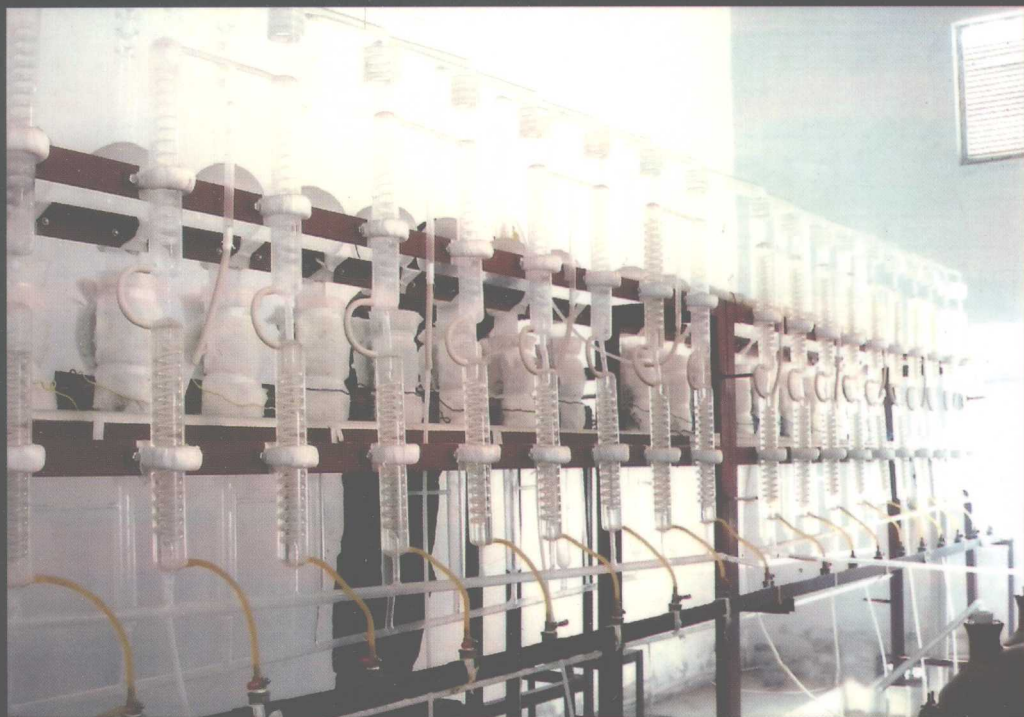


中等职业学校化工类专业课程改革试验教材

# 无机化工生产工艺

张连瑞 主编



高等教育出版社  
Higher Education Press

高等教育出版社  
中等职业学校化工类专业课程改革试验教材

化工类专业系列教材

▶ 化工制图（第二版）	韩玉秀
▶ 化工制图习题集（第二版）	韩玉秀
▶ 有机化学	边静玮
▶ 无机化学	陈雪校
▶ 化学实验技术	石贞芹
▶ 化工单元操作	李祥新
▶ 化工设备基础	聂延敏
▶ 无机化工生产工艺	张连瑞
▶ 有机化工生产工艺	吕晓莉
▶ 化工分析	田海洲
▶ 化工仪表及自动化	纪绍青
▶ 化工工艺试验工技能培训与考核（中级）	王 艳
▶ 化学检验工培训与考核（中级）	王如全
▶ 化工分析与实验技术	孙东林
▶ 精细化工工艺与设备	李祥新

增值服务

网址：[sv.hep.com.cn](http://sv.hep.com.cn)

下载图书相关信息及资源

防伪标打盗电话：106695881280

免费查询/甄别盗版/赢取大奖

使用说明详见书内“郑重声明”页

明码 0103 8403 8656 1341

密码

ISBN 978-7-04-025790-8



9 787040 257908 >

定价 13.20 元

中等职业学校化工类专业课程改革试验教材

# 无机化工生产工艺

张连瑞 主编

高等教育出版社

## 内容简介

本书根据教育部颁发的中等职业学校化工类专业教学指导方案,结合中等职业学校化工类专业课程改革实践,并参照化工行业相关技能鉴定标准编写。

本书主要内容有:典型无机化工产品(如合成氨、化学肥料、无机酸碱盐等)的生产原理、生产方法、主要工艺指标的控制、生产工艺流程的配置及主要设备的构造特点、生产中的“三废”处理及防腐的知识等。并对有关产品生产的新工艺、新技术、新设备及发展动态作了简要介绍。

本书采用出版物短信防伪系统,用封底下方的防伪码,按照本书最后一页“郑重声明”下方的使用说明进行操作,可查询图书真伪并可赢得大奖。登录 <http://sv.hep.com.cn>,可获得图书相关信息及资源。

本书可作为中等职业学校化工类专业教学用书,也可作为化工行业相关从业人员培训用书。

## 图书在版编目(CIP)数据

无机化工生产工艺/张连瑞主编. —北京:高等教育出版社,2009.2

ISBN 978-7-04-025790-8

I. 无… II. 张… III. 无机化工-生产工艺-专业学校-教材 IV. TQ110.6

中国版本图书馆CIP数据核字(2009)第001223号

策划编辑 李新宇 责任编辑 刘佳 封面设计 于涛 责任绘图 尹莉  
版式设计 张岚 责任校对 杨凤玲 责任印制 宋克学

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100120  
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司  
印 刷 高等教育出版社印刷厂

