

焦化厂优质硫酸生产

刘承剑 季广祥 著

中国工业出版社

焦化厂优质硫铵生产

刘承剑 季广祥 著

中国工业出版社

本书介绍了国内外焦化厂生产硫铵的情况；阐明了生产硫铵的基本原理；探讨了生产优质硫铵的主要方法，确定出提高硫铵质量的最适宜的操作制度。

书中还介绍了旨在生产优质硫铵的新工艺过程和新型结构的设备；并叙述了强化硫铵生产的基本途径。

书的最后，详细地介绍了硫铵试剂仓库设计和科学管理的一般原则以及操作上的成功经验。

本书的主要对象是焦化厂、设计院和研究院的工程技术人員。对焦化厂从事硫铵生产的技术工人，可能有所帮助。亦可供作大专学校焦化专业的学生参考。

焦化厂优质硫铵生产

刘承剑 季广祥 著

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊編輯室編輯（北京灯市口71号）

中国工业出版社出版（北京东黄城根路丙10号）

北京市书刊出版业营业許可證出字第110号

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行，各地新华书店經售

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ ·印张 $\frac{1}{4}$ ·插頁1·字数104,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数0001—1,100·定价（科五）0.60元

*

統一书号：15165·3952（冶金-613）

序 言

焦化厂生产的硫铵，在我国化学肥料生产中占有相当大的比重。它在一定程度上关系着我国农业的发展。

在党中央提出的以工业为主导、以农业为基础发展国民经济这条总方针的指引下，我国焦化工业正在最大限度地利用本身的有利条件，组织优质硫铵的生产，大量地为农业提供化肥。

我国絕大多数焦化厂，都用半直接法和以饱和器作为吸收设备来生产硫铵。生产工艺和设备本身固有的缺点，給进一步提高硫铵质量带来很多困难。本书对国内一些焦化厂硫铵生产和試驗等方面的資料，进行了系統分析，并从理論上做了一定的探討，以期在現有的生产条件下，寻求旨在生产优质硫铵的最适宜的操作制度。同时还介紹了国外焦化厂生产优质硫铵的一些先进經驗，并且闡明了进一步强化硫铵生产的新方向。

目前，接受和貯存硫酸的試剂仓库，业已成为大型焦化厂硫铵工段不可缺少的組成部份。但在試剂仓库的操作和維護等方面存在的問題，至今尚未得到很好的解决。为此，本书最后一章，着重介紹了焦化厂試剂仓库的設計和科学管理的一般原則以及操作方面的成功經驗。

本书共分六章，前五章由刘承釗执笔，第六章由季广祥执笔。为本书搜集資料的有石岩、邱九英、袁宝芳諸同志。

在編写本书提綱时，曾經得到张挽强工程师的指导。肇

IV

彬哲同志曾在百忙中审阅过本书初稿，并提出許多宝贵意見，作者对此深表謝意。

由于作者的生产經驗不足、理論水平有限，加之未能充分征求多方面的意見，因此，书中謬誤之处实属难免，誠請讀者予以指正。

作 者

1964 年国庆节

目 录

序 言

第一章 总 論	1
第一节 焦化工业硫铵生产概况	1
第二节 硫铵的物理化学性质	2
第三节 硫铵的农业化学性质	5
第四节 煤炼焦时氨的形成及其产率	6
第五节 焦化厂生产硫铵的方法	14
参考文献	17
第二章 饱和器法生产硫铵	18
第一节 硫铵工段的生产流程及正常操作制度	18
第二节 饱和器操作过程的物料平衡与热平衡	21
第三节 硫铵工段的主要设备	34
第四节 硫铵工段设备的腐蚀	55
第五节 硫铵的贮存	58
参考文献	62
第三章 提高硫铵质量的途径	64
第一节 硫铵结晶的基本原理	65
第二节 母液酸度和饱和器的加酸制度	68
第三节 饱和器的温度制度	77
第四节 母液的搅拌	78
第五节 母液中硫铵结晶的提取	81
第六节 母液杂质对硫铵质量的影响	89
第七节 母液的净化处理	95
参考文献	101

