液的比热容 C_p , J/(g·°C)

$$C_p = 3.839 + 0.00352T$$

脱硫液的进口温度为 41℃, 则进口时的比热容

$$C_{p1}=3.839+0.00352\times 41=3.9833\text{J}/(\text{g}\cdot^{\circ}\text{C})=3.983\text{KJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$$

脱硫液的出口温度约为 41°C , 则出口时的比热容

$$C_{p2}\approx C_{p1}$$

3.2.2 洗涤塔热量衡算

①洗涤塔热负荷 Q_1 , KJ/h

$$Q_1=G_0(C_p^{60}t_1-C_p^{45}t_2)$$

式中 G_0 ——入洗涤塔半水煤气量

$$Q_1=82075.41835/18.856\times(29.78\times 60-29.30\times 40)=2.676\times 10^6\text{KJ}$$

②冷却水消耗量 W_3 , m^3/h

$$W_3=Q_1/(\text{CH}_2\text{O}\cdot\Delta t)$$

式中 Δt ——冷却水温升, 取 $\Delta t=5^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_2\text{O}=4.2\text{KJ}/(\text{Kg}^{\circ}\text{C})$, $\rho=1000\text{Kg}/\text{m}^3$

$$W_3=2.676\times 10^6/(4.2\times 1000\times 5)=127.429\text{m}^3/\text{h}$$

3 硫泡沫槽热量衡算

①硫泡沫槽热负荷, KJ

$$Q_2=V_F\rho_F C_F(t_3-t_4)$$

式中 V_F ——硫泡沫体积, m^3 , $V_F=G_6=13.68\text{m}^3$

ρ_F ——硫泡沫密度, kg/m^3 , $\rho_F=1100\text{kg}/\text{m}^3$

C_F ——硫泡沫比热容, $\text{KJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$, $C_F=3.68\text{KJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$

t_3 ——槽中硫泡沫末温, $^{\circ}\text{C}$, $t_3=64.5^{\circ}\text{C}$

t_4 ——槽中硫泡沫初温, $^{\circ}\text{C}$, $t_4=41^{\circ}\text{C}$

$$Q_2=13.68\times 1100\times 3.68\times(64.5-41)=13.01\times 10^5\text{KJ}$$

②蒸汽消耗量 W_4 , kg/h

$$W_4=Q_2/r_1$$

式中 r_1 —— 130°C 蒸汽的液化热, KJ/kg , $r_1=2177.6\text{KJ}/\text{kg}$

$$W_4=Q_2/r_1=13.01\times 10^5/2177.6=597.45\text{kg}$$

4 熔硫釜热量衡算

① 熔硫釜热负荷 Q_3 , KJ/釜

$$Q_3=G_8C_s\rho_s(t_5-t_6)+0.98G_8\rho_sC_h+4\lambda F_6(t_5-t_6)$$

式中 G_8 ——每一釜石膏量, m^3 /釜, 设全容积为 $240m^3$, 熔硫釜装填系数为 75%, 则
 $G_8=240 \times 0.75=180m^3$

C_s ——石膏比热容, $KJ/(kg \cdot ^\circ C)$, $C_s=1.8KJ/(kg \cdot ^\circ C)$

ρ_s ——石膏密度, kg/m^3 , $\rho_s=1770kg/m^3$

t_5 ——加热终温, $^\circ C$, $t_5=150^\circ C$

t_6 ——入釜温度, $^\circ C$, $t_6=64.5^\circ C$

C_h ——石膏的熔融热, KJ/kg , $C_h=49.8 KJ/kg$

λ ——熔硫釜向周围空间的散热系数, $KJ/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$, $\lambda=12.56 KJ/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$

F_6 ——熔硫釜表面积, m^2 , $F_6=190m^2$

4——熔一釜所需时间, h

0.98——石膏中含石膏 98%

$G_8 C_s \rho_s (t_5 - t_6)$ 表示石膏升温吸收热量; $0.98 G_8 \rho_s C_h$ 表示石膏熔融吸收热量; $4 \lambda F_6 (t_5 - t_6)$ 表示向环境散热量。

$Q_3=180 \times 1.8 \times 1770 \times (150 - 64.5) + 0.98 \times 180 \times 1770 \times 49.8 + 4 \times 12.56 \times 190 \times (150 - 64.5) = 64785531.6 KJ/釜$

