



中等专业学校试用教材

无机物工艺学

上册

广西轻化工学校等合编

施湛青 主编

化学工业出版社



前 言

本书是以一九七八年三月化工部召开的化工中等专业学校教材工作会议制订的《无机化工专业教学计划安排意见》为依据,按照一九七八年六月确定的《无机物工艺学教材编写大纲》编写的中等专业学校教材。教学参考时数为 280~360 学时。全书分为上、下两册,上册讲述合成氨工艺,下册讲述硝酸、硫酸、无机肥料、纯碱、烧碱等工艺。各校可结合本地区情况参照使用。

本书着重阐述了无机化工工艺的基础理论,工艺条件的确定,流程配置的原则,主要设备的基本构造,及各种典型过程的物料、热量衡算和工艺设备主要尺寸的计算,并注意了新工艺、新技术和发展方向的介绍。

水盐体系相图是本课程中带有共同性的基础理论之一,为了加强专业基础理论,专设一章,单独讲解。

为了方便阅读,本书有“常用单位的国际制单位和习用单位及其换算表”附于全书之末。

本书上册由广西轻化工学校施湛青主编。泸州化专陈荣佩编写概述,第三章,第十章第一、第三和第四节;施湛青编写第一章,第九章,第十章第二节;太原化工学校边建国编写第二、第四和第七章,杨旭东参加了第四章编写;广西轻化工学校林继光编写第五章;石家庄化工学校付惠人编写第六、八章。下册由泸州化专姚梓均主编。泸州化专罗安德编写第二篇,第四篇的第一章、第二章第三、四节;姚梓均编写第三篇,第四篇的第二章概述、第一、第二节;重庆市工业学校伍班迪、杨鸿梯编写第四篇的第三、第四章;天津化工学校黄震、谭已知编写第五篇。

由于我们的水平所限,加之编审时间仓促,书中一定会存在不少缺点和错误,敬请使用本书的教师和广大读者批评指正!

本书在编写过程中曾得到许多单位和同志的热情支持与大力帮助,在此,我们表示衷心的感谢!

编者 1979 年 10 月

目 录

前 言

第一篇 合 成 氨

概 述	1
第一章 块状固体燃料的气化	6
第一节 块状固体燃料气化的理论基础	6
一、固体燃料气化过程概述	6
二、以空气为气化剂的气化反应原理	7
三、以水蒸汽为气化剂的气化反应原理	15
第二节 水煤气和半水煤气的生产方法	20
一、固定层煤气发生炉中固体燃料的气化过程	20
二、水煤气和半水煤气的生产方法	24
三、间歇法制造水煤气和半水煤气的工作循环	26
第三节 水煤气和半水煤气生产的工艺条件	28
一、气化效率	28
二、气化过程的热工特性曲线	29
三、吹风阶段的工艺条件	30
四、制气阶段的工艺条件	31
五、制造半水煤气工作循环的时间分配	31
六、固定层气化对燃料的要求	36
七、不同块状固体燃料气化的主要技术指标和经济指标	37
第四节 水煤气和半水煤气生产的工艺流程和设备	38
一、水煤气和半水煤气生产的工艺流程	38
二、煤气发生炉	39
第五节 其他气化方法	41
一、在间歇式固定层煤气发生炉中以氧(或富氧空气)-蒸汽为气化剂 连续制取水煤气或半水煤气	41
二、在加压下以氧(或富氧空气)-蒸汽为气化剂的连续气化法—— 鲁奇法	43
第六节 半水煤气制造的物料衡算和热量衡算	47
一、基本数据	47
二、吹风阶段计算	48
三、制气阶段计算	51
四、总过程计算	55
第二章 气流床气化	59

第一节 气流床气化粉煤的理论基础	59
一、反应机理	60
二、反应动力学	61
三、生成气组成的计算	61
第二节 气流床气化粉煤的工业方法	63
一、科柏斯-托切克气化法	63
二、罗麦尔气化法	67
三、住友式气化法	69
第三章 烃类造气	73
第一节 烃类原料的组成和主要性质	73
一、液体烃原料的组成和分类	73
二、石油及其产品的物理性质	74
三、气体烃原料的组成	76
第二节 烃类造气的原理及工艺条件选择	77
一、热裂法	77
二、蒸汽转化法	79
三、部分氧化法	95
第三节 烃类造气的工艺流程和设备	101
一、热裂法的生产流程和设备	101
二、气体烃蒸汽转化法的工艺流程和设备	104
三、气体烃部分氧化法的工艺流程和设备	111
四、液体烃部分氧化法的工艺流程和设备	113
五、烃类造气各种方法的比较	116
第四节 蒸汽转化法的物料衡算和热量衡算	117
一、物料衡算	117
二、热量衡算	118
第四章 空气的液化分离	123
第一节 空气的热力学性质	123
一、气体的内能及其变化	123
二、空气的 PV-P 图	124
三、空气的 T-S 图	124
第二节 空气的液化	126
一、节流膨胀的温度效应	126
二、等熵膨胀的温度效应	127
三、节流膨胀和等熵膨胀的冷冻量	128
四、空气液化的方法	129
第三节 液体空气的精馏	135
一、液体空气精馏的原理	135
二、精馏塔	136

