

焦炉气的深度冷凍

В. Ф. 哥巾 Л. И. 茲洛亭 著

化学工業出版社

焦爐气的深度冷冻

(分离焦爐气以制取氮氫混合气)

В. Ф. 哥 巾 著

Л. И. 茲洛亭

徐維正 顧志誠

尹 潛 何坤榮

徐維正

譯

校



化学工業出版社

近年来在化学工業方面广泛地采用深度冷冻法从焦爐气中来提取氮氫混合气，本書即專門討論这个方法。本書敘述了焦爐气的制取、成分及其預制过程(如去萘、脫硫、一氧化碳及二氧化碳的清除等过程)、用深度冷冻法分离焦爐气的原理、工艺条件、有关設備的操作方法、改进办法等。其中尤以脫硫及深度冷冻分离設備的操作方法的介紹较为詳尽。

本書的原文出版期虽早，但其內容并不陈旧，仍不失为化学工業生产設計方面的一本好書，可作为化学工業的生产技术人員和設計工作者的实用参考書；也可供化工中等技术学校的师生进修参考。

В. Ф. ГОГИН И Л. И. ЗЛОТИН

ГЛУБОКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

КОКСОВОГО ГАЗА

ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА 1947 ЛЕНИНГРАД)

焦爐气的深度冷冻

徐維正 顧志誠 譯

尹 潛 何坤榮

徐維正 校

化学工業出版社(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号

北京市印刷一厂印刷 新华書店發行

开本: 787 × 1092 $\frac{1}{2}$

1957年12月第1版

印張: 5 $\frac{1}{2}$

1958年6月第2次印刷

字数: 112千字

印数: 1034—2042

定价: (10)0.85元

書号: 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 焦爐气的預制过程	35
1. 流程叙述	35
2. 气体輸送	38
3. 气体中萘的脫除	40
在苯洗滌塔中捕集萘	41
林茨法	42
用气油除萘	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. 分离设备的一般流程.....	98
氮氫混合气体的成分.....	98
设备的一般流程.....	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. 分离设备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 分离设备的工艺操作条件	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 气体分离设备及处理流程的若干改进办法	164
1. 冷回收率的提高.....	164
2. 洗涤氮用量的节省.....	166
3. 蓄冷器的利用.....	167
4. 錫份的利用.....	169
5. 关于銅的代用材料問題.....	170
6. 气体預处理流程的簡化.....	170
中俄譯名对照表	172

焦爐气的深度冷冻

(分离焦爐气以制取氮氫混合气)

В. Ф. 哥 巾 著

Л. И. 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

近年来在化学工業方面广泛地采用深度冷冻法从焦爐气中来提取氮氫混合气，本書即專門討論这个方法。本書敘述了焦爐气的制取、成分及其預制过程(如去萘、脫硫、一氧化碳及二氧化碳的清除等过程)、用深度冷冻法分离焦爐气的原理、工艺条件、有关設備的操作方法、改进办法等。其中尤以脫硫及深度冷冻分离設備的操作方法的介紹较为詳尽。

本書的原文出版期虽早，但其內容并不陈旧，仍不失为化学工業生产設計方面的一本好書，可作为化学工業的生产技术人員和設計工作者的实用参考書；也可供化工中等技术学校的师生进修参考。

В. Ф. ГОГИН И Л. И. ЗЛОТИН

ГЛУБОКОЕ ОХЛАЖДЕНИЕ

КОКСОВОГО ГАЗА

ГОСХИМИЗДАТ (МОСКВА 1947 ЛЕНИНГРАД)

焦爐气的深度冷冻

徐維正 顧志誠 譯

尹 潛 何坤榮

徐維正 校

化学工業出版社(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号

北京市印刷一厂印刷 新华書店發行

开本: 787 × 1092 $\frac{1}{2}$

1957年12月第1版

印張: 5 $\frac{1}{2}$

1958年6月第2次印刷

字数: 112千字

印数: 1034—2042

定价: (10)0.85元

書号: 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 焦爐气的預制过程	35
1. 流程叙述	35
2. 气体輸送	38
3. 气体中萘的脫除	40
在苯洗滌塔中捕集萘	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. 分离设备的一般流程.....	98
氮氫混合气体的成分.....	98
设备的一般流程.....	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. 分离设备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 分离设备的工艺操作条件	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 气体分离设备及处理流程的若干改进办法	164
1. 冷回收率的提高.....	164
2. 洗涤氮用量的节省.....	166
3. 蓄冷器的利用.....	167
4. 錫份的利用.....	169
5. 关于銅的代用材料問題.....	170
6. 气体預处理流程的簡化.....	170
中俄譯名对照表	172

緒 言

氮素对于植物的生命和工業都具有重大的意义。在農業上氮素广泛地用作肥料。大多数有价值的植物（棉花、甜菜、馬鈴薯等）都需从土壤中吸收水溶性鹽类中的氮；例如一公頃土地上产甜菜 20 到 30 吨时，則需从土壤中帶走 100—170 公斤的氮。只有少数的植物——豌豆、箭筈豌豆、三叶草等——能直接自大气中获取氮而使土壤肥沃；大多数的植物則需从土壤中帶走氮，致使土壤愈趋貧瘠。因此，为了保持土壤的肥沃度和提高收获物的产量，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广的。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，对氮的需要主要靠利用智利丰富的天然硝石来滿足。但是由于氮素需要量的增長，就促使了人們不得不去設法利用大气中的氮，因为大气中的氮是取之不尽用之不竭的。在我們周圍的空气中氮約佔五分之四。但是不論使用何种方法，从大气中所提取的氮都不能直接用于上述目的。要使植物能自土壤中吸收氮，必須往土壤中施加化合物形态的氮——水溶性鹽类。同样，如利用氮作炸藥，也必須先使它轉化成硝基化合物，即先制成硝酸。这正是一个非常困难的問題；因为氮很难与其他物質起化学反应，所以人們常称氮为惰性（不活潑）气体。