②蒸汽消耗量, W_5 , $KJ/釜$

$$W_5 = Q_3 / r_2$$

式中 r_2 —— $130^\circ C$ 蒸汽的液化热, KJ/kg , $r_2=2177.6 KJ/kg$

$W_5=64785531.6/2177.6=29750.88 Kg/釜$

表 3-5 热量衡算表:

收入 KJ/kg			支出 KJ/kg	
洗 涤塔 (/ h)	半水煤气带入的热量 $G_0 C_0$	7.78×10^6	半水煤气带出的热量	0.091×10^6
	ρt_1		冷却水吸收的热量	26.76×10^6
	总 和	7.78×10^6	总 和	26.851×10^6
硫 泡沫槽 (/h)	脱硫液带入的热量	2.77×10^5	脱硫液带出的热量	2.99×10^5
	蒸汽冷凝放出的热量	13.01×10^5		
	总 和	15.78×10^5	总 和	2.99×10^5

熔 硫釜/ (釜)	石膏带入的热量	4.624×10^5	石膏带出的热量	1.302×10^6
	蒸汽冷凝放出的热量	8.502×10^5	环境吸收的热量	0.107×10^5
	总和	1.3126×10^6	总和	1.3126×10^6

第 4 章 主要设备的工艺计算和设备选型

4.1 主要设备的工艺尺寸

4.1.1 填料吸收塔计算

4.1.1.1 塔径

利用贝恩-霍根关联式计算^[10]

$$\begin{aligned} l_g \left[\frac{u_f^2}{g} \left(\frac{a_t}{\varepsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right) \mu_L^{0.2} \right] &= A - K \left(\frac{W_L}{W_V} \right)^{1/4} \left(\frac{\rho_v}{\rho_l} \right)^{1/8} \\ &= 0.204 - 1.75 \left(\frac{518.7534 \times 1044.03}{90691.07 \times 0.905} \right)^{1/4} \left(\frac{0.905}{1044.03} \right)^{1/8} \\ &= -0.958 \end{aligned}$$

$$u_f = \sqrt{\frac{0.0636 \times 9.81 \times 0.927^2 \times 1044.03}{114 \times 0.905 \times 0.8^{0.2}}} = 2.38$$

$$u = 0.85 u_f = 0.85 \times 2.38 = 2.0 \text{ m/s}$$

$$D = \sqrt{\frac{4V_s}{\pi u}} = \sqrt{\frac{4 \times \frac{90691.07}{3600}}{3.14 \times 2.0}} = 4.0 \text{ m}$$

圆整得, $D = 4 \text{ m}$

式中 u_f —泛点气速, 2.38 m/s ,

w_L — 流体质量流速, $\text{Kg}/(\text{h} \cdot \text{L})$, $w_L = L_T \rho_L = 518.7534 \times 1044.03 = 541594.112 \text{ Kg}/(\text{h} \cdot \text{L})$;

w_v — 气体质量流速, $\text{Kg}/(\text{h} \cdot \text{L})$, $w_v = G_0 \rho_g = 90691.07 \times 0.905 = 82075.418 \text{ Kg}/(\text{h} \cdot \text{L})$;

α — 填料比表面积, m^2/m^3 , 选用 $\Phi 50 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ 塑料阶梯环, $\alpha = 114 \text{ m}^2/\text{m}^3$;

ε — 填料孔隙率, m^3/m^3 , $\varepsilon = 0.927 \text{ m}^3/\text{m}^3$;

μ_L — 溶液粘度, $\text{m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$, $\mu = 0.8 \text{ m} \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$;

ρ_v — 气体密度, Kg/m^3 , $\rho_v = 0.90 \text{ Kg}/\text{m}^3$;

ρ_L — 液体密度, Kg/m^3 , $\rho_L = 1044.03 \text{ Kg}/\text{m}^3$;

A. K-关联常数，查相关数据表得 $A=0.204$, $K=1.75$

g — 重力加速度, m/s^2 , $g = 9.81 m/s^2$

D — 吸收塔直径, $4m$;

4.1.1.2 填料层高度计算

吸收过程传质系数 K_G 的计算^[6]

$$K_G = A \cdot u^{1.3} C_{Na}^{0.1} B^{-0.01} = 10 \times (2.0)^{1.3} \times (5)^{0.1} \times (518.7534/90691.07)^{-0.01}$$

$$= 30.46 kg/m^2 \cdot h \cdot MPa$$

式中 K_G — 传质系数, $kg/m^2 \cdot h \cdot MPa$;