三、氩对空气精馏的影响	140
第四节 空气液化分离的工艺流程	140
一、具有氩预冷及双压节流膨胀的大型制氮装置流程	141
二、具有石头蓄冷器的低压空分装置流程	141
三、流程配置的若干问题	142
第五章 原料气的脱硫	144
第一节 概 述	144
一、原料气中的含硫状况	144
二、原料气脱硫的意义	144
三、原料气的脱硫方法	145
第二节 湿式氧化法脱硫	145
一、湿式氧化法脱硫的一般原理	145
二、蒽醌二磺酸钠法	148
三、氨水催化法脱硫	155
第三节 化学吸收法脱硫——乙醇胺法	163
一、吸收与再生的原理	163
二、工艺流程	165
第四节 干法脱硫	165
一、氧化锌法脱硫	165
二、钴-钼加氢法脱硫	167
第五节 脱硫的主要设备及其计算	170
一、喷射塔	170
二、湍球塔	172
三、旋流板塔	175
四、喷射再生槽	182
第六节 脱硫方法的选择与评比	182
第六章 一氧化碳的变换	185
第一节 一氧化碳变换的基本原理	185
一、变换反应的化学平衡	185
二、变换反应的动力学	191
三、变换催化剂用量的计算	198
第二节 一氧化碳变换催化剂	200
一、概 述	200
二、铁铬系催化剂	200
三、钴钼系催化剂	206
四、铜锌系催化剂——低温变换催化剂	207
第三节 一氧化碳中温变换的工艺流程和设备	209
一、一氧化碳中温变换的工艺流程	209
二、主要设备	213

第四节 蒸汽及热量的回收和利用	216
一、湿含量、饱和湿含量及饱和度的概念	217
二、提高饱和塔出口半水煤气湿含量的途径	218
三、变换气热量的回收	220
第七章 原料气中二氧化碳的脱除	222
第一节 加压水洗法脱除二氧化碳	222
一、吸收原理和操作条件的选择	222
二、洗涤水的再生和氢氮气的回收	225
三、加压水洗的工艺流程和主要设备	227
第二节 热钾碱法脱除二氧化碳	228
一、基本原理	229
二、操作条件的选择	232
三、工艺流程和主要设备	234
第三节 有机胺催化热钾碱法脱除二氧化碳	235
一、基本原理	236
二、溶液的成分与浓度	238
三、操作条件的选择	242
四、工艺流程和主要设备	245
第四节 环丁酮法脱除二氧化碳	247
一、基本原理	247
二、操作条件的选择	249
第五节 低温甲醇法脱除二氧化碳	250
一、吸收原理	251
二、操作条件	252
三、工艺流程	254
第六节 浓氨水脱除二氧化碳	254
一、基本原理	254
二、操作条件的选择	266
三、工艺流程和设备	268
四、物料和热量衡算	272
第七节 原料气中少量二氧化碳的脱除	279
一、碱溶液吸收二氧化碳的原理	279
二、操作条件的选择	280
三、碱液的再生	280
四、工艺流程	281
第八章 原料气中少量一氧化碳的清除	282
第一节 铜氨液吸收一氧化碳	282
一、铜氨液的成分和性质	282
二、铜氨液吸收一氧化碳的原理	283

