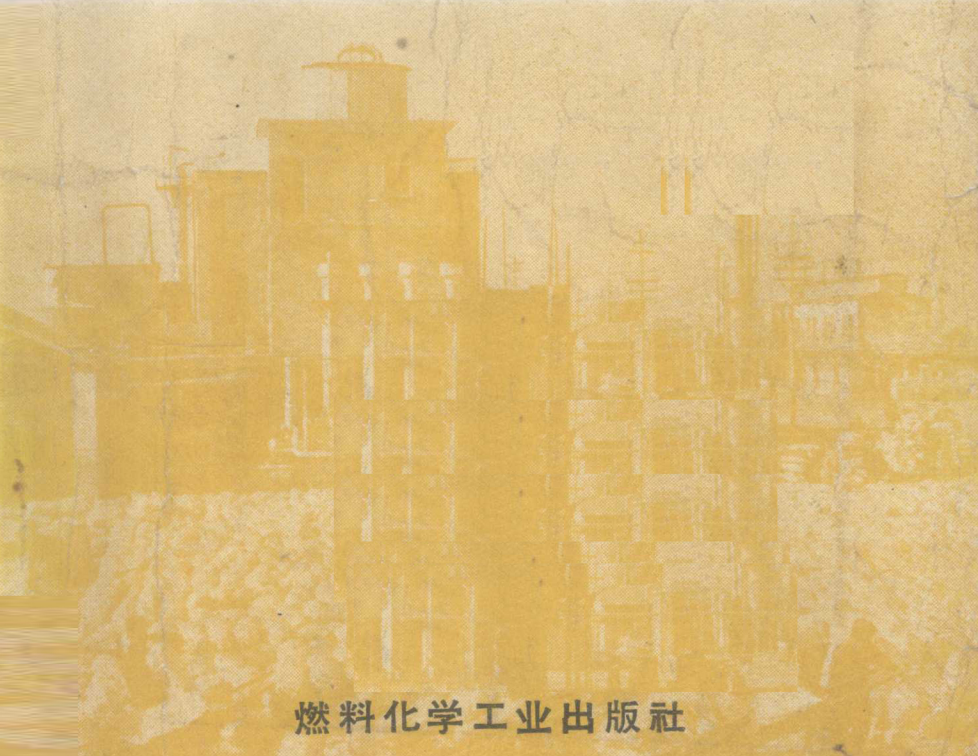


碳化法合成氨流程制碳酸氢铵

造 气

丹阳化肥厂 编

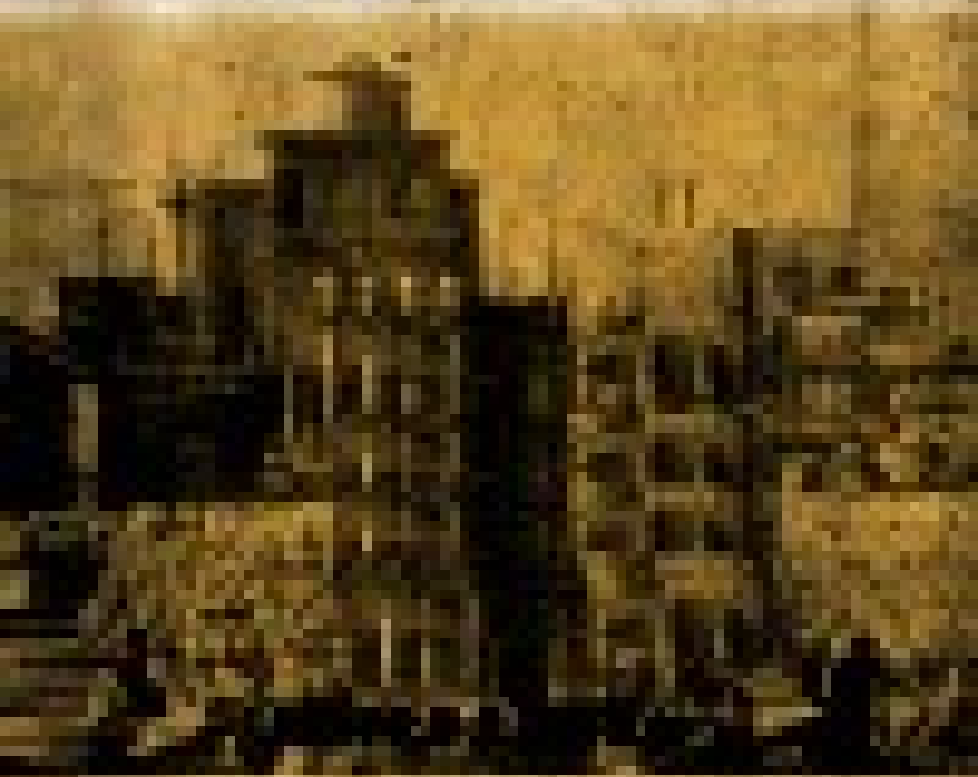


燃料化学工业出版社

现代综合煤气化技术问答

造 气

中国石化出版社 编



重 印 说 明

碳化法合成氨流程制碳酸氢铵的生产是在两条道路、两条路线激烈的搏斗中产生的。它的试验成功是毛主席无产阶级革命路线的伟大胜利，是毛泽东思想的伟大胜利。这个流程为我国独立自主、高速度地发展化肥工业，开辟了广阔的新途径，对于贯彻落实毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针和“以农业为基础、工业为主导”的发展国民经济的总方针有着重要意义。这套书正是为了适应发展地方兴办小化肥厂的形势，于1964年组织编写的。经过尖锐的两条出版路线斗争才于1966年陆续出版。在无产阶级文化大革命期间，应各地小化肥厂的要求，重印了四次，及时地配合了小化肥厂的工人培训工作，为迅速发展地方化肥工业起了一定的作用。

革命在发展，人民在前进，经过了史无前例的无产阶级文化大革命，战斗在化肥战线上的广大工人阶级在九大“团结、胜利”旗帜指引下，高举毛泽东思想伟大红旗，活学活用毛主席著作，破除了迷信，解放了思想，开展了群众性的技术革新。在化肥生产的各个岗位上，有着不少改进。例如为充分利用当地原料资源创造的粉煤气化造气装置，是发展小化肥的重要关键；还有氨水液相催化法、改良蒽醌二磺酸钠脱硫；环丁砜—乙醇胺溶液、无毒催化脱除二氧化碳……等新技术都应补充进去，以利积极推广；但由于我们组织工作抓而不紧，本书的修改稿迄今还没完成，未能紧跟上形势的发展，深以为歉！鉴于目前急需这套书籍的单位甚多，只好把原书重印，以供参考。希读者多提意见，使本书不断提高、不断完善。