工業上有数种固定大气中氮的方法。其中运用最广的是合成氨法，其原理是借催化剂的作用使氮和氢相互化合而生成氨，然后将氨进一步加工成硝酸和用于生产炸藥及肥料的

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。这些流程間的差别在于氢气（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氢气。气化生成的气体中，除氢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氢。这种藉一氧化碳与水蒸汽相互作用而生成氢的反应也称为变换。

近年来，还广泛利用深度冷冻的方法从焦爐煤气中提取氢气。其原理是首先將焦爐气压縮至 12 气压，然后將其逐漸冷却到 -194°C 。此时氮气便开始液化，而焦爐气所含氮及氢以外的其他成分，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，需要消耗昂貴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較变换法为少，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較多；但用此法从焦爐气制得的氢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氢气所生产出来的氨量佔氨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，制取合成氨用氢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，深度冷冻制氢的方法將会有更大的發展；因为利

各种氨气来源所佔比重的比較表^①

表 1

氨 气 来 源	用該法生产的氨量与各厂产氨总量之比, %	
	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
其它工業副产氨	1.2	1.7
天然气	—	1.3
	100.0	100.0

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

用深度冷冻法不仅能使合成氨生产成本低廉, 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 焦爐氣及其成分

1. 焦爐氣的制取

煉 焦

用各種不同標號的煤所配成的混合料——稱為煤料 (шихта)，將其在隔絕空氣的情況下加熱（焦化）時可制得焦爐氣。煤料的焦化系在煉焦爐內進行。煉焦爐的主要部分是炭化室和配置在炭化室之間的加熱火道（立火道）。由洗選好的煤配成的煤料經加料孔加入炭化室內；而往加熱火道內通常則供入所謂返回焦爐氣。這是一種經煉焦化學工廠從其中提出了最寶貴化工產品後的气体。往加熱火道還應通入預熱空氣。這樣返回焦爐氣便在加熱火道中燃燒起來，而使其中的溫度升高至 1350°C 。近年來，為了節省寶貴的焦爐氣，開始使用除塵後的高爐氣與焦爐氣的混合氣加熱。如果焦爐氣經用深度冷凍法提出而得到的廢氣——富氣，不用于別的方面（冶金爐，日常生活用等），則它可與焦爐氣混合供煉焦爐加熱。

气体的燃燒熱經加熱火道壁傳至炭化室內。此時煤料便逐漸受熱並開始放出气体，而煤則變為焦炭。新式結構的煉焦爐的焦化時間，即煤料轉化為焦炭所需的時間約為13—15小時。當焦化終了時煤料的溫度達 $1100—1225^{\circ}\text{C}$ ，焦化完畢後，灼紅的焦炭即卸至消火車，而此時卸空的炭化室內則裝入一批新的煤料，並重新開始焦化過程。室內加煤以後，接着應把煤料拉平（即所謂平煤），以保證气体均勻地通過整個煤

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。气体自爐室通过上升管进入集气管——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业、其中也包括国防工业所必須的貴重原料。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质。

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。

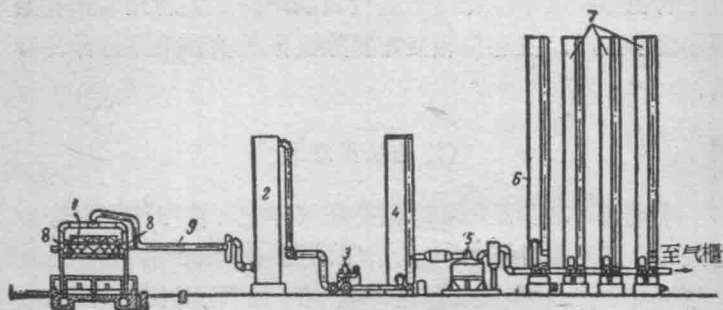


圖 1 制取焦爐气的流程圖

1—煉焦爐；2—直接冷凝器；3—抽風机；4—蒸發器；5—附有加热器的饱和器；6—煤气冷却器；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。自饱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_nH_m	CO	O_2	N_2	CO_2	H_2S
60	25	1.8	5	0.4—0.8	3.5—5	1.8	1.2

焦 爐 氣 的 成 分

表 2

氣體種類	主要成分 (體積%)									發熱量 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)	
富氫氣體	60.1	25.2	1.8	5.4	0.5	4.0	1.8	1.2	7	4400
貧氫氣體	51.6	30.8	4.3	4.2	0.5	3.4	2.0	3.2	11.7	5000

如焦爐情況良好和標準成分的煤料操作令人滿意時，則完全可使煉焦化學工廠的焦爐氣達到上述成分。

此外，在標準成分的气体中，還含有苯(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(NO)約4厘米³/米³（百萬分之四）以及水分和少量的氨NH₃。

焦爐氣中還含有其他碳氫化合物，包括飽和的碳氫化合物（乙烷、丙烷、丁烷等）和不飽和的碳氫化合物（乙烯、丙烯、丁烯等）。

決定氣體成分的若干因素

焦爐氣的性質，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，首先決定於煤料的成分及焦化的時間。例如，當煤料急劇加熱時，制得的气体含氫量就較多。气体的成分與焦化溫度和煤料成分的關係是很複雜的，是一個值得專門研究的命題。僅需指出，每個煉焦化學工廠中的上述兩個因素實際上是不變的，因此該廠制出的气体的成分並不會改變。