

焦炉气的深度冷冻

В.Ф.哥巾 Л.И.兹洛亭 著

化学工业出版社

焦爐氣的深度冷凍

(分離焦爐氣以制取氮氫混合氣)

В. Ф. 哥 巾	著
Л. Н. 茲洛亭	
徐維正 顧志誠	譯
尹 潛 何坤榮	
徐 維 正	校

化 学 工 業 出 版 社

近年來在化學工業方面廣泛地採用深度冷凍法從焦爐氣中來提取氮氫混合氣，本書即專門討論這個方法。本書敘述了焦爐氣的制取、成分及其預制過程（如去萘、脫硫、一氧化碳及二氧化碳的清除等過程）、用深度冷凍法分離焦爐氣的原理、工藝條件、有關設備的操作方法、改進辦法等。其中尤以脫硫及深度冷凍分離設備的操作方法的介紹較為詳盡。

本書的原文出版期雖早，但其內容並不陳旧，仍不失為化學工業生產設計方面的一本好書，可作為化學工業的生產技術人員和設計工作者的實用參考書；也可供化工中等技術學校的師生進修參考。

В. Ф. ГОГИН И Л. И. ЗЛОТИН

ГЛУБОКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

КОКСОВОГО ГАЗА

ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА 1947 ЛЕНИНГРАД)

焦爐氣的深度冷凍

徐維正 顧志誠 譯

尹 潛 何坤榮

徐維正 校

化學工業出版社（北京安定門外和平北路）出版

北京市書刊出版業營業許可証出字第092號

北京市印刷一廠印刷 新華書店發行

開本：787×1092 $\frac{1}{2}$

1957年12月第1版

印張：5 $\frac{3}{4}$

1957年12月第1次印刷

字數：112千字

印數：1035

定價：(10) 0.85元

書號：15063·0168

目 录

緒 言	5
第一章 焦爐气及其成分	8
1. 焦爐气的制取	8
煉焦	8
气体的初步处理	9
2. 焦爐气的成分	11
标准的焦爐气成分	11
决定气体成分的若干因素	12
气体中一氧化氮的含量	15
3. 焦爐气及其成分的性质	16
焦爐气各成分的物理化学性质	16
焦爐气成分的毒性	19
焦爐气的爆炸性	21
4. 焦爐气操作的安全技术	24
5. 焦爐气成分对分离过程的影响	28
第二章 焦爐气的预制过程	35
1. 流程叙述	35
2. 气体輸送	38
3. 气体中萘的脫除	40
在苯洗滌塔中捕集苯	41
林茨法	42
用汽油除萘	45
4. 脫硫	46
湿法脫硫	47
干法脫硫	51
有机硫化物的脫除	60
5. 一氧化氮的清除	61
6. 二氧化碳的脫除	65
7. 气体的貯存(气櫃)	70
帶水封的气櫃(湿式气櫃)	72

無水封的气櫃(干式气櫃).....	77
高压气櫃.....	86
气櫃操作的条件.....	89
第三章 用深度冷冻的方法分离焦爐气	94
1. 焦爐气分离过程的原理.....	94
2. 分离設備的一般流程.....	98
氮氫混合气体的成分.....	98
設備的一般流程.....	99
預先冷却.....	103
最后冷却.....	106
3. 气体的压缩与氨循环.....	110
压缩机的構造及操作性能.....	115
4. 分离設備主要部分的構造及用途.....	123
焦爐气的流程.....	123
高压氮的流程.....	134
第四章 分离設備的工艺操作条件	138
1. 压力和温度条件.....	138
压力条件.....	138
温度条件.....	140
2. 气体的操作条件和液面.....	142
3. 正常操作条件的破坏.....	154
4. 安全操作条件.....	160
中毒.....	160
起火.....	161
爆炸.....	162
第五章 气体分离設備及处理流程的若干改进办法	164
1. 冷回收率的提高.....	164
2. 洗滌氮用量的节省.....	166
3. 蓄冷器的利用.....	167
4. 備份的利用.....	169
5. 关于鋼的代用材料問題.....	170
6. 气体預处理流程的簡化.....	170
中俄譯名对照表	172

