

分类号: TQ113.26



吕梁学院

LULIANG UNIVERSITY

密 级: _____

毕业设计说明书

题 目: 以天然气为原料年产 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: 薛 斌

学 号: 20130707144

指导教师: 王雪梅 讲师

2017 年 05 月 27 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。毕业论文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：

关于毕业论文使用授权的声明

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设计或成果时，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

年产 20 万吨合成氨脱硫工段工艺设计是自己规定的产量确定的生产规模，结合生产中收集的各类生产技术指标而设计的。本设计所采用的是栲胶脱硫法，其主要原料是天然气和脱硫液。本设计详细的介绍了合成氨脱硫工段的生产原理、工艺流程、工艺参数、三废处理。本设计在脱硫效率和再生率方面的研究有所突破。

栲胶法的主要组成是单宁（约 70%），含有大量的邻二或邻三羟基酚。由于多元酚的羟基易受电子云的影响，间位羟基比较稳定，而对位和邻位羟基很活泼，易被空气中的氧所氧化，所以，用于脱硫的栲胶必须是水解类热溶栲胶，其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化取代基又还原成羟基。

关键词：天然气，栲胶脱硫法，脱硫液，脱硫塔

Abstract

Annual production capacity of 200,000 tons of process design of desulfuration in ammonia synthesis section are determined by their production under production scale, collecting various types of production in the production specification and design. The tannin extract desulfurization method is used in this design, the main raw material is natural gas and desulfurization solution. Design of desulfuration in ammonia synthesis section describes in detail the production principle, process, process parameters and treatments. This design breakthrough in efficiency of desulfurization and regeneration research.

Act is mainly composed of vegetable tannin extract tannins (70%), contains a lot of o-or o-trihydroxy-aminophenol. Due to multiple phenol of hydroxy easy by electronic cloud of effect, between bit hydroxy compared stable, and on bit and o bit hydroxy is lively, easy was air in the of oxygen by oxidation, so, for desulfurization of castanopsis rubber must is hydrolysis class hot dissolved castanopsis rubber, its in alkaline solution in the more easy oxidation into Quinone class, oxidation state of castanopsis rubber in restore process in the oxidation replaced base and restore into hydroxy.

Key Words: natural gas; desulfurization; desulfurization liquid; desulfurization tower.

设计任务书

设计的主要任务是将合成氨原料气中的有害成分除去。因为原料气中的硫化氢对合成氨生产来说是极其有害的成分它会严重地腐蚀着煤气管道、阀门及设备，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，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 50mg/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。本设计的脱硫方案采用的是栲胶脱硫法。此法为国内主要脱硫的方法。栲胶脱硫的主要优点是：不堵塔、无毒、脱硫效率高、硫回收率高、应用范围广。多年来的实践证实，与其它湿法脱硫相比，栲胶脱硫具有硫容高、副反应少、传质速率快、脱硫效率高且稳定、原料消耗低、腐蚀轻、硫磺回收率高等优点，在管理、脱硫液组分含量、溶液循环量及设备满足工艺要求的情况下，栲胶脱硫不易堵塞设备、管道。就脱硫车间的工艺生产流程，各脱硫方法对比，栲胶脱硫，三废治理及利用，反应条件对反应的影响，物料流程，影响的因素，着重介绍化工设计的基本原理、标准、规范、技巧和经验。设计本着理论联系实际、简明易懂、经济实用的理念进行。本设计在脱硫效率和再生率方面的研究有所突破。

一、设计题目

以天然气为原料年产 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

向商家购买。

2、产品质量目标

除去天然气中的硫成分。

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) 与社会及环境的和谐发展(包括安全、环保和资源利用)
- 5) 技术经济分析

2、工艺流程设计

- 1) 脱硫工艺方案选择及论证
- 2) 绘制主体设备图
- 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、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: 3000

目录

第1章 绪论.....	1
1.1 概论.....	1
1.2 合成氨的历史.....	2
1.2.1 合成氨的历史背景——氨气的发现.....	2
1.2.2 合成氨的发现.....	3
1.3 中国合成氨生产发展概况及分析.....	4
1.4 以气体燃料或液体燃料为原料生产合成氨.....	7
第2章 脱硫.....	9
2.1 脱硫方法的介绍.....	9
2.2 湿法脱硫.....	10
2.3 干法脱硫.....	15
2.4 流程方案的确定.....	17
2.4.1 各种脱硫方法对比.....	17
2.4.2 栲胶脱硫法的理论依据.....	19
2.4.3 工艺流程方框图.....	20
第3章 生产流程简述.....	21
3.1 简述物料流程.....	21
3.1.1 气体流程.....	21
3.1.2 溶液流程.....	21
3.1.3 硫磺回收流程.....	21
3.2 工艺的化学过程.....	22
3.3 栲胶法脱硫的反应条件.....	23
3.4 工艺条件的确定.....	25
3.4.1 溶液的组成.....	25
3.4.2 喷淋密度和气液比的控制.....	25
3.4.3 温度.....	25

3.4.4 再生空气量.....	26
第4章 物料衡算和热量衡算.....	27
4.1 物料衡算.....	27
4.1.1 基础数据.....	27
4.1.2 计算原料气的体积及流量.....	27
4.1.3 根据气体中 H_2S 的含量计算 H_2S 的质量.....	28
4.1.4 脱硫液循环量的计算.....	29
4.1.5 生成消耗的 H_2S 的质量 G_2	29
4.1.6 $Na_2S_2O_3$ 的生成量 G_3	29
4.1.7 理论硫回收量 G_4	30
4.1.8 生成 $Na_2S_2O_3$ 消耗的纯碱量 G_5	30
4.1.9 硫泡沫生成量 G_6	30
4.1.10 入熔硫釜硫膏量.....	30
4.2 热量衡算.....	31
4.2.1 基础数据.....	31
4.2.2 洗涤塔热量衡算.....	33
4.2.3 硫泡沫槽热量衡算.....	33
4.2.4 熔硫釜热量衡算.....	33
第5章 主要设备的工艺计算和设备选型.....	35
5.1 主要设备的工艺计算.....	35
5.1.1 填料吸收塔的塔径计算.....	35
5.1.2 填料层高度计算.....	36
5.1.3 压降的计算.....	37
5.2 喷射再生槽计算.....	38
5.2.1 槽体.....	38
5.2.2 喷射器.....	39
第6章 经济技术分析.....	43
6.1 经济效益.....	43
6.1.1 生产的目的是和经济效益.....	43

6.1.2 衡算经济效益的指标体系.....	43
6.2 经济计算.....	43
第7章 不正常情况及处理.....	45
7.1 脱硫后硫化氢含量高原因及处理方法.....	45
7.2 罗茨机出口压力波动大.....	45
7.3 罗茨机气体出口温度高.....	46
7.4 罗茨机电流高、响声大或跳闸.....	46
7.5 溶液组分浓度低.....	46
7.6 溶液变浑浊.....	46
7.7 V4+浓度高.....	47
7.8 熔硫釜温度达不到指标.....	47
第8章 三废的处理.....	49
8.1 废水的处理.....	49
8.1.1 废水的来源及特点.....	49
8.2 废渣的处理.....	49
8.2.1 废渣的来源.....	49
8.2.2 废渣的处理工艺.....	49
参考文献.....	51
致谢.....	53

