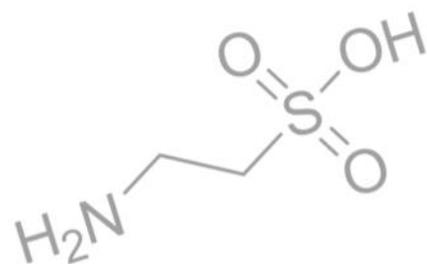


浙江师范大学
ZHEJIANG NORMAL UNIVERSITY

2017 “东华科技-陕鼓杯”
第十一届全国大学生化工设计竞赛

年产3500吨牛磺酸项目



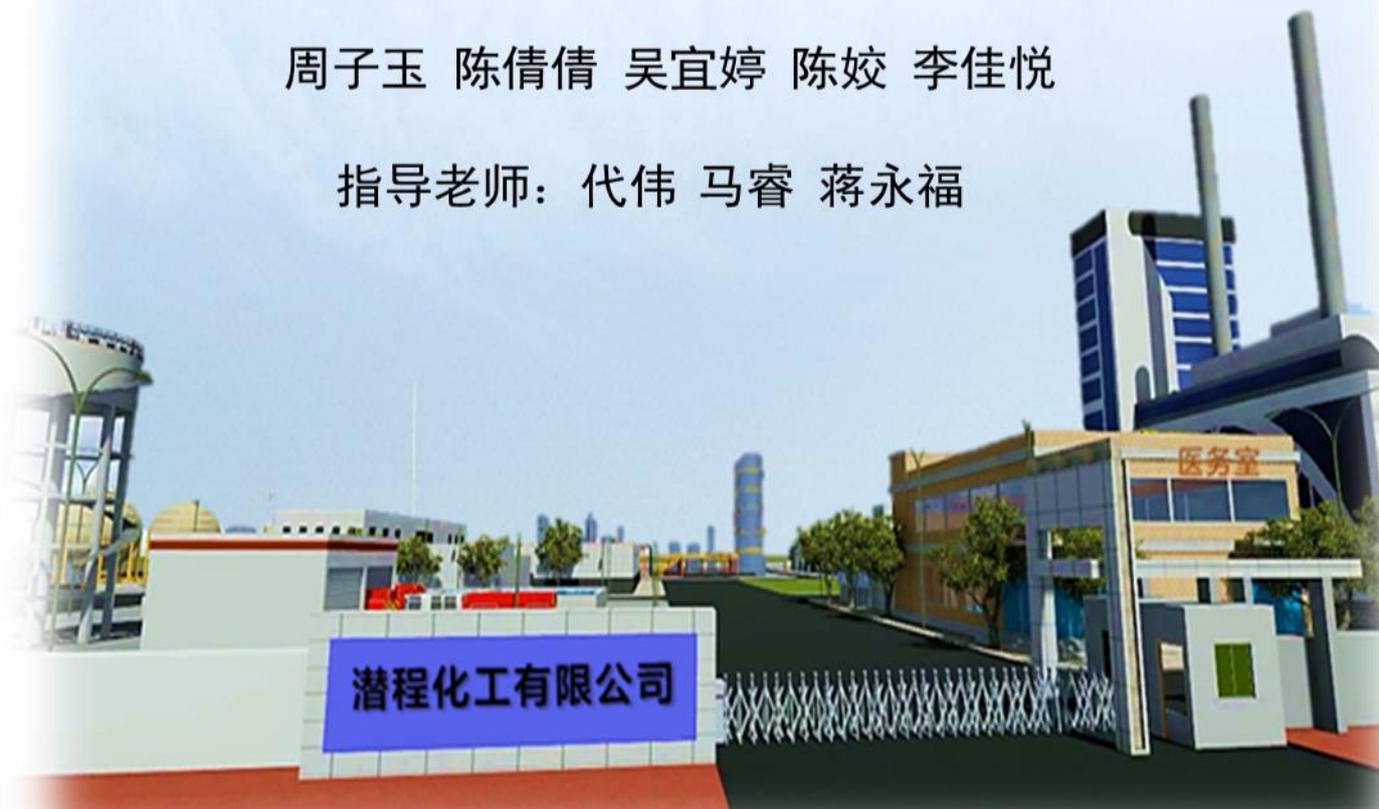
创新性说明书



白马非马

周子玉 陈倩倩 吴宜婷 陈姣 李佳悦

指导老师：代伟 马睿 蒋永福



目 录

第 1 章 消除含硫工业废气污染源创新	- 1 -
1.1 原料方案及其体系创新.....	- 1 -
1.1.1 总厂脱除富氧型氮氧化物技术简介.....	- 1 -
1.1.2 原料来源创新性总结.....	- 2 -
1.2 脱硫技术创新.....	- 2 -
1.3 工艺流程创新.....	- 2 -
1.3.1 烟气脱硫工段.....	- 3 -
1.3.2 碳铵冷却结晶工段.....	- 3 -
1.3.3 牛磺酸合成工段.....	- 3 -
1.3.4 硫酸铵精制工段.....	- 3 -
第 2 章 脱除硫资源化利用创新	- 4 -
2.1 产品选择创新.....	- 4 -
2.2 产品结构方案创新.....	- 4 -
2.3 全厂总物料核算.....	- 5 -
2.4 硫元素流动核算.....	- 5 -
2.4.1 概述.....	- 5 -
2.4.2 各工段分析.....	- 5 -
2.4.3 结论.....	- 6 -
第 3 章 反应技术创新	- 7 -
第 4 章 分离技术创新	- 8 -
4.1 脱硫塔除雾器的设计.....	- 8 -
第 5 章 过程节能降耗技术创新	- 9 -
5.1 换热网络的设计.....	- 9 -
5.1.1 概述.....	- 9 -
5.1.2 工艺流股提取.....	- 9 -
5.1.3 夹点分析.....	- 10 -
5.1.4 三效蒸发分析.....	- 13 -
5.1.5 换热网络设计.....	- 14 -
5.2 水集成.....	- 15 -
