年产四万吨硫酸-二氧化硫转化工段工艺设计项目可行性研究报告——毕业设计

毕 业 设 计

（ 2012 届 ）

题目：年产四万吨硫酸-二氧化硫转化工段工艺设计项目可研报告

学　　院　化学化工学院

专　　业　化学工程与工艺

年　　级

学生学号

学生姓名

指导教师

日　　期 2011 年 11 月 30 日

目录

1、总论 1

1.1 项目名称及承办单位 1

1.2 可行性研究编制单位 1

1.3 研究工作的依据与范围 1

1.3.1 研究工作的依据 1

1.3.2 研究项目的范围 2

2、市场现状 2

2.1 国内外市场现状 2

2.1.1 国外市场现状 2

2.1.2 国内市场现状 3

2.1.3 区内市场现状 3

2.2 产品价格分析 3

3、工程设计项目 4

3.1 产品的生产方案及生产规模 4

3.2 工艺技术方案 4

3.2.1 制硫酸工艺的发展历程 4

3.2.2 接触法制酸的过程简介 5

3.2.3 二氧化硫的转化 7

3.3 主要设备选择 9

3.3.1 转化器 9
3.3.2 废热锅炉 10
3.3.3 主鼓风机 10
3.4 主要技术经济指标 10
3.5 物料衡算 10
3.6 热量衡算 12
4、 厂址选择 13
4.1 建厂条件 13
4.2 公用工程设施情况 14
4.2.1 供水 14
4.2.2 供电 15
4.2.3 原料输送 15
4.3 气象条件 15
4. 3. 1 气象 15
4.3.2 降水 15
4.3.3 风向及风速: 15
4.3.4 湿度: 16
4.4 人员及组织情况 16
5、环境保护和对“三废”的治理方案 18
5.1 废酸(包括酸泥)与废水 18

5.2 废气处理 19
5.3 废渣处理 20
6、劳动保护和安全生产 20
6. 1 生产过程中主要职业危害因素分析 20
6. 2 采取的主要防治措施 21
6.2.1 防尘 21
6.2.2 防毒 21
6.2.3 防腐蚀 21
6.2.4 防噪声 22
6.2.5 防火、防爆 22
6.2.6 防静电和防雷击 22
6.2.7 防机械损伤及高温烫伤 23
6. 3 消防 23
7、结论 24
参考文献 25

1、总论

1.1 项目名称及承办单位

项目名称：年产四万吨硫酸-二氧化硫转化工段工艺设计项目

承办单位：XX 大学化学化工学院

企业性质：企事业单位

法定代表人：×××

项目负责人：×××

联系电话：**********

项目拟建地点：XX 宁东工业园区

1.2 可行性研究编制单位

编制单位：XX 大学化学化工学院

工程咨询等级：甲级

工程咨询证书编号：**********

发证机关：国家发展和改革委员会

1.3 研究工作的依据与范围

1.3.1 研究工作的依据

1、国家有关法律、法规及产业政策；

2、 项目承担单位提供的基础数据；

2、 项目建设单位关于编制本项目可行性研究的委托书；

4、有关设计规范、规定。

1.3.2 研究项目的范围

1、本研究项目对 XX 地区的硫酸产品进行需求情况分析；市场预测、产品方案、生产规模、二氧化硫转化工段工艺技术路线的比较和确定；对几个可供选择的厂址从建厂条件方面进行分析论证，提出推荐厂址的的意见和理由。

2、对建厂的经济效益和社会效益进行较深度的评价，综述项目实施方案的企业经济效益和社会效益的情况及不确定性因素对项目经济效益的影响与风险程度，对三废治理方案、安全生产、环境保护设施的投资估计及环境质量做出评价。

