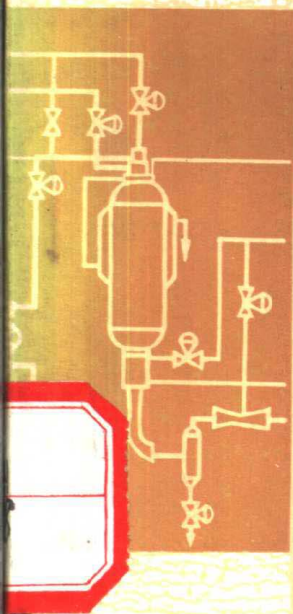




小合成氨厂工人读物

重油造气

兰溪化肥厂 编



燃料化学工业出版社

本书根据以油为原料的小化肥厂的生产实践经验，介绍重油造气的工艺和操作。全书内容以急冷流程为主，叙述重油气化原理和反应条件；工艺流程和主要设备；生产控制和操作；造气过程中的主要故障及其处理等。书中对气化过程的基本工艺计算和自动检测、调节装置也作了介绍。

本书供重油原料路线的小合成氨厂工人和技术人员参考。

本书初稿写好后经郑冲同志审阅。

小合成氨厂工人读物

重 油 造 气

兰溪化肥厂 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

张 家 口 地 区 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$

印张 $4\frac{1}{8}$

字数 87 千字

印数 1—21,800

1973 年 8 月第 1 版

1973 年 8 月第 1 次印刷

* * *

书号 15063·2041 (化-136)

定价 0.29 元

毛主席语录

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

目 录

绪 论	1
第一章 重油气化原理和反应条件	3
第一节 重油的基本性质	3
第二节 重油气化的基本原理	7
第三节 重油气化反应条件的讨论	10
第四节 重油气化在工业生产中的几个问题	20
第二章 重油气化的流程和主要设备	28
第一节 工艺流程	28
第二节 主要设备构造及使用维修	33
第三章 操作管理	51
第一节 原始开车	51
第二节 停车	60
第三节 正常操作	61
第四节 物料情况改变下的操作	65
第四章 操作中主要故障及处理	67
第一节 物料供给方面故障及处理	67
第二节 气化炉操作中常见的故障及处理	71
第三节 水煤气净化系统常见故障及处理	74
第四节 其它方面的故障及处理	77
第五章 基本计算	79
第一节 计算依据及条件	79
第二节 技术经济指标计算	80
第三节 设备计算	85

第六章 仪表和调节装置	90
第一节 压力测量	90
第二节 流量测量	97
第三节 温度测量	103
第四节 自动调节系统	110
第五节 讯号与联锁装置	123

绪 论

氨由氮气和氢气合成而得。原料气的制备是合成氨工业生产中占成本比重较大的一部分，是合成氨工业生产首先要解决的问题。如何结合我国资源条件，选择既丰富又经济的原料来制取氢氮气，是关系到能否多快好省地发展我国合成氨工业的重大问题。

在毛主席革命路线指引下，随着石油工业的迅猛发展，我国的石油化学工业也在大踏步前进，利用石油产品——液态烃（重油、原油、轻油等）为原料来制取合成氨原料气有着广阔的前景，并已得到了迅速地发展。

用液体燃料制取合成氨原料气，与用固体燃料制取合成氨原料气相比较，液体燃料具备下列优点：

(1) 重油是流体，便于运输、处理和计量。

(2) 生产流程和设备简单、占地面积小、连续操作、便于实现操作自动化，减少操作人员；加上采用加压气化，设备生产能力大大提高。

(3) 含灰量低，一般重油中灰份都小于 0.3%，故不需要排渣。

(4) 具有较高的热值，重油一般为 10400 千卡/公斤，而褐煤只有 5300 千卡/公斤。

(5) 重油中碳、氢含量高，因而制得的气体中有效气 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 产率也就高，即以一公斤重油与一公斤固体燃料相比，所产生 ($\text{CO} + \text{H}_2$) 标准立方米数多。