第 6 章 环境保护技术创新	- 17 -
6.1 环境清洁.....	- 17 -
6.2 单产碳排放减少 3200 吨.....	- 17 -
6.3 EIAN 噪声检测评价技术.....	- 18 -
第 7 章 新型过程设备的应用	- 20 -
7.1 螺旋喷嘴.....	- 20 -
7.2 双层桨搅拌系统.....	- 20 -

第 1 章 消除含硫工业废气污染源创新

1.1 原料方案及其体系创新

本项目为某一含硫工业废气源进行烟气深度脱硫，合成牛磺酸并联合产硫酸铵、碳酸氢铵及氮气二氧化碳混合气的分厂建设项目，二氧化硫来自总厂脱硝脱氧除尘后排放的烟气，含量约为 780 mg/m³。我厂采用成熟的氨-亚硫酸铵法脱硫技术，脱硫母液与环氧乙烷制备牛磺酸，二氧化碳与氨气冷却结晶制备碳酸氢铵，既能充分利用烟气中的硫资源，减排二氧化碳，又充分利用了环氧乙烷资源，并且能保证二氧化硫经过本项目达标排放。

表 1-1 原料结构方案

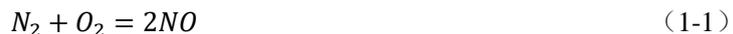
原料名称	主要组成与含量(体积分数)	用量(吨/年)	来源
工业废气源	H ₂ O	9.1930%	/
	N ₂	76.3324%	/
	NO,NO ₂	0.0003%	/
	O ₂	0.0074%	/
	SO ₂	0.2023%	3027t
	CO ₂	14.26%	3200t
			来自总厂除尘脱硝的烟气

本工艺流程不仅实现了硫的资源化利用，而且减排二氧化碳，符合可持续发展战略，为国内烟气脱硫，脱碳工艺选择提供一种新的思路。

1.1.1 总厂脱除富氧型氮氧化物技术简介

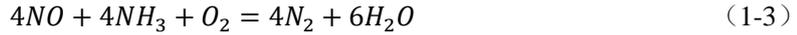
通常所说的氮氧化物 (NO_x) 主要包括 NO、NO₂、N₂O₃、N₂O、N₂O₅ 等几种，我们通常提到的氮氧化物污染气体主要是指 NO 和 NO₂。燃烧是产生氮氧化物的主要途径，总厂中的产生的氮氧化物主要为热力型氮氧化物，它是指燃烧过程中空气中的氮气在高温下与氧气反应生成的氮氧化物，主要产生于氧和氮之间的化学反应。