3、对项目实施进度及劳动定员的确定

2、市场现状

2.1 国内外市场现状

2.1.1 国外市场现状

世界约 60%的硫酸用于生产化肥，其中磷肥生产又是硫酸的最大用户。1998 年 P_2O_5 消费量约为 32 800 kt，预计 1998- 2003 年世界磷肥消费量年增长率为 2.8%，相应硫酸产量也将增加 18 000 kt / a。另外，非肥料用硫酸的年增长率为 2.7% 。预计 1998- 2003 年，来自冶炼行业的硫酸产量将达到 11 000 kt/ a，而硫铁矿制酸的产量将减少 5 000 kt/ a，则硫磺制酸产量将增加 22 000kt/ a。世界硫酸和磷酸盐的消费和预测见表 1。

表1 世界硫酸和磷酸盐的消费和预测Mt

	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
P_2O_5消费量	31.1	31.8	328	33.7	34.7	35.6	36.6	37.5
P_2O_5产量	32.8	33.6	34.3	35.5	36.5	37.5	38.5	39.5

肥料用硫酸	89.2	91.0	94.1	97.5	99.8	102.5	105.5	106.1
非肥料用硫酸	61.0	64.3	65.5	67.5	69.2	71.5	73.8	75.3
硫酸消费总量	150.2	155.2	159.6	165.0	169.0	174.0	179.3	182.4

2.1.2 国内市场现状

我国硫酸也主要用于生产化肥，1995 年化肥生产用硫酸占硫酸总产量的 73.3%，1997 年则为 72.2%。1996 年下半年由于化肥销售形势下降，硫酸库存量超过 1 000 kt，1997 年硫酸的产销率为 97.9%，1998 年、1999 年仍处于产大于销的局面。预计 2000 年我国对硫酸的需求量为 22 000~ 23 000 kt。现在我国有关部门已逐渐认识到含硫化肥在粮食生产中的重要作用，并将发展含硫化肥放在了重要地位，因此，预计在将来 10 年内，我国对含硫化肥的需求将会有较大的增长，从而也将增加我国硫酸的消费潜力，预计 2010 年我国硫酸产量可达 32 000 kt 左右。

2.1.3 区内市场现状

以石嘴山市为中心，周边乌海、大武口有较大的市场，附近烧碱生产能力已超过 20 万吨/年，加上临近地区的精细化工，共市场需求量已超过 5 万吨/年，加上其它用户，将接近 6 万吨/年左右，而目前该地区只有 3 万吨/年的生产能力。

2.2 产品价格分析

国内各地域硫酸价钱均呈现分歧法式的降落，此中东北、西北和华北地域降幅较显明，其它地域下滑幅度不大，基础以稳为主。以 98%为例，东北地域主流成交约在 1400-1750 元/吨，华北地域主流成交约在 1150-1600 元/吨，华中地域主流成交约在 1150-1450 元/吨，华南地域主流成交约在 1100-1600 元/吨，西北地域主流成交约在 900-1300 元/吨。

据消息，今朝国内硫磺制酸企业受到本钱的影响多都减产破产，而硫铁矿制酸企业近期增添了相当多的装配，是以弥补了硫磺制酸产量的空白。而受到下流化肥、化工以及电解锰等企业需求欠安的影响，过多的硫铁矿酸呈现了滞销的现象，是以过多的库存积存，使得硫酸的价钱在短期内很难有所回升。

3、工程设计项目

3.1 产品的生产方案及生产规模

生产方案：接触法生产硫酸

生产规模：年产四万吨硫酸

3.2 工艺技术方案

3.2.1 制硫酸工艺的发展历程

生产硫酸最古老的方法是用绿矾（$FeSO_4 \cdot 7H_2O$）为原料，放在蒸馏釜中锻烧而制得硫酸。在锻烧过程中，绿矾发生分解，放出二氧化硫和三氧化硫，其中三氧化硫与水蒸气同时冷凝，便可得到硫酸。

$$2(FeSO_4 \cdot 7H_2O) \rightarrow Fe_2O_3+SO_2+SO_3+14H_2O$$

在18世纪40年代以前，这种方法为不少地方所采用。古代称硫酸为“绿矾油”，就是由于采用了这种制造方法的缘故。

二氧化硫氧化成三氧化硫是制硫酸的关键，但是，这一反应在通常情况下很难进行。后来人们发现，借助于催化剂的作用，可以使二氧化硫氧化成三氧化硫，然后用水吸收，即制成硫酸。根据使用催化剂的不同，硫酸的工业制法可分为硝化法和接触法。