由液态烃制取合成氨原料气的方法很多，概括起来有部

分氧化法、蒸汽转化法、催化裂化法和石油裂解综合利用法等。

以氧气和水蒸汽为气化剂的部分氧化法工艺设备比较简单，可用原油和重油为原料，已为国内外不少合成氨厂所广泛采用。

在以氧气和水蒸汽为气化剂的部分氧化法气化重油制合成氨原料气时，工业生产中采用两种流程：一种叫急冷法，一种叫废热锅炉法。两种流程只是在出炉煤气的热量回收上存在差异。其生产流程见图 1 所示。

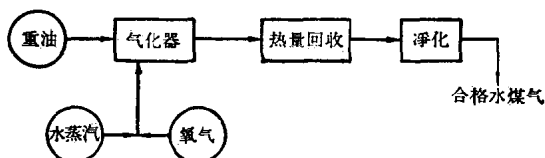


图 1 采用重油为原料制水煤气的示意图

将水蒸汽、重油、氧气三种物料按比例地喷入气化器内，使其在气化器内进行气化反应，从气化器出来的高温水煤气先进行热量回收，再经一系列净化处理后，就得合格的水煤气。

本书所介绍的是以水蒸汽和氧气为气化剂的重油部分氧化气化法。在生产流程、设备和操作管理上，以介绍生产能力为 5000 吨 NH_3 /年的急冷流程为主。

第一章 重油气化原理和反应条件

第一节 重油的基本性质

重油是由石油提取了汽油、煤油、柴油后，余下较重的油品。石油是几百种碳氢化合物所组成的混合物，称为石油烃。重油主要成份为C和H两种元素，分子式简写为 C_nH_m 。过去，重油主要是加热工业炉和锅炉用的液体燃料，随着石油化学工业迅速发展，重油已成为石油化学工业特别是合成氨工业的重要原料。

一、重油主要分类

由于石油的组成和加工方法不同，所得重油也有所差异。按照重油粘度上差异，一九七一年国家颁布了重油种类，即国产重油按 80°C 、 100°C 时运动粘度分为 1、2、3 三个牌号。在合成氨生产中，一般使用 3 号重油即相当于过去编号的 200 号重油，其元素成份和主要数据大致如下：

指 标 名 称			3 号
100°C 时条件粘度* 范围、度、不大于			20
C 含量	%		85~87
H 含量	%		12~13
O 含量	%		0~0.5
N 含量	%		0~1
S 含量	%	不大于	3.0
水 份	%	不大于	2.0
灰 份	%	不大于	0.3
闪 点(开口)	°C	不低于	150
凝固温度	°C	不高于	36
机械杂质	%	不大于	2.0