产生过程的最终表达式为：



以上两个反应同时发生在燃烧过程中，因此烟气同时存在 NO、NO₂。但是根据热力学和动力学研究：在室温条件下，几乎没有 NO 和 NO₂ 生成，并且所有的 NO 转为为 NO₂；在 800K 左右，NO 和 NO₂ 生成量仍然微不足道，但是 NO 的生成量已经超过 NO₂；在常规的燃烧温度下（大约 1500K），有可观的 NO 生成，然而 NO₂ 的量仍然微不足道。因此烟气中的氮氧化物主要以 NO 的形式存在，NO 约占总的氮氧化物含量的 95% 以上，剩余的氮氧化物大多为 NO₂。所以总厂处理的主要目标污染气体为 NO，采用专利 (CN 1190255C) 提供的在富氧条件下脱氮的方法有效脱除 NO，而剩余的极少量的 NO₂ 用水吸收，生成极稀的硝酸盐溶液，对后续的除尘，脱硫不会造成影响。

总厂采用的专利技术的原理是利用在活性非均布 Pd 和 Pt(-M)/Al₂O₃ 催化剂上，氨还原 NO 反应在与氨氧反应的平行竞争过程中占优势，从而实现富氧条件下的氨部分选择性还原脱除 NO 过程，同时在富氧条件下催化氧化脱除还原剂 (NH₃)。常压、低温下 (160-280°C)，氨还原 NO 选择性极高，NO 脱除率高达 99% 以上；NH₃ 氧化的转化率高于 99%；主要反应如下：



反应 (1-3) 为 NO 还原反应，反应 (1-4) 为还原剂 (NH₃) 氧化反应。反应引发后，氨同时分配给 NO、O₂ 进行还原反应和氨氧反应。在这个过程中，能够保证有足够的氨与 NO 进行还原反应并且烟气中有足够的氧与还原剂进行氧化反应。利用此法，可以一步脱除氮氧化物与烟气中高含量的氧气。

1.1.2 原料来源创新性总结

总厂进行脱硝之后的烟气为我们分厂脱硫所用，其中的硫氧化物经过脱硝过程没有发生实质性的改变，烟气中水蒸气含量略有升高。并且，此时脱硫进口烟气中已经没有氧气的存在，恰好避免了脱硫过程中亚硫酸根存在氧化的风险，为生成亚硫酸铵而进一步与环氧乙烷反应生成牛磺酸提供了极为有利的条件。

1.2 脱硫技术创新

我们选取了湿法脱硫中四类典型的工艺石灰石/石膏脱硫法，氧化镁法，W-L 脱硫法（亚钠循环法），氨法脱硫进行比较，可以得知氨法脱硫具有很多别的工艺所没有的特点，如系统设备少，投资和运行费用低，在回收工艺中较为成熟等。氨吸收烟气中的二氧化硫是气-液反应，反应速率快，反应完全，吸收剂利用率高，可以做到高效脱硫。

这四类湿法脱硫工艺各有利弊。综合我们的市场调查进行考虑，氨法脱硫的副产物有硫酸铵和亚硫酸铵，我们可以选用亚硫酸铵进行进一步反应，生成附加值较高的产品——牛磺酸。从资源化利用的方向考虑，我们选择氨法脱硫也符合国家发改委对于加快脱硫产业化发展的相关政策。