硝化法（包括铅室法和塔式法）是借助于氮的氧化物使二氧化硫氧化制成硫酸。其中铅室法在1746年开始采用，反应是在气相中进行的。由于这个方法所需设备庞大，用铅很多，检修麻烦，腐蚀设备，反应缓慢，成品且为稀硫酸，所以，这个方法后来逐渐地被淘汰。

在铅室法的基础上发展起来的塔式法，开始于本世纪初期。1907年在奥地利建成了世界上第一个塔式法制硫酸的工厂，其制造过程同样是使氮的氧化物起氧的传递作用，从而氧化二氧化硫，再用水吸收三氧化硫而制成硫酸，不同的是该过程在液相中进行，生产成本及产品质量都大大优于铅室法。塔式法制出的硫酸浓度可达76%左右，目前，我国仍有少数工厂用塔式法生产硫酸。

硝化法的反应历程较复杂，但可用简单的化学方程式表示如下：

$$SO_2+ NO_2+ H_2O = H_2SO_4+ NO$$

NO_2循环利用

$$NO + O_2=NO_2$$

反应中所需的NO由硝酸供给，氧气来自空气。

接触法是目前广泛采用的方法，它创始于1831年，在本世纪初才广泛用于工业生产。到20年代后，由于钒触媒的制造技术和催化效能不断提高，已逐步取代价格昂贵和易中毒的铂触媒。世界上多数的硫酸厂都采用接触法生产。

接触法中二氧化硫在固体触媒表面跟氧反应，结合成三氧化硫，然后用98.3%的硫酸吸收为成品酸。这种方法优于塔式法的是成品酸浓度高，质量纯（不含氮化物），但炉气的净化和精制比较复杂。

3.2.2 接触法制酸的过程简介

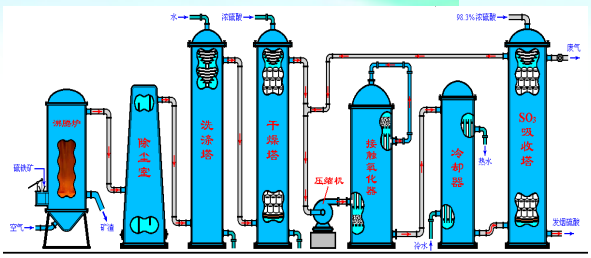
先将硫磺或黄铁矿在空气中燃烧或焙烧，以得到二氧化硫气体。将二氧化硫氧化为三氧化硫是生产硫酸的关键，其反应为：

$$2SO_2+O_2\rightarrow 2SO_3$$

这个反应在室温和没有催化剂存在时，实际上不能进行。根据二氧化硫转化成三氧化硫途径的不同，制造硫酸的方法可分为接触法和硝化法。接触法是用负载在硅藻土上的含氧化钾或硫酸钾（助催剂）的五氧化二钒V_2O_5作催化剂，将二氧化硫转化成三氧化硫。硝化法是用氮的氧化物作氧化剂，把二氧化硫氧化成三氧化硫：

$$SO_2+N_2O_3+H_2O\rightarrow H_2SO_4+2NO$$

根据所采用设备的不同，硝化法又分为铅室法和塔式法，现在铅室法已被淘汰；塔式法生产的硫酸浓度只有76%；而接触法可以生产浓度98%以上的硫酸；采用最多。



接触法制硫酸生产流程

接触法生产工艺：接触法的基本原理是应用固体催化剂，以空气中的氧直接氧化二氧化硫。其生产过程通常分为二氧化硫的制备、二氧化硫的转化和三氧化硫的吸收三部分。

1、二氧化硫的制备和净化：

以硫铁矿等其他原料制成的原料气，含有矿尘、氧化砷、二氧化硒、氟化氢、氯化氢等杂质，需经过净化，使原料气质量符合转化的要求。为此，经回收余热的原料气，先通过干式净化设备（旋风除尘器、静电除尘器）除去绝大部分矿尘，然后再由湿法净化系统进行净化。