1971年4月

目 录

第一章 固体燃料的气化原理及其反应条件	3
第一节 对固体燃料的质量要求	3
第二节 燃料气化反应原理	8
第三节 燃料气化反应条件	10
第四节 发生炉内燃料层的分区	15
第五节 制气的循环	16
第二章 间歇法制造半水煤气的工艺流程和主要设备	18
第一节 工艺流程	18
第二节 主要设备的构造和作用	21
第三章 生产操作	44
第一节 煤气系统的开工	44
第二节 煤气系统的停工	53
第三节 正常生产控制	54
第四节 正常生产中的基本操作	58
第五节 燃料变动时的操作	61
第四章 发生不正常情况的判断及其处理办法	63
第一节 发生炉内常见的故障及其处理	63
第二节 发生炉机械部分常见的故障	69
第三节 自动机常发生的故障	72
第四节 液压式阀门常遇到的故障	73
第五节 半水煤气气柜常见的故障	75
第六节 其他方面的故障	77
第七节 紧急停车处理办法	78
(附) 参考数据及简单计算	80

氨是氮氢化合物，可用氮气和氢气合成而得。因此，要制造合成氨，首先要解决原料气——氮气和氢气的来源问题。

先谈谈原料气中氮的来源。目前，氮的唯一来源是空气，空气中含有 79% 的氮。通常，可用两种方法使空气中的氮和其他气体分开：(1)使空气中的氧和燃料(或生产中获得的廉价氢)进行燃烧反应而遗留下氮；(2)用深度冷冻法使空气变成液体，然后利用氮和氧的沸点不同的性质进行蒸馏，则可分离出氮气。