三、铜洗操作条件的选择	288
四、铜液吸收二氧化碳、氧、硫化氢的反应	291
五、铜液再生原理	291
六、铜液再生条件的选择	293
七、醋酸铜氨液的制备	295
八、铜洗和再生的工艺流程及主要设备	296
第二节 甲烷化法清除少量一氧化碳	306
一、甲烷化法的基本原理	307
二、甲烷化催化剂	310
三、甲烷化操作条件的选择	312
四、甲烷化的工艺流程和设备	312
第三节 液氮洗涤法清除少量一氧化碳	313
一、液氮洗涤的原理	313
二、液氮洗涤的工艺流程	314
三、液氮洗涤法的发展动向	315
第九章 氨的合成	316
第一节 氨合成的热力学基础	316
一、反应热效应和化学平衡	316
二、平衡氨浓度计算和影响平衡氨浓度的因素	322
第二节 氨合成反应动力学	326
一、氨合成的机理和动力学方程	326
二、影响氨合成反应速度的因素	329
三、氨合成动力学方程的应用形式	330
四、氨合成反应速度常数的测定和计算	335
五、氨合成中的扩散过程和催化剂的内表面利用率	337
六、氨合成过程的控制区	342
第三节 氨合成铁催化剂	345
一、铁催化剂还原前的化学组成及其对活性的影响	345
二、铁催化剂的性能	347
三、铁催化剂的升温还原	349
四、铁催化剂的钝化	357
五、铁催化剂的衰老、中毒及维护保养	360
第四节 氨合成操作条件的选择	363
一、氨合成压力的确定	363
二、氨合成反应的最适宜温度	365
三、氨合成气体的初始组成	368
四、空间速度、出口氨浓度及氨净值	369
五、催化剂的颗粒度	371
第五节 氨合成的工艺流程	372

一、氨合成的基本工艺步骤	372
二、氨合成的工艺流程	378
第六节 氨合成塔	382
一、高压装置的特性	382
二、对氨合成塔内件结构的基本要求	387
三、内部换热式氨合成塔及其催化剂床层的温度分布	389
四、多层轴向冷激式氨合成塔	396
五、径向氨合成塔	397
六、副产蒸汽氨合成塔	398
七、其他型式的氨合成塔	400
八、氨合成塔的自然	403
九、氨合成塔主要尺寸的定额计算	413
第七节 氨合成系统的物料、热量衡算及氨合成塔催化床计算	416
一、氨合成系统的物料、热量衡算	416
二、氨合成塔催化床计算	430
第十章 合成氨生产综述	447
第一节 合成氨设计中应考虑的问题	447
一、原料选择	447
二、生产规模	448
三、生产方法及其经济效果	449
第二节 现代合成氨厂的能量回收和综合利用	450
一、能量回收的原理	450
二、年产30万吨合成氨装置的能量回收和综合利用	453
第三节 合成氨生产对水质的要求	454
一、锅炉给水的质量要求	454
二、水的处理方法	454
主要参考书	454

第一篇 合 成 氮

概 述

一、合成氮工业在国民经济中的重要地位

氮(NH_3)是一种重要的含氮化合物,很少单独在自然界存在。

氮是自然界里分布较广的一种元素。它是蛋白质的主要组成部分,按重量计约占蛋白质的六分之一。可见氮素对生命的重要性。空气中含氮量很多,约为79%(体积)。但是,空气中的氮是呈游离状态存在的,不能供植物吸收。植物只能吸收化合物中固定状态的氮。因而必须把空气中游离的氮转变为氮的化合物。把空气中游离的氮转变为氮的化合物的过程在工业上称为固定氮。

固定氮的方法很多,以氮和氢为原料合成氨,是目前世界上采用最广泛,也是最经济的一种方法。

氨的用途很广。以氨为主要原料可以制造各种氮素肥料。氮素肥料施用量在整个化学肥料中占首位。氨本身就是一种高效肥料,液氨含氮82.3%,一些国家已大规模直接施用液氨。可见,合成氮工业是氮肥工业的基础,对农业增产起着十分重要的作用。

氨也是一些工业部门的重要原料。目前,工业用氨量已占合成氨产量的百分之十以上。基本化学工业中的硝酸、纯碱、各种含氮无机盐,有机化学工业中的各种含氮中间体,制药工业中的磺胺类药物和高分子化学工业中的氨基塑料、聚酰胺纤维、丁腈橡胶等,都需直接或间接以氨为原料。在食品工业中,氨广泛用作冷冻剂。冶金工业、石油加工工业、机械工业亦需使用氨或其加工产品。

氨还应用于国防和尖端科学技术部门。制造三硝基甲苯、三硝基苯酚、硝化甘油、硝化纤维等多种炸药都要消耗大量的氨。生产导弹、火箭的推进剂和氧化剂,同样也离不开氨。

不仅如此,合成氨工业的迅速发展,又促进了一系列科学技术和化学合成工业的发展。如高压低温技术、催化和特殊金属材料的应用、固体燃料气化、液体和气体燃料的合理使用,以及尿素、甲醇和高级醇的合成,石油加氢,高压聚合物(如高压聚乙烯)的生产等,都是在合成氨工业的基础上发展起来或应用其生产技术成就而获得成功的。随着科学和生产技术的发展,合成氨工业在国民经济各部门中的作用必将日益显著。