A — 经验数, $A = 10$;

u — 操作气速, m/s ;

C_{Na} — 溶液中 Na_2CO_3 的含量, $C_{Na} = 5 g/L$;

B — 吸收过程液气比, $B = L_T / G_0^3$

吸收过程平均推动力 ΔP_m

$$\Delta P_m = (P_1 - P_1^*) - (P_2 - P_2^*) / [\ln (P_1 - P_1^*) / (P_2 - P_2^*)]$$

$$= 0.00048 - 0.0000048 / \ln (0.00048 / 0.0000048)$$

$$= 10.3 \times 10^{-5} atm ;$$

式中 P_1 — 吸收塔入口气相 H_2S 分压, atm ;

$$P_1 = P_0 C_1 \times 22.4 / M_{H_2S} = 1.39 \times 0.528 \times 22.4 / (34 \times 1000) = 0.00048 atm$$

P_2 — 吸收塔出口气相 H_2S 分压, atm ;

$$P_2 = P_i C_2 \times 22.4 / M_{H_2S} = 1.37 \times 0.0053 \times 22.4 / (34 \times 1000) = 0.0000048 atm ;$$

P_0 — 吸收塔入口压力, atm , $P_0 = 1.39 atm$;

P_i — 吸收塔出口压力, atm , $P_i = 1.37 atm$;

P_1^* , P_2^* — 吸收塔入, 出口气相 H_2S 平衡分压, Mpa , 溶液中 H_2S 含量很低, 可以忽略。 $P_1^* = P_2^* = 0$

所需传质面积的计算:

$$A_p = G_1 / K_G \Delta P_m = 47.4043 / 30.46 \times 10.3 \times 10^{-5} = 15110 m^2$$

填料层高度的计算

$$H_p = A_p / 0.785 D^2 \alpha = 15110 / 0.785 \times 4^2 \times 114 = 10.6 m$$

取填料层高度: $H_p = 11\text{m}$

对于阶梯环填料, $\frac{h}{D} = 8 \sim 15, h_{\max} \leq 6\text{mm}$

取 $\frac{h}{D} = 8$, 则

$$h = 8 \times 4000 = 32000$$

将填料层高度为 11000 mm, 故无需分段。

4.1.1.3 压降的计算

采用 Eckert 通用关联图计算填料层压降^[10]

横坐标为:

$$\begin{aligned} \frac{W_L}{W_G} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0.5} &= \frac{518.7543 * 1044.03}{90691.07 * 0.905} \left(\frac{0.905}{1044.03} \right)^{0.5} \\ &= 6.6 * 0.03 \\ &= 0.198 \end{aligned}$$

纵坐标为:

$$\begin{aligned} \frac{u^2 \phi \psi}{g} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L} \right) \mu_L^{0.2} &= \frac{2.0^2 * 89 * \frac{998}{1044.03} * \frac{0.905}{1044.03} * 0.8^{0.2}}{9.81} \\ &= 0.029 \end{aligned}$$

u — 空塔气速, m/s

g — 重力加速度, 9.81m/s^2

ϕ — 填料因子, 89m^{-1}

ψ — 液体密度校正系数, $\psi = \rho_{\text{水}} / \rho_{\text{液}}$

ρ_L, ρ_G — 液体, 气体的密度, kg/m^3

μ_L — 液体粘度, $\text{mpa} \cdot \text{s}$

W_L, W_G — 液体, 气体的质量流量, kg/s

查图 $\Delta P/Z = 40\text{Pa/m}$

填料层压降为 $\Delta P = 40 * 11 = 440\text{Pa}$

塔径与填料尺寸之比: $4000/50 = 80 > 10$

所以填料选择正确。

查得：液体的喷淋密度 $l = 22 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$

填料的润湿率 L_w

$$L_w = l / \alpha = 22 / 114 = 0.192 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} > 0.08 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \quad \text{合适}$$