再谈一下氢的来源。制取氢的原料比较多，除水之外，天然气、焦炉气、石油炼厂气、重油等碳氢化合物也都是制取氢气的原料。制取氢气的方法也较多，如从水中获得氢气就有多种：(1)用电解法使氢、氧分开；(2)铁水蒸汽法——在赤热的铁屑中通入水蒸汽，可使氧和铁反应而分离出氢气；(3)固体燃料气化法——在赤热的固体燃料中通以水蒸汽，也可分离出氢气。用其他原料制取氢的方法也很多，这里不一一叙述了。

在制取合成氨原料气的过程中，可以由分别制得的氢和氮混合而成，也可以同时制得氮氢混合气。本书所介绍的是采用固体燃料气化法，即用空气和水蒸汽的混合气体，在高温下和固体燃料(煤、焦炭等)进行反应制得半水煤气(氮氢混合气)的方法。

在固体燃料气化的过程中，通入的气体(称为气化剂)不同，所得到气体(通称为煤气)的成分、性质也不同。以空气

作为气化剂时，制出的气体称为空气煤气。以水蒸汽作为气化剂时，制出的气体称为水煤气。这两种煤气的成分，如表 1 所示有显著的区别：前者的成分主要是氮、二氧化碳和一氧化碳，后者的成分主要是氢和一氧化碳。在合成氨的生产过程中，要求煤气的成分是氢加一氧化碳与氮的比为 $3.1 \sim 3.2$ ^①。如用空气煤气，则氮气太多；用水煤气，氮又太少。为了满足制氨的需要，在水煤气中混入一定量的空气煤气，成为具有一定氮氢比例的煤气。这种混合后的煤气，称为半水煤气。

半水煤气的主要成分是：氢气(H_2)、一氧化碳(CO)、氮气(N_2)和二氧化碳(CO_2)，此外还有少量的硫化氢(H_2S)、甲烷(CH_4)、氧气(O_2)等(见表 1)。一氧化碳、氢气、甲烷、硫化氢是可燃气体，与空气中的氧气进行燃烧时，则放出热量。因此半水煤气不仅可作为合成氨的原料气体，而且还能做为气体燃料。

半水煤气与空气混合到一定的浓度之后，遇火就会发生爆炸。因此氧含量应控制在 0.5% 以下(超过 1% 不得继续生产)。此外 CO 、 H_2S 等对人畜有中毒作用，空气中含量很少时，呼吸后即可使人头晕目眩甚至昏倒，含量略多，可以致命。所以，半水煤气是一种易燃、易爆、容易中毒的危险性气体。在生产操作中，必须注意安全运转，必须做到与上下工序之间的密切配合，按质、按量陆续不断地供应气体。

① 在合成氨生产中，可将一氧化碳变换为氢(详见“脱硫变换”分册)，因此煤气中的一氧化碳即可视为氢。

表1 各种工业煤气的組成(以体积百分数表示)

煤气名称 \ 煤气成分	H ₂	CO	CO ₂	N ₂	CH ₄	O ₂
空气煤气	2.6	10.0	14.7	72.0	0.5	0.2
水煤气	48.4	38.5	6.0	6.4	0.5	0.2
半水煤气	40.0	31.7	8.0	19.6	0.5	0.2

第一章 固体燃料的气化原理 及其反应条件

在合成氨生产中, 用固体燃料制取半水煤气时, 根据所采用的固体燃料及气化剂的性质不同, 气化方法也不同。目前, 主要可分为三类:

1. 固定层气化法 現采用較广的有連續气化法和間歇气化法两种, 前者以氧气(或富氧空气^①)和水蒸汽作为气化剂連續送入燃料层, 后者以水蒸汽和空气交替地通入燃料层。

2. 沸騰层气化法 以富氧空气和水蒸汽作气化剂, 連續地送入細粒燃料层, 使燃料呈沸騰状态而气化。

3. 粉煤气流式气化法 用氧气和水蒸汽作气化剂, 使粉煤呈悬浮态在高温下进行气化。

本书只介紹間歇式固定层气化法。

第一节 对固体燃料的质量要求

在合成氨生产中, 采用間歇式固定层煤气发生炉制取半水煤气所用的燃料, 一般是焦炭或白煤。

① 富氧空气为含氧較高的空气。

(一) 对焦炭或白煤组成的要求

一、水分 不宜超过 7%。一般白煤中，水分以三种形态存在：即游离水分、吸附水分、化合水分。游离水分是开采以后，在堆积、装运过程中被雨水浸入的，在风吹日晒的条件下这部分水分很容易蒸发掉；吸附水分是由于煤本身的吸湿性而吸附的水分，其含量随煤的来源及性质而异；化合水分则指煤中之结晶水。在工业生产中，一般只分析游离水和吸附水，并且是合在一起做的，分析所得结果通称为总水分。