* 条件粘度即用恩氏粘度计所测得的恩氏(又称恩格拉)粘度。

二、重油的主要操作性质

1. 重度 重油的重度一般用每立方米的吨数来表示，这个数值等于重油重与同体积水重之比（4℃时水的重度为1）。

图 1-1 为水和国产某 3[#] 重油的重度与温度关系。

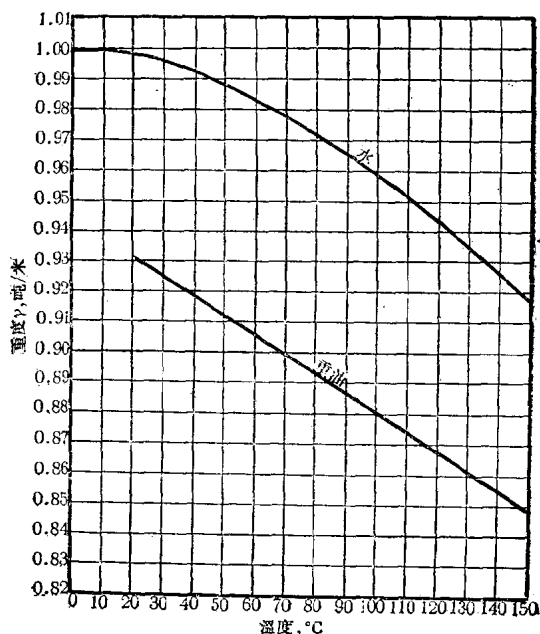


图 1-1 水和重油的重度与温度的关系

从图中可看出，国产重油比水轻，利用这个性质，工业上采用沉淀方法去除重油中水份和机械杂质。

重油的重度随着温度升高而下降。通常以 20℃ 时重油重度来比较各种燃料，当测定温度不是 20℃ 时，可采用下式来计算重油重度：

$$\gamma_t = \frac{\gamma_m}{1 + \beta(t - 20)}$$

式中 β ——在温度为 20°C 时, 温度每增加 1°C 时的重油体积膨胀系数, 它决定于重油的重度, 一般可取 $\beta = 0.75 \times 10^{-3} 1/^\circ\text{C}$ 。

2. 粘度 流体(包括液体和气体)在运动时, 相邻两流体层相对移动所产生的内摩擦力, 其值与流体相对移动速度及两层流体间接触面的大小成正比。其比例常数称为粘度系数或称绝对粘度, 以 μ 表示。它的单位是以公斤·秒/米²计算的。也就是两个面积为 1 米², 相距 1 米的流体层, 以 1 米/秒的速度运动时(即在这两个面积间有 1 米/秒的速度梯度)产生的摩擦力(以公斤表示)。有时采用运动粘度 ν , 它等于绝对粘度除以密度 ρ , 即为: $\nu = \frac{\mu}{\rho} = \frac{\mu g}{\gamma}$ 米²/秒

式中 γ ——流体的重度, 吨/米³

g ——重力加速度, 9.81 米/秒²

ρ ——流体的密度, $\rho = \frac{\gamma}{g}$

有时, 粘度又以条件粘度来表示, 温度 t 时的条件粘度以符号 BY_t 来表示, 它与绝对粘度关系为:

$$\mu = \gamma \left(0.00074 BY_t - \frac{0.00064}{BY_t} \right) \text{公斤} \cdot \text{秒} / \text{米}^2$$

式中 γ ——流体的重度, 吨/米³

图 1-2 为国产某 3# 重油条件粘度值与温度关系。

从图中可看出, 重油粘度随温度的改变而有明显的变化。高温时粘度的变化较小, 而在低温时, 粘度随温度的变化就显著。

实际生产中, 重油粘度的数值有着重要的意义。为了使

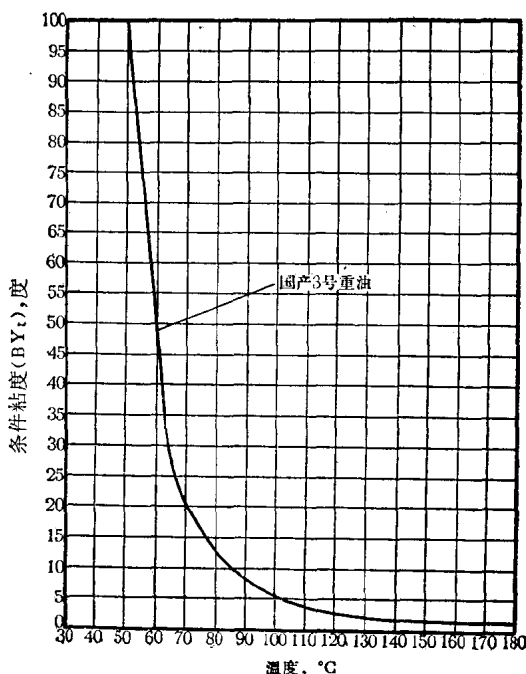


图 1-2 重油的粘度与温度的关系

重油在迅速卸出时有良好的流动性，并保证管道运输畅通及在喷嘴内很好雾化，要求重油的条件粘度为 $BY_t = 3 \sim 10^\circ$ 以内。对于目前工业设备中燃烧的大部份重油，只有通过预热方法来达到这样的粘度。图 1-2 可以很容易确定达到规定粘度所需的预热温度。