第 1 章 绪 论

1.1 概论

氨 (NH_3) 为无色, 有刺激性辛辣味的恶臭气体, 相对分子质量为 17.03, 相对密度 0.597, 沸点 $-33.33\text{ }^\circ\text{C}$, 熔点 $-77.7\text{ }^\circ\text{C}$, 爆炸极限为 15.7%~27% (体积分数), 氨的主要物理性质见表 1-1。氨在常温下加压易液化, 称为液氨。与水形成水合氨 ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 简称氨水, 呈弱碱性。氨水极不稳定, 预热分解, 氨含量为 1% 的水溶液 PH 为 11.7。浓氨水氨含量为 28%~29%。氨在常温下呈气体, 比空气轻, 易溢出, 具有强烈的刺激性和腐蚀性, 故易造成急性中毒和灼伤。空气中氨含量达 3% 时, 5min 可引起化学性灼伤和水疱^[1]。因此环保要求空气中的氨含量应在 0.5mg/m^3 。

表 1-1 氨的主要物理性质

项目	数据
相对分子质量	17.03
氨含量/%	82.2
摩尔体积 ($0\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{MPa}$) / (L/mol)	22.08
气体密度 ($0\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{MPa}$) / (g/L)	0.7714
液体密度 ($-33.4\text{ }^\circ\text{C}, 0.1\text{MPa}$) / (g/cm^3)	0.6818
临界温度/ $^\circ\text{C}$	132.4
临界压力/MPa	11.30
临界体积 (L/kg)	4.257
临界密度 (g/cm^3)	0.235
临界压缩系数 $PV=ZRT$	0.242
临界导热率 $\text{KJ}/(\text{K}\cdot\text{h}\cdot\text{m})$	0.522
沸点 (0.1MPa) / $^\circ\text{C}$	-33.35
蒸发热 ($-33.4\text{ }^\circ\text{C}$) / (KJ/kg)	1368.02
冰点/ $^\circ\text{C}$	-77.70
熔化热 ($-77.7\text{ }^\circ\text{C}$) / (KJ/kg)	332.42

20 $^\circ\text{C}$ 下将氨气加压到 0.87MPa 时, 液化为无色的液体。

氨在国民经济中有着重要的意义, 目前, 我国农业用氨主要用于生产尿素和碳酸铵, 其消费量约占合成氨总消费量的 75%, 用于生产硝酸铵、氯化铵等其他肥料的合成氨约占氨总消费量的 15%, 工业用氨量约占合成氨总消费量的 10%, 氨在工业生产中主要用来制造炸药和各种化学纤维及塑料, 从而制造硝酸, 进而制造硝酸铵、硝酸甘油等。

氮肥工业市场化改革激发出巨大潜能，促进了氮肥工业发展、开放和繁荣，也满足了我国农业生产的需求。近十年来，我国氮肥产量以年均增长 6.7% 的速度发展，最终氮肥供应由极度匮乏向部分自给有余转变。以氮肥中所占比例最大的尿素为例，2009 年尿素产量合计（折 N 含量 100%）2932.5 万吨充足的肥料供给，为我国粮食连年增长丰收奠定了坚实基础^[2]。

合成氨的工业的迅速发展，也促进了高压、催化、特殊金属材料、固体燃料气化、低温等科学技术的发展。同时尿素的甲醇的合成、石油加氢、高压聚合等工业，也是在合成氨工业的基础上发展起来的。所以合成氨工业在国民经济中占有十分重要的地位，氨及氨加工工业已成为现代化学工业的一个重要部门。

在合成氨工业中，脱硫倍受重视。合成氨所需的原料气，无论是天然气、油田气还是焦炉气、半水煤气均含有各种不同的硫化物。它们是由煤中硫化物受热分解而产生的。按其化合物的状态可分为两大类，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 $\leq 7\text{g}/\text{m}^3$

天然气中硫经物的含量（标准状态）一般在 $0.5\text{—}15\text{g}/\text{m}^3$ 的范围内，有机硫以硫醇为主，在气田经过粗脱硫处理后的天然气，硫化物的含量（标准状态）在 $20\text{—}100\text{mg}/\text{m}^3$ 左右。

原料气中的硫化氢对合成氨生产来说是极其有害的。主要害处有以下几点：

- (1) 严重地腐蚀煤气管道、阀门及设备。
- (2) 能使转化催化剂、变换催化剂、甲烷化催化剂、合成甲醇和合成氨催化剂等多种催化剂中毒而失去活性。
- (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而增加铜耗。

脱硫的任务是除去原料气中的各种硫化物，同时硫是一种重要的资源，应加以回收和利用。因此，无论原料来源如何，合成氨原料必须首先脱硫。

1.2 合成氨的历史

1.2.1 合成氨的历史背景——氨气的发现

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年化学家普里斯特里重作这个实验，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。

1.2.2 合成氨的发现

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^[16]。

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铁的圆柱装置也爆炸了。这时金属铁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铁几乎全部变成了没有大用处的氧化铁。

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铁和铀；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。

1.3 中国合成氨生产发展概况及分析

中国合成氨工业经过 50 多年的发展，产量已跃居世界第 1 位，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。

(1) 生产能力现状

近年来,我国化肥工业稳步发展,产量逐年增加,国内自给率迅速提高。据国家统计局统计,2009年,我国共有合成氨生产企业496家,合成氨产量5135.5万吨。2009年进口液氨28.1万吨,出口量很少,表观消费量5163.6万吨,国内自给率99.5%。总体上,我国合成氨工业能够满足氮肥工业生产需求,基本满足了农业生产需要。

2000-2009年,我国氮肥产量由2398万吨增至4331万吨,年均增长7.7%;合成氨产量由3364万吨增至4995万吨(改为5135.5万吨),年均增长5.1%。氮肥实现了自给有余。

表 1-2 2008 年中国不同规模合成氨产量比例

单厂产量(万吨)	企业数	产量	占全国(%)
≥50	7	462.72	9.16
≥30	33	1486.97	29.45
≥18	80	2584.88	51.19
≥8	201	3954.67	78.32
<8	321	1094.84	21.68
总计	522	5049.51	100

我国合成氨产能分布较广,除北京、上海、青海、西藏等省区没有生产厂外,其他省市均有多家合成氨生产厂,主要集中在华东、中南、西南及华北地区,以山东、河南、山西、四川、河北、湖北、江苏等省为主。华北、华东和中南地区氮肥消费量大,靠近无烟煤产地山西晋城的省市有很多以无烟煤为原料的中小氮肥企业,产量较大。西南地区天然气丰富,价格低廉,集中了我国多套大型合成氨生产装置。未来合成氨产能分布的走势将是向资源地转移,尤其是向煤炭资源地转移。

中国合成氨年生产能力2009年已达5135万吨,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，合成氨行业单位能耗由 2005 年的 1700kg 标煤 / 吨下降到 1570kg 标煤 / 吨；能源利用效率由目前的 42.0% 提高到 45.5%；实现节能 $(570 \sim 585) \times 10^4$ 吨标煤，减少排放二氧化碳 $(1377 \sim 1413) \times 10^4$ 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 2010 年底，合成氨单位能耗平均为 1570kg 标煤/吨，氨平均水平与国际先进水平相差 300~400kg 标煤。

(2) 市场供需情况分析 & 预测

化肥是粮食的“粮食”，以世界不到 9% 的耕地解决世界 22% 人口的吃饭问题，是国民经济发展的头等大事。60 年间，国家给予氮肥工业一系列优惠扶持政策，氮肥工业得以迅速发展。60 年来，氮肥工业的建设投资占化肥工业总投资的 80% 以上；我国合成氨、氮肥、尿素产量和消费量已全部跃居世界首位，改变了长期大量依赖进口的局面，从 1998 年尿素最高进口量的 793 万吨，到 2007 年出口 525 万吨，实现了自给有余的跨越；2008 年，全国尿素年产能已达 5900 万吨（实物），尿素产量已占到全球产量的 1/3。