煤中水分的存在，不仅相对地降低了有效成分，而且浪费运输费用。当它在炉内蒸发时要吸收热量，使燃料消耗定额增高。如果水分过多，往往会使炉子操作大大恶化，影响产量和质量。

二、灰分 不宜超过 20%。灰分是煤或焦在完全燃烧后所剩余的残留物。灰分过多，就相对地减少了有效碳的含量，使燃料的热值降低。灰分太多也会影响煤的耐火度及炉温的提高。

灰分的组成对灰熔点有直接影响。一般说来， SiO_2 （二氧化硅）及 Al_2O_3 （三氧化二铝）的含量越高，灰熔点愈高；如果 CaO （氧化钙）、 MgO （氧化镁）、 Na_2O （氧化钠）、 K_2O （氧化钾）及 Fe_2O_3 （氧化铁）的含量愈多，灰熔点越低。

三、挥发物 不宜超过 9%（最好是 5% 以下）。挥发物的主要成分是碳氢化合物，在气化过程中分解变为氢气、甲烷以及焦油蒸气等。挥发物含量高，制出的半水煤气中甲烷（ CH_4 ）和煤焦油的含量也高。甲烷的存在将影响原料气的消耗定额和降低氨的生产能力；煤焦油的含量高了，不容易全

部清除掉，一部分随气体带走而粘着在设备及管道上，致使清理检修次数增多，给生产带来不利。

四、固定碳 应在 70% 以上。固定碳是燃料中的有效成分，固定碳含量愈高对气化作业愈有利。

五、含硫量 应低于 1%。在气化过程，煤中之硫大部分变为硫化氢进入气体组成中，硫化氢腐蚀性很强，且对变换触媒有毒害，过多则给生产带来困难。

(二) 煤、焦的物理性质对气化作业的影响

一、比重及气孔率 一般煤焦的比重分为堆比重、视(假)比重和真比重三种表示方法。堆放的块状燃料的重量与同料块堆积体积相等的水的重量之比为堆比重；料块的重量与料块的实际体积相等的水的重量之比为视(假)比重；真比重是料块在致密状态下(除去内部及外部孔隙)的重量与同体积水的重量之比。

固体的气孔率是表示在单位体积内的孔隙体积。比重和气孔率之间，具有下列关系：

$$P = \frac{St - Sa}{St} \times 100$$

式中 P —— 气孔率(%)；

St —— 真比重；

Sa —— 视(假)比重。

气孔率大的燃料，表面积就大，气化剂与炭的接触机会多，是提高气化效率的有利因素之一。

在发生炉的炭层操作中，比重大的燃料，炭层下沉得快。在由焦炭改烧白煤的置换期间，由于白煤的比重大于焦炭，这种现象更为显著。

二、机械强度及粉末率 所谓机械强度是指燃料破碎的难易程度。一般煤的机械强度是随煤的形成年代愈久而增加。发生炉所用的燃料，希望机械强度大，以免燃料在炉内或加料过程中受挤压而发生碎裂，使炉内阻力和气体带出物增大，气化能力降低，消耗定额增高。为了适应气化条件之要求，根据国家标准“煤气站设计规范”对气化用白煤、焦炭的机械强度规定如表 2。

表 2 对气化用白煤与焦炭的机械强度的要求

名 称	白 煤		焦 炭	
	发生炉煤气	水 煤 气	发生炉煤气	水 煤 气
机 械 强 度	>65%	>70%		>270公斤

注：机械强度测定方法，焦炭按转鼓法试验；白煤按落下法试验。

粒度一般以 20~100 毫米最为适宜。小型煤气炉可以再放低些。粒度过大，表面积小，气化剂与炭接触机会少，对生产不利；粒度过小，阻力增大，对生产也不利。在选择发生炉用燃料时，粒度力求均匀，粉末愈少愈好。气化时对白煤的粉末要求可见表 3。