3. 闪点、发火温度 重油加热至某一温度，当火焰移近它时，在重油的表面会产生一闪即逝的火苗，这一温度称为闪点。闪点比发火温度低得多，在发火温度下，燃料会自动发火，若条件良好，还能继续自燃。重油发火温度一般为

500~600℃,在有富氧空气或纯氧气存在时,发火温度会明显地降低。在发火温度下,燃烧反应不会自发地继续进行,尤其当温度低于发火温度时,燃烧反应就更不能继续。所以,生产中气化炉内的温度常比发火温度高得多,以保证重油可靠地燃烧。

3* 重油开口闪点温度一般不低于 150℃。闪点温度高不会使操作上产生困难,可以采用高的预热温度,使粘稠的重油得到良好的流动性。闪点温度很低的重油在操作中须特别注意,因为当它被预热至接近闪点温度时,增加了着火的危险性,而且由于放出有害蒸汽使劳动条件变坏;此外,用泵吸取重油的条件也变坏,因为当重油被蒸汽所饱和时,可能产生油泵吸取重油不稳定或中断。火炬可能出现波动,甚至完全中断。特别是含水份高的重油,容易产生泡沫,在敞口油罐中重油产生的泡沫,经油罐边缘溢出而着火。

根据上述理由,重油不应加热到接近闪点温度。在敞口油罐中,重油不允许加热到95℃以上。重油预热应该在油罐和喷嘴前所有管道中保持适度的均匀加热。

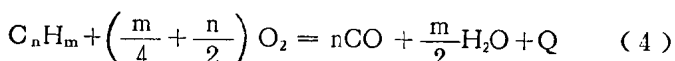
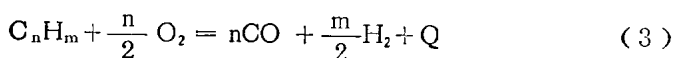
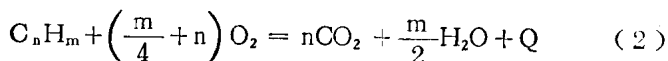
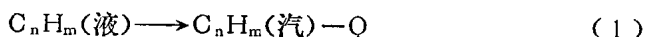
4. 凝固温度 重油由液态变成固态时的温度称为凝固温度。3# 重油凝固温度在 36℃ 以下。

重油在冷却到接近凝固温度时,具有特别粘稠的性质(结构粘度),流动性变坏,使重油的卸出、管道运输及在喷嘴内的雾化都受到阻碍。因此,生产中必须维持一定温度以保证重油流动性,防止管道和设备中形成不希望的沉淀和完全淤塞。

第二节 重油气化的基本原理

重油的部份氧化法是将重油与气化剂(氧气和水蒸汽)在喷嘴中充分混合后送入气化炉,其气化过程系在火焰的高温

中，在极短的时间内完成的。气化过程包括一系列物理和化学过程。概括起来叙述如下：首先是由喷嘴喷出的油滴，受到气化炉内辐射热的作用而蒸发成油蒸汽，然后这些油蒸汽一部分在氧气中燃烧，一部分在高温下产生热分解，生成裂解产物，这些裂解产物同氧气、水蒸汽和二氧化碳进行反应。气化过程的反应方程式一般可表示如下：