开 本 850×1168 1/16  
印 张 7  
字 数 160 000

购书热线 010-58581118  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>  
网上订购 <http://www.landaco.com>  
<http://www.landaco.com.cn>  
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2009年2月第1版  
印 次 2009年2月第1次印刷  
定 价 13.20元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 25790-00

## 郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010)58581897/58581896/58581879

传 真：(010)82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

### 短信防伪说明：

本图书采用出版物短信防伪系统，用户购书后刮开封底防伪密码涂层，将16位防伪密码发送短信至106695881280，免费查询所购图书真伪，同时您将有机会参加鼓励使用正版图书的抽奖活动，赢取各类奖项，详情请查询中国扫黄打非网(<http://www.shdf.gov.cn>)。

反盗版短信举报：编辑短信“JB,图书名称,出版社,购买地点”发送至10669588128

短信防伪客服电话：(010)58582300/58582301

### 获取信息及资源：

登录<http://sv.hep.com.cn>，可获得图书相关信息及资源。

# 前 言

本书根据教育部颁发的中等职业学校化工类专业教学指导方案,结合中等职业学校化工类专业课程改革实践,并参照化工行业相关技能鉴定标准编写。

本书在编写过程中,注意贯彻“基础理论教学要以应用为目的,强化应用、培养技能为教学重点”的原则,突出应用能力和综合素质的培养,反映中等职业教育的特点。书中内容采用了“查一查”、“想一想”、“小资料”、“知识拓展”等各种灵活形式,增强了教材的可读性和趣味性,更加适用于中职教学的使用。

本书主要阐述典型无机化工产品(如合成氨、化学肥料、无机酸碱盐等)的生产原理、生产方法、主要工艺指标的控制、生产工艺流程的配置及主要设备的构造特点、生产中的“三废”处理及防腐的知识等。并对有关产品生产的新工艺、新技术、新设备及发展动态作了简要介绍。

本书采用出版物短信防伪系统,用封底下方的防伪码,按照本书最后一页“郑重声明”下方的使用说明进行操作,可查询图书真伪并可赢得大奖。登录 <http://sv.hep.com.cn>,可获得图书相关信息及资源。

本书由沧州职业技术学院张连瑞任主编,王志义任副主编。编写的具体分工如下:张连瑞编写第一章、第五章、第六章;王志义编写第二章;白建忠编写第三章;李玉标编写第四章、第七章。全书由张连瑞、王志义统稿。本书由唐山师范学院刘立华主审,提出了许多宝贵的修改意见,为提高本书的质量起到很好的作用,在此表示衷心的感谢。

由于编者学识和水平有限,错漏之处在所难免,敬请有关专家及使用本书的广大师生批评指正。

编 者  
2008年8月

<b>第一章 绪论</b> .....	1	四、焙烧的工艺指标控制 .....	27
一、无机化学工业的概念及发展情况 .....	1	<b>第三节 炉气的净化和干燥</b> .....	27
二、本课程的研究对象及主要内容 .....	1	一、净化的目的和要求 .....	27
三、本课程的性质及任务 .....	2	二、净化的方法 .....	27
复习思考题 .....	2	三、净化的工艺流程 .....	28
<b>第二章 合成氨生产工艺</b> .....	3	四、炉气的干燥 .....	29
<b>第一节 概述</b> .....	3	<b>第四节 二氧化硫的催化氧化</b> .....	30
<b>第二节 原料气的制备</b> .....	3	一、二氧化硫氧化催化剂 .....	30
一、固体燃料气化法 .....	3	二、二氧化硫催化氧化工艺指标控制 .....	30
二、烃类蒸汽转化法 .....	6	三、二氧化硫催化氧化工艺流程 .....	31
三、重油部分氧化法 .....	8	<b>第五节 三氧化硫的吸收</b> .....	33
知识拓展 节能型合成氨生产工艺 .....	9	一、吸收成酸的工艺流程 .....	33
<b>第三节 原料气的净化</b> .....	9	二、吸收成酸的工艺指标控制 .....	33
一、原料气的脱硫 .....	9	<b>第六节 “三废”处理</b> .....	34
二、一氧化碳的变换 .....	11	一、尾气的处理 .....	34
三、二氧化碳的脱除 .....	11	二、烧渣及污水、污酸的处理 .....	34
四、原料气的精制 .....	12	知识拓展 硫酸生产中的安全生产问题 .....	34
知识拓展 苯菲尔特法脱碳工艺简介 .....	14	复习思考题 .....	35
<b>第四节 氨的合成</b> .....	15	<b>第四章 硝酸生产工艺</b> .....	36
一、氨的分离及合成系统工艺流程 .....	15	<b>第一节 概述</b> .....	36
二、氨合成催化剂 .....	18	<b>第二节 稀硝酸的生产</b> .....	36
三、工艺指标控制 .....	18	一、氨的催化氧化过程 .....	36
四、氨合成反应器 .....	20	二、一氧化氮的氧化 .....	40
知识拓展 合成氨生产中的安全问题 .....	21	三、氮氧化物的吸收 .....	40
复习思考题 .....	23	四、硝酸生产尾气的处理 .....	42
<b>第三章 硫酸生产工艺</b> .....	24	五、稀硝酸生产综述 .....	43
<b>第一节 概述</b> .....	24	知识拓展 稀硝酸的包装、运输、贮存及 安全要求 .....	44
一、硫酸的性质、产品规格及用途 .....	24	<b>第三节 浓硝酸的生产</b> .....	44
二、硫酸的生产原料 .....	24	一、从稀硝酸制造浓硝酸 .....	44
三、硫酸的生产方法 .....	24	二、由氨直接合成浓硝酸 .....	46
四、硫酸工业的特点 .....	25	知识拓展 浓硝酸对人体及环境的影响 .....	47
<b>第二节 二氧化硫炉气的制备</b> .....	25	复习思考题 .....	48
一、硫铁矿的焙烧 .....	25	<b>第五章 纯碱生产工艺</b> .....	49
二、原料预处理 .....	26	<b>第一节 概述</b> .....	49
三、沸腾焙烧与焙烧炉 .....	26		