国内氮肥消费量经过了近二十年的高速增长，目前已进入平稳发展阶段，我国化肥产业“十二五”发展重点已初步确定，其中企业整合和重组将成为重中之重。2005-2009 年，国内粮食连续 5 年稳产高产，我国化肥利用效率逐步提高。预计未来每年增幅不超过 0.25%，主要任务放在节能降耗和新技术的应运上。

(3) 原料构成变化

氮和氢是生产合成氨的原料，我们知道，氮来源于空气，氢来源于水，空气和水是取之不尽的。传统的制氨方法是在低温下将空气液化并分离制取氮，而氢气是由电解水制取。由于电解制氢法，电能消耗大，成本高，因此，没有在工业中得到应用。传统的另一种方法是在高温下将各种燃料与水蒸汽反应制造氢。合成氨生产的初始原料有焦炭、煤、焦炉气、天然气、石脑油、重油（渣油）等，60 多年来世界合成氨原料构成变化见表 1-3^[3]。

表 1-3 世界合成氨原料结构产能的比例 (%)

原料	2000 年	2008 年	2013 年
天然气	72	66	68
煤焦	20	28	28
石脑油 (燃油)	8	6	5

由表 1-3 可知,合成氨原料在 20 世纪末是以气体燃料和液体燃料为主。但是近年来以油为原料的企业纷纷转成以煤为原料,因此,固体原料(焦炭、无烟煤)的相对密度大幅度上涨,在中国占了六成以上,并有继续增长的势头。

1.4 以气体燃料或液体燃料为原料生产合成氨

20 世纪 50 年代由于北美成功开发了天然气资源,从此天然气作为制氨的原料开始盛行。由于天然气能以管道输送,因此不仅工艺路线简单而且投资少、能耗低。到了 20 世纪 60 年代末,国外主要产氨国都已先后停止用焦炭、煤为原料,取而代之的是以天然气、重油等为原料,天然气所占的相对密度不断上升。一些没有天然气资源的国家,如日本、英国在解决石脑油蒸汽转化过程的析炭问题后,1962 年开发成功石脑油为原料生产合成氨的方法。石脑油经脱硫、气化后,可采用与天然气为原料的相同生产装置制氨。

第2章 脱硫

2.1 脱硫方法的介绍

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。

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。

2.2 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。

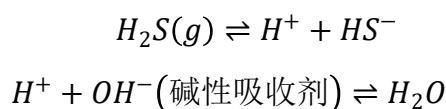
对于含大量无机硫的原料气，通常采用湿法脱硫。湿法脱硫有着突出的优点。首先，脱硫剂为液体，便于输送；其次，脱硫剂较易再生并能回收富有价值的化工原料硫磺，从而构成一个脱硫循环系统实现连续操作。因此，湿法脱硫广泛应用于以煤为原料及以含硫较高的重油、天然气为原料的制氨流程中。当气体净化度要求很高时，可在湿法脱硫之后串连干法脱硫，使脱硫在工艺上和经济上都更合理。

一、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

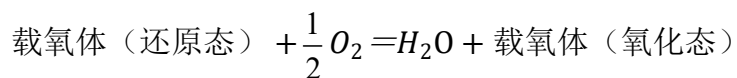
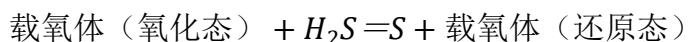
硫化氢是酸性气体，其水溶液呈酸性，吸收过程可表示为：



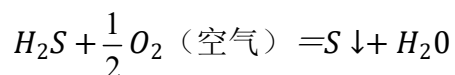
故吸收剂应为碱性物质，使硫化氢的吸收平衡向右移动。工业中一般用碳酸钠水溶液或氨水等作吸收剂。

(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如下反应：



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：

$0.141V < E^\theta < 1.23V$ 。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^θ 的范围是0.2~0.75V，其它类型催化剂的 E^θ 一般为0.141~0.75V。

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0.2V<E<0.75V范围内，通常选栲胶，PDS，ADA。

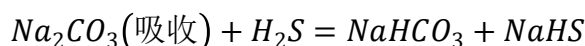
二. 栲胶脱硫法

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0.2V<E<0.75V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^[5]。

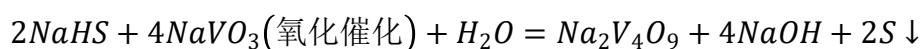
1. 栲胶法脱硫的基本原理

(1) 化学吸收



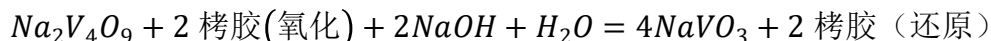
该反应对应的设备为填料是吸收塔。由于该反应属强酸弱酸中和反应，所以吸收速率相当快。

(2) 元素硫的析出



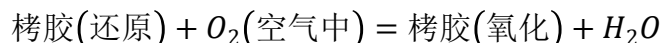
该反应对应的设备塔为吸收塔，但在吸收内反应有少量进行，主要在富液槽内进行。

(3) 氧化剂的再生



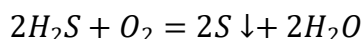
该反应对应的设备为富液槽和再生槽。

(4) 载氧体（栲胶）的再生



该反应对应的设备为再生槽。

以上四个反应总方程式为

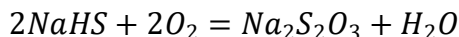
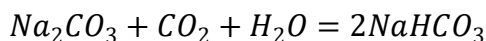


2. 栲胶法脱硫的反应条件

(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。



上面方程式进行主要源于硫化氢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，作用将偏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 0.6~1.2 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 30~45℃，再生槽温度应维持在 60~75℃（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 11L/m³ 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 60~110m³/(m²·h)空气，再生时间维持在 8~12min。

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。

三. 其他脱硫法简介

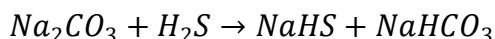
1. ADA 法

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。

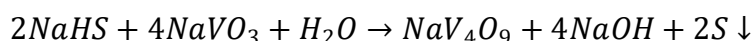
现在工业所用的 ADA 法，实为改良 ADA 法，早期的 ADA 法所用的溶液是由少量的 2, 6-或 2, 7-蒽醌二磺酸钠及碳酸氢钠的水溶液配制而成的。后在工业实践中又逐步加进了偏钒酸钠和酒石酸钾钠等物质。使该法脱硫更趋于完善。

(1) 脱硫塔中的反应

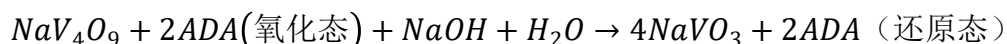
以 PH 为 8.5~9.2 的稀碱液吸收硫化氢生成硫氢化物



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

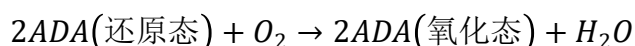


氧化态 ADA 反复氧化焦钒酸钠



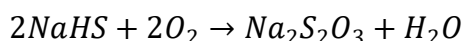
(2) 氧化槽中（吸收液再生设备）的反应

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；

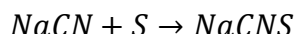
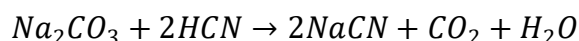
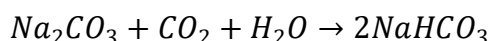


(3) 副反应

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：

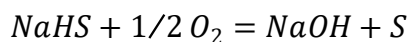
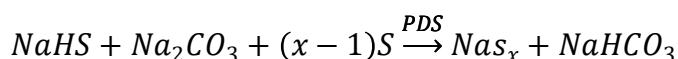
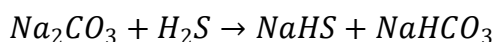