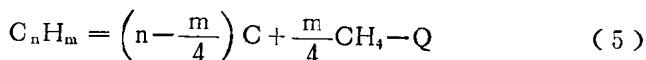


式中 Q ——反应热。

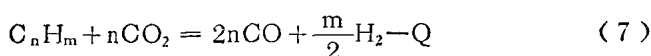
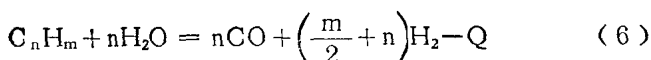
以上这些反应除了(1)外均属放热反应。反应中释放的热量，提供了下面各吸热的气化反应所需的热量和弥补气化炉的散热损失。使气化炉维持在较高的温度下操作。

重油和氧气反应速度极快，反应在瞬时完成，生成的气体中几乎没有剩余的氧气。在高温下，有人认为以(3)、(4)化学反应为主，但亦有认为以(2)化学反应为主，一般认为伴随发生比较合理。

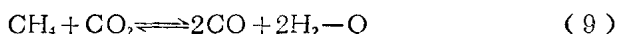
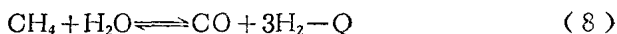
由于(2)、(3)、(4)反应均为强烈的燃烧反应，气体温度迅速升高，在高温下，一部分重油发生裂解和热分解，产生甲烷和游离炭。



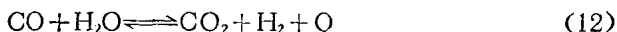
未裂解的重油和裂解产生的低级烃类遇水蒸汽和二氧化碳发生气化反应：



在反应过程中，重油裂解与分解所生成的甲烷和游离炭同时参加反应，其反应式：



以上诸反应使反应后气体中含有CO、CO₂、H₂O、H₂，这些组份之间发生变换反应：



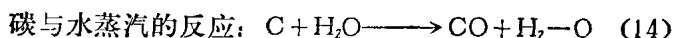
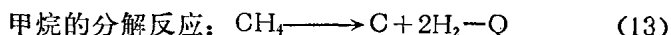
测定结果说明，水煤气的最终组成接近于达到这一反应（在炉温条件下）的平衡组成。

反应(5)~(11)均为吸热反应，所需热量由反应(2)、(3)、(4)供给。

重油裂解反应中生成的碳虽然参与(10)、(11)反应，但由于游离碳是固态，气体与固体间的反应速度一般比气体间的反应速度小得多，实际生产中，气体在气化炉中停留时间短，因此总有相当数量的炭黑随气体带出炉外。为减少炭黑含量，应使重油雾化良好加快油的蒸发速度，使重油、氧气、水蒸汽三种物料混合均匀加快气化反应，以尽量减少重油裂解反应的产生。气化过程中，添加水蒸汽能加快炭黑的转化反应使出炉气体中炭黑含量减少。反应(11)在一定的温度和压力条件下，可能向左移动，造成气相沉炭现象，高压和低温有利于其进行。由实验得知，在高温（1000℃）时，反应

(11) 几乎全部向生成一氧化碳的方向移动；低温(冷却)会使二氧化碳和炭黑生成量增加，但这一反应速度在 1000 °C 以下相当缓慢，故工业上多采用急冷和废热锅炉回收显热方法，以加快冷却速度，减少炭黑生成。

甲烷的转化反应(8)、(9)一般与温度和停留时间有关。实践说明，重油气化反应速度的总控制阶段可以反应(8)为代表。有人认为甲烷和水蒸汽反应又按下列反应式进行：



其中又以(13)反应为控制阶段的反应。

整个转化反应所需要的时间为 0.1~0.5 秒。工业上，由于在很大程度上受到燃烧器(喷嘴)结构、重油的喷射方法及气化炉内空间形状的影响，实际反应停留时间一般常压气化约 5 秒左右，加压气化条件下，同体积的炉膛，所处理的气体比常压时为多，因此在炉内的停留时间要长一些，约 10 秒左右。