一、纯碱的性质和用途 .....	49	复习思考题 .....	74
二、纯碱的生产方法 .....	50	<b>第六章 氯碱生产工艺</b> .....	75
知识拓展 中国人的骄傲——化工先驱 侯德榜 .....	52	第一节 概述 .....	75
<b>第二节 石灰石的煅烧与石灰乳的 制备</b> .....	52	一、氯碱工业及产品的性质、规格及用途 .....	75
一、石灰石的煅烧 .....	52	二、烧碱的生产方法 .....	75
二、石灰窑及控制指标 .....	53	三、氯碱工业的特点 .....	76
三、石灰乳的制备 .....	54	<b>第二节 隔膜法电解</b> .....	76
<b>第三节 盐水的制备和精制</b> .....	55	一、电极反应与副反应 .....	76
一、饱和粗盐水的制备 .....	55	二、电极与隔膜材料 .....	77
二、盐水的精制 .....	55	三、隔膜法电解生产的工艺流程 .....	78
知识拓展 氨碱法生产新工艺、新技术 .....	57	知识拓展 氯碱生产中的防腐问题 .....	79
<b>第四节 精盐水的氯化</b> .....	58	<b>第三节 离子交换膜法电解</b> .....	79
一、盐水吸氨的工艺流程 .....	58	一、离子膜法电解过程分析 .....	80
二、工艺指标控制 .....	59	二、电极和电解槽 .....	80
<b>第五节 氨盐水的碳酸化</b> .....	60	三、离子膜电解工艺流程 .....	82
一、氨盐水碳酸化的工艺流程 .....	60	四、工艺指标控制 .....	82
二、工艺指标控制 .....	61	知识拓展 氯碱生产中的安全生产问题 .....	83
三、碳化塔及操作要点 .....	62	<b>第四节 盐酸的生产</b> .....	84
<b>第六节 重碱的过滤</b> .....	63	一、生产原理及特点 .....	84
一、真空过滤的原理 .....	64	二、绝热吸收法生产盐酸的工艺流程 .....	85
二、重碱过滤的工艺流程 .....	64	三、合成工艺指标控制 .....	86
<b>第七节 重碱的煅烧</b> .....	65	复习思考题 .....	86
一、重碱煅烧的过程分析 .....	66	<b>第七章 化学肥料</b> .....	87
二、重碱煅烧的工艺流程 .....	66	第一节 概述 .....	87
三、重碱煅烧工艺指标控制 .....	67	第二节 氮肥生产工艺 .....	88
知识拓展 以轻质纯碱(轻灰)为原料生产 重质纯碱(重灰) .....	67	一、尿素的生产 .....	88
<b>第八节 氨的回收(蒸馏)</b> .....	68	二、硝酸铵的生产 .....	92
一、蒸氨的过程分析 .....	68	知识拓展 尿素合成岗位主要职责及技能 要求 .....	94
二、母液蒸氨的工艺流程 .....	68	<b>第三节 磷肥的生产工艺</b> .....	94
三、工艺指标控制 .....	69	一、磷肥的分类与品种 .....	94
<b>第九节 联合法生产纯碱</b> .....	70	二、过磷酸钙生产工艺流程 .....	95
一、联合制碱法概述 .....	70	<b>第四节 钾肥的生产工艺</b> .....	97
二、联合制碱法工艺流程 .....	71	一、钾肥的分类与品种 .....	97
知识拓展 纯碱生产中的防腐问题 .....	72	二、氯化钾生产的工艺流程 .....	97
<b>第十节 纯碱生产中的“三废”治理</b> .....	72	<b>第五节 复合肥料</b> .....	99
一、废液的治理 .....	72	一、复合肥料的分类 .....	99
二、废渣的治理 .....	73	二、磷酸铵的生产工艺流程 .....	99
三、碱厂设备噪声治理 .....	73	知识拓展 怎样选购优质复合肥 .....	101
		复习思考题 .....	102
		<b>参考文献</b> .....	103