经过净化的原料气，被水蒸气所饱和，通过喷淋93％硫酸的填料干燥塔，将其中水分含量降至0.1g/m³以下。

2、二氧化硫的转化：二氧化硫于转化器中，在钒催化剂存在下进行催化氧化：

$$SO_2+ \boxed{\times} O_2 \rightarrow SO_3 \quad \Delta H=-99.0kJ$$

钒催化剂是典型的液相负载型催化剂，它以五氧化二钒为主要活性组分，碱金属氧化物为助催化剂，硅藻土为催化剂载体，有时还加入某些金属或非金属氧化物，以满足强度和活性的特殊需要。通常制成直径4～6mm、长5～15mm 柱状颗粒。近年来，丹麦、美国和中国相继开发了球状、环状催化剂，以降低催化床阻力，减少能耗。

钒催化剂须在某一温度以上才能有效地发挥催化作用，此温度称为起燃温度，通常略高于400℃。近年来，研制成功的低温活性型钒催化剂，其起燃温度降低到370℃左右，因而提高了二氧化硫转化率。转化器进口的原料气温度保持在钒催化剂的起燃温度之上，通常为410～440℃。

由于原料气经过湿法净化系统后降温至40℃左右，所以必须通过换热器，以转化反应后的热气体间接加热至反应所需温度，再进入转化器。二氧化硫经氧化反应放出的热量，使催化剂层温度升高，二氧化硫平衡转化率随之降低，如温度超过650℃，将使催化剂损坏。为此，将转化器分成3～5层，层间进行间接或直接冷却，使每一催化剂层保持适宜反应温度，以同时获得较高的转化率和较快的反应速度。

现代硫酸生产用的两次转化工艺，是使经过两层或三层催化剂的气体，先进入中间吸收塔，吸收掉生成的三氧化硫，余气再次加热后，通过后面的催化剂层，进行第二次转化，然后进入最终吸收塔再次吸收。由于中间吸收移除了反应生成物，提高了第二次转化的转化率，故其总转化率可达99.5%以上，部分老厂仍采用传统的一次转化工艺，即气体一次通过全部催化剂层，其总转化率最高仅为98%左右。

3、三氧化硫的吸收：转化工序生成的三氧化硫经冷却后在填料吸收塔中被吸收。吸收反应虽然是三氧化硫与水的结合，即：

$$SO_3+H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad \Delta H=-132.5kJ$$

但不能用水进行吸收，否则将形成大量酸雾。工业上采用98.3%硫酸作吸收剂，因其液面上水、三氧化硫和硫酸的总蒸气压最低，故吸收效率最高。出吸收塔的硫酸浓度因吸收三氧化硫而升高，须向98.3%硫酸吸收塔循环槽中加水并在干燥塔与吸收塔间相互串酸，以保持各塔酸浓度恒定。成品酸由各塔循环系统引出。

吸收塔和干燥塔顶设有金属丝网除沫器或玻璃纤维除雾器，以除去气流中夹带的硫酸雾沫，保护设备，防止环境污染。两次转化工艺的最终吸收塔出口尾气中的二氧化硫浓度小于500×10^{-6}，尾气可直接排入大气；而一次转化工艺的吸收塔尾气中的二氧化硫浓度高达2000×10^{-6}～3000×10^{-6}，故须设置尾气处理工序，以使排气符合环境保护法规。氨水吸收法是应用最广的尾气处理方法。

3.2.3 二氧化硫的转化

1、 二氧化硫催化氧化的反应机理

二氧化硫的氧化属气-固相催化氧化反应,当无催化剂时,反应活化能是 209 kJ/mol,反应不易进行,在钒催化剂上反应时,反应活化能降至 92～96 kJ/mol。催化氧化机理由四个步骤构成。