重油中尚含有极少量硫和氮元素。硫在气体中以 H_2S 及 COS 形式存在，一般认为按下式在气化炉条件下达到反应平衡：



由于炭黑存在，气体中含有 HCN ，其反应可认为是：



第三节 重油气化反应条件的讨论

重油部分氧化法制造水煤气的目的，是要从水煤气成份中获得氢气和一氧化碳，以作为合成氨用的原料气体。在生产操作中，气化操作的好坏，取决于能否给吸热气化反应创

造优良的条件,使生成水煤气中,有效气体氢气和一氧化碳最高,甲烷和炭黑最少,三种物料重油、氧气和水蒸汽消耗又最低。

根据对气化反应的研究得知,烃类的氧化反应进行得都很快,但它们的蒸汽转化反应进行得都比较慢,其中的甲烷转化反应(8)和炭黑气化反应(10)是全部反应中进行得最慢的两个反应,它们对气化反应全过程的速度起着控制作用(称为控制反应),直接影响气化的生产强度和经济指标,因此,优良操作条件的选择主要取决于转化反应特别是对这两个反应速度的影响。

为了能更好地理解操作条件对气化效果的影响,下面介绍两个化学反应的基本概念:

1. 化学平衡 任何一个化学反应,只要在反应物系中同时存在着反应物与生成物组份,则在任何时候都有正逆两个方向的反应。在一定条件(温度、压力、浓度)下,化学反应的进行有一个最高限度,达到了这个限度,就叫做反应达到平衡。这时,正反应速度和逆反应速度相等,即参加反应的物质的量不再减少,而反应生成物的量也不再增加。当反应条件改变时,这个限度也就改变,反应就达到另一个新的平衡。反应物浓度增加时,化学反应向生成物方向移动,对提高化学反应平衡产率有利;对于生成物体积增大的化学反应,提高反应压力,不利于化学反应向生成物方向移动,化学反应平衡产率降低;对于吸热的化学反应,提高反应温度,化学反应向生成物方向移动,对化学平衡产率提高有利。这一规律通常称为“化学平衡移动原理”。

2. 化学反应速度 在一定条件(温度、压力和浓度)下,化学反应进行的快慢,叫做化学反应速度。一个化学反应的

速度，除与化学反应本身有关，而且还与反应的温度、压力和反应物浓度有关。当反应条件改变时，反应速度也改变。一般提高反应温度和压力及增加反应物浓度都能增大化学反应速度。

通过化学平衡的讨论，可以解决化学反应进行到某种程度的可能性，而对化学反应速度问题的讨论，可以解决化学反应进行到一定程度所需要的时间。

下面分别从温度、压力、氧油比和蒸汽油比几个操作条件对气化效果的影响。

一、操作温度的影响

气化阶段的反应均为吸热反应，因此提高操作温度对气化反应的平衡和速度都是有利的。提高温度可加快(8)、(10)两个控制反应，降低生成气中的甲烷和炭黑含量，使有效气产率和生产强度都提高。从生产实践中积累的经验 and 理论分析得知，气化炉的操作温度是全部操作条件中最重要条件。温度越高越有利。提高温度的方法有两种，一种是增加氧油比，这种作法是增加氧化反应，亦即是用氧烧掉一些重油及有效气，因此虽然能显著提高反应温度，却使 CO_2 增加，有效气浓度及产率降低，氧气和重油的消耗定额都增加，因此用增加氧油比的办法提高反应温度是不适宜的。另一个方法是降低蒸汽油比，减少蒸汽的降温作用，使氧化反应放出的热量维持较高的炉温和利用于转化的吸热反应。这种作法既提高了反应温度，使有效气浓度和产率上升，又降低了消耗定额，所以是比较适宜的作法。操作温度高对气化反应虽然有利，但是过高会损害炉衬及喷嘴，因此一般在生产中控制在 $1300 \sim 1400^\circ\text{C}$ (不低于 1300°C)。我厂的经验，在使用碳氢比等于 6.9，含硫 0.11% 和高热值 10780 千卡/公斤条件下，