另外，吸收塔采用填料喷淋塔进行脱硫，反应更加充分，塔顶有除雾器，有效减少气溶胶造成的氨逃逸。

1.3 工艺流程创新

本项目的工艺流程方框图如下所示：

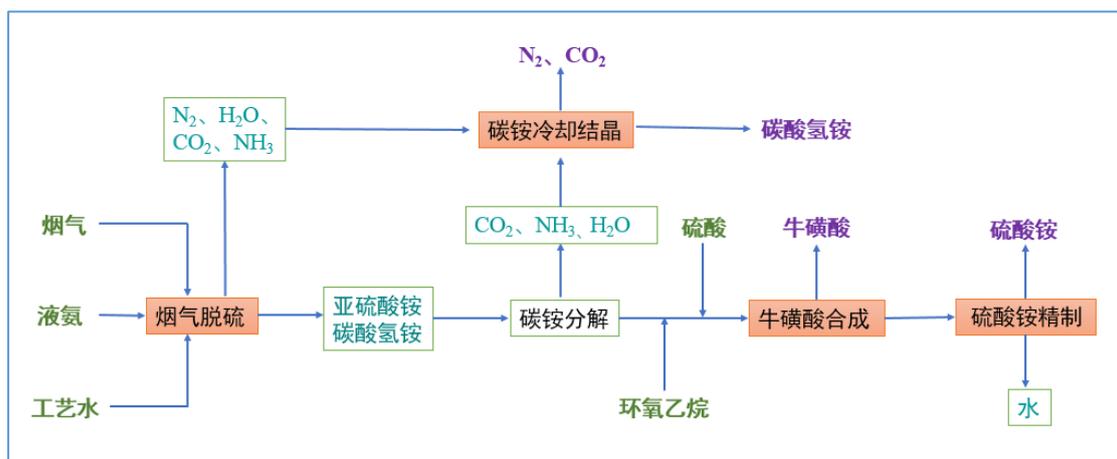


图 1-1 工艺流程方框图

1.3.1 烟气脱硫工段

采用成熟的氨-亚铵法脱硫技术，用稀氨水作为氨源对 SO_2 进行吸收。为进一步提高脱硫效率，我们将烟气分成两股，分别通过两个并联的填料式脱硫塔。物料流经脱硫工段，将得到一部分气体（包含 CO_2 、 H_2O 、 N_2 、 NH_3 和达到排放量标准的 SO_2 ）和一部分液体（包含 NH_4HCO_3 、 NH_4HSO_3 和少量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ ）。

1.3.2 碳铵冷却结晶工段

来自烟气脱硫工段的溶液经过分解处理和闪蒸与来自脱硫工段的气体，在一定的条件下混合。得到的气体冷却至 5 摄氏度再闪蒸进行气液分离，得到的气体为氮气与二氧化碳的混合气，排至大气；得到的液体再通过冷却结晶和固液分离，得到副产品-碳铵，其中部分该股再通入混合步骤，进行循环。

1.3.3 牛磺酸合成工段

牛磺酸合成工段采用环氧乙烷-亚硫酸铵工艺，资源化利用氨法脱硫的产物，环氧乙烷和亚硫酸铵合成的牛磺酸根经过硫酸酸化，制得牛磺酸粗品，经过结晶提纯后得到本项目的主产品-牛磺酸。

1.3.4 硫酸铵精制工段

牛磺酸精制阶段分离得到的液体，与稀氨水混合，经过三效蒸发，固液分离得到我们的副产品-硫酸铵。

闪蒸分离得到的液体进过分流器，其中部分该股再通入混合步骤，进行循环。

第 2 章 脱除硫资源化利用创新

2.1 产品选择创新

牛磺酸以游离形式大量存在于人及哺乳动物的几乎所有脏器中，其中以脑、心脏和肌肉中含量较多，是人及动物的重要营养物质。从原料供应这个角度分析，从 2013 年开始，中国环氧乙烷生产能力大大过剩，2013 年中国环氧乙烷产能为 546 万吨，其中商品环氧乙烷产能为 265 万吨，实际供应环氧乙烷 190 万吨，全国实际需求量为 170 万吨，全国环氧乙烷生产开工率为 90%，到 2014 年和 2015 年全国有 19 个企业新建环氧乙烷将投入生产，预计新建生产能力将达 386 万吨，在未来的几年内环氧乙烷将继续大量过剩，可见全国环氧乙烷资源丰富，为环氧乙烷法牛磺酸提供了大量的环氧乙烷。

从工艺技术的角度分析，现在环氧乙烷法生产技术成熟，生产规模大，又因乙醇胺是环氧乙烷氨化法生产的，所以环氧乙烷法牛磺酸生产成本比乙醇胺法便宜 4000~5000 元/吨，环氧乙烷法牛磺酸的生产成本最低。因此，牛磺酸的生产方法发展趋势是大力发展环氧乙烷法。

全球牛磺酸的年需求量在 5 万吨左右，主要用于食品添加剂和传统的医药领域，其中用于食品添加剂的需求量占总需求量的 95% 以上。近年来，牛磺酸的年需求量保持在 10%~20% 的速度增长，未来牛磺酸的需求量将继续保持强劲的增长势头，有很大的发展空间。

2.2 产品结构方案创新

表 2-1 产品结构方案

序号	类别	产品名称	规格	产量	利用去向
1	主产品	牛磺酸	98.5% (食品级、医药级、饲料级)	3500 t	去往下游市场销售
2	副产品	碳酸氢铵	99.2%	21000 t	去往下游化肥市场销售
3	副产品	硫酸铵	99.2%	1100 t	去往下游化肥市场销售