# 第一章 绪 论

## 一、无机化学工业的概念及发展情况

化学工业既是原材料工业又是加工工业,不仅包括生产资料的生产,还包括生活资料的生产,是一个多行业、多品种的产业。按其产品归类可分为:无机化工、有机化工、高分子材料化工、精细化工等。

无机化工是无机化学工业的简称,是以天然资源和工业副产物为原料生产硫酸、硝酸、盐酸、磷酸等无机酸,纯碱、烧碱、合成氨、化肥以及无机盐等化工产品的工业,包括硫酸工业、纯碱工业、氯碱工业、合成氨工业、化肥工业和无机盐工业。广义上也包括无机非金属材料 and 精细无机化学品,如陶瓷、无机颜料等的生产。

无机化工产品的主要原料是含硫、钠、磷、钾、钙等化学矿物和煤、石油、天然气以及空气、水等。此外,很多工业部门的副产物和废物,也是无机化工的原料,例如:黄铜矿、方铅矿、闪锌矿的冶炼废气中的二氧化硫可用来生产硫酸等。

与其他化工部门相比,无机化工的特点是:① 在化学工业中是发展较早的部门,为单元操作的形成和发展奠定了基础。例如:合成氨生产过程需在高温、高压以及有催化剂存在的条件下进行,它不仅促进了这些领域的技术发展,也推动了原料气制造、气体净化、催化剂研制等方面的技术进步,而且对于催化技术在其他领域的发展也起了推动作用。② 主要产品多为用途广泛的基本化工原料。除无机盐品种繁多外,其他无机化工产品品种较少。例如:硫酸工业仅有工业硫酸、蓄电池用硫酸、试剂用硫酸、发烟硫酸、液体二氧化硫、液体三氧化硫等产品;氯碱工业只有烧碱、氯气、盐酸等产品;合成氨工业只有合成氨、尿素、硝酸、硝酸铵等产品。但硫酸、烧碱、合成氨等主要产品都和国民经济各部门有密切关系,其中硫酸曾有“化学工业之母”之称,它的产量在一定程度上标志着一个国家工业的发达程度。③ 与其他化工产品比较,无机化工产品的产量较大。

由于原料和能源费用在无机化工产品中占有较大比例,如合成氨工业、氯碱工业、黄磷、电石(碳化钙)生产等都是耗能较多的行业。技术改造的重点将趋向采用低能耗工艺和原料的综合利用。化肥工业、无机盐工业都是产品品种发展较快的工业,它们将进一步淘汰落后产品,发展新产品。化肥工业今后将向高浓度复合肥料方向发展。随着工业不断发展,硫酸、合成氨、磷肥、无机盐等生产所排放的废渣、废液、废气累积越来越多,它们给环境带来的危害,已引起重视,今后将继续采取有效措施,解决“三废”问题。同其他部门一样,无机化工除了采用先进工艺、高效设备、新型检测仪表外,在设计工作中正在利用电子计算机进行全流程的模拟优化,在生产上采用微处理机进行参数的监测和调节,将是今后的努力方向之一。

## 二、本课程的研究对象及主要内容

本课程本质上是研究无机化工产品生产的技术、过程和方法的学科,是用先进的和经济的技术、过程和方法生产出合乎质量要求的无机化工产品的技术。概括起来说本课程研究的主要内容

包括三个方面:即生产的工艺流程,生产的工艺操作控制条件和技术管理控制,化工“三废”治理和安全、环境保护措施。

这三部分内容既相对独立,又互相依存,互相联系。工艺流程主要体现的是设备或装置的流水线,而它的每一个设备,必须有工艺操作参数条件作为它的软件和核心。也就是说,生产的工艺操作参数条件是灵魂,生产的工艺、设备流程是躯壳,而“三废”治理是我们研究灵魂和躯壳时必须铭记在心的“规矩”。有了这一纲领性认识,就有了研究的方法和思路,并可以用来指导实践。

### 三、本课程的性质及任务

“无机化工工艺”是中等职业学校化工工艺专业学生的必修课、专业主干课。本书根据无机化工生产过程的内在关系、组织特点和工艺规律阐述无机化工生产过程的基本知识和基本原理;根据化工过程的特点,选择具有代表性的无机化工产品介绍其生产方法、主要工艺条件和典型反应设备的基本结构与操作;重点学习讨论工艺流程、工艺条件以及反应设备的结构特点等;对于物质和能量的回收及综合利用、环境保护、新工艺、新技术和新方法等予以适当介绍。

通过本课程的学习,了解化工生产原料及主要无机化工产品,了解不同类型的无机化工生产工艺的特点;熟悉典型无机化学品的特性和生产方法,理解化工工艺流程、工艺条件对生产的影响、典型化学反应器的基本结构和基本操作方法;掌握化工生产的基本技能、分析和处理一般的工艺问题的基本能力。学会如何把一个具有工艺条件的化学反应,通过工艺向工程的飞跃变成一个由具体生产设备组成的生产流程。

本书强调理论联系实际,重视无机化工生产工艺基本知识、基本原理和基本技能的培养;重视分析和解决实际问题能力的培养;注重安全生产意识、经济技术观点、环境生态意识和创新意识的培养;为学生从事化工生产,具备实事求是的科学态度、良好的化工职业素质奠定基础。

#### 复习思考题

1. 什么是无机化学工业?
2. 简述无机化学工业的特点。
3. 本课程的主要内容与要求是什么?
4. 怎样才能具备较好的化工职业素质?