VI

第四章 飽和器法生产硫銨的新工艺	104
第一节 母液循环的新流程	104
第二节 飽和器结构的改进	106
第三节 硫銨結晶的选择分离	113
第四节 分开回收氨与吡啶碱	117
第五节 硫銨工段工艺制度的自动控制	122
参考文献	126
第五章 无飽和器法生产硫銨	129
第一节 国内外采用无飽和器法生产硫銨的概况	129
第二节 按塞美-索尔維法生产硫銨的装置	131
第三节 无飽和器法生产硫銨的奥托装置	134
第四节 馬克耶夫卡焦化厂无飽和器法生产硫銨的装置	137
第五节 无飽和器法生产硫銨的西蒙-卡尔維装置	140
参考文献	142
第六章 硫酸的接受与貯存	144
第一节 硫酸的物理化学性质及其来源	144
第二节 硫酸的接受	147
第三节 硫酸的貯存	157
参考文献	162

第一章 总 論

第一节 焦化工业硫铵生产概况

硫铵是使用最早的氮肥品种之一。早在十八世紀末，炼焦和煤干餾工业即已开始生产硫铵。十九世紀初，当合成氨法应用于工业生产以后，硫铵生产得到迅速发展。近十几年来，由于硝酸铵可以安全地用作肥料，硫铵的发展速度有所減慢。

硫铵是一种含氮量不算太高的单效肥料，长期使用会使土壤变成酸性，不利于农作物的生长，而且生产成本較高。但在焦化工业中，由于生产硫铵的方法較為成熟，且其工艺过程簡單，易于掌握；加之高温炼焦是提供大量廉价氢的重要源泉，因此，硫铵依然是一种使用最广的氮肥。目前，世界年产硫铵約为 1450 万吨，而焦化工业生产的硫铵，即占 30% 左右。

旧中国的焦化工业十分落后。从 1919 年到 1949 年这三十年間，只修建 24 座共 976 孔焦炉，其中 96% 建于日本帝国主义侵占下的东北和华北〔1〕。当时，炼焦煤气中氨的利用率很低，回收設備异常簡陋，生产技术相当落后。石景山、石家庄等厂，只能生产浓氨水。太原鋼鐵厂使用石膏法生产硫铵，氨的回收率极低，产品质量很差。鞍山和本溪等厂，是采用結構陈旧的飽和器生产硫铵。本溪焦化厂的黑田式飽和器，并不进行母液循环攪拌，也未設置滿流槽，不得

不定期打开饱和器，用人工捞除酸焦油，劳动条件非常恶劣。

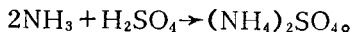
解放后，我国焦化工业发展得非常迅速，除开恢复和改建旧有的焦化厂以外，还兴建了大批现代化的大型焦化厂。在这些焦化厂中，全都配置有完善的回收车间，用以回收焦油、氨、吡啶碱和粗苯等炼焦化学产品。随着我国焦化工业的发展，焦化厂的硫铵产量逐年增高。到了1956年，硫铵产量业已相当于1949年的三十倍。

1958年以后，在党的总路线、大跃进、人民公社三面红旗的指引下，焦化工业和其他工业部门一样，获得了飞跃发展。作为焦化工业支援农业的主要产品——硫铵的生产，更加得到优先发展。目前，焦化厂硫铵装置的生产能力已相当于1956年的七倍。

为了满足农业对化肥日益增长的需要，近年来，我国焦化厂除生产硫铵外，还研究和试制出其他一些高效氮肥。待这些高效氮肥成批生产后，对农业生产将起更加积极的作用。

第二节 硫铵的物理化学性质

焦化厂生产的硫铵，是用硫酸吸收煤气中的氨得来：



硫铵是一种白色透明的结晶。但是，焦化厂生产的硫铵，却往往由于杂质影响而带有绿色、蓝色、灰色或暗黑色。硫铵晶体本属于菱形晶系。而焦化厂生产的硫铵，多为针状、片状或粉末状结晶，成型的颗粒也很小，其线性尺寸平均不超过0.5毫米。

20°C时硫铵晶体的比重为1.769；但其堆比重则取决于

晶粒大小而波动于 720~800 公斤/米³ 范围内。

280°C 时硫铵开始分解，并放出氨气而变为酸式硫铵 (NH_4HSO_4)；当温度为 513°C 时，则完全分解成为氨及硫酸。

用纯硫酸吸收气态氨生成硫铵时，其生成热为 65.3 仟卡/克分子。当用 76% 浓度的硫酸在饱和器中生产硫铵时，每生成 1 公斤硫铵，约放出热量 413 仟卡。硫铵的结晶热为 2.6 仟卡/克分子。