表 3 气化用白煤的允许含末率

筛分粒度，毫米	煤屑含率，%
13~25	<10
25~50	<8

三、热稳定性 是指燃料在高温作用下，是否易于破碎的性质。热稳定性差的燃料，受热后容易碎裂成小颗粒，增加炭层阻力和气体带出物，影响正常操作。采用白煤作燃料时，热稳定性具有特别重要的

意义，它是评价白煤能否用于气化作业的首要指标。因此，在采用新品种白煤之前，必须测定热稳定性。热稳定性差的原因，可能是在白煤的结构中混有结晶水而引起。据有些单位的经验介绍，防止白煤爆裂的办法：可在入炉前预热到 $105\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，让煤中之结晶水缓慢蒸发，再进入发生炉内进行气化作业。一般焦炭的热稳定性比白煤好，在使用前无需进行热稳定性的测定。

四、发热值 一般是以每公斤燃料在燃烧时放出的热量(千卡)来表示的。燃料的发热值随其有效成分和氢的含量增加而增高。煤的发热值越大，其价值愈高。发热值有两种：一种叫高发热值(或总发热值)，包括燃料生成水汽的凝结潜热。另一种叫低发热值(或真发热值)，不包括水汽的凝结潜热。

五、化学活性 所谓燃料的化学活性，是指燃料与某一种气化剂(如氧、二氧化碳、水蒸汽等)相互作用的反应速度而言。一般是以在一定温度时，二氧化碳与燃料层接触一定时间后，还原为一氧化碳的百分率作为标准。燃料的化学活性与燃料成长的地质年代有关。年代愈久，活性愈小。焦炭的活性一般比较低，但是，在制气过程中将气化层温度控制得高一些，可以补偿活性之不足。所以化学活性在固定层发生炉的生产中并不是一个重要的指标。

六、灰熔点 燃料的灰渣达一定温度后，会发生变形、软化、以至呈熔融状态。灰渣熔融以后，能使炉中的同一水平面各处阻力不一样，影响气体的均匀分布，使气化面积减小，生产能力下降。严重时，使生产无法维持。即使不严重，亦能使许多未燃尽的炭被熔渣包住而随灰渣排出，增加了炭的损失。因此，要求固定层发生炉气化燃料的灰熔点愈高愈好。灰分耐温的性质，一般以测定三种温度来表示，即

t_1 ——开始变形的温度， t_2 ——軟化的温度， t_3 ——熔融的温度。一般 t_2 以不低于 1200°C 为宜。

如果所采用的燃料灰熔点在 1400°C 以上，則可不考虑燃料的活性程度。如果灰熔点比較低(例如在 $1100\sim 1200^\circ\text{C}$)而化学活性特別大，也可用作气化燃料。但是，在較低温度下操作时，常会使气体中含尘量增多，甲烷含量增高。

第二节 燃料气化反应原理

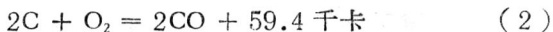
(一) 碳和空气的反应

各种固体燃料，不論是焦炭或白煤，被加热到赤热时，它們所含的固定碳，就能和空气中的氧起反应，生成一氧化碳或二氧化碳。空气中的氮是不与碳起反应的，所以进炭层是氮，出来仍旧是氮。

氧和赤热炭反应是放热反应，放出热量的多少，要看反应后的生成物来决定。当生成物中一氧化碳多时，放出的热量就少；反之，当二氧化碳多时，放出的热量就多。这可由反应式(1)、(2)看出。

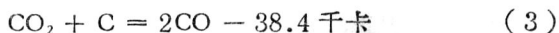


碳 氧 二氧化碳 热量

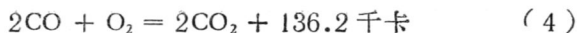


碳 氧 一氧化碳 热量

碳与空气中氧的反应除发生上述两反应外，还有下列反应：



二氧化碳 碳 一氧化碳 热量



一氧化碳 氧 二氧化碳 热量

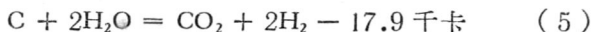
(式中：“+”表示放出热量，“-”表示吸收热量)