## 第二章 合成氨生产工艺

### 本章学习要求

了解氨的性质、用途、合成和发展情况,理解造气、净化和氨合成的生产原理及各种催化剂的使用情况,掌握氨合成的主要工艺指标与合成工艺流程。

### 第一节 概 述

氨是化学工业中产量最大的产品之一,是化肥工业和其他化工产品的主要原料。现约有 80% 的氨用于制造化学肥料,除氨本身可用作化肥外,还可以加工成各种氮肥和含氮复合肥料,如尿素、硫酸铵、氯化铵、硝酸铵、磷酸铵等。氨还可用于生产硝酸、纯碱、含氮无机盐等。氨还被广泛用于有机化工、制药工业、化纤和塑料工业以及国防工业中。因此,氨在国民经济中占有重要地位。目前氨是由氮气和氢气在高温、高压和催化剂作用下直接合成而得。



**查一查** 氨的发现和合成氨的发展历史。

除电解法外,不管用何种原料制得的粗原料气中都含有硫化物、一氧化碳、二氧化碳,这些物质都是氨合成催化剂的毒物,在进行合成之前,需将其彻底清除。因此,合成氨的生产过程包括以下三个主要步骤。

- (1) 原料气的制取 制备含有氢气、一氧化碳、氮气的粗原料气。
- (2) 原料气的净化 除去原料气中氢气、氮气以外的杂质,一般由原料气的脱硫、一氧化碳的变换、二氧化碳的脱除、原料气的精制等组成。
- (3) 氨的合成 将符合要求的氢氮混合气压缩到一定的压力,在铁催化剂与高温条件下合成为氨。

### 第二节 原料气的制备

目前合成氨的生产原料按状态分主要有固体原料,如焦炭和煤;气体原料,如天然气、油田气、焦炉气、石油废气、有机合成废气;液体原料,如石脑油、重油等。生产方法主要有固体燃料气化法(煤或焦炭)、烃类蒸气转化法(气态烃、石脑油)、重油部分氧化法(重油)。

#### 一、固体燃料气化法

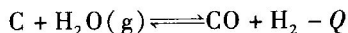
固体燃料气化过程是以煤或焦炭为原料,在一定的高温条件下通入空气、水蒸气或富氧空气-水蒸气混合气,经过一系列反应生成含有一氧化碳、二氧化碳、氢气、氮气及甲烷等混合气体的过

程。在气化过程中所使用的空气、水蒸气或富氧空气-水蒸气混合气等称为气化剂,反应生成的混合气体称为煤气,用于实现气化过程的设备称为煤气发生炉。

煤或焦炭的主要成分为碳。以空气为气化剂时,主要反应如下:



以水蒸气为气化剂时,主要反应如下:



煤或焦炭气化因采用不同的气化剂,可以生产出下列几种不同用途的工业煤气:

(1) 空气煤气 以空气作为气化剂所制得的煤气。按体积分数计,其中约有 50% 的  $\text{N}_2$ 、一定量的  $\text{CO}$  及少量的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ 。

(2) 水煤气 以水蒸气作为气化剂所制得的煤气。按体积分数计,其中  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的含量约 85% 以上。

(3) 混合煤气 以空气和适量水蒸气的混合物作为气化剂所制得的煤气。按体积分数计, ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 与  $\text{N}_2$  的比为 1.43。

(4) 半水煤气 分别以空气和水蒸气作为气化剂,然后将分别制得的空气煤气和水煤气,两者按混合后气体中 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 与  $\text{N}_2$  的摩尔比为 3.1 ~ 3.2 的比例进行掺配。这种混合煤气称为半水煤气,用作合成氨的专用原料气。



想一想 为什么用半水煤气做合成氨的专用原料气?

目前,工业上固体燃料为原料制取合成氨原料气的方法,根据气化方式不同,主要有固定床间歇气化法、固定床连续气化法、沸腾床连续气化法和气流床连续气化法。

### 1. 固定床间歇气化法

固定床间歇气化法是我国目前中、小型合成氨厂广泛采用的气化方法,其生产过程是先将空气送入煤气发生炉燃烧燃料,放出热量,提高燃料层温度,以供气化所需(故固定床间歇气化法也称蓄热法),生成的吹风气经回收热量后大部分放空。然后将水蒸气送入煤气发生炉与煤层进行气化反应,生成水煤气。在水煤气中配入部分吹风气即成半水煤气。由于气化反应是吸热反应,使燃料层温度下降,故需重新通入空气以提高炉温,如此重复交替进行,制得半水煤气。