緒 言

氮素對於植物的生命和工業都具有重大的意義。在農業上氮素廣泛地用作肥料。大多數有價值的植物（棉花、甜菜、馬鈴薯等）都需從土壤中吸收水溶性鹽類中的氮；例如一公頃土地上產甜菜 20 到 30 噸時，則需從土壤中帶走 100—170 公斤的氮。只有少數的植物——豌豆、箭筈豌豆、三葉草等——能直接自大氣中獲取氮而使土壤肥沃；大多數的植物則需從土壤中帶走氮，致使土壤愈趨貧瘠。因此，為了保持土壤的肥沃度和提高收穫物的產量，就必需經常往土壤中施加氮肥。

在工業方面，氮化合物的用途也是非常廣的。絕大多數的炸藥和染料等都含有硝基化合物形式的氮。

在廿世紀以前，對氮的需要主要靠利用智利豐富的天然硝石來滿足。但是由於氮素需要量的增長，就促使了人們不得不去設法利用大氣中的氮，因為大氣中的氮是取之不尽用之不竭的。在我們周圍的空氣中氮約佔五分之四。但是不論使用何種方法，從大氣中所提取的氮都不能直接用於上述目的。要使植物能自土壤中吸收氮，必須往土壤中施加化合物形態的氮——水溶性鹽類。同樣，如利用氮作炸藥，也必須先使它轉化成硝基化合物，即先製成硝酸。這正是一個非常困難的問題；因為氮很難與其他物質起化學反應，所以人們常稱氮為惰性（不活潑）氣體。

工業上有數種固定大氣中氮的方法。其中運用最廣的是合成氨法，其原理是借催化劑的作用使氮和氫相互化合而生成氨，然後將氨進一步加工成硝酸和用於生產炸藥及肥料的

其他产品（硝酸铵、硫酸铵、硝酸钾等）。

在合成氨生产方面，有各种不同的工艺流程。这些流程间的差别在于氮气（氮氢混合气）的制法不同。目前采用最广泛的造气方法是变换法。此法是利用固体燃料（焦炭，无烟煤）气化后的产物以制取氮气。气化生成的气体中，除氮以外还含有大量的一氧化碳。后者在装有催化剂的特殊设备中能將水蒸汽还原成氮。这种藉一氧化碳与水蒸汽相互作用而生成氮的反应也称为变换。

近年来，还广泛利用深度冷冻的方法从焦爐煤气中提取氮气。其原理是首先將焦爐气压缩至 12 气压，然后將其逐漸冷却到 -194°C 。此时氮气便开始液化，而焦爐气所含氮及氮以外的其他成分，即在此过程中而被提出。

利用焦爐煤气以制造合成氨，就可以使生产流程更趋完善，而且还能节省燃料；因为变换造气法，需要消耗昂贵而缺乏的焦炭或无烟煤。深度冷冻法的缺点是电力消耗比变换法为多（变换法每吨产品耗电 600—700 仟瓦小时，而深度冷冻法则需 2100—2500 仟瓦小时）。然而深度冷冻法的蒸汽消耗量却远较变换法为少，这就在很大程度上彌補了上述缺点。因此，虽然深度冷冻法耗电较多；但用此法从焦爐气制得的氮气的成本仍比变换法便宜 $3/4$ 至 $1/2$ 。

制造合成氨用的氮氢混合气的各种主要方法的采用情况及其發展途徑如表 1 所示。此表將国外合成氨厂用各种来源的氮气所生产出来的氮量佔氮总产量的比重作了比較。

由表 1 可見，自 1929 年至 1939 年这一时期內，制取合成氨用氮气的前三个主要方法中，只有焦爐气深度冷冻法的比重增大了。

今后，深度冷冻制氮的方法将会有更大的發展；因为利

各种氮气来源所佔比重的比較表^①

表 1

氮 气 来 源	用該法生产的氮量与各厂产氮总量之比, %	
	1929 年	1939 年
水煤气	65.2	53.6
焦爐煤气	15.8	27.1
水 (电解)	17.8	16.3
其它工業副产氮	1.2	1.7
天然气	—	1.3
	100.0	100.0