硫铵溶于水时要吸收热量。19.6°C 时 1 克分子硫铵溶于 1 升水中吸收热量 2 仟卡。温度的变化对 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在水中的溶解度影响不大，这点可由表 1 所列数据看出。

表 1

温 度, °C	硫铵在水中的溶 解 度, 克/100克水	温 度, °C	硫铵在水中的溶 解 度, 克/100克水
- 5.45	20.0	30	78.1
-11.0	40.0	40	81.2
-18.5	66.0	50	84.3
-19	68.1	60	87.4
0	70.4	70	90.5
10	72.7	80	94.1
20	75.4	100	102.0
25	76.9	108.5①	106.0

① 沸点

用适量的硫酸和氨反应，生成的是中式盐——硫铵。但当硫酸过多时，则生成酸式硫铵。酸式盐也可被氨进一步中和而转变为中式盐。溶液中酸式盐和中式盐的比例取决于溶液中的硫酸浓度。图 1 为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 系统的溶解度等温线 (60°C 时)。在该系统中，固相中可能有不同的

酸式盐存在。曲线的各单独线段，相当于不同盐类溶液的饱和状态：

线段 1 —— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ；线段 2 —— $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ；

线段 3 —— NH_4HSO_4 。

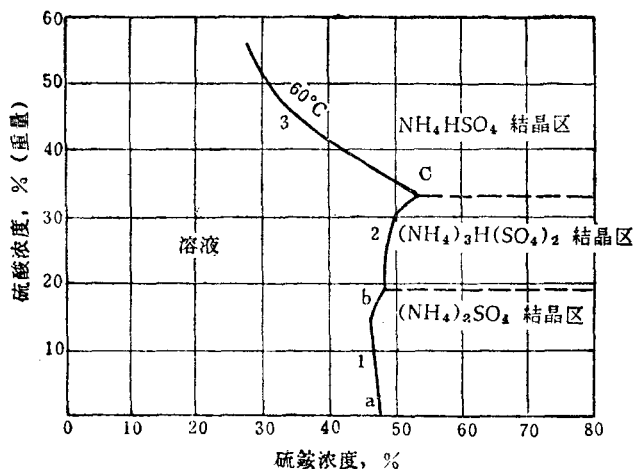


图 1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - H_2SO_4 - H_2O 系统溶解度等温曲线 (60°C 时)

硫酸铵的结晶区，位于系统含硫酸较少的范围内。当值 60°C，仅当硫酸含量少于 18.5% 时，才有可能得到固体的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。当硫酸含量大于 39.9% 时，完全得到固体的 NH_4HSO_4 。而当硫酸含量在 18.5~39.9% 范围内，则得到固体的 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 。应该指出：当系统在其他温度下，还可能得到更多形式的酸式盐。例如在 30°C 和不同硫酸含量下，可得到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 NH_4HSO_4 、 $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ 、 $4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ 等酸式盐。

結晶硫銨常常吸收空气中的水份而胶結成块，尤其在阴雨天，更是如此。硫銨本身如含水份和游离酸都高，而且顆粒較小，此时結块的可能性更大。潮湿的硫銨对鋼鉄和水泥材料，均有侵蝕性。

按現行的标准，焦化厂所产的硫銨水份不得大于 2.0%（离心机后），游离酸含量不得大于 0.4%，含氮量（按干燥物质計）不应小于 20.5%。而对硫銨的色泽和顆粒組成，均未提出要求。应该指出：这种硫銨质量标准是相当低的。目前，我国各大型焦化厂生产的硫銨，质量都能超过上述要求，而某些厂的硫銨质量，甚至接近世界先进水平。

第三节 硫銨的农业化学性质

硫銨易溶于水，施于农田后，很快溶于土壤的水份中，而且大部分銨离子能与土壤結合，因此損失較少。植物吸收 NH_4^+ 的能力要比吸收 SO_4^{2-} 的能力大得多，因为在制造蛋白质时，植物所需的氮素远比硫素为多。失去銨离子的硫酸根，与土壤中的鈣結合而生成石膏，致使土壤中所含的碱性化合物分解，結果土壤的酸性逐漸提高。故当土地連續使用硫銨数年后，必須施用石灰改变土壤的酸性。否則，硫銨的肥效，将会显著降低。