工业上在间歇气化过程中,将自上一次开始送入空气至下一次再送入空气时为止,称为一个工作循环。每个工作循环包括下列五个阶段。

(1) 吹风阶段 空气从炉底吹入,自下而上以提高煤层温度,然后将吹风气经回收热量后放空。

(2) 上吹制气阶段 水蒸气自下而上送入煤层进行气化反应,此时煤层下部温度下降,而上部温度升高,被煤气带走的显热增加。

(3) 下吹制气阶段 水蒸气自上而下吹入煤层继续进行气化反应,使煤层温度趋于均匀,制得煤气从炉底引出系统。



想一想 为什么采用上、下两段制气过程？

(4) 二次上吹阶段 水蒸气下吹制气后煤层温度已显著下降,且炉内尚有煤气,如立即吹入空气势必引起爆炸。为此,先以水蒸气进行二次上吹,将炉子底部煤气排净,为下一步吹风创造条件。

(5) 空气吹净阶段 目的是回收存在炉子上部及管道中残余的煤气,此部分吹风气应加以回收,作为半水煤气中  $N_2$  的来源。

间歇式制取半水煤气各阶段气体流向如图 2-1 所示;表 2-1 为间歇式制取半水煤气各阶段气体流向示意。

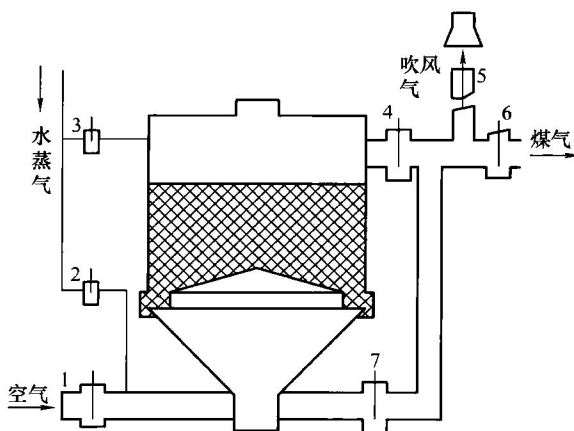


图 2-1 间歇式制取半水煤气各阶段气体流向示意图

表 2-1 间歇式制取半水煤气各阶段气体流向示意

阶段	阀门开闭情况						
	1	2	3	4	5	6	7
吹 风	○	×	×	○	○	×	×
一次上吹	×	○	×	○	×	○	×
下 吹	×	×	○	×	×	○	○
二次上吹	×	○	×	○	×	○	×
空气吹净	○	×	×	○	×	○	×

注:○——阀门开启;×——阀门关闭。



查一查 我国煤炭的贮藏情况以及煤种分类状况。

## 2. 其他气化方法

以空气-蒸汽为气化剂在煤气发生炉中间歇式制取半水煤气,虽然应用广泛,但存在不少问题。如由于在吹风阶段需通入大量空气,吹风末期燃料层温度又比较高,因而对燃料的粒度、热稳

定性、灰熔点的要求都比较高。又如,气化过程大约有一分之一的用于吹风和倒换阀门,有效制气时间少,能耗高。此外,阀门启闭频繁,部件容易损坏,维修工作量大。用氧(或富氧空气)代替空气进行气化可以克服上述部分缺点。下面以气流床连续气化法为例对用固体燃料连续制取半水煤气的方法做一介绍。

德士古造气技术是最具代表性的气流床连续气化法。该法是以高浓度水煤浆进料,液态排渣的加压纯氧气流床气化,由美国德士古公司开发,所用炉型称为德士古炉,其结构如图 2-2、图 2-3 所示。德士古气化炉为直立圆桶形结构,分为上、中、下三部分,上部为反应室,中部为冷激室或废热锅炉,下部为灰渣锁斗。

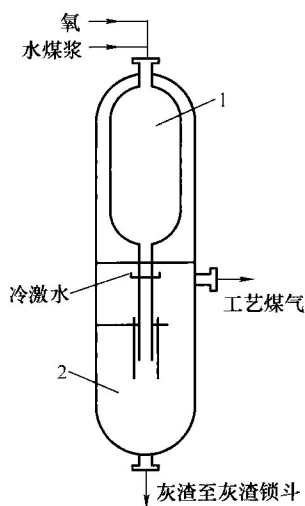


图 2-2 冷激德士古气化炉  
1—气化炉;2—冷激室

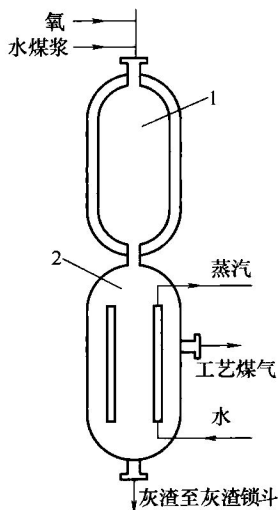


图 2-3 废热锅炉型德士古气化炉  
1—气化炉;2—废热锅炉

煤首先在球磨机中加水磨成煤浓度约为 70% 的水煤浆,并加入添加剂以控制水煤浆黏度和灰熔点。水煤浆通过煤浆泵加压后与高压氧一起通过烧嘴,喷入反应室,在 1 350 ~ 1 400 °C 温度下进行气化反应,生成的高温煤气经反应室底部的冷激室冷激或废热锅炉冷却回收热量后送往一氧化碳变换工序。灰渣进入灰渣锁斗,定期排入渣池。