式中 α — 填料的比表面积, $114 \text{ m}^2/\text{m}^3$;

$$\text{塔截面积 } A = 0.785 D^2 = 0.785 \times 4^2 = 12.56 \text{ m}^2$$

式中 A — 塔截面积, m^2

D — 塔径, m ;

$$\text{填料个数 } N = \alpha d^{-3} = 0.77 \times (0.04)^{-3} = 12031 \text{ 个}/\text{m}^3$$

式中 N — 单位体积内填料的个数, $\text{个}/\text{m}^3$;

d — 填料尺寸, m ;

α — 常数, $\alpha = 0.77$;

持液量的计算:

$$H_t = 0.143 (L/d_e) 0.6 = 0.143 (518.7534 / 0.04) 0.6 = 41.98 \text{ m}^3 \text{ 液体}/\text{m}^3 \text{ 填料}$$

式中 H_t — 总持液量, $\text{m}^3 \text{ 液体}/\text{m}^3 \text{ 填料}$;

L — 液相流率, $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$;

d_e — 填料直径, m ;

4.1.2 喷射再生槽的计算

4.1.2.1 槽体

再生槽直径 D_1 的计算

$$D_1 = \sqrt{\frac{G_A}{0.785 A_i}} = \sqrt{\frac{518.7534 \times 2.4}{0.785 \times 150}} = 3.25 \text{ m}$$

圆整: $D_1 = 4 \text{ m}$

式中 D_1 — 槽体直径, m

A_i — 吹风强度, $\text{m}^3 / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$, $A_i = 150 \text{ m}^3 / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$

G_A — 空气量, m^3/h , $G_A = L_i C_i = 518.7534 \times 2.4 = 1245 \text{ m}^3/\text{h}$

C_i — 喷射器抽吸系数, m^3/m^2 , 设 $C_i = 2.4 \text{ m}^3/\text{m}^2$

再生槽扩大部分直径 D_2 的计算

$$D_2 = 0.4 + D_1 = 0.4 + 4 = 4.4 \text{ m}$$

再生槽高度计算

$$H_1 = \frac{L_T \tau}{0.785 D_1^2} = 518.7534 \times 8 / 0.785 \times 4.4^2 \times 60 = 4.76 \text{ m}$$

圆整: $H_1 = 4.8 \text{ m}$

式中 H_1 — 再生槽有效高度, m;

τ — 溶液在再生槽内的停留时间, min, τ 取 8min;

$$H_T = H_1 + H_2 + H_3 = 4.8 + 1.5 + 0.5 = 6.8 \text{ m}$$

式中 H_T — 再生槽高度, m;

H_2 — 喷射器出口到槽底距离, m, H_2 取 0.5 m

H_3 — 扩大部分高度, m, H_3 取 1.5m;

4.1.2.2 喷射器

(1) 喷嘴的计算

喷嘴个数, n 个

$$n = L_T / L_i = 518.7534 / 100 = 6 \text{ 个}$$

圆整: $n = 6 \text{ 个}$

式中 L_i — 每个喷射器溶液量, m^3/h , 取 $L_i = 100 \text{ m}^3/\text{h}$;

喷嘴孔径, d_i , m

$$d_i = \sqrt{\frac{L_i}{0.785 \times 3600 W_i}} = \sqrt{\frac{100}{0.785 \times 3600 \times 25}} = 0.0376 \text{ m}$$

式中 W_i — 喷射处溶液流速, m/s , $W_i = 25 \text{ m/s}$

溶液入口管直径, d_i , m

$$d_L = 3d_i = 3 \times 0.0376 = 0.113 \text{ m}$$

喷嘴入口收缩段长度, L_5 , mm

$$L_5 = \frac{d_L - d_i}{2 \tan \alpha_1 / 2} = 0.113 - 0.0376 / 2 \tan (14/2) = 0.307 \text{ m}$$

式中 α_1 — 喷嘴入口收缩角, $\alpha_1 = 14^\circ$

喷嘴喉管长度 L_6 , m

$$L_6 = 3\text{mm}$$

喷嘴总长度 L_7 , m

$$L_7 = L_5 + L_6 = 0.307 + 0.003 = 0.310 \text{ m}$$

(2) 混合管的计算

混合管直径 d_m , m

$$d_m = 1.13 \sqrt{0.785 m d_i^2} = 1.13 \times \sqrt{0.785 \times 8.5 \times 0.0376^2} = 0.097 \text{ m}$$