① А. Ф. Иванов, ЖХП, 1940, XV, №8, 64頁。

用深度冷冻法不仅能使合成氮生产成本低廉, 生产过程完善, 而且还可生产出一系列的副产品(如酒精、汽油等)。

第一章 焦爐气及其成分

1. 焦爐气的制取

煉 焦

用各种不同标号的煤所配成的混合料——称为煤料 (шихта), 將其在隔絕空气的情况下加热 (焦化) 时可制得焦爐气。煤料的焦化系在煉焦爐內进行。煉焦爐的主要部分是炭化室和配置在炭化室之間的加热水道 (立水道)。由洗选好的煤配成的煤料經加料孔加入炭化室內; 而往加热水道內通常則供入所謂返回焦爐气。这是一种經煉焦化学工厂从其中提出了最宝贵化工产品后的气体。往加热水道还应通入預热空气。这样返回焦爐气便在加热水道中燃燒起来, 而使其中的温度升高至 1350°C 。近年来, 为了节省宝贵的焦爐气, 开始使用除塵后的高爐气与焦爐气的混合气加热。如果焦爐气經用深度冷冻法提出而得到的廢气——富气, 不用于别的方面 (冶金爐, 日常生活用等), 則它可与焦爐气混合供煉焦爐加热。

气体的燃燒热經加热水道壁傳至炭化室內。此时煤料便逐渐受热并开始放出气体, 而煤則变为焦炭。新式結構的煉焦爐的焦化時間, 即煤料轉化为焦炭所需的時間約为13—15小时。当焦化終了时煤料的温度达 $1100—1225^{\circ}\text{C}$, 焦化完畢后, 灼紅的焦炭即卸至消火車, 而此时卸空的炭化室內則裝入一批新的煤料, 并重新开始焦化过程。室內加煤以后, 接着应把煤料拉平 (即所謂平煤), 以保証气体均匀地通过整个煤

層和避免在个别地方停积。焦化过程中逸出气体量之多寡，系取决于煤料的成分和焦化的温度。一般每 100 仟克洗煤可产生 29—36 米³ 的气体。

煤料焦化时除焦炭外还可得到气体，其平均温度约为 800°C。气体自爐室通过上昇管进入集气管——集气主管。

自焦爐放出的气体称为粗焦爐气或出爐煤气，其中含有很多各种不同的杂质。粗焦爐气因含有煤焦油故具有黄色。煤焦油大約在 300°C 时开始冷凝(凝縮)。这样的气体不能輸送至很远的距离和送入复杂的設備。粗焦爐气中的杂质同时也是工業、其中也包括国防工業所必須的貴重原料。因此，为了自粗焦爐气中提炼出这些貴重的产品，需將該气体送至煉焦化学工厂。在那里順便还要除去像焦油和萘等这样的物質。

气体的初步处理

焦爐气的初步处理和提純是在气体上升管与集气主管中进行的。用油上層氨水(即溶解了焦爐气中氨的水)噴入上升管与集气主管,以便使气体冷却至 80—85°C,并使部分(50—60%)焦油冷凝下来。如果集气主管和上升管中氨水噴射不良或切断焦爐气管綫的方法不对时,就可能由于焦油沉积而引起集气主管和上升管的堵塞,这样气体質量就会变坏。气体在 8—10 毫米水柱压力下进入集气主管,这压力是煤料焦化中放出气体所产生的。

气体自煉焦爐(圖 1)經集气管 8 进入向着气流傾斜的气体管綫 9, 然后进入直接冷凝器 2, 以便进一步冷却及冷凝水和焦油。以后用抽風机 3 將气体自管綫及冷凝器抽送至供分离焦油和捕集苯与氨用的 4、5、6、7 等設備。这样一部分傾斜

管綫和各冷凝器便在真空度达 150 毫米水柱的情况下操作。这种情况是很值得注意的。在这里可能由不严密处抽进空气。由下文可以看到，这将产生不良的后果，因为气体經抽風机后，在 2800 毫米水柱左右的压力下需送去捕集苯和氨，然后并送往合成氨工厂的气櫃和鼓風机。