德士古气化炉所制得的气体组成为:  $H_2$  30% ~ 40% ,  $CO$  45% ~ 55% ,  $CO_2$  15% ~ 20% ,  $CH_4$  < 0.1% ,  $(N_2 + Ar)$  0.2% ~ 0.5% 。

德士古气化炉的优点是可利用劣质煤,原料煤种广泛,只要灰熔点较低即可满足要求。缺点是耗氧量较高。因此比较适合有低灰熔点煤种的地区。



查一查 固定床连续气化法、沸腾床连续气化法的工艺流程及特点。

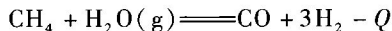
## 二、烃类蒸汽转化法

烃类与蒸汽的混物流经管式炉管内催化剂床层,管外燃料燃烧供热,使管内大部分烃类转化

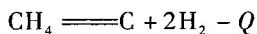
为  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ 。然后将此高温 ( $850 \sim 860 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 气体送入二段炉。此处送入合成氨原料气所需的加  $\text{N}_2$  空气,以便转化气氧化并升温至  $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$  左右,使  $\text{CH}_4$  的残余含量降至约  $0.3\%$ ,从而制得合格的原料气。

烃类主要是天然气、石脑油和重油。重油一般采用部分氧化法,而天然气和石脑油一般采用蒸汽转化法。石脑油的蒸汽转化过程与天然气蒸汽转化过程相近。天然气的主要成分为  $\text{CH}_4$ ,以天然气为原料的蒸汽转化反应为:

(1) 一段转化反应

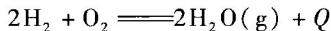


在某种条件下可能发生如下副反应:



该副反应既消耗原料,同时析出的炭黑沉积在催化剂表面,会使催化剂失去活性和破裂,故应尽量避免。工业上一般通过提高水蒸气含量和选择高性能的催化剂来避免析炭。

(2) 二段转化反应 催化剂床层顶部空间的燃烧反应:



催化剂床层中进行甲烷转化和变换反应:



想一想 为什么烃类蒸汽转化采用两段反应过程?

烃类蒸汽转化反应是吸热的可逆反应,高温对反应平衡和反应速率都有利。但即使温度在  $1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$  时,其反应速率仍然很低,因此需用催化剂来加快反应的进行。由于烃类蒸汽转化过程是在高温下进行的,且存在析炭问题,这样就要求催化剂除具有高活性、高强度外,还要具有较好的热稳定性和抗析炭能力。镍催化剂是目前工业上常用的催化剂。

烃类蒸汽转化法制取原料气流程均大同小异,都包括有一、二段转化炉、原料气预热、余热回收与利用。在一段转化炉,大部分烃类与蒸汽在催化剂作用下转化成  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ ,接着一段转化气进二段转化炉并在此加入空气,一部分  $\text{H}_2$  燃烧放出热量,床层温度升至  $1\ 200 \sim 1\ 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,继续进行甲烷的转化反应;二段转化炉出口温度约  $950 \sim 1\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$ ,二段转化目的是降低转化气中残余甲烷含量,使其含量小于  $0.5\%$  (体积分数)。

烃类蒸汽转化法系在加压条件下进行的,随着耐高温、高强度合金钢的研制成功,压力不断提高,目前已达  $4.5 \sim 5.0 \text{ MPa}$ 。



想一想 烃类蒸汽转化采用加压操作的利弊是什么?

以天然气和石脑油为原料制得的半水煤气,应满足下列工艺条件:

$(\text{CO} + \text{H}_2) : \text{N}_2$  (体积比) = 3.1 ~ 3.2

甲烷残余量 < 0.5%

氧气残余量 < 0.2%

炭黑含量 < 10 mg/Nm<sup>3</sup>

烃类蒸汽转化法是以气态烃和石脑油为原料生产合成氨最经济的方法。具有不用氧气、投资省和能耗低的优点。以天然气为原料合成氨,在工程投资、能量消耗和生产成本等方面具有显著的优越性。因此目前大型合成氨厂多数以天然气为原料。

### 三、重油部分氧化法

重油是 350 ℃ 以上馏程的石油炼制产品。根据炼制方法不同,分为常压重油、减压重油和裂化重油。重油的化学组成与物理性质有差别,但均以烷烃、环烷烃和芳香烃为主,其虚拟分子式可写成  $\text{C}_m\text{H}_n$ 。除碳、氢以外,重油中还有硫、氧、氮等组分,若将硫计入,可写为  $\text{C}_m\text{H}_n\text{S}_r$ 。

重油部分氧化是指重质烃类和氧气进行部分燃烧,由于反应放出的热量,使部分碳氢化合物发生热裂解及裂解产物的转化反应,最终获得以  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  为主要组分,并含有少量  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_4$  通常在 0.5% 以下)的合成气。