二、合成氨工业概况

解放前,我国的合成氨工业基础非常薄弱,只有两家规模不大的工厂,不仅生产能力低,而且技术十分落后。

建国以来,在党的领导下,我国合成氨工业发展很快,产量不断增加,在原料气制造方面,基本掌握了煤、油、气不同原料的气化技术。为了满足我国社会主义建设发展的需要,在发展煤炭工业的同时,还积极开发石油和天然气资源,开展综合利用,逐步扩大了合成氨工业的原料来源。在原料气净化方面,我国已掌握了有机胺催化热钾碱法,ADA法,液氮

洗与低温甲醇洗联合法, 低温变换甲烷化法等新技术, 提高了气体的净化度。在氨的合成方面, 催化理论的研究和催化剂的制造都有很大进展, 我国制造的催化剂已具有相当良好的性能, 并成功地使用了轴向、径向、卧式、球型和副产蒸汽等多种型式的合成塔。塔内换热器也采用了高效传热装置, 使氨合成塔的生产能力大大提高, 技术经济指标日益先进。近年来, 由于透平式离心压缩机和电子计算机自动控制等新技术的应用, 使我国合成氨工业朝现代化又迈进了一步。

但是, 由于过去我国合成氨工业基础十分薄弱, 近十年来又遭受林彪、“四人帮”的严重干扰、破坏, 氨的产量还远远不能满足四个现代化的迫切需要。单位氨产量的能量消耗、劳动生产率等方面和工业发达国家比仍有较大差距。按人口平均的化肥产量(吨/人·年)和单位种植面积施肥量仍然较低。所以高速度发展合成氨工业仍是一项紧迫的任务。

七十年代以来, 国外合成氨工业发展较快。1972年其生产能力为5466.29万吨N, 1976年为6686.7万吨N, 预计到1980年将达到一亿吨N左右。其发展特点如下:

1. 合成氨原料以油气为主(例如重油、石脑油、天然气、油田气、炼厂气等), 同时注意扩大其他原料来源。如1975年美国只有两个厂以焦炉气为原料, 其余全部以天然气为原料。同年, 苏联制氨原料中, 天然气占82.7%, 油、气合占93.3%。日本制氨原料中, 油、气合占98.8%。目前国外除以天然气为主要原料外, 还扩大了对石油加工和化工尾气的利用, 如与石油催化重整厂联合生产, 若每天处理2700吨石油, 可产氨100~300吨。一些缺乏天然气的国家, 如地处西欧的国家及日本等, 则发展重油制氨的方法。由于煤的贮量远远大于油气的贮量, 所以煤炭制氨的原料路线, 在一些国家中仍然受到重视。新建的以煤制合成氨的装置主要采用气流床气化的柯柏斯-托切克炉及固定层加压气化的鲁奇炉。目前最大的鲁奇炉的直径为3.70米, 产气量4.4万米³/时·台; 一个日产800吨的氨厂, 只需两台气化炉。

2. 大型氨厂数量继续增加, 单系列规模趋于稳定。由于大容量透平式离心压缩机的研制成功和使用, 七十年代新建、扩建的136套合成氨装置中规模为年产20~45万吨氨的共116套, 占总数的85%, 大于50万吨的两套, 占1.6%。虽然目前有些国家尚在设计年产80~90万吨的合成氨装置, 但与年产45万吨的比较, 投资仅减少10%, 成本仅减少11%。相反, 由于单机能力过大, 致使停车损失较大, 如不能提高开工率, 成本反而会增加。估计不会大量发展。

3. 发展节约能源的工艺成为技术改造的重点。美国、西欧已采用的布朗深冷净化法, 就是节约能源、提高合成效率的一种方法。其合成气压缩机动力消耗可节省20~25%, 总能耗可节省10%以上。联尿法制氨近年来有所发展。该法不用CO₂压缩机、氨冷冻机、脱CO₂及氨分离系统, 简化了流程。一个用天然气为原料日产1000吨氨、1600吨尿素的工厂, 联尿法比一般方法可节约投资20%, 降低成本16%, 每吨尿素总能耗(包括合成氨)可由 251×10^4 千焦耳降为 209×10^4 千焦耳。

4. 采用预还原催化剂, 缩短开车时间。七十年代合成氨用催化剂主要向高效、延长使用寿命方面发展。为了配合高沸点烃类、重油和煤的气化技术的发展, 还进行了新催化剂的研制。此外, 为了缩短开车时间, 出现了预还原催化剂, 如丹麦的KMR预还原催化剂从开始升温到投产仅需36小时, 较原有催化剂的六、七天大为缩短。目前国外已有四种预还原催化剂(氨合成、烃类蒸汽转化、甲烷化、低温变换催化剂)。