式中 m — 喷射器形状系数, 取 $m = 8.5$

选 $\Phi 108 \times 2.5$ 的管

混合管长度 L_3 , m

$$L_3 = 25d_m = 25 \times 0.097 = 2.425 \text{ m}$$

圆整: $L_3 = 2.6 \text{ m}$

(3) 吸气室的计算

空气入口管直径 d_a , mm

$$d_a = 18.8 \sqrt{\frac{G_A}{W_A \times n}} = 18.8 \times \sqrt{\frac{518.7534 \times 2.4}{3.5 \times 6}} = 144.76 \text{ mm}$$

选 $\Phi 165 \times 4$ 的管

W_A — 管内空气流速, m/s, 取 $W_A = 3.5 \text{ m/s}$;

吸气室直径 d_M , mm

$$d_M = \sqrt{3.1 d_a^2} = \sqrt{3.1 \times 144.76^2} = 255 \text{ mm}$$

选 $\Phi 300 \times 6.5$ 的管

吸气室高度 L_1 取 $L_1 = 300 \text{ mm}$

吸气室收缩长度 L_2

$$L_2 = \frac{d_M - d_m}{2 \tan \alpha_2 / 2} = \frac{287 - 158}{2 \tan (30/2)} = 241 \text{ mm}$$

式中 α_2 — 吸气室收缩角, 取 $\alpha_2 = 30^\circ$

尾管直径的计算

$$d_e = 18.8 \sqrt{\frac{L_i}{W_e}} = 18.8 \times (100/1)^{0.5} = 188 \text{ mm}$$

选 $\phi 200 \times 5$ 的管

式中 d_e — 尾管直径, mm ;

W_e — 尾管中流体速度, m/s, 取 $W_e = 1 \text{ m/s}$;

扩张管长度的计算

$$L_4 = \frac{d_e - d_m}{2 \tan \alpha_3 / 2} = 200 - 158 / 2 \tan (7/2) = 171 \text{ mm}$$

式中 L_4 — 扩张管长度, mm ;

α_3 — 扩张角, 取 $\alpha_3 = 7^\circ$

第 5 章 经济预算

5.1 经济效益

5.1.1 生产的目的是和经济效益

(1) 生产的目的

生产的目的是发展经济,提高生活水平,要最大限度地满足人民的物质和文化需要。

(2) 经济效益的概念

经济效益 (Economical Effectiveness),就是该活动场所产出的有用成果 (使用价值或价值) 与为取得该成果所消耗的劳动 (即投入得生产要素的价值) 之比, 或者简单一点说, 经济效益就是产出与投入之比, 或所取与所费之比。

5.1.2 衡算经济效益的指标体系

(1) 反应劳动耗费的指标

(2) 反应劳动成果的指标

(3) 反应经济效益的指标

5.2 经济计算

本装置是年产 20 万吨的脱硫装置, 其投资估算如下:

(1) 已知总产量为 20 万吨, 一年总工作时间 11 个月, 故每月生产合成氨为:

$$200000/11 = 18181.818 \text{ 吨}$$

(2) 主要管理操作人员有 20 人, 其中包括行政管理人员 4 名, 操作人员 4 名 (代办、主操、副操、巡检) 等其他。

每吨人工成本为:

$$20/18181.818 = 1.1 \text{ 元/吨}$$

主要设备管道及其他设备费用共计 20 万元。

(3) 功耗: $P_{\text{进}} = 2 \times 10^3 \text{ Pa}$, $P_{\text{出}} = 5 \times 10^4 \text{ Pa}$

(4) 1 小时所需消耗电量: $P_{\text{电}} = L/t = 276 \text{ Kw/h}$

(5) 1 度电为 0.75 元, 故每小时所耗电的费用为: $276 \times 0.75 = 207 \text{ 元}$

(6) 在生蒸汽用量 8kg, 费用为 200 元/吨, 耗 50 吨。

所耗蒸汽成本:

$$200 \times 50 = 10000 \text{ 元}$$

(7) 工艺软水补水 5 吨，且 1 元/吨，故总费用为： $5 \times 1 = 5$ 吨

(8) 每小时硫磺产量为 65%，故损失的栲胶脱硫溶液为 $0.085 / (1 - 65\%) = 0.24\text{t/h}$

(9) 按 20 年计算，每年生产 300 天，每天 24 小时，硫磺回收总量为：

$$0.085 \times 20 \times 11 \times 300 \times 24 = 134640 \text{ 吨}$$

每吨硫磺价格为 1000 元，故 $134640 \times 1000 = 134640000$ 元为硫磺的回收总价，同时也为工艺生产产生了利润，节约了成本。

(10) 污水的处理量：

$$V = \pi r^2 H = 3.14 \times 3^2 \times 48 = 1356\text{m}^3$$

1 吨污水处理量为 5 元，所需污水处理总费用为 $1356 \times 6 = 6782$ 元。

已知脱硫液栲胶含量为 1.2g/L,故每小时损耗栲胶为：

$$65\% \times 0.24 \times 1000 \times 1000 \times 1.2 = 0.1872 \text{ 吨/h}$$

按 20 年计算，每年生产 300 天，每天 24 小时所需栲胶总量为：

$$0.1872 \times 20 \times 11 \times 300 \times 24 = 234748.8 \text{ 吨}$$

栲胶每吨价格为 2000 元，故栲胶费用为：

$$234748.8 \times 2000 = 469497600 \text{ 元}$$

第6章 车间布置说明

车间布置是设计中的重要环节，既要符合工艺的要求，又要经济实用，合理布局。车间布局直接影响到项目的建设投资，建设后的生产运转正常，设备维修和安全，以及各项目经济指标的完成。所以在进行车间布置要做到充分掌握有关资料，全面权衡，在布置时要做到深思熟虑，仔细推敲，以取得最佳方案。

车间布置主要是设备布置，首先确定设备的初步方案，对厂房建筑的大小、平立面结构、跨度、层次、门窗、楼梯等以及与生产操作、设备安装有关的平台、预留空等向土建专业提出设计要求，待厂房设计完成后，在根据厂房建筑图，对设备布置进行修改和补充，最终的设备布置（施工图）就作为设备安装和管道安装的依据。

车间布置时，在总图础上明确车间的位置，熟悉生产工艺流程及有关物性数据与车间等级相关规范标准。了解土建、设备、仪表、电力等专业和机修、安装、操作、管理等方面的要求，并考虑运输、消防及它们之间的关系。

车间布置时，要根据生产规模、生产特点、厂区面积、厂区地形以及地质情况等对厂房进行安排。一般对生产规模较小，可将车间的生产、生活部门集中布置在一栋厂房内，对生产规模较大，易燃易爆厂房的安排主要采用单体式。

按照脱流的生产工艺的特点，脱流是以塔为主，故为露天布置，用裙式支座直接安装于基坐上。按流程一排布置，其辅助设备的框架及接管安排一侧，另一侧作为安装塔的空间。塔上设置平台，相互连接便于操作。

第 7 章 注意事项与安全

7.1 不正常情况及处理

7.1.1 脱硫后硫化氢含量高原因及处理方法

(1) 原因

- ①脱硫前硫化氢含量高。
- ②脱硫液成分不正常。
- ③喷射器发生故障，自吸空气量不足。
- ④喷射器压力低自吸空气量不足或脱硫液中催化剂含量低，富液再生不完全。
- ⑤脱硫液中硫泡沫分离不好，悬浮含硫量高。
- ⑥进脱硫塔的半水煤气温度高。

(2) 处理方法

- ①适当加大脱硫液循环量和提高碳酸钠浓度。
- ②调整好脱硫液成分。
- ③检修喷射器，增加自吸量。
- ④开足富液泵，用自身循环来调节循环压力，或适当提高催化剂含量。
- ⑤增加再生槽的硫泡沫溢流量。
- ⑥加大冷却塔上水量，降低气体温度。

7.1.2 罗茨机出口压力波动大

(1) 原因

- ①前冷却塔液位高。
- ②后冷却塔液位高。
 - a. 脱硫塔堵。
 - b. 冷却塔液位过低。
 - c. 脱硫塔液位过低。

(2) 处理方法

适当调节各冷却塔的上水和排水阀门，清洗脱硫填料，打开系统回路阀，降低脱硫塔内压力等，脱硫塔液位恢复正常再加压。

7.1.3 罗茨机气体出口温度高

(1) 原因

- ①进系统半水煤气温度高。
- ②回路阀开的过大。
- ③罗茨机间隙大。

(2) 处理方法

开大综合洗气塔上水阀，关小回路，如设备有问题停机检修。

7.1.4 罗茨机电流高、响声大或跳闸

(1) 原因

出口气体压力高，机内煤焦油黏结严重，水带入机内，杂物带入机内，齿轮口齿合不好，油箱油过低，轴承坏。

(2) 处理方法

气体出口压力高，打开回路阀，检查各油位是否正常，水打入机内要赶快打开排污排水，检查气柜、水封、洗气塔是否液位过高。假如杂物带入机内要马上停机，设备问题，倒罗茨机通知维修人员检修，要经常检查油位，油质差的要立即换油。