硫銨施于土壤后，所含的氮素一部分揮发出去或随雨水流失；一部分为土壤吸收固定；而另一部分則为土壤中的細菌所破坏。土壤中存在能將氮素氧化为亚硝酸盐的細菌，也有將亚硝酸盐变为硝酸盐的細菌。硝酸盐固然可为植物吸收，但随雨水的流失較大。另外，土壤中还有將硝酸盐氮化或使揮发性氮气进行氧化的細菌。由于細菌作用而使氮素損失的量有时竟达 50% 以上〔2〕。

氮肥中的氮素被植物吸收的量占施用量的百分率，称为肥料的利用率。硫酸对水稻的利用率约为65%，对大麦和小麦约为55%。而一般廐肥对水稻、大麦和小麦的利用率仅为20%。故将硫酸施于燕麦、小麦、棉花、马铃薯、水稻、大麻等农作物，均有良好效果。

第四节 煤炼焦时氨的形成及其产率

烟煤在高温炼焦过程中，煤质要发生一系列的物理化学变化。炼焦初期析出的初次产物经二次热解后，生成组份十分复杂的炼焦煤气、焦油、苯族烃以及氨、硫化氢、氢化氰和萘等高温炼焦化学产品。

氨的产率取决于原料煤的性质和炼焦的工艺条件。在工业高温炼焦条件下，转变为氨的氮量约占煤中总氮量的15~20%。若煤料中总氮量平均为2%，则氨对煤的产率为0.3~0.4%。每吨煤料的煤气发生量平均为300~320标米³，因此，出炉煤气中的含氨量为8~13克/标米³。

关于原料煤的性质对氨产率的影响以及氨在炼焦过程中生成的机理，至今还研究得很不全面。许多研究者往往得出相互矛盾的结论。下面仅就有关文献上介绍的资料，进行初步讨论。

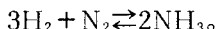
氨的产率与原料煤的关系

对烟煤来说，煤中大量的氮是结合在开链的和环形化合物的氨基衍生物组成之内的〔3〕。在炼焦过程中，煤的部分氮化物被分解，并以不同形式分布于炼焦挥发产物之中，而另一部份氮则残留在焦炭里面。

绝大部分氨是煤中有机物的氨基部分分解而成的。这些

氨基部分可能直接存于煤中，也可能是在炼焦过程中由其他更复杂的氮化物热解形成。比较起来，后一种可能性较大〔4〕。

此外，少量的氨还可能由元素直接合成：



但是，合成氨的反应是一种剧烈的放热反应，同时也是可逆反应，故在炼焦过程中，还会有氨解离成元素氮和氢的反应发生。B.C.克雷姆經研究确定：大量的氨不是由元素在炼焦炉中合成的，而是由于含氮的有机化合物經热解直接由煤中析出的〔5〕。

可見，氨的产率与煤的含氮量之間存在着密切关系，更确切的說，氨的产率与煤中氮存在的形式，亦即与可被分解成氨的氮化物之間存在着密切关系。但当煤的可分解成氨的氮量与总氮量一致时，观察这些煤种，就会得出氨的产率随煤中总氮量的增加而增高的結論。Г.И. 杰沙里特介紹的关于煤中总氮量与可分解成氨的氮量的分析資料（表2）就属于这一种情况〔6〕，故发现氨的产率有随煤中总氮量的增加而增高的趋势（图2）。

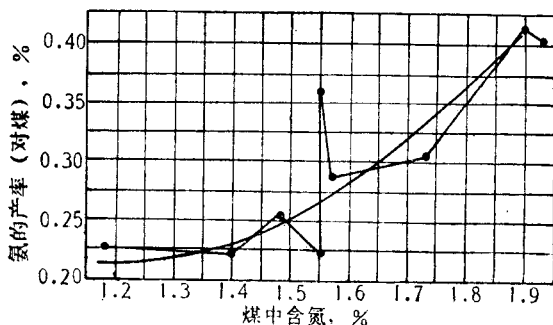


图 2 氨的产率与煤的含氮量的关系

表 2

煤的总氮量, %	煤中可分解成氨的氮量, %	轉变成氨的氮量占总氮量的百分数, %
1.93	0.330	17.10
1.90	0.339	17.85
1.73	0.251	14.50
1.57	0.238	15.16
1.55	0.184	11.90
1.55	0.296	19.10
1.48	0.209	14.10
1.40	0.181	13.05
1.18	0.188	15.90