5. 发展抗腐蚀材料；提高生产自动化水平。为适应工艺的变化，近年来发展了抗腐蚀、耐高温、耐高压的复合炉管。除材料外，改进腐蚀抑制剂的研究也在进行中。国外出现的某些腐蚀抑制剂在防止氨、氢气、合成气等对装置的构筑材料腐蚀方面，取得了良好的效果。

由于自动化水平不断提高和采用电子计算机集中控制，使合成氨的技术水平有了显著提高。

三、合成氨的工业生产方法

1. 合成氨的原料

为了合成氨，首先必须供给合乎要求的氮和氢的混合气。它可以由分别制得的氢和氮混合而成，也可以直接制得。

氮主要来源于空气。

氢气的主要来源是水、碳氢化合物(烃)中的氢元素和含氢的工业气体中的混合氢。制造氢气的原料可以分为下列几类：

以固体燃料为原料，如焦炭、无烟煤、烟煤、褐煤等；

以气体烃为原料，如焦炉气、天然气、油田气、石油废气、有机合成废气、电解副产氢气等；

以液体烃为原料，如原油、轻油、重油和水等。

2. 合成氨原料气的生产方法

用空气制氮时一般有下列两种方法：

化学法——在高温下，以固体燃料(煤、焦炭)、液体烃或气体烃与空气作用，燃烧耗用其中的氧后剩下的氮即可作为氮氢混合气中的氮。

物理法——将空气冷却至低温($-170\sim-190^{\circ}\text{C}$)使之液化，再利用氮气和氧气沸点的不同进行分离，即可制得高纯度的氮和氧。此法又称深度冷冻法。

从含氢化合物、含氢工业气体中制氢的方法有：

(1) 固体燃料气化 水蒸汽通过灼热的焦炭或煤，即被还原而生成主要含 H_2 和 CO 的水煤气。如要制备合成氨用的氮氢气，可在水蒸汽通过灼热的焦炭或煤的同时，加入空气或富氧空气，以制得主要组分为 N_2 、 H_2 、 CO 的半水煤气。半水煤气中的 CO 再经与水蒸汽反应，即可转变为等体积的氢。

(2) 以含甲烷为主的气体烃制氢 天然气一般含甲烷在 90% 以上，焦炉气含甲烷 25~30%、氢 50~60%，石油加工废气亦含有大量的氢和甲烷。利用水蒸汽或氧将甲烷转化，或利用氧(或富氧空气)将甲烷不完全氧化，以及将甲烷直接热裂等方法均可获得氢气。

(3) 深度冷冻法分离焦炉气或石油加工废气制氢 焦炉气含氢约 50%，其它组分可经深冷使之冷凝以除去，最终获得气态氢。但此法必须与炼焦企业联合生产。石油加工废气亦可用同样方法分离获得气态氢。

(4) 重油或原油与水蒸汽和氧作用制氢 油的气化可制得氢气和一氧化碳为主要成分的混合气体。

(5) 铁水蒸汽法 水蒸汽与灼热的铁作用而被还原得氢。此法生产强度低，设备庞大，成本较高，产品不纯，目前已少采用。

(6) 电解水直接制氢，并副产氧气。

在合成氨工业中，合成氨原料气的制造费用约占合成氨总成本的 60~75%。因此，根据当地资源及其他有关条件，合理地选择原料路线和生产方法在经济上有着十分重要的意义。

3. 合成氨生产的几种典型工艺流程

合成氨生产包括三个主要步骤。

第一步是制造含氮和氢的原料气体。

第二步是将原料气进行净化处理，以除去各种有毒成分和杂质，从而获得纯净的氮氢混合气体。

第三步是氨的合成。由于受目前所使用的操作条件及催化剂活性的限制，经过合成反应后仅能得到含氨为 8~20% 的混合气体，而大部分的氮氢气体尚未反应。为了充分、合理地利用资源，需将尚未反应的混合气再度处理，循环使用。