当油与氧混合不均匀时,或油滴过大时,处于高温的油会发生烃类热裂解,反应较复杂,这些副反应最终会导致结焦。所以重油部分氧化过程中总是有炭黑生成。

为了降低炭黑和甲烷的生成,以提高原料油的利用率和合成气产率,一般要向反应系统添加水蒸气,因此在重油部分氧化的同时,还有烃类的蒸汽转化以及焦炭的气化,生成更多的  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$ 。氧化反应放出的热量正好提供给吸热的转化和气化反应。重油中含有的硫、氮等有机化合物反应后生成  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{COS}$  等少量副产物。

重油部分氧化法制取合成气 ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) 的工艺流程由四个部分组成:原料重油和气化剂(氧和蒸汽)的预热;重油的气化;出口高温合成气的热能回收;炭黑清除与回收。图 2-4 为典型的谢尔重油部分氧化废热锅炉工艺流程。

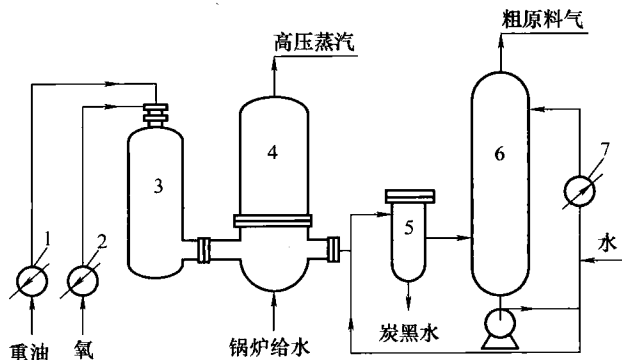
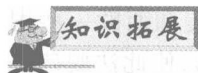


图 2-4 谢尔重油部分氧化废热锅炉工艺流程

1—重油预热器;2—氧预热器;3—气化炉;4—废热锅炉;  
5—炭黑捕集器;6—冷凝洗涤塔;7—水冷却器





### 节能型合成氨生产工艺

(1) 凯洛格工艺 美国凯洛格公司设计的第一套低能耗大型合成氨装置于1983年建成投产,吨氨能耗为29.31 GJ。20世纪90年代后,该公司与英国石油公司(BP)合作开发的更先进的合成氨工艺 KAAP 和 KRES 组合技术,将吨氨能耗降到25.96~27.21 GJ,这是对合成氨工艺的重大突破。KAAP 技术采用低温低压下高活性的氨合成 Fe 系催化剂。KRES 技术为自热式转化技术,设备由换热式一段转化炉和绝热式二段转化炉组成,从二段炉出来的热转化气通过换热向一段炉提供所需全部热量,使能耗大为降低。

(2) 布朗工艺 美国布朗公司的节能措施主要是减少燃料天然气用量,即减少一段转化炉负荷(出口  $\text{CH}_4$  含量从10%提高至30%左右),增大二段转化炉负荷并在此加入过量空气(产生大量反应热,提供残余  $\text{CH}_4$  转化所需热量),从而使一段炉温降低,燃料天然气用量减少。同时,采用深冷净化脱除过量的氮,并用燃气透平驱动空气压缩机,吨氨能耗为28.4 GJ。我国对引进的布朗装置的一段转化炉采用了低水碳比节能技术,氨合成采用了三塔三废热锅炉回路流程,利用余热产生高压蒸汽,进一步降低了能耗。

(3) ICI 工艺 英国 ICI 公司的 AM-V 流程,除了采用布朗工艺的一些节能措施外,最主要的特点是开发应用了在低温低压下活性好的氨合成 Fe-Co 催化剂。1988年 ICI 公司又开发了流程简化、规模缩小的 LCA 工艺,建成2套日产450 t 氨的装置,吨氨能耗为29.31 GJ,证明了中型合成氨装置也可达到与大型合成氨装置相当的节能水平。

(4) KPK 工艺 KPK 工艺是 KRES/PURIFIER/KAAP 的简称,该工艺包含了凯洛格、布朗工艺先进技术,主要有用换热式转化器替代传统的一段转化炉,采用钨系催化剂和深冷净化技术等,是新型的合成氨节能工艺。

## 第三节 原料气的净化

### 一、原料气的脱硫

合成氨原料气中,一般总含有一定数量的无机硫化物(主要是硫化氢  $\text{H}_2\text{S}$ ),其次是有机硫化物如二硫化碳( $\text{CS}_2$ )、硫氧化碳( $\text{COS}$ )、硫醇( $\text{RSH}$ )、硫醚( $\text{RSR}'$ )和噻吩( $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ )等。

硫化氢对合成氨生产有着严重的危害,它不但能与铁反应生成硫化亚铁腐蚀管道与设备,而且进入变换和合成系统,使铁催化剂中毒;进入铜洗系统,会使铜液中的低价铜生成硫化亚铜沉淀,使操作条件恶化,铜耗增加。因此,半水煤气中的硫化物,必须在进入变换、合成系统以前除去。脱硫硫化物的过程简称脱硫。脱硫的方法很多,根据所用脱硫剂的物理状态不同,可将脱硫方法分为干法和湿法两大类。

#### 1. 干法脱硫

所谓干法脱硫系采用固体吸收剂(或吸附剂)来脱除硫化氢或有机硫的方法。常见的干法脱