本项目产品多样，实现了原子利用率，实现充分资源化。故以亚硫酸铵为主体构成的产品结构方案绿色环保、价值可观、市场可调、经济可行。

2.3 全厂总物料核算

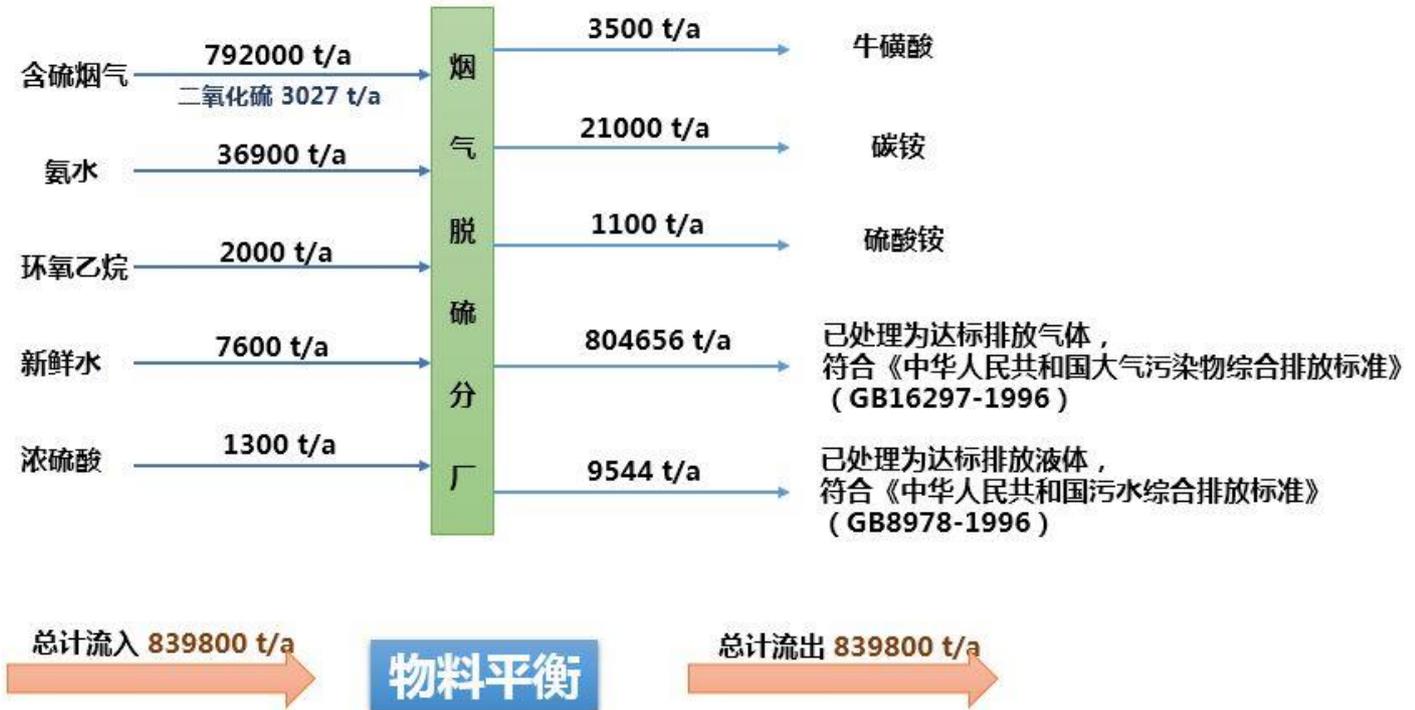


图 2-1 全厂物料核算

由图可知，流入厂区物料与流出物料平衡，符合质量守恒定律。

2.4 硫元素流动核算

2.4.1 概述

硫元素以二氧化硫的形式从脱硫车间进入全厂开始流动，共经过全厂的四个工段，分别是：脱硫工段、碳铵冷却结晶工段、牛磺酸制备工段和硫酸铵精制工段。以下是各个阶段硫元素的存在形式与含量的详尽分析。

2.4.2 各工段分析

(1) 烟气脱硫工段

年处理含硫烟气 3.888 亿立方米，其中二氧化硫含量为 778.55 mg/m³，即烟气中共含有二氧化硫为：

$$3.888 \times 10^9 \text{ m}^3 \times 778.55 \text{ mg/m}^3 = 3.027 \times 10^{12} \text{ mg} = 3027 \text{ t}$$

换算为物质的量为：

$$n = \frac{m}{M} = \frac{3.027 \times 10^9 \text{ g}}{64 \text{ g/mol}} = 4.7294 \times 10^7 \text{ mol}$$