7.1.5 溶液组分浓度低

(1) 原因

- ①补充水太多；
- ②溶液物料补充不足或不及时；
- ③煤气带水严重。

(2) 处理

- ①控制补充水量；
- ②及时补充适量的物料；
- ③联系调度，加强分离。

7.1.6 溶液变浑浊

(1) 原因

- ①空气量不足，再生不理想；
- ②副反应高；

③悬浮硫高；

④杂质含量高。

(2) 处理

①清理喷头，增大空气量；

②控制工艺条件在指标内；

③加强硫回收，抓好泡沫溢流；

④静置处理或部分排液。

7.1.7 V4+浓度高

(1) 原因

①总碱度高；

②溶液温度高；

③再生不好。

(2) 处理

①控制工艺条件至正常；

②适当降低溶液温度；

③强化再生。

7.1.8 熔硫釜温度达不到指标

(1) 原因

①蒸汽压力低；

②釜内水分杂质含量大；

③加热时间短。

(2) 处理

①联系调度，提高蒸汽压力；

②严格控制釜内各指标；

③继续加热。

7.2 环保注意事项

(1) 精心操作，严格控制，及时熔硫脱硫送来的泡沫液。做到合理安排熔硫时间。

(2) 确保泡沫槽不外流，泡沫槽液位保持在 1/2 以下，回收池保持 1/2 以下。

- (3) 定期排放熔硫釜内的渣，釜内排出的渣回收至指定地点集中处理。
- (4) 按时把成品硫磺送到车间库房，集中管理。
- (5) 严禁在送硫过程中丢失。
- (6) 确保岗位卫生清洁和设备卫生清洁。

7.3 安全操作注意事项

- (1) 操作人员必须严格执行工艺指标，严禁超温超压。
- (2) 操作人员必须掌握安全消防知识。
- (3) 各管道、阀门必须畅通、开关灵活。
- (4) 各压力表必须齐全好用。
- (5) 人在放硫时必须站在放硫阀一侧，严禁站在对面，以防烫伤。
- (6) 堆放硫黄现场严禁有明火，以防引燃硫黄。

第8章 三废的处理

8.1 废水的处理

合成氨工艺中的造气工段产生的水煤气或半水煤气温度较高并含有粉尘,需经洗涤塔除尘、降温后才能进入脱硫塔。洗涤塔的排水即称为造气废水。一般来说,造气废水水温较高,大多含有氰化物,硫化物等,好氧量高。造气废水冷却塔的作用一是将 50℃ 左右的废水降至 33℃ 左右,以满足煤气洗涤要求。二应能去除从水中逸出的硫化物、氰化物及挥发酚,使之不在废水中积累,满足重复使用的要求。

7.1.2 废水处理工艺

洗涤塔排放出的造气废水温度为 50 摄氏度左右,并且含有大量的煤粉、每灰等机械杂质,通过明沟重力流至平流式沉淀池,经热水池收集后,由加压泵加压送入造气废水冷却塔冷却,然后由冷水泵加压,送回造气车间重复利用。

入洗涤塔的洗涤水的主要作用是对从造气炉中产生的初水煤气进行降温及除尘,及降低初水煤气的温度及洗去其夹带的碳粒,对进水的水质要求并不高,低于环境排放要求。因此,造气废水只需经过沉淀池去除悬浮物,再经冷却塔降温,即可满足工艺使用要求,没有必要将造气废水处理至排放标准后,再送至造气车间重复使用,这样可以缩短流程,节省基建投资,降低处理单耗。

8.2 废渣的处理

8.2.1 废渣的来源

经过洗涤塔洗涤的水在沉降池中沉降后产生大量的煤粉和灰渣,这些废渣若不及时处理,到处堆积,不仅侵占大量土地,而且会污染土壤、水体、大气及环境卫生,造成大量的财力和资源的费。