以上副反应，除第二个副反应所产生的 $NaHCO_3$ 对脱硫无害外，其余均对脱硫过程有害，应设法除去。

2. PDS 法

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。直到 20 世纪 80 年代中国东北师范大学攻破此难关。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 1.3~2.5g 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。

3. DDS 生化脱硫法

从天然植物提取物经半合成而得到一种含铁的络合聚合物，这种含铁的络合聚合物被称作 DDS 催化剂。向 DDS 脱硫液中加入一些亲硫耗氧耐热耐碱菌能够有效地减少铁的分解，提高 DDS 溶液的载氧性，提高脱硫反应的专一性，降低脱硫过程的副反应，这就是"生化铁-碱脱硫法"。

2.3 干法脱硫

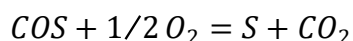
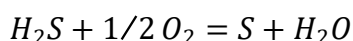
(1) 活性炭法脱硫

活性炭脱硫法分吸附法、催化法和氧化法。

①吸附法是利用活性炭选择性吸附的特性进行脱硫，对脱除噻吩最有效，但因硫容量过小，使用受到限制。

②催化法是在活性炭中浸渍了铜铁等重金属，使有机硫被催化转化成硫化氢，而硫化氢再被活性炭吸附。

③氧化法脱硫是最常用的一种方法，借助于氨的催化作用，硫化氢和硫氧化碳被气体中存在的氧所氧化，反应式为：

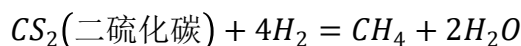
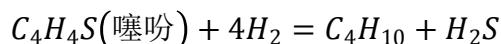
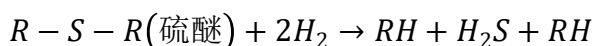
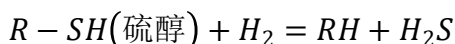


反应分两步进行，第一步是活性炭表面化学吸附氧，形成表面氧化物，这一步速率极快；第二步是气体中的硫化氢分子与化学吸附态的氧反应生成硫与水，速度较慢，反应速率由第二步确定。反应所需氧，按化学计量式计算，结果再多加 50%。由于硫化氢与硫醇在水中有一定的溶解度，故要求进气的相对湿度大于 70%，使水蒸气在活性炭表面形成薄膜，有利于活性炭吸附硫化氢及硫醇，增加它们在表面上氧化反应的机会。适量氨的存在使水膜呈碱性，有利于吸附呈酸性的硫化物，显著提高脱硫效率与硫含量。反应过程强烈放热，当温度维持在 20~40℃ 时，对脱硫过程无影响；如超过 50℃，气体将带走活性炭中水分，使湿度降低，恶化脱硫过程，同时水膜中氨浓度下降，使氨的催化作用减弱。

(2) 铁钼加氢转化法

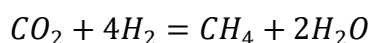
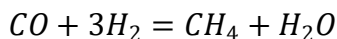
经湿法脱硫后的原料气中含有 CS₂、C₄H₄S、RSH 等有机硫，在铁钼催化剂的作用下，能绝大部分加氢转化成容易脱除的 H₂S，然后再用氧化锰脱除之，所以铁钼加氢转化法是脱除有机硫很有效的预处理方法。

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。

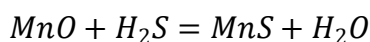
在转化有机硫的过程中，也有副反应发生，其反应式为：



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。

(3) 氧化锰脱硫法

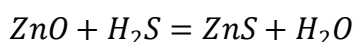
氧化锰对有机硫的转化反应与铁钼相似，但对噻吩的转化能力非常小，在干法脱硫中，主要起吸收 H₂S 的作用。其反应式为：



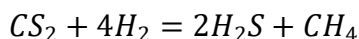
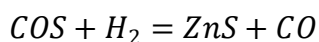
(4) 氧化锌脱硫法

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。

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。

2.4 流程方案的确定

2.4.1 各种脱硫方法对比

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，生成硫化物，再借助溶液中载氧体（催化剂）的氧化作用，将硫化物氧化成元素硫，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。

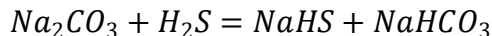
本课题是采用栲胶脱硫法，栲胶法是我国特有的脱硫技术，是目前国内使用较多的脱硫方法之一。该法主要有砷性栲胶脱硫（以栲胶和偏钒酸钠作催化剂）和氨法栲胶（以氨代替砷）两种。栲胶是由植物的果皮、叶和干的水淬液熬制而成。主要成分是丹宁，由于来源不同，丹宁组分也不同，但都是化学结构十分复杂的多羟基芳香烃化合物组成，具有酚式或醌式结构。

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^[6]。

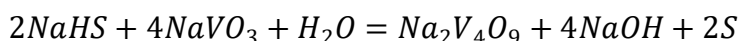
2.4.2 栲胶脱硫法的理论依据

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^[17]。其脱硫反应机理如下：

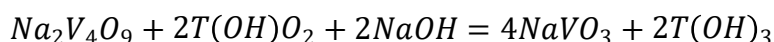
（1）碱性溶液吸收 H_2S 的反应：



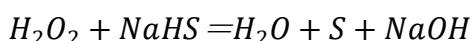
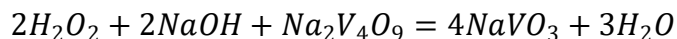
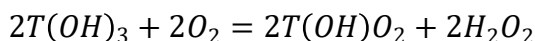
（2）NaHS 与偏钒酸钠反应生成焦钒酸钠：硫氢化钠与偏钒酸钠反应生成焦钒酸钠，析出单质硫。



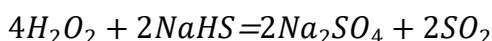
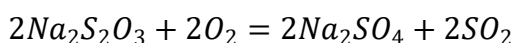
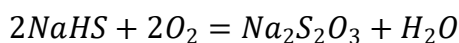
（3）将 $Na_2V_4O_9$ 氧化成偏钒酸钠：醌态栲胶氧化四价钒络离子为五价钒络离子使钒络离子恢复活性而醌态栲胶被还原为酚态栲胶失去活性。