理想状况下吸收二氧化硫的物质的量为 4.7294×10⁷ mol，采用本项目设计的氨法脱硫，二氧化硫吸收率高达 98.68%。所以，实际吸收为：

$$4.7294 \times 10^7 \text{ mol} \times 98.68\% = 4.667 \times 10^7 \text{ mol},$$

即生成中间产物亚硫酸铵为 4.667×10⁷ mol，换算为质量为：

$$m=n \cdot M=4.667 \times 10^7 \text{ mol} \times 116.14 \text{ g/mol}=5.42025 \times 10^9 \text{ g}=5420.25 \text{ t}$$

经阅读大量文献，可知中间产物亚硫酸铵的纯度在 87.8%-92.3%之间，我们选择亚硫酸铵的纯度为 90%。那么，实际亚硫酸铵的物质的量为：

$$4.667 \times 10^7 \text{ mol} \times 90\%=4.2003 \times 10^7 \text{ mol}$$

换算为质量为：

$$m=n \cdot M=4.2003 \times 10^7 \text{ mol} \times 116.14 \text{ g/mol}=4878.23 \text{ t}$$

经提纯之后的母液中含硫量为 $4.667 \times 10^6 \text{ mol}$ ，通往三废处理区进行废液处理。

(2) 碳铵冷却结晶工段

在脱硫工段中未吸收的二氧化硫，即 $6.24 \times 10^5 \text{ mol}$ ，合计 39.94 t 通往碳铵冷却结晶工段，在第二工段中与其他排出废气（二氧化碳，氨气等）一起通往三废处理区。

(3) 牛磺酸制备工段

亚硫酸铵经过提纯之后进入第三个工段-牛磺酸制备工段，理想状况下，牛磺酸铵盐的产量为 $4.2003 \times 10^7 \text{ mol}$ ，即 5256.68 t。但是，根据我们的工艺选择，环氧乙烷与亚硫酸铵一步制得牛磺酸铵盐的转化率为 78%，产品纯度为 93%。所以，牛磺酸铵盐的实际产量为：

$$4.2003 \times 10^7 \text{ mol} \times 78\% \times 93\%=3.0469 \times 10^7 \text{ mol}$$

换算为质量为：

$$m=n \cdot M=3.0469 \times 10^7 \text{ mol} \times 142 \text{ g/mol}=4.32654 \times 10^9 \text{ g}=4326.54 \text{ t}$$

未转化的亚硫酸铵与提纯铵盐之后的母液中的总含硫量为 $1.1534 \times 10^7 \text{ mol}$ ，通往三废处理区进行废液处理。

生成的牛磺酸铵盐再经过硫酸酸化最终制得产品牛磺酸，这一过程中反应转化率为 93.47%。产品纯度为 98.5%。所以，牛磺酸的最终产量为：

$$3.0469 \times 10^7 \text{ mol} \times 93.47\% \times 98.5\%=2.805 \times 10^7 \text{ mol}$$

换算为质量为：

$$m=n \cdot M=2.805 \times 10^7 \text{ mol} \times 125.15 \text{ g/mol}=3.51068 \times 10^9 \text{ g}=3510.68 \text{ t}$$