气体全部除去焦油后，可用下述任何一种方法捕集其中的氨。

一、用制成硫酸銨的方法来捕集氨：气体經加热及用热氨水蒸发出来的氨將其饱和后进入饱和器。在这里气体鼓泡通过硫酸層，此时酸与氨化合生成可用作肥料的硫酸銨。

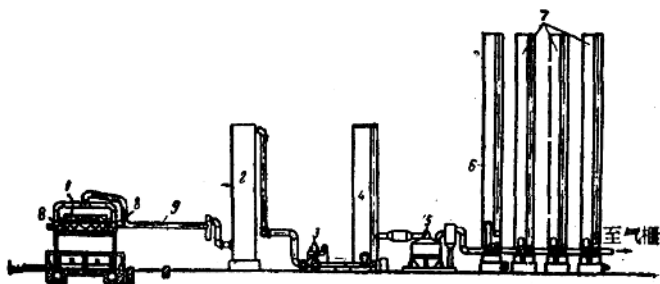


圖 1 制取焦爐气的流程圖

- 1—煉焦爐；2—直接冷凝器；3—抽風机；4—蒸發器；5—附有加热器的飽和器；6—煤氣冷却器；7—苯吸收塔；8—集气主管；9—出爐煤气管綫。

用这样的方法(圖 1)气体中的氨可全部捕集，但是二氧化碳和硫化氢不能予以吸收。自飽和器排出的气体經冷却后即进入苯吸收塔以捕集苯。塔系用煤焦油或太陽油与汽油的混合油淋洒。这种捕集氨的方法应用最为广泛。

二、用制成氨水的方法来捕集氨：气体連續通入兩座洗滌塔。塔系用与气体逆流而循环的稀氨水(氨的水溶液)淋

洒。水吸收氨后再行濃縮。

用这种方法，氨不能完全被捕集，送入氨厂的气体中尚含有一定量的氨。自气体中随着氨一起被吸收的还有一部分硫化氢和二氧化碳，然而这并不能使气体的質量有本質上的变化。然后，气体送至苯吸收塔去捕集苯。

在1930—1935年以前，大多数的煉焦化学工厂在提取苯后主要是將煤气用来加热爐子，因此需再將煤气送回煉焦爐。所以該气体有返回焦爐气之称。現在，一般称为焦爐气的返回气体大量地送往合成氨工厂以及用作工業和生活需用的燃料。

气体通过煉焦化学工厂各个設備时，其压力大部分消耗于克服設備的阻力。气体用透平鼓風机在約200—300毫米水柱的压力下抽送(直接抽送或經過气櫃抽送)至合成氨工厂的設備中。

2. 焦爐气的成分

标准的焦爐气成分

焦爐气成分的变化范围很大，它首先取决于煤料的成分、焦化的時間、煉焦爐的焦化条件和操作情况以及焦化工厂的生產方法。表2引用了二个工厂生产的焦爐气的成分(一种含氮量高，另一种含氮量低)。焦爐气对空气的比重相应变化在0.39到0.51之間。第二个工厂是用含硫量較高的煤料低温煉焦而得到的。

对氮肥厂來說，下列成分可認為是标准成分(体积%)：

H ₂	CH ₄	C _n H _m	CO	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ S
60	25	1.8	5	0.4—0.8	3.5—5	1.8	1.2

焦 爐 氣 的 成 分

表 2

气体种类	主要成分 (体积%)									發热量 仟卡/米 ³
	H ₂	CH ₄	C _n H _m	CO	O ₂	N ₂	CO ₂	H ₂ S	NO (厘米 ³ /米 ³)	
富氫气体	60.1	25.2	1.8	5.4	0.5	4.0	1.8	1.2	7	4400
貧氫气体	51.6	30.8	4.3	4.2	0.5	3.4	2.0	3.2	11.7	5000

如焦爐情况良好和标准成分的煤料操作令人滿意时，則完全可使煉焦化学工厂的焦爐气达到上述成分。

此外，在标准成分的气体中，还含有苯(C₆H₆)3—5克/米³、萘(C₁₀H₈)0.05—0.08克/米³、氰化物及硫代氰酸化合物0.5—1.6克/米³、一氧化氮(N)約4厘米³/米³ (百万分之四)以及水分和少量的氨NH₃。