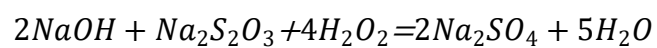


（4）还原态栲胶的氧化：酚态栲胶被氧化获得再生，同时生成 H_2O_2 。

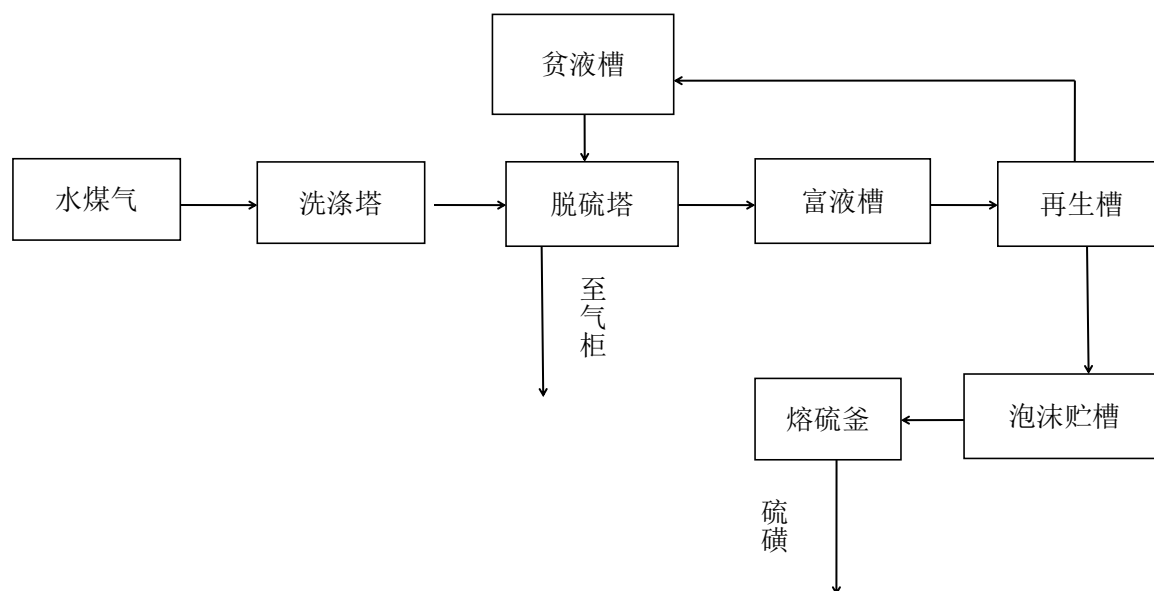


此外，在生产中还有生成硫代硫酸钠的副反应：





2.4.3 工艺流程方框图



第 3 章 生产流程简述

3.1 简述物料流程

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^[7]。

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。

3.1.3 硫磺回收流程

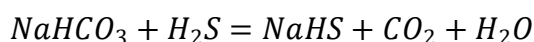
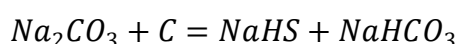
超级克劳斯工艺是由荷兰 Co m P r i m o 公司与 V E G 气体研究院和 U t r e c h 大学合作开发并拥有。该工艺采用通过改变以往单纯提高 H_2S 与 SO_2 反应进程的方法，在传统克劳斯转化之后，最后一级转化段使用新型选择性氧化催化剂，实际上是一种尾气处理工艺，由此来改进克劳斯工艺的硫回收技术。由于在高温段和第一、第二转化段内 H_2S 过量运转，总硫转化率要降低约 1% — 2%，但这种转化率的损失可在第三转化段由 H_2S 选择氧化增产的元素硫得到补偿。其目的是在没有尾气处理装置的情况下，使经克劳斯法硫磺回收处理过的酸性气体尾气能符合排放要求并尽可能地提高硫磺的回收率。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_2S 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_2S 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 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 $SO:CO:CS$ 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 $H_2S:SO_2$ 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。

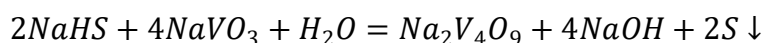
3.2 工艺的化学过程

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^-

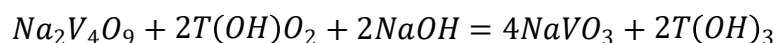


(2) 硫氢化钠与偏钒酸钠反应生成焦钒酸钠，析出单质硫

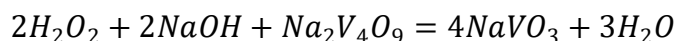
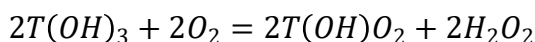


此反应过程中五价钒被还原成四价钒，但是这个反应不能用吹空气的方法倒转回去使钒再生，必须靠氧化态栲胶将四价钒氧化成五价钒，而还原态栲胶则可利用吹空气再生，这便是栲胶脱硫的根本所在。

(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。



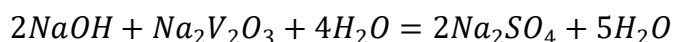
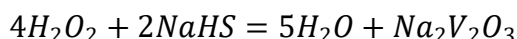
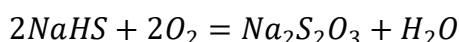
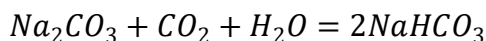
(4) 酚态栲胶被氧化获得再生，同时生成 H_2O_2



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



3.3 栲胶法脱硫的反应条件

(1) 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 $3\sim 5\text{g/L}$ 。

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 $0.75\sim 1.0\text{g/L}$ 。

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 $1.5\sim 2.0\text{g/L}$ 。

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 $21.3\sim 31.8\text{g/L}$ 。

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。

（2）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。

（3）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 H_2S 过高，易产生硫-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。

（4）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 $30\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 H_2S 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 $38\sim 50^{\circ}\text{C}$ 为宜。

（5）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 $50\%\sim 60\%$ 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。

3.4 工艺条件的确定

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 $pH > 9$ 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 $pH > 9$ 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， $pH < 8.6$ 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^[8]。

3.4.2 喷淋密度和气液比的控制

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—氧—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。

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℃ 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℃ 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 35~45℃。

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 1.67M³ 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 136m³/(m²·h)。故空气量不宜过大，过大会招致空气中的 O₂ 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。

第 4 章 物料衡算和热量衡算

4.1 物料衡算

4.1.1 基础数据

将天然气转化为半水煤气

表 4-1 半水煤气的组分

组分	CO ₂	CO	O ₂	H ₂	N ₂	CH ₄
体积/%	9.1	28.0	0.2	39.7	21.4	1.6

表 4-2 脱硫液组分

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

- (1) 半水煤气中硫化氢含量: $C_1=554\text{mg/m}^3$
- (2) 净化气中硫化氢含量: $C_2=6.8\text{mg/m}^3$
- (3) 入洗涤塔入脱硫塔的半水煤气温度: $t_1=60\text{ }^\circ\text{C}$
- (4) 出洗涤塔入脱硫塔的半水煤气温度: $t_2=45\text{ }^\circ\text{C}$
- (5) 出脱硫塔半水煤气的温度: $t_3=41\text{ }^\circ\text{C}$
- (6) 入脱硫塔半水煤气的压力 $P=0.125\text{MPa}$ (绝压)

4.1.2 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 吨计算为基础, 所以

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

则合成 NH_3 所需要 N_2 的物质的量为:

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

考虑到天然气经过压缩、脱硫、变换等工序到合成的过程中氨气的损失, 则损失率以 1% 计算, 则天然气中氨气的物质的量为:

$$n_{N_2} = 817.06 \times (1 + 1\%) = 825.23 \text{Kmol}$$

所以原料中 N_2 的体积为:

$$V_{N_2} = 22.4 \times 825.23 = 18485.152 \text{Nm}^3$$

根据原料气中气体的体积比, 则其它气体体积为:

$$V_{CO_2} = 9.1 \div 21.4 \times V_{N_2} = 7860.509 \text{Nm}^3$$

$$V_{CO} = 28.0 \div 21.4 \times V_{N_2} = 241870.502 \text{Nm}^3$$

$$V_{H_2} = 39.7 \div 21.4 \times V_{N_2} = 34292.548 \text{Nm}^3$$

$$V_{O_2} = 0.2 \div 21.4 \times V_{N_2} = 172.758 \text{Nm}^3$$

$$V_{CH_4} = 1.6 \div 21.4 \times V_{N_2} = 1382.067 \text{Nm}^3$$

则气体总体积:

$$\begin{aligned} V &= V_{N_2} + V_{CO_2} + V_{CO} + V_{H_2} + V_{O_2} + V_{CH_4} \\ &= 18485.152 + 7860.509 + 24186.180 + 34292.548 + 172.758 + 1382.06 \\ &= 86379.214 \text{Nm}^3 \end{aligned}$$