(4) 硫酸铵精制工段

经提纯之后的母液通往第四个工段-硫酸铵精制工段，其中含硫量为 $2.419 \times 10^6 \text{ mol}$ 。

2.4.3 结论

整个流动过程中，硫元素守恒。如下图所示：

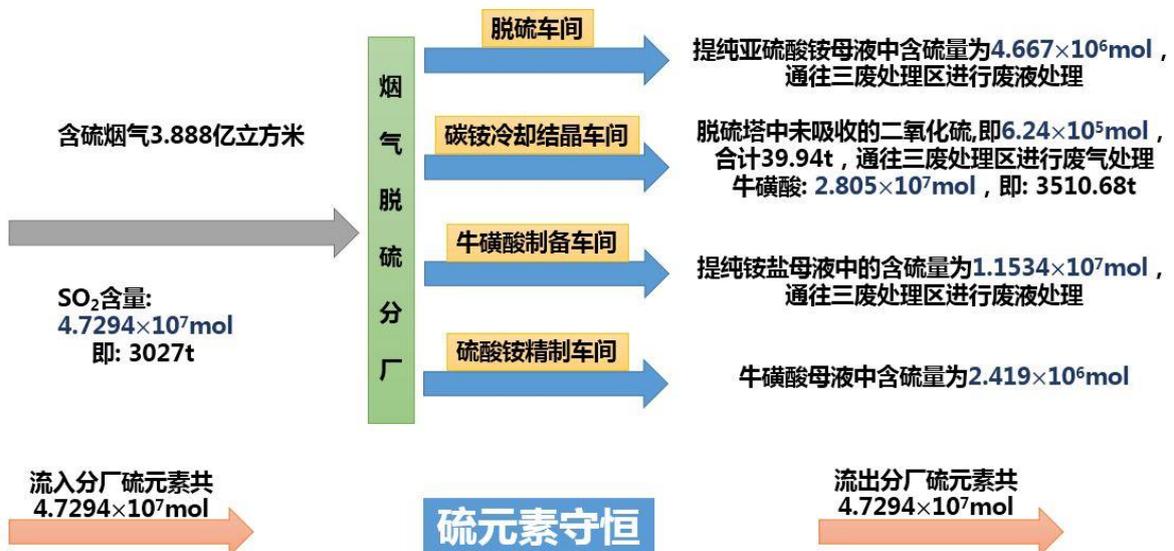


图 2-2 全过程硫元素守恒示意图

第 3 章 反应技术创新

国内应用的生产工艺集中在乙醇胺法和环氧乙烷法两大类工艺。采用乙醇胺法，原料的储存和运输具有很大的困难并且有毒性。而以环氧乙烷为起始原料，经与亚硫酸氢钠加成，然后经氨化，中和，分离纯化得到牛磺酸产品的反应过程久，产品提纯困难。

本方案的技术反应步骤少，环氧乙烷与亚硫酸铵仅一步反应就得到牛磺酸铵盐，经酸化得到牛磺酸粗品，精制就得到牛磺酸，因此工艺简练而可体现经济性并且还可体现清洁化生产。以硫酸调节pH值，生成化肥硫酸铵。

反应器在 COMSOL Multiphysics 多物理场数值计算软件中的设计。

本团队在 COMSOL Multiphysics 软件中选择反应工程计算该反应器，在软件中以 1:1 的比例设计该反应器。

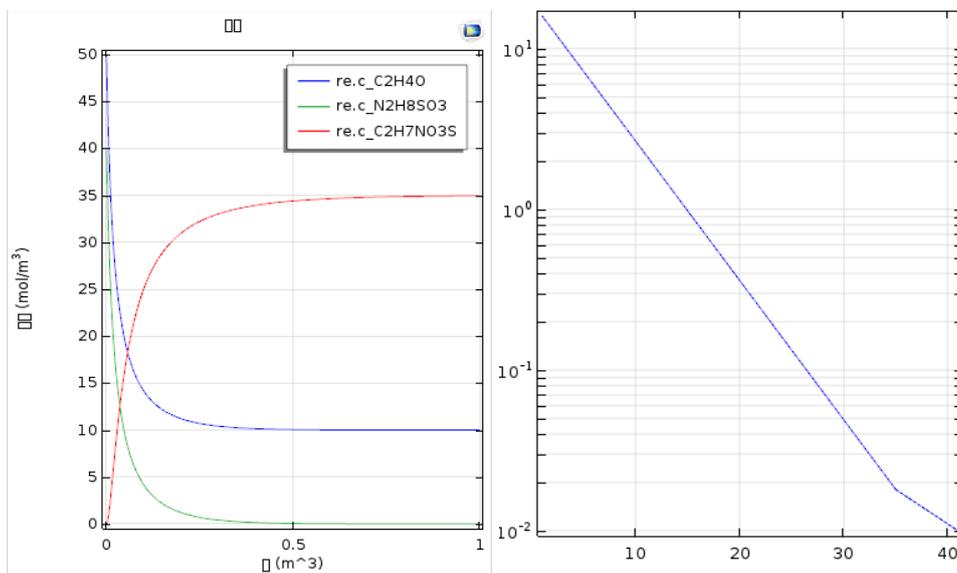


表 3-1 反应器设计依据

环氧乙烷法制备牛磺酸工艺按操作方式可分为两种：间歇式操作与连续式操作，连续式操作的反应过程中都比较均匀稳定，反应温度和出口牛磺酸浓度都不会随反应时间而改变，通过连续地补充环氧乙烷和亚硫酸铵可以维持反应釜温度、浓度的稳定，从而确保反应稳定。从装置结构上，间歇式生产方式需要周期性切换大型阀门和控制系统，而连续性生产方式只需在进料管路上安装一些小型控制阀门，从而降低了操作和维修成本。从安全角度上讲，间歇式操作由于需要周期性的反应器的切换，对装置设计的安全系数较高。本项目选择连续式搅拌釜式反应器。