图 0-1、图 0-2、图 0-3、图 0-4、图 0-5 为目前工业上通常采用的不同原料气制造合成氨的生产过程示意图。

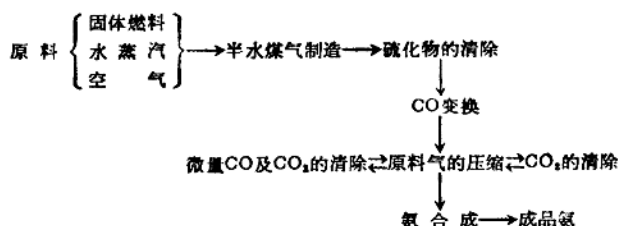


图 0-1 以固体燃料为原料合成氨的生产示意图

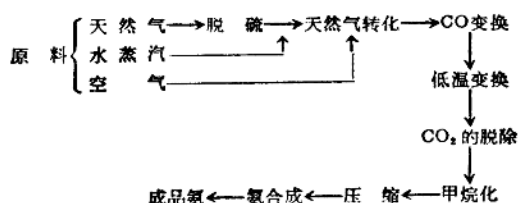


图 0-2 以天然气为原料合成氨的生产示意图

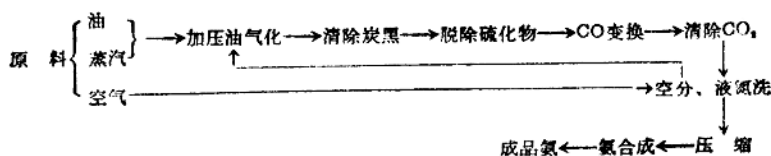


图 0-3 以油为原料合成氨的生产示意图

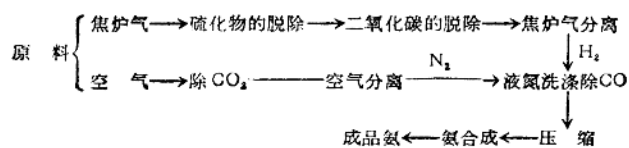


图 0-4 以焦炉气为原料合成氨的生产示意流程

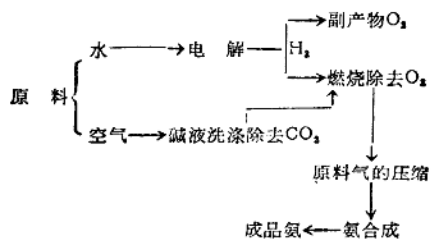


图 0-5 以电解水为原料合成氨的生产示意流程

第一章 块状固体燃料的气化

第一节 块状固体燃料气化的理论基础

一、固体燃料气化过程概述

固体燃料气化过程是以焦炭或煤为原料，在一定的高温条件下通入空气、水蒸汽或富氧空气-蒸汽混合气，经过一系列反应生成含有一氧化碳、二氧化碳、氢气、氮气及甲烷等的混合气体的过程。在气化过程中所使用的空气、水蒸汽或富氧空气-蒸汽混合气体等称为气化剂。气化剂通过炽热固体燃料层时，所含游离氧或结合氧将燃料中的碳转化为可燃性气体。这种气体称为煤气。用于实现气化过程的设备称为煤气发生炉。

气化过程中产生的混合气体的组成，随气化时所用的固体燃料的性质、气化剂的类别、气化过程的条件和煤气发生炉的结构而有所不同。对同一品种的固体燃料，采用不同的气化剂，可制出不同组成的煤气；而即使采用相同的气化剂，在不同的气化条件下，所得到的煤气的组成亦截然不同。因此，在制造工业用煤气时，必须针对煤气所需的组成来选择气化剂的类别和气化条件。如，对品位较低的烟煤、褐煤，若采用碎煤固定床加压气化法(鲁奇法)或粉煤气流床气化法(K-T法)等进行气化时，同样可制得质量较高的煤气。

工业煤气主要用作气体燃料和合成原料。常见的工业煤气有：

1. 空气煤气：以空气为气化剂而制得的煤气，含有大量的氮(50%以上)、一定量的的一氧化碳、少量的二氧化碳和氢气。合成氨生产中的吹风气是空气煤气的一个特例。

空气煤气可用作燃料。在合成氨原料气制造中作为氮气的来源。

2. 水煤气：以水蒸汽为气化剂而制得的煤气，其中氢及一氧化碳的含量较高(通常在85%以上)，而氮含量较低。水煤气主要用于合成甲醇和作为合成氨原料气中氢气的来源。

3. 混合煤气：以空气和适量的水蒸汽的混合物为气化剂而制得的煤气。主要用作气体燃料。

4. 半水煤气：将以空气和水蒸汽分别作气化剂时，得到的空气煤气(吹风气)和水煤气按一定比例进行混合，当混合气中的($H_2 + CO$)与 N_2 体积之比为3.1~3.2时，即称为半水煤气。半水煤气亦可在通水蒸汽时，同时添加一定量空气来制得；或以富氧空气和水蒸汽的混合物同时作气化剂而制得。它主要用作合成氨的原料气。

上述四种煤气组成如表1-1所示。

表1-1中列出的数据是以无烟煤为原料时的煤气一般组成。不同的原料和不同的气化方法都会影响煤气的组成。如 CH_4 含量是随燃料及气化条件变化的， H_2S 含量是随燃料中含硫量变化的。