①钒催化剂上存在着活性中心,氧分子吸附在它上面后,〖JG(〗O〖ZJLX,Y〗O〖JG)〗键遭到破坏甚至断裂,使氧分子变为活泼的氧原子(或称原子氧),它比氧分子更易与 SO_2 反应。

②SO_2 吸附在钒催化剂的活性中心,SO_2 中的 S 原子受活性中心的影响被极化。因此很容易与原子氧结合在一起,在催化剂表面形成络合状态的中间物种。

③

这一络合状态的中间物种,性质相当不稳定,经过内部的电子重排,生成了性质相对稳定的吸附态物种。

催化剂·SO_2·O→催化剂·SO_3

(络合状态中间物种)(吸附态物种)

④吸附态物种在催化剂表面解吸而进入气相。

经研究,在上述四个步骤中,第一步骤进行得最慢(即氧分子均裂变成氧原子),整个反应的速度受这个步骤控制,故将它称为SO_2氧化为SO_3的控制阶段(或称控制步骤)。

2、二氧化硫催化氧化的工艺流程

1)两次转化两次吸收流程

一次转化一次吸收工艺,最佳的最终转化率是97.5%—98% 。如果要得到更高的转化率,转化段数要增加很多,这是很不经济的。如将尾气直接排入大气,将造成严重污染,采用两次转化两次吸收工艺就能很好的解决上述问题。两次转化两次吸收流程有反应速度快,最终转化率高;采用较高体积分数的SO_2炉气;减轻尾气污染;热量平衡;因增加中间吸收和换热器,气流阻力增加,鼓风机压力增大,动力消耗也增加。

两次转化有10多种流程,用得较多的是四段转化,分为(2+2)和(3+1)流程。(2+2)是指炉气经二段转化后进行中间吸收,再经二段转化后第二次吸收。(2+2)流程的转化率在相同条件下比(3+1)流程的稍高一些,因为SO_3较早被吸收掉,有利于反应平衡和加快反应速率。(3+1)流程则在换热方面较易配置。

2)工艺流程选择

转化系统采用“3+1″4段转化、Ⅲ Ⅰ—Ⅳ Ⅱ换热流程。即第一次转化和第二次转化各用两段催化剂床层,用转化器第二段出口的低温热和第一段出口的热量加热进第一次转化的冷气体,用第四段出口、第三段出口的热量和第二段出口的高温热加热进第二次转化的冷气体。进入转化器的φ(SO_2)为9%,氧硫比为1.11,设计总转化率为99.99%。采用孟山都公司的催化剂,转化器各段进出口温度见表2。采用“3+1”

两次转化，可以更好地发挥转化器第二段和第三段的作用。再者，由于降低进转化器的氧硫比，相对减少了进人干吸和转化工段的气量，从而提高转化部分的废热回收率，使得在气体进人第一吸收塔和第二吸收塔之前均设置省煤器来加热进废热锅炉的锅炉给水具有实际意义。

表 2 转化器各段进出口温度

转化器床层	进口温度/℃	出口温度/℃
一	435	593
二	445	497
三	435	465
四	425	426

3.3 主要设备选择

本装置所选用的设备都是在同类型装置上稳定运行一年以上，并被证明是成熟可靠的设备，多数是由国际、国内知名厂商制造，主要设备规格见表 3。

3.3.1 转化器

转化器亦由意大利西利沙蒙公司与南化集团设计院共同设计。以碳钢为主材，顶盖和部分隔板为不锈钢，铸铁立柱和铸铁蓖子板。段间隔板采用大弧形结构，与壳体为全焊接、解决了热膨胀及段间压差产生的应力影响，确保转化器各层之间完全不串气。各段气体进口均设计了气体分布装置，既达到气体均匀分布的目的，又防止了气体高速冲刷催化剂层。转化器内装填的是孟山都催化剂，第一、二段采用 LP120 型、第三、四段采用 LP110 型，总装填定额为 190

L/(t·d¹)，总装填量为 228 m³。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。

如要下载或阅读全文，请访问：

https://d.book118.com/345203333101012001