焦爐气中还含有其他碳氫化合物，包括饱和的碳氫化合物(乙烷、丙烷、丁烷等)和不饱和的碳氫化合物(乙烯、丙烯、丁烯等)。

决定气体成分的若干因素

焦爐气的性質，即其中含有的主要成分——氫、甲烷、一氧化碳、不飽和碳氫化合物和硫化氫的含量，首先决定于煤料的成分及焦化的時間。例如，当煤料急剧加热时，制得的气体含氫量就較多。气体的成分与焦化温度和煤料成分的关系是很复杂的，是一个值得專門研究的命題。仅需指出，每个煉焦化学工厂中的上述两个因素实际上是不变的，因此該厂制出的气体的成分并不会改变。

煉焦爐和化學工廠操作上的不正常情況將會引起焦爐氣成份的很大變動。

一、卸料（推焦）時間延遲和隨後加煤不均衡：在焦化前幾個小時放出的氣體含有較多的二氧化碳、不飽和碳氫化合物、甲烷和一氧化碳，而焦化後幾個小時得到的氣體中含氫量則較高。關於這一點從焦化第一小時和第十三小時放出氣體的下列分析數據^①（以%計）中可以看出：

	H ₂	CH ₄	C _n H _m	CO	O ₂	N ₂
第一小時	55.0	29.2	2.4	5.7	0.4	4.9
第十三小時	83.7	5.3	0.0	5.0	0.3	5.3

因此，如果工廠中有多數的焦爐同時加煤，則氣體的成分將有顯著變化，特別是氫氣含量將會降低。這時由於混入多量的空氣，氣體的質量降低更甚。

二、空氣的漏入：炭化室中可能漏入大量的空氣，這將會降低氣體的質量。在加入煤料時，空氣難免要進入焦爐，如果排氣操作不正常，則空氣還可能經焦爐上的不嚴密處漏入爐中。空氣進入焦爐後，在爐內與熾熱的煤和氣體相遇，空氣中的氧即與煤或氫發生作用，因此氣體中的氫含量就會降低。同時氣體中的氧、一氧化碳、二氧化碳的含量以及隨空氣漏入的氮量將會增高。應當指出，像這種排氣操作如此惡化，以致炭化室進入大量空氣的情況是較少的。經常看到的則是相反的現象，即大量的氣體衝出焦爐而燃燒起來，因此使勞動條件，特別是加煤時的勞動條件趨於惡化。為了避免這種情況的發生，近年來採用了無煙加煤法。這種方法是利用蒸汽噴射器來抽送加煤時放出的大量氣體，開啓加煤的焦爐與集氣主管的連通管，使氣體經集氣主管抽走。雖然採

① А.Г.Лойбуш 等, ЖХП, 1937, №20.

用無烟加煤法可改善劳动条件，但因吸入空气及烟道气而可能降低气体質量（特別表現在一氧化氮的含量）。当無烟加煤时为不使气体成分显著惡化起見，应严格遵守焦爐操作制度，必須維持最小的真空度（用尽可能低压的蒸汽操作）和及时开啓噴射器。

三、烟道气自加热火道漏入炭化室：在焦爐实际操作中經常遇到这种情况。这种漏气现象当爐磚砌筑不良时，几乎是不可避免的。如果炭化室与加热火道之間的隔牆有不严密的地方，則炭化室中压力較高的气体就要漏到加热火道中燃燒起来，而使烟道气的温度升高，这样就会使蓄热室的磚格子熔化。在这种情况下通常需降低集气主管中气体的压力，結果烟道气又自加热火道漏入炭化室。抽風不足时，即自加热火道經烟囪引出烟道气的抽速不够时，也会發生同样情况。

烟道气的主要成分是氮和二氧化碳。因此当漏入烟道气时，由于氮及二氧化碳或一氧化碳含量的提高，焦爐气質量就会降低。一氧化碳系由二氧化碳与熾热的煤接触而生成的。

因此，如果焦爐气中氧、氮及部分一氧化碳与二氧化碳的含量提高时，則表明有空气或烟道气漏入。由于煉焦爐的結構及操作的具体情况，焦爐气中吸入一些空气是不可避免的。这就說明了，为什么在正常的焦爐气中含氮量为3.5—5%，而不是由原来煤料中帶入的2—3%。当漏入空气，特别是烟道气时，除 O_2 、 N_2 、CO及 CO_2 外，一氧化氮的含量也要增高。气体中如一氧化氮及氧气等有害杂質的含量增高，对焦爐气深度冷冻分离过程有極大的影响。