从上述工业煤气的组成可知，除了氢气、一氧化碳等有效成分外，煤气中还存在着二氧化碳、甲烷、硫化氢等组分。这样就降低了碳转化为氢气、一氧化碳等有效组分的利用率。同时，气化过程中还有一定的热量损失。为了提高燃料中碳的利用率和尽量减少热量损失，必须研究理想的气化过程。所谓理想气化过程，就是在气化过程中，能把碳最大限度地转化

表 1-1 各种工业煤气组成(体积%)

	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂	H ₂ S
空 气 煤 气	0.5~0.9	32~33	0.5~1.5	64~66		—	—
混 合 煤 气	12~15	25~30	5~9	52~56	1.5~3	0.1~0.3	—
水 煤 气	47~52	35~40	5~7	2~6	0.3~0.6	0.1~0.2	0.2
半 水 煤 气	37~39	28~30	6~12	20~23	0.3~0.5	0.2	0.2

为合成氨原料气中的有效组分,即一氧化碳和氢。理想气化过程,假设燃料为纯碳,没有热量损失,而化学反应又是在等温过程中进行,最终产物全部是一氧化碳和氢。实际生产的煤气产生过程显然与理想过程有很大差别。但研究了理想气化过程,才能更深入地去探讨和分析实际气化过程。理想气化过程中,用不同的气化剂时,产生的理想煤气组成,如表 1-2 所示。

表 1-2 各种理想煤气的体积组成(%)

	空 气 煤 气	混 合 煤 气 ^①	水 煤 气	半 水 煤 气
H ₂	—	29.0	50	44.2
CO	34.7	29.0	50	30.8
N ₂	65.3	42.0 ^②	—	25.0

① 水煤气加吹风气。

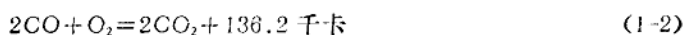
② $N_2\% + CO_2\% = 33.15\% + 8.85\% = 42\%$ 。

比较表 1-1 和表 1-2 可知,表 1-2 中的一氧化碳和氢的含量是各种煤气中有效组分所能达到的最高限度。

二、以空气为气化剂的气化反应原理

1. 碳与氧反应的化学平衡

以空气或富氧空气为气化剂时,在燃料层中主要进行下列反应:



其中(1-1)、(1-2)、(1-3)为放热反应,(1-4)为吸热反应。它们的平衡常数式以及平衡常数与温度的关系如表 1-1 所示。

由上表所列各反应平衡常数的数值,可以看出,在很大的温度范围(700~1700℃)内,在反应(1-1)、(1-2)、(1-3)的平衡组成中,反应物微乎其微,几乎全是生成物。因此,可以认为在上述温度范围内,这三个反应是不可逆的。反应(1-4)的情况却不同,在煤气发生炉中可能的温度变化范围内,其平衡常数的对数值,在正负值之间变动,即其平衡组成中的 CO 和 CO₂ 的相对含量,随平衡时温度的不同变化很大。

反应(1-4)的平衡常数与温度的关系可用如下经验式表示:

$$\ln K_{P4} = -\frac{21000}{T} + 21.4$$

表 1-3 平衡常数式、平衡常数与温度的关系

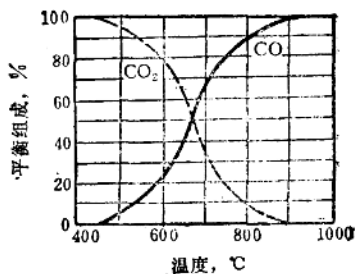
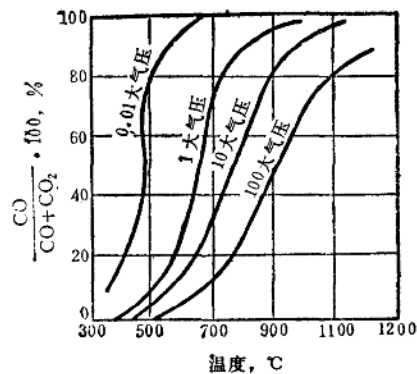
平衡常数式	$\lg K_p$	600°C	700°C	900°C	1000°C	1100°C	1300°C	1700°C
$K_{p1} = \frac{p^2_{CO}}{p_{O_2}}$	$\lg K_{p1}$	—	—	—	18.07	17.43	16.33	—
$K_{p2} = \frac{p_{CO_2}}{p^2_{CO} \cdot p_{O_2}}$	$\lg K_{p2}$	—	20.80	15.82	13.93	12.12	9.38	7.25
$K_{p3} = \frac{p_{CO}}{p_{O_2}}$	$\lg K_{p3}$	—	20.80	17.37	16.05	14.78	12.86	—
$K_{p4} = \frac{p^2_{CO}}{p_{CO_2}}$	$\lg K_{p4}$	-2.49	-0.05	1.55	2.12	2.65	3.48	4.10