上述由空气与碳反应所生成的气体叫做空气煤气。

(二) 碳和水蒸汽的反应

赤热的碳和水蒸汽进行反应时，生成一氧化碳和二氧化碳及氢气。在反应过程中，需要吸收热量。

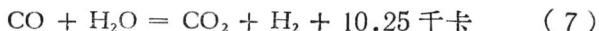
碳和水蒸汽的反应式如下：



碳 水蒸汽 二氧化碳 氢 热量



碳 水蒸汽 一氧化碳 氢 热量

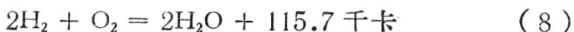


一氧化碳 水蒸汽 二氧化碳 氢 热量

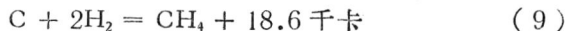
由上述(5)、(6)反应式可以看出，水蒸汽被分解为一氧化碳时，吸收的热量多；水蒸汽被分解为二氧化碳时，吸收热量少。

上述水蒸汽与碳反应所生成的气体叫做水煤气。

当燃料在气化时，有可能生成如下的副反应：



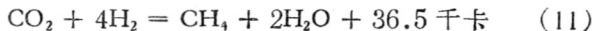
氢 氧 水蒸汽 热量



碳 氢 甲烷 热量



一氧化碳 氢 甲烷 水蒸汽 热量



二氧化碳 氢 甲烷 水蒸汽 热量

由于固体燃料中，硫化物的存在，在气化过程中，大部分生成硫化氢及微量的有机硫。在气体中，由于这些硫化物的存在，对以后工序是有害物质。

第三节 燃料气化反应条件

我們制造半水煤气的目的，是要想从煤气成分中获得氢气和一部分氮气。氮气来自空气煤气；氢气来自水煤气，并且要把它們配成一定的比例，才能作为合成氨用的原料气体。要使前述两种气化剂（空气、水蒸汽）与碳能在較好的条件下进行反应，并获得較为理想的效果，在实际生产中，首先要考虑以下三个問題：第一、保証气化反应正常进行，必須使炉內的热量达到平衡；第二、必須使制出的气体中氮氢气成分保持一定比例；第三、找出并維持最优惠的操作条件（包括炭层温度、炭层高度、空气流量、水蒸汽流量等因素）。根据这三个要求，分別作如下的簡單說明。

第一、为什么必須使炉內的热量达到平衡呢？因为气化反应进行的程度及反应的速度都和温度有关。如果热量不平衡会使温度波动的范围加大，温度太高容易結疤甚或损坏設備；温度太低，則使生产能力降低，甚或造成煤气中含氧量提高，引起爆炸事故。为了保証半水煤气的质量，必須将炉温稳定在一定的范围内，这就是說，吹空气入炉时所放出的热量儲存在炭层的部分，正好与吹蒸汽入炉时所吸收的热量相等。

第二、为什么要使氮氢气成分保持一定的比例呢？我們知道，組成氨分子的是三个氢一个氮。如果将所有的空气煤气（也称吹風气）与水煤气相混合，則由表 1 可看出这种气体中的氮气成分就太多，不符合合成氨对原料气的要求。如果

少加些空气多加些蒸汽，使空气煤气和水煤气的比例满足合成氨原料气的要求，则不能维持炉内热量平衡，会使炉温逐渐降低以至熄灭。因此为了使氮氢气维持一定的比例（ $H_2 + CO$ 约等于 N_2 的 3.2 倍）需将大部分的空气煤气由烟囱排入大气，将少部分回收而送入气柜，使其与水煤气混合。在气化作业上，通空气入炉时的阶段，称为吹风阶段；通水蒸汽入炉时的阶段，称为制气阶段；在回收空气煤气的阶段，称为空气吹净阶段。

第三、在怎样的条件下，操作最为经济、生产强度最大呢？

一、吹风阶段的反应（即氧和碳的反应） 炭层内部的蓄热来源，主要是靠吹风阶段的氧与碳进行化学反应时所放出的热量，一部分热量随空气煤气带走，另一部分热量积蓄在炭层中。因此，积蓄在炭层中的热量愈多对制气愈有利。从第一章第二节可看出，离开炭层的气体中含二氧化碳愈多、一氧化碳愈少，放出的热量就愈多。实际上，这两种产物的生成，与反应的条件有着一定的关系。具体可从化学平衡和反应速度两个方面进行说明。

（1）化学平衡 在一定条件（温度、压力、浓度）下，化学反应进行到其浓度达到均衡状况，即反应产物与原来的反应物质都以等速进行分解及结合，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，这个平衡也就改变，反应就达到另一个新的平衡。一氧化碳和二氧化碳的相对含量随温度的变动而有很大的差别。