由上所述，就必须采取某些措施以防止漏入空气或烟道气。这些措施在于要保証負压操作下的设备及气体管綫严密不漏，保持爐磚情况良好，以及調节烟道中的抽力与集气主

管中的压力兩者的比例关系，以避免气体自炭化室落入加热火道或發生相反的情况。这样的比例关系称为煉焦爐的压力制度，要求保証集气主管中有 8—10 毫米水柱的压力，因此必須仔細地注意保持集气主管中压力調節器的均衡操作。

气体中一氧化氮的含量

正如以上所述，焦爐气中的 NO 可能由于以下几种因素生成。

一、当煤干馏时，由其中所含的氮轉化成一氧化氮有一些研究工作者已研究了这一过程。例如什利朴費尔 (Шлиппер) 指出，当完全与空气隔絕时，焦爐气中一氧化氮的含量不会超过 $0.5 \text{ 厘米}^3/\text{米}^3$ 。哥林格斯 (Голлингс) 指出，一氧化氮仅在煉焦过程前两个小时生成，其含量可达到 $4 \text{ 厘米}^3/\text{米}^3$ 。根据他的研究数据，到第七小时，焦爐气中就不再含有一氧化氮了。

二、自加热火道中吸入烟道气 这一过程是焦爐气中一氧化氮的主要来源。烟道气的特征是 NO 含量高 (达 $300 \text{ 厘米}^3/\text{米}^3$)。吸入烟道气对焦爐气中一氧化氮含量的影响取决于集气主管的压力。在曲线 (圖 2) 上可清楚地看到这一点，圖中縱座标表示集气主管中的压力 (毫米水柱)，横座标表示气体中氧化氮含量 ($\text{厘米}^3/\text{米}^3$) [根据 M.A. 什波良斯基 (Шполянский) 等的数据]。

三、炭化室中吸入空气 吸入空气时，其中的氮可能生成少量的 NO，同时气体中的氮也發

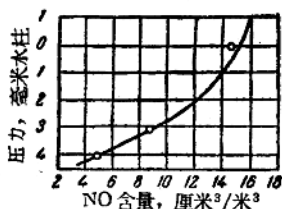


圖 2 焦爐气中 NO 的含量与集气主管中压力的关系

生燃燒。這也是一氧化氮的主要來源。

因此，焦爐的嚴密程度與壓力條件對焦爐氣的質量同樣有着決定性的意義，它決定着焦爐氣中氧化氮及氧的含量。由於一氧化氮穿過灼熱的煤層時大部分會被還原，故當炭化室上部吸入空氣時就特別會使氧化氮的含量提高。

四、自硫酸中帶入氧化氮 當焦爐氣通過飽和器時，硫酸中的氧化氮逸出而混入焦爐氣中。如使用含0.02% N_2O_3 的塔式硫酸，當焦爐氣中含 NH_3 為8克/米³時，則帶入焦爐氣的NO平均可達4—5厘米³/米³，即在一定條件之下，這就可能成為一氧化氮的主要來源。使用的硫酸如未預先吹去 N_2O_3 ，則焦爐氣中的一氧化氮就可能急劇地增加。

五、在苯吸收塔的洗油中分出一氧化氮 捕集苯用的洗油能吸收大量的氧化氮，而當條件（首先是溫度）變動時，洗油又可能把氧化氮放入焦爐氣中。

當焦爐氣中的焦油物質沉積在氣體管綫中時，也會發生同樣的情況。在一定條件下，焦油物質可能吸收或放出氧化氮。

3. 焦爐氣及其成分的性質

焦爐氣的性質由其組成部分（成分）的性質所決定。茲將焦爐氣各成分的性質闡述如下。

焦爐氣各成分的物理化學性質

氫 氫氣是無色無臭無味的气体，比空氣輕13.5倍。在水中的溶解度很小。在0℃及大氣壓力下，1000體積的水可溶解21.5體積的氫氣。在大氣壓力下液體氫的沸點是-252.6℃。氫氣與氧氣或空氣混合便生成爆炸性混合氣，遇