表 1-4 1 大气压下反应 $CO_2 + C \rightleftharpoons 2CO$ 之气体平衡组成(体积%)

温 度 °C	由 实 验 求 得		由近似式 $\ln K_p = -\frac{21000}{T} + 21.4$ 求得	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂
445	0.6	99.4	—	—
550	10.7	89.3	11	89
650	39.8	60.2	39	61
800	93.0	7.0	90	10
925	96.0	4.0	97	3

式中 T ——热力学温度, K。

在不同温度下, 由实验及用近似计算所得的气体平衡组成列于表 1-4。与之相对应的曲线如图 1-1 所示。

图 1-1 CO 、 CO_2 的平衡组成与温度的关系图 1-2 压力对 $CO+CO_2$ 物系平衡组成的影响

由表 1-4 可明显地看出, 在 1 大气压下温度低于 400°C, 达到平衡时, 混合气中的一氧化碳含量接近于零。而当温度在 900°C 以上达到平衡时, 混合气中的一氧化碳含量在 90% 以上, 二氧化碳的含量已很少。因此, 可以说在高温时二氧化碳被碳还原的反应是进行得相当完全的, 而在温度较低时, 例如在 800°C 以下, 混合气体的平衡组成中, 二氧化碳含量较高, 还原进行得不完全。

由反应(1-4)可以看出, 反应后气体的总体积是增加的。根据吕·查德里原理, 改变总压将影响气体平衡组成, 总压增大时 CO 含量降低, 总压减小时 CO 含量升高。

如平衡时的总压力为 P , 各组分的分压分别为 p_{CO} 和 p_{CO_2} , 设气体中只有一氧化碳和二氧化碳, 一氧化碳的摩尔分率为 x , 则

$$p_{\text{CO}} = Px, \quad p_{\text{CO}_2} = P(1-x)$$

故

$$K_{p_4} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{Px^2}{1-x}$$

由此可计算出不同压力、温度下的 x 值。总压为 0.01~100 大气压, 温度为 300~1200℃时的计算结果可以等压线表示(图 1-2)。由图 1-2 可见, 在同一温度下, 总压力较低时, 平衡组成中一氧化碳的含量较高。

工业生产中以空气为气化剂, 因而与空气中的氧气同时进入煤气发生炉的还有氮气。由于氮气的存在, 稀释了气体混合物中一氧化碳与二氧化碳的浓度, 也就是降低了它们的分压, 因而使平衡向生成一氧化碳的方向移动。

空气中氮与氧的体积比为 79/21=3.76。每生成一摩尔二氧化碳总是同时消耗一摩尔氧。若设参加(1-4)反应之前的二氧化碳的摩尔数为 1, 因每摩尔(或体积)的氧将同时带入 3.76 摩尔(或体积)的氮, 那么空气的摩尔数则为 3.76+1=4.76, 亦即二氧化碳还原前的体积总摩尔数为 4.76。若按(1-4)进行反应二氧化碳的平衡还原率为 α , 则二氧化碳的摩尔数为 $1-\alpha$, 一氧化碳摩尔数为 2α , 平衡时的气体总摩尔数为 $3.76+(1-\alpha)+2\alpha=4.76+\alpha$, 即比反应前增加了 α 摩尔。

由此可得平衡时的二氧化碳和一氧化碳的分压分别为:

$$p_{\text{CO}_2} = P \frac{1-\alpha}{4.76+\alpha}$$

$$p_{\text{CO}} = P \frac{2\alpha}{4.76+\alpha}$$

所以

$$K_{p_4} = P \frac{4\alpha^2}{(4.76+\alpha)(1-\alpha)}$$

$$\alpha = \frac{-3.76K_p + \sqrt{33.18K_p^2 + 76.16PK_{p_4}}}{8P + 2K_{p_4}}$$

由上式可求得不同压力与温度下的 α 值。

表 1-5 为总压为 1 大气压时空气煤气的平衡组成。

表 1-5 总压为 1 大气压时空气煤气的平衡组成(体积%)

温 度, °C	CO ₂	CO	N ₂	$\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2 + \text{CO}} \times 100$
650	10.8	16.9	72.3	61.0
800	1.6	31.3	66.5	95.2
900	0.4	34.1	65.5	98.8
1000	0.2	34.4	65.6	99.4

比较表 1-4 和 1-5, 同样在 800℃时, 当总压力为 1 大气压时, 无氮稀释时 CO 为 93% (相应的 $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1$ 大气压), 而有氮稀释时为 95.2% (相应的 $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0.338$ 大气压)。由此可见氮气的存在确能使平衡向生成一氧化碳的方向移动。