黃麗等人曾对某焦化厂的硫铵生产资料进行过相关分析。所选取的条件为:

配煤挥发份.....24.23~28.08%;

配煤总氮量.....1.179~1.292%;

焦炉测温火道温度..... 1170~1270°C;

配煤水份..... 7.85~10.40%。

他們得出的配煤总氮量与硫铵产率之间的关系式如下〔7〕:

$$Y = 2.0816X - 1.5140,$$

式中 Y——硫铵对煤的产率, %;

X——配煤总氮量, %。

按該方程式計算, 配煤总氮量每增加 0.1%, 硫铵产率相应增加 0.208%。可以肯定, 此时配煤总氮量与可分解的氮量也是一致的。

但当煤的总氮量与可分解的氮量不一致时, 氨的产率与煤的总氮量之間便不存在什么規律。M.Д.庫茲涅佐夫介紹的关于煤中总氮量与氨产率的分析資料(表 3)就属于这种

表 3

煤样号	煤的挥发份, (V^r), %	煤的总氮量, %	炼焦时氮的产率 (对煤), %
1	25.49	2.36	0.29
2	25.65	2.13	0.36
3	29.95	2.01	0.36
4	18.06	1.91	0.41
5	21.58	1.83	0.36
6	22.35	1.79	0.41
7	18.65	1.63	0.33

情况。

众所周知，高温炼焦时焦油、粗苯和煤气的产率与煤的挥发份之間存在着密切关系。但是，C.Г. 阿罗諾夫的研究确定，氮的产率却与煤的挥发份无关（图3）〔3〕。

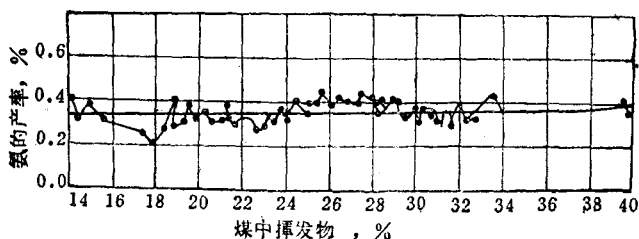


图 3 氮的产率与煤挥发份間的关系

通常，煤的变质程度愈深，氮的含量愈低。例如在烟煤中，含氮量最低的是无烟煤〔4〕。从表4所列苏联頓巴斯煤的分析資料〔8〕可以看出，煤的总氮量有随煤中挥发份的增高而增高的趋势。若此时煤的总氮量与可分解成氮的氮量也一致，則会出现氮的产率随煤中挥发份的增高而增加的巧合现象。但是，这不足以说明它們本质間存在着什么关系。

表 4

煤 种	煤的挥发份 (V^1), %	煤的含氮量 (N^0)①, %
长 焰 煤	>42	1.8
气 煤	35~44	1.7
肥 煤	26~35	1.7
焦 煤	18~26	1.5
瘦 煤	12~18	1.5
贫 煤	<17	1.2

① 以有机质为基准。

氨的产率与炼焦工艺条件的关系

关于炼焦工艺条件对氨产率的影响，许多研究者得出的结论不相一致。这里所指的工艺条件是结焦时间、炼焦温度、炉顶空间温度、煤气从炭化室逸出的速度等。至于煤料水份和粒度，只对氨的产率起间接影响。且在工业生产情况下，煤料的水份和粒度一般波动不大，故与氨产率的关系不甚密切。

众所周知，煤气在低温炼焦（500~600°C）和中温炼焦（700~750°C）时，氨的产率很低。继续提高炼焦温度至高温炼焦阶段（900~1000°C以上），氨的产率才显著增加。施梅尔斯巴赫对含氮量为1.4%的煤所做的研究表明，900°C前提高炼焦温度，氨的产率增加，而900°C后则平稳下降（表5）〔6〕。

根据炼焦温度越低，残留在焦炭中的氮量越多，以及低温炼焦时氨的产率甚低的事实，有理由认为大部分含氮中间物和氨等是存在于半焦析出的“干煤气”之中的〔7〕。