根据气体方程将 0°C , 101.325KPa 下的体积算成 125KPa , 45°C 时的体积 V_0

$$V_0 = 101.325 \times 86379.214 \times \frac{273.15 + 45}{125 \times 273.15} \text{m}^3 = 81554.245 \text{m}^3$$

则进入脱硫塔的气体流量为 $G = 81554.245 \text{m}^3/\text{h}$

4.1.3 根据气体中 H_2S 的含量计算 H_2S 的质量

入脱硫塔中 H_2S 的质量:

$$m' = 554 \text{mg}/\text{m}^3 \times 81554.245 = 45181054.5 \text{mg} = 45.181 \text{kg}$$

根据设计要求: 出塔气体中 H_2S 的含量为 $1.5\text{--}8.0 \text{mg}/\text{m}^3$, 取出塔气中 H_2S $6.8 \text{mg}/\text{m}^3$,

则塔的脱硫效率是:

$$\eta = \frac{(554 - 6.8)}{554} \times 100\% = 98.772\%$$

由于原料气体中 H_2S 的含量低, 故在脱硫过程中原料气进入脱硫塔和出硫塔的体

积流量视为不变^[9], 则出塔气体的流量 $\omega_0 \approx 81554.245 \text{ m}^3/\text{h}$ 所以出塔气中 H_2S 的质量为 $m^2 = 6.8 \text{ mg}/\text{m}^3 \times 81554.245 \text{ m}^3 = 0.555 \text{ kg}$

故在脱硫塔中吸收的 H_2S 的质量为:

$$G_1 = m^1 - m^2 = 45.181 - 5.457 = 39.724 \text{ kg}$$

4.1.4 脱硫液循环量的计算

取脱硫液中硫容量为 $S=100 \text{ g}/\text{m}^3$, 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:

$$L/G = (0.554 - 0.0068)/100 = 0.005472$$

脱硫液的循环量:

$$L = 0.00547 \times 81554.245 = 446.265 \text{ m}^3/\text{h}$$

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:

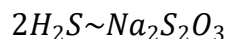
$$L_T = L(1 + 10\%) = 446.265 \times (1 + 10\%) = 490.891 \text{ m}^3/\text{h}$$

4.1.5 生成消耗的 H_2S 的质量 G_2

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

$$G_2 = 39.724 \times 8\% = 3.178 \text{ kg}/\text{h}$$

4.1.6 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的生成量 G_3



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

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

$$G_3 = 3.178 \times 158 / (2 \times 34) = 7.384 \text{ kg}/\text{h}$$

4.1.7 理论硫回收量 G_4

$$G_4 = (G_1 - G_2) \times M_S / M_{H_2S}$$

式中:

M_S --硫的分子量

$$G_4 = (39.724 - 3.178) \times 32/34 = 34.396 \text{ kg/h}$$

理论硫回收率:

$$\varphi = G_4 / G_1$$

$$\varphi = 34.396 / 39.724 = 86.12\%$$

4.1.8 生成 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 消耗的纯碱量 G_5

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

式中:

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

$$G_5 = 7.384 \times 106/158 = 4.954 \text{ kg/h}$$

4.1.9 硫泡沫生成量 G_6

$$G_6 = G_4 / S_1$$

式中:

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

$$G_6 = 34.396 \div 30 = 1.147 \text{ m}^3/\text{h}$$

4.1.10 入熔硫釜硫膏量

$$G_7 = G_4 / S_2$$

式中:

S_2 --硫膏含硫量, 取 $S_2=98\%$ (质量分数)

$$G_7 = 34.396 \div 98\% = 35.098 \text{ kg/h}$$

表 4-3 物料衡算表 (以每小时计):

入脱硫塔气体流量	81554.245 m^3	出脱硫塔气体流量	81554.245 m^3
脱硫液循环量	490.891 m^3	硫泡沫生成量	1.147 m^3
硫化氢吸收量	39.724 kg	硫膏量	35.098 kg
消耗的纯碱量	4.954 kg	硫代硫酸钠生成量	7.384 kg

4.2 热量衡算

4.2.1 基础数据

(1) 半水煤气的平均式量:

$$M = (28 \times 21.44\%) + (44 \times 9.1\%) + (28 \times 28.00\%) + (2 \times 39.7\%) + (32 \times .2\%) \\ = 18.7052 \text{ kg/Kmol}$$

半水煤气的密度:

$$\rho_g = \frac{PM}{TR} = \frac{1.25 \times 18.705 \times 10^2}{[(273.15 + 40) \times 8.314]} = 0.898 \text{ kg/m}^3$$

半水煤气的质量流量:

$$G_0 = V_0 \rho_g = 81554.245 \times 0.898 = 73235.712 \text{ kg/h}$$

(2) 脱硫液密度计算用公式:

$$\rho_L = 1.0641 - 0.000446T(g/cm^3)$$

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

$$W_L^\lambda = 1.0641 - 0.000446 \times 45 = 1.04403 \text{ g/cm}^3 = 104403 \text{ kg/m}^3$$

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 $T^\mu \approx 45^\circ\text{C}$, 则:

$$\rho_L^\mu \approx \rho_L^\lambda$$

出脱硫塔脱硫液的质量流量:

$$W_L^\mu \approx W_L^\lambda$$

(3) 平均比热容的计算

根据比热容的计算式:

$$C_p = a + bT + cT^2, J/(mol \cdot K) \quad (4-1)$$

将半水煤气中的各组分的 a、b、c 值列于表 4-4 中。

表 4-4 半水煤气中各组分的 a、b、c

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:

$$\text{CO: } C_p = 26.88 + 7.6831 \times 10^{-3} \times (273.15 + 60) - 11.172 \times 10^{-6} \times (273.15 + 60)^2 = 28.267 \text{ KJ}/(\text{Kmol} \cdot \text{K})$$

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

$$\text{CO}_2: \quad C_p = 26.75 + 4.258 \times 10^{-3} \times (273.15 + 60) - 14.25 \times 10^{-6} \times (273.15 + 60)^2 = 40.832 \text{ KJ}/(\text{Kmol} \cdot \text{K})$$

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

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

平均比热容:

$$C_{PM} = \sum Y_i C_{Pi} \quad (4-2)$$

式中:

Y_i --各气体的体积分数

C_{Pi} --各气体的比热容

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:

半水煤气在 45 摄氏度的比热容:

$$C_p^{45} = 29.30 \text{ KJ}/(\text{Kmol} \cdot \text{K})$$

半水煤气在 41 摄氏度的比热容^[10]:

$$C_p^{41} = 27.30 \text{ KJ}/(\text{Kmol} \cdot \text{K})$$

(4) 脱硫液的比热容 $C_p, \text{J}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$

$$C_p = 3.839 + 0.00352T \quad (4-3)$$

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℃, 则出口时的比热容:

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

4.2.2 洗涤塔热量衡算

(1) 洗涤塔热负荷 Q_1 , KJ/h

$$Q_1 = G_0(C_p^{60}t_1) - C_p^{45}t_2 \quad (4-4)$$

式中: G_0 入洗涤塔半水煤气量

$$Q_1 = 73235.712/18.705 \times (29.78 \times 60 - 29.30 \times 40) = 2.407 \times 10^6 KJ$$

(2) 冷却水消耗量 W_3 , m^3/h

$$W_3 = Q_1 / (C_{H_2O} \cdot \Delta t) \quad (4-5)$$

式中:

Δt 冷却水温升, 取 $\Delta t = 5^\circ C$, $C_{H_2O} = 4.2 KJ/(Kg \cdot ^\circ C)$, $\rho = 1000 Kg/m^3$

$$W_3 = 2.407 \times 10^6 / (4.2 \times 1000 \times 5) = 1128.095 m^3/h$$

4.2.3 硫泡沫槽热量衡算

(1) 硫泡沫槽热负荷, KJ

$$Q_2 = V_F \rho_F C_F (t_3 - t_4) \quad (4-6)$$

式中:

V_F --硫泡沫体积, m^3 , $V_F = G_6 = 12.606 m^3$

ρ_F --硫泡沫密度, kg/m^3 , $\rho_F = 1100 kg/m^3$

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

t_3 --槽中硫泡沫末温, $^\circ C$, $t_3 = 64.5^\circ C$

t_4 --槽中硫泡沫初温, $^\circ C$, $t_4 = 41^\circ C$

$$Q_2 = 1.147 \times 1100 \times 3.68 \times (64.5 - 41) = 1.091 \times 10^5 KJ$$

(2) 蒸汽消耗量 W_4 , kg/h

$$W_4 = Q_Q / r_1 \quad (4-7)$$

式中:

r_1 -- $130^\circ C$ 蒸汽的液化热, KJ/kg , $r_1 = 2177.6 KJ/kg$

$$W_4 = Q_Q / r_1 = 1.091 \times 10^5 / 2177.6 = 50.106 kg$$

4.2.4 熔硫釜热量衡算

(1) 熔硫釜热负荷 Q_3 , KJ/釜

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

式中:

G_8 --每一釜石膏量, $m^3/\text{釜}$, 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^[11], $KJ/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$, $\lambda=12.56 KJ/(m^2 \cdot h \cdot ^\circ C)$

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。

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

(2) 蒸汽消耗量, W_5 , $KJ/\text{釜}$

$$W_5 = Q_3 / r_2 \quad (4-8)$$

式中:

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

$$W_5=64785531.6/2177.6=29750.88 \text{ Kg}/\text{釜}$$

第 5 章 主要设备的工艺计算和设备选型

5.1 主要设备的工艺计算

5.1.1 填料吸收塔的塔径计算

利用贝思—霍根关联式计算

$$\lg \left[\frac{U_F^2}{g} \left(\frac{a_t}{\varepsilon^3} \right) \left(\frac{\rho_v}{\rho_L} \right) \mu_L^{0.2} \right] = A - K \left(\frac{W_L}{W_V} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\rho_v}{\rho_L} \right)^{\frac{1}{8}}$$

$$= 0.204 - 1.75 \left(\frac{490.891 \times 1044.03}{81554.245 \times 0.898} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{0.898}{1044.03} \right)^{\frac{1}{8}} = -0.974$$

$$U_f = \sqrt{\frac{0.0432 \times 9.81 \times 0.927^2 \times 1044.03}{114 \times 0.898 \times 0.8^2}} = 1.97 \text{ m/s}$$

$$U = 0.85 U_f = 0.85 \times 1.97 = 1.68 \text{ m/s}$$

$$D = \sqrt{\frac{4V_S}{\pi U}} = \sqrt{\frac{4 \times 81554.245/3600}{3.14 \times 1.68}} = 4.14 \text{ m}$$

圆整得： $D = 5 \text{ m}$ 。

式中：

U_F ——泛点气速， m/s

W_L ——流体质量流速 $\text{kg}/(\text{k} \cdot \text{L})$

W_V ——气体质量流速, $w_v = G_0 P_G = 60000 \times 0.898 = 73235.712 \text{ kg}/(\text{h} \cdot \text{L})$;

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 , $\rho_v = 1.05 \text{ Kg}/\text{m}^3$;

ρ_L ——液体密度, Kg/m^3 , $\rho_L = 1050 \text{ Kg}/\text{m}^3$;

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 , $g = 9.81 \text{ m}/\text{s}^2$

D ——吸收塔直径, m ;

5.1.2 填料层高度计算

吸收过程传质系数 K_G 的计算

$$K_G = A \cdot U^{1.3} C_{Na}^{0.1} B^{-0.01} = 10 \times (1.68)^{1.3} \times 5^{0.1} \times \left(\frac{490.891}{81554.245} \right)^{-0.01}$$

$$= 24.274 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$$

式中:

 K_G — 传质系数, $\text{kg/m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa}$;A — 经验数, $A = 10$;u — 操作气速, m/s ; C_{Na} — 溶液中 Na_2CO_3 的含量^[12], $C_{Na} = 5 \text{ g/L}$;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 :

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

$$= 5.073 \times 10^{-4} - 6.138 \times 10^{-6} / \lg(5.073 \times 10^{-4} / 6.138 \times 10^{-6})$$

$$= 1.129 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

式中:

 P_1 — 吸收塔入口气相 H_2S 分压, atm ;

$$P_1 = P_0 C_1 \times 22.4 / M_{\text{H}_2\text{S}} = 1.39 \times 2.5 \times 22.4 / 34 \times 1000 = 0.0023 \text{ atm}$$

 P_2 — 吸收塔出口气相 H_2S 分压, atm ;

$$P_2 = P_i C_2 \times 22.4 / M_{\text{H}_2\text{S}} = 1.37 \times 0.05 \times 22.4 / 34 \times 1000 = 0.000045 \text{ atm}$$

 P_0 — 吸收塔入口压力, atm , $P_0 = 1.39 \text{ atm}$; P_i — 吸收塔出口压力, atm , $P_i = 1.37 \text{ atm}$;

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。 $P_1^* = P_2^* = 0$

所需传质面积计算:

$$A_P = \frac{G_1}{K_G \Delta P_m} = \frac{39.724}{24.274 \times 1.129 \times 10^{-4}} = 14494.982 \text{ m}^2$$

填料层高度的计算:

$$H_P = \frac{A_P}{0.785 D^2 \alpha} = \frac{14494.982}{0.785 \times 5^2 \times 114} = 6.479 \text{ m}$$

取填料层高度 $H_P = 7 \text{ m}$

对于阶梯填料 $h/D=8\sim 15$, $h_{max}\leq 6mm$

取 $h/D=8$ 时, 则:

$$h = 8 \times 5000 = 40000$$

将填料层分为两段, 每段都是 7m.

5.1.3 压降的计算

(1) 采用 Eckert 通用关联图计算填料层压降

横坐标为:

$$\frac{W_L}{W_G} \left(\frac{P_G}{P_L} \right)^{0.5} = \frac{490.891 \times 1044.03}{81554.245 \times 0.898} \times \left(\frac{0.898}{1044.03} \right)^{0.5} = 0.205$$

纵坐标为:

$$\frac{U^2 \phi \varphi}{g} \left(\frac{P_G}{P_L} \right)^{0.5} \mu_L = \frac{1.68^2 \times 143 \times \frac{998}{1044.3} \times \frac{0.898}{1044.03} \times 0.8^2}{9.81} = 0.035$$

式中:

u — 空塔气速, m/s

g — 重力加速度, 9.81m/s^2

ϕ — 填料因子, m^{-1}

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

ρ_L, ρ_G , — 液体, 气体的密度, kg/h

μ_L — 液体粘度, $\text{mps}\cdot\text{s}$

W_L, W_G — 液体, 气体的质量流量, kg/s

查图得 $\Delta P/Z = 30\text{Pa/M}$

(2) 填料层压降为:

$$\Delta P = 30 \times 7 = 210\text{Pa}$$

塔径与填料尺寸之比: $5000/50=100 > 10$

所以填料选择正确。

(3) 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 :

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

所以合适。

式中:

α —填料的比表面积, m^2/m^3 ;

(4) 塔截面积:

$$A = 0.785D^2 = 0.785 \times 52 = 19.625\text{m}^2$$

式中:

A —塔截面积, m^2

D —塔径, m ;

(5) 填料个数:

$$N = \alpha d^3 = 0.77 \times (0.05)^{-3} = 6160 \text{ 个}/\text{m}^3$$

式中:

N —单位体积内填料的个数, 个/ m^3 ;

d —填料尺寸, m ;

α —常数, $\alpha = 0.77$

(6) 持液量的计算:

$$H_t = 0.143(L/d_e)^{0.6} = 0.143 \times (1470/0.05)^{0.6} = 68.60 \text{ m}^3 \text{液体}/\text{m}^3 \text{气体}$$

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

5.2 喷射再生槽计算

5.2.1 槽体

(1) 再生槽直径 D_1 的计算:

$$D_1 = \sqrt{\frac{G_A}{0.785A_f}} = \sqrt{\frac{490.891 \times 2.4}{0.785 \times 150}} = 3.163\text{m}$$

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

$$GA = L_T C_i = 1470 \times 2.4 = 3528 \text{ m}^3/h$$

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

(2) 再生槽扩大部分直径 D_2 的计算:

$$D_2 = 0.4 + D_1 = 6.4\text{m}$$

(3) 再生槽高度计算:

$$H_1 = \frac{L_T \tau}{0.785 D_1^2} = \frac{490.891 \times 8}{0.785 \times 4^2 \times 60} = 5.511\text{m}$$

圆整: $H_1=6\text{m}$ 。

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 ;

$$H_T = H_1 + H_2 + H_3 = 6 + 0.5 + 1.5 = 8 \text{ m}$$

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 ;

5.2.2 喷射器

(1) 喷嘴计算

①喷嘴个数, n 个

$$n = L_T / L_i = 490.891 / 100 = 4.909 \text{ 个}$$

圆整: $n=5$ 个

式中:

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

②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 , $W_i = 25 \text{ m/s}$

③溶液入口管直径, d_i , m

$$d_i = 3d_i = 3 \times 0.0532 = 0.160 \text{ m}$$

④喷嘴入口收缩段长度, L_5 , mm

$$L_5 = \frac{d_L - d_i}{2tg\alpha_1/2} = 0.113 - \frac{0.376}{2gt\left(\frac{14}{2}\right)} = 0.307 \text{ m}$$

式中:

α_1 — 喷嘴入口收缩角, $\alpha_1 = 14^\circ$

⑤喷嘴喉管长度 L_6 , m, $L_6 = 3 \text{ mm}$

⑥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 $\phi 168 \times 5$ 的管

混合管长度 L_3 , m

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

圆整: $L_3 = 42.6 \text{ m}$

(3) 吸气室的计算

①空气入口管直径 d_a , mm

$$d_a = 18.8 \sqrt{\frac{G_A}{W_A \times n}} = 18.8 \times \sqrt{\frac{1178.138}{3.5 \times 8}} = 121.949 \text{ mm}$$

选 $\phi 165 \times 4$ 的管

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

②吸气室直径 d_M , mm

$$d_M = \sqrt{3.1 d_a^2} = \sqrt{3.1 \times 121.949^2} = 214.630 \text{ mm}$$

选 $\phi 300 \times 6.5$ 的管

③吸气室高度 L_1 取 $L_1 = 300 \text{ mm}$

吸气室收缩长度 L_2 :

$$L_2 = \frac{d_M - d_m}{2tg\alpha_2/2} = 214.630 - \frac{158}{2gt\left(\frac{30}{2}\right)} = 168.630m$$

式中：

α_2 — 吸气室收缩角，取 $\alpha_2 = 30^\circ$

④尾管直径的计算：

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

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 $W_e = 1 \text{ m/s}$ ；

⑤扩张管长度的计算：

$$L_4 = \frac{d_e - d_m}{2tg\alpha_3/2} = 100 - \frac{158}{2gt\left(\frac{7}{2}\right)} = 171m$$

式中：

L_4 — 扩张管长度，mm ； α_3 — 扩张角，取 $\alpha_3 = 7^\circ$

第 6 章 经济技术分析

6.1 经济效益

6.1.1 生产的目和经济效益

(1) 生产的目

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。

6.1.2 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

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

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

(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 7 章 不正常情况及处理

7.1 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^[13]。

7.2 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。

7.3 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。

7.4 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。

7.5 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。

7.6 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。

7.7V4+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。

7.8 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。

第 8 章 三废的处理

切实解决三废环保问题，既是保护生态环境的需要，同时也是企业自身发展的需要。浙江巨化股份有限公司合成氨厂通过三废治理，发展循环经济，变废为宝，降低了原材料消耗，提高了企业的竞争力^[14]。

8.1 废水的处理

8.1.1 废水的来源及特点

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。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^[15]。

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。

参考文献

- [1] 张子锋.《合成氨生产技术》[M].北京:化学工业出版社,2011-08
- [2] 柴诚敬.《化工原理课程设计》[M].天津:天津科学技术出版社,2006
- [3] 贾绍义,柴诚敬《化工原理课程设计》[M].天津:天津大学出版社.2002
- [4] 陈国桓.《化工设备机械基础》[M].北京:化学工业出版社.1995-2.174-175,205-208
- [5] 王树仁.《合成氨生产工》[M].北京:化学工业出版社.2005-02
- [6] 陈五平.《无机化工工艺学》第三版上下册[M].北京:化学工业出版社.2001
- [7] 魏兆灿,李宽宏.《塔设备设计》[M].上海:上海科学技术出版社.1988,11
- [8] 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.1995.330-360
- [9] 化工部第六设计院编.《化学工程手册》[M].第1篇.北京:化学工业出版社.1980
- [10] 化工部第六设计院编.《化学工程手册》[M].第13篇.北京:化学工业出版社.1980
- [11] 国家医药管理局上海医药设计院.《化工工艺设计手册》[M].上海:化学工业出版社.1996
- [12] 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.2005.278-284
- [13] 谭天恩,麦本熙,丁惠华《化工原理》[M].北京:化学工业出版社.1998
- [14] 方伟阳.年产3万吨合成氨脱硫工段设计[D].福州:福州大学本科生毕业设计(论文),2007.
- [15] 朱俊严.年产3万吨合成氨脱硫工段设计[D].福州:福州大学本科生毕业设计(论文),2007.
- [16] 郑翌.年产3万吨合成氨脱硫工段设计[D].福州:福州大学本科生毕业设计(论文),2007.
- [17] 符德学.《无机化工工艺学》[M].西安:西安交通大学出版社.2005-08

致谢

本设计是在指导老师的悉心指导和严格要求下完成的，三个多月毕业设计即将结束，在毕业设计过程中从确定生产工艺流程到工艺计算、设备的设计、绘图，每一步都是在查取大量资料的基础上，通过反复的计算和验证而完成的。通过这次毕业设计，使我受益匪浅。

在毕业设计过程中，进行了资料的查阅，了解了脱硫的不同工艺，工艺计算部分中进行的工艺数据收集、物料衡算、热量衡算和设备的选型，求得了该工艺所需的原料量、加热蒸气量和冷却水用量等。根据分离要求和产品纯度，计算出主要设备的尺寸，并对辅助设备进行了合理的选型。该工艺中副产品的循环利用和原料较高的转化率，不会给周边环境带来很大的影响。因此该工艺具有很高的实用价值。

同时，还要感谢在毕业设计过程中给我很多帮助的老师 and 同学们，在这几个月的时间里，无论是生活上还是学习上他们都给予了我很大的帮助，正是因为有了你们的提醒与建议，这次的设计才可以更加的完善。在此，我再次向你们表达我由衷的感谢。