8.2.2 废渣的处理工艺

将沉降池中沉降的煤粉通过机械打捞起来,放在煤粉堆积处存放,再将煤粉送到造煤车间进行再利用。

8.3 固体废弃物治理

固体废弃物治理主要采取管理措施。对各种催化剂、脱硫剂等固体废弃物,要求供应部门在订购新催化剂、脱硫剂时,生产厂家要回收旧催化剂、旧脱硫剂;对煤渣等固体废弃物则按副产物销售给水泥砖瓦厂用。

参考文献

- [1] 中国环球化学工程公司编. 氮肥工艺设计手册. 北京: 化学工业出版社, 1988
- [2] 惠中玉. 现代消防管理手册. 企业管理出版社出版, 1996
- [3] 陈五平. 合成氨(一). 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997
- [4] 赵育祥. 合成氨工艺. 北京: 化学工业出版社, 1989
- [5] 姚玉英, 陈常贵, 柴诚敬编. 化工原理, 上册、下册. 天津: 天津大学出版社, 1999
- [6] 化学工业部人事教育司和化学工业部教育培训中心编. 安全与防护. 北京: 化学工业出版社
- [7] 刘道德. 化工厂的设计与改造, 中南工业大学出版社, 1995
- [8] 许喜刚. 中型氮肥生产安全操作与事故. 北京: 化学工业出版社 2000
- [9] 孙广庭、吴玉峰等. 中型合成氨厂生产工艺与操作问答. 北京: 化工出版社 1985
- [10] 贾邵义 柴诚敬. 《化工传质与分离过程》[M]. 上海: 化学工业出版社. 2005
- [11] 郭树才. 煤化工工艺学. 北京: 化工出版社, 2002
- [12] 王莹等. 急性重度氨中毒. 15 例临床分析. 中华劳动卫生职业病杂志, 1990
- [13] 梅安华主编. 小合成氨厂工艺技术与设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社. 1995
- [14] 贾邵义 柴诚敬. 《化工传质与分离过程》[M]. 上海: 化学工业出版社. 2005
- [15] 虞湘才. 抢救急性氨中毒 34 例. 人民军医, 1980
- [16] 张子锋, 郝启刚. 《合成氨生产技术》. 第二版. 化学工业出版社.
- [17] 中华人民共和国国家标准: 职业性急性氨中毒诊断标准及处理原则(GB-7800-87) 见职业病诊断国家标准汇编. 北京: 中国标准出版社, 1992

附 录

合成氨流程图

脱硫工艺流程图

脱硫塔

再生塔

致 谢

随着毕业日子的到来，毕业设计也接近了尾声。经过几周的奋战我的毕业设计终于完成了。在没有做毕业设计以前觉得毕业设计只是对这几年来所学知识的单纯总结，但是通过这次做毕业设计发现自己的看法有点太片面。毕业设计不仅是对前面所学知识的一种检验，而且也是对自己能力的一种提高。通过这次毕业设计使我明白了自己原来知识还比较欠缺。自己要学习的东西还太多，以前总觉得自己什么东西都会，什么东西都懂，有点眼高手低。通过这次毕业设计，我才明白学习是一个长期积累的过程，在以后的工作、生活中都应该不断的学习，努力提升自己知识和综合素质。

在这次毕业设计中我们的同学关系更近了一步，同学之间互相帮助，有什么不懂的大家在一起商量，听听不同的看法可以让我们更好的理解知识，所以在这里非常感谢帮助我的同学。

此外，还得出一个结论：知识必须通过应用才能实现其价值！有些东西以为学会了，但真正到用的时候才发现还是一无所知，所以我认为只有到真正会用的时候才是真的学会了。

在此要感谢指导王老师对我的悉心指导，感谢老师给我的帮助。在设计过程中，我通过查阅大量有关资料，与同学交流经验和自学，并向老师请教等方式，使自己学到了不少知识，虽经历了不少艰辛，但收获很大。在整个设计中我懂得了许多东西，也培养了我独立工作的能力，树立了对未来的信心，相信对今后的学习工作生活会有非常重要的影响。而且大大提高了动手的能力，使我充分体会到了在创造过程中探索的艰难和成功时的喜悦。设计中出现的不足之处我会在以后的工作学习中进一步完善。