第 4 章 分离技术创新

4.1 脱硫塔除雾器的设计

在脱硫塔顶层喷淋装置设置上下喷嘴，喷淋层喷嘴雾化粒径变小可增加气液接触面积，提高脱硫塔的脱硫效率，在喷淋装置的上下面设计筛板。喷淋层与一级除雾器之间距离和除雾器出口液滴含量关系密切，距离增加，除雾器出口液滴含量降低，但是较高的空塔流速下，喷淋层与一级除雾器之间的距离对除雾器出口液滴含量几乎没有影响。因此在较低孔塔流速下，应尽量增加喷淋层与一级除雾器间的距离。经计算，该脱硫塔的空塔气速为 0.7874m/s，所以我们设计增大了第一层筛板与喷淋层的距离并且增大第一块筛板的开孔直径，防止出口堵塞。

在湿式氨法脱硫装置中，喷淋介质为质量分数约 10% 的氨水溶液，因此喷嘴选用具有耐磨性且不堵塞的碳化硅材质。碳化硅喷嘴具有高强度，高硬度、抗强烈腐蚀性、抗剧烈磨损、耐高温等优良性能，使用该喷嘴的组合式除雾脱硫塔在较低的操作压力下仍具有较高的吸收效率。

由于喷嘴是上下分布的，喷出的喷淋液与气流接触后产生雾化，将有小部分的小雾滴夹杂在气体中。由于设置的筛板，含有雾滴的烟气向上运动的过程中，将撞击筛板，在重力作用下滴落，从而达到除雾的效果。该筛板的作用亦可除去大颗粒的雾滴，减轻操作负荷

该组合式除雾脱硫塔具有降温，吸收少量二氧化硫，有效去除烟气中的酸雾、砷、铅等杂质的多重功效。具有效率高，性能可靠等优点，可确保脱硫系统的稳定运行，具有良好的环境、社会效益和广阔的应用前景。

第 5 章 过程节能降耗技术创新

5.1 换热网络的设计

5.1.1 概述

本项目为吉林建龙钢铁设计一座烟气脱硫并资源合理化利用的厂，制造成本是一个关键的考核参数，其中公用工程的消耗占了很大的一部分。运用夹点技术对流程进行换热网络的设计和优化，可以尽可能地实现对内部流股热量的集成和最大化利用，从而减小公用工程的消耗。

本项目具体可分为烟气脱硫、碳氨冷却结晶、牛磺酸制备、硫酸铵精制工段。

从整个工艺流程来看，本项目需要大量的公用工程，冷公用工程包括冷却水、冷冻剂，热公用工程包括 125℃ 和 150℃ 的低压蒸汽还有 175℃ 的中压蒸汽。

冷公用工程来源于本项目厂区的循环水站及冷冻站，热公用工程来源于本项目厂区的蒸汽系统。

为充分集成过程中的热量，本项目采用了三效蒸发技术，充分利用了蒸发产生的蒸汽，产生循环利用，多次重复利用了热能，显著地降低了热能耗用量，实现了较大程度的节能。

5.1.2 工艺流股提取

流股信息如下：(源文件“全流程没有三效蒸发没有换热网络”)

表 5-1 换热物流一览表（不含三效蒸发）

物流名称	加热器名称	进口温度/℃	出口温度/℃	能量/kW
GAS1_To_G	E0102	20.00	44.00	2714.69
S6_To_S7	E0104	20.00	44.00	2714.69
S11_To_S52	E0202	24.66	90.00	2495.37
S54_To_V0408_Feed	E0404	100.00	69.86	-2987.52
S75_To_S78	E0403	56.34	58.00	147.22
S64_To_S65	E0402	69.85	90.00	317.08
S20_To_S18	E0302	122.50	150.00	29.07
S21_To_S22	E0304	90.05	4.00	-350.91
S51_To_S44	E0401	23.88	100.00	3658.11
S35_To_S58	E0303	70.66	90.00	14453.80
S4_To_S5	E0103	20.00	6.00	-286.75
L1_To_L	E0101	20.00	6.00	-286.75
V0206_heat	E0203	5.00	4.50	-0.01
R0301_heat	E0305	155.09	150.00	-4557.85
V0207_heat	E0204	90.00	90.50	0.00

塔名称	加热器位置	进口温度/℃	出口温度/℃	能量 kW
T0101A	无	/	/	/

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/725320133041011304>