从图 1 可以看出：在平衡时，反应温度低，则一氧化碳含量低，二氧化碳含量高；反应温度高，则一氧化碳含量高，

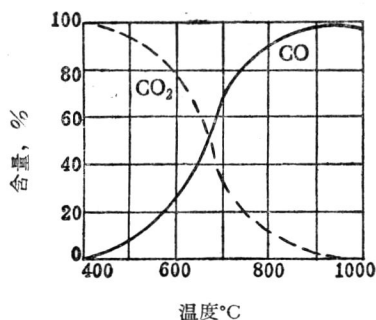


图1 CO_2 和 CO 的平衡含量
与反应温度的关系

二氧化碳的含量低。当温度在 900°C 以上时，二氧化碳的含量就很少。从第一章第二节反应式(3)来看，二氧化碳被碳还原成一氧化碳是个吸热反应，所以温度升高，促使平衡向右移动，气体中一氧化碳含量增高；反之，温度降低，平衡向左移动。

(2) 反应速度 化学反应进行的快慢，用反应速度来衡量。通常用单位时间内反应物质浓度的减少或生成物质浓度的增加来表示化学反应的速度。

在吹风阶段，如氧浓度增加，气流速度增加，以及温度升高，均可使气化反应加快。

实验证明，在一般发生炉操作温度下，空气通过炭层产生如反应式(1)、(2)所示的燃烧反应是非常迅速的，因此，加大吹风速度对反应(1)、(2)是有利的。二氧化碳通过炭层总有一部分被还原为一氧化碳，被还原的程度随温度的升高而加大，随接触时间的缩短而减小。

图2为实验室得出的结果。由图可见，

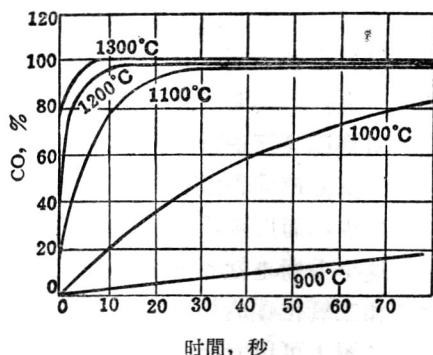


图2 不同温度下焦炭还原 CO_2 的速度

二氧化碳在 1000°C 时与碳接触 43 秒，反应生成的气体中含有 60% 的一氧化碳；当温度升高至 1100°C 时，只要 6 秒的时间就会得到同样的结果。

此外，二氧化碳的还原速度也与燃料的化学活性和灰分等有关。

综合上述化学平衡及反应速度的讨论，要想减少吹风气中一氧化碳的含量，似乎只要减少气化剂与炭层接触时间（即降低炭层或增加吹风速度）或降低操作温度，就可以达到目的。在实际生产中，吹风过后通蒸汽制气时，并不允许炉温过低及炭层过薄。为了保持制气的温度条件和降低吹风阶段的耗炭量，就不应使吹风速度太低。但是，如果吹风速度过大，也会造成气体带走燃料和气体在炉膛内分布不均匀、浪费动力等不良情况。所以，应有一个适当的吹风速度。一般直径为 1.9 米的发生炉，采用 $110\sim 160\text{米}^3/\text{分钟}$ 的送风量较为适宜。

二、制气阶段的反应（即水蒸汽和碳的反应） 制气阶段的目的是为了获得合成氨所需要的氢气和一氧化碳，为此，从反应式(5)、(6)、(7)来看，希望(6)式的反应进行得愈多愈好。但是，制气阶段的反应是较为复杂的过程，不象吹风阶段那样迅速，而是比较缓慢且不完全的，出炭层的气体中还含有未分解的水蒸汽。为了从理论上说明起见，我们仍然运用化学平衡和反应速度来进行解释。

(1) 化学平衡 水蒸汽与碳的反应过程中，反应式(5)、(6)都是吸热反应，温度升高能加速反应进行。但是温度对这两个反应的影响程度是不一样的。因为温度升高虽然能促进(5)式的反应，多生成二氧化碳和氢气，但生成的二氧化碳根据(3)式的反应条件，大部分随温度的升高而被还原成一氧化