

怎 样 从成堆干餾煤气中 回 收 氨

侯美生 彭德洪写

石 油 工 业 出 版 社

內 容 提 要

本書用通俗的語言介紹了氨的形成，氨的理化性質，怎樣回收氨，以及回收氨的操作條件如何，和用哪些設備等。這是一本比較全面介紹回收氨的小冊子。

搞小型人造石油廠的同志們可以把這書作為選擇回收氨的方法的參考資料，也可作為擴大知識領域用的學習材料。

統一書號：15037·673

怎樣從成堆千竈煤氣中回收氨

侯美生 彭德洪寫

石油工業出版社出版（地址：北京六鋪炕石油工業區內）

北京市書刊出版業營業許可証出字第033號

石油工業出版社印刷廠印刷 新華書店發行

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張 $\frac{3}{4}$ * 14千字 * 印1—4,000冊

1959年2月北京第1版第1次印刷

定價（10）0.12元

目 录

一、緒言.....	1
二、干餾煤气中氨的形成.....	2
三、氨的回收.....	5
四、設備.....	17
五、結語.....	21

一、緒 言

自从中央提出全民办石油遍地开花的方针以来，在短短的几个月内，全国各地的小型人造石油厂就像雨后春笋般的建设起来了，这为我国人造石油工业揭开了新的一页。今后还要建立数以万计的小型人造油厂，为我国生产更多的石油产品，以满足我国国民经济的需要。

这些小型人造油厂都是以頁岩和煤为原料，用成堆干餾的办法来生产人造石油的。用成堆干餾的办法生产的人造原油，用簡易的加工方法（蒸餾焦化）就可以得到汽油、煤油、輕柴油、重柴油、石油焦等石油产品，还可以得到酚，杀虫剂与化工产品。因此，通过成堆干餾可以使煤和頁岩得到更好的綜合利用，使我們可以更有效的利用資源。

煤和頁岩在成堆干餾过程中除了生产焦油外，还能生产煤气、氨、半焦（煤）、頁岩灰（水泥原料）等有用的副产品。

成堆干餾的煤气中，氨含量是很高的，一吨頁岩或煤在干餾时所产生的氨，加以回收，折合成为硫酸有十多公斤。这样，通过各地小型厂，每年就可回收数十万吨硫酸。氮肥的肥效是很高的，一市斤硫酸可以使稻麦类增产3—5市斤。充分回收干餾煤气中的氮肥，对发展我国农业生产、提高粮食单位面积的产量，能起到重大的作用。

一个年产300吨的小型人造油厂，一年就可以收回約50吨的硫酸，可以增产粮食30万—50万斤，足供一千人吃一

年，因此这是一个不能忽视的重大问题。

二、干馏煤气中氨的形成

頁岩在成堆干馏时发生的煤气中氨含量最高达10克/米³；煤干馏时煤气中的氨则在4.2克/米³左右。因煤发生的气体量很大，总的含氨量二者相差不多。从这里看出，氨含量是很高的。表1是一些煤和頁岩成堆干馏时所得气体中的氨含量。

成堆干馏瓦斯中氨含量

表1

原 料	瓦斯中的氨含量， 克/标准立方米	每吨原料发生瓦 斯量，米 ³ /吨
撫 順 頁 岩	6—8克/标准立方米煤气	600
撫 順 烟 煤	2—4克/标准立方米煤气	
大 同 烟 煤	1克/标准立方米煤气	
桦 甸 頁 岩	0.8克/标准立方米煤气	
		1500

干馏气体中的氨是由原料（煤，頁岩等）中的氮素转化而来的，原料中的氮在干馏过程中一部分变成氨（ NH_3 ），氰化氨（ HCN ），氮气（ N_2 ），吡啶碱（ $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{N}$ ）等数种形态而存在于煤气或焦油中，大部分则残留在焦子或頁岩灰中。我国主要炼油原料的氨含量见表2。

煤中所含的氮，在炼焦产品中间的分配，大致如下：%

残留于焦炭中者	40.0%
以 N_2 转入炼焦气中者	35%
转为氨者	23.5%

轉为氰者

2.5%

某地頁岩在撫順式爐中干餾，所含的氮在产品中間的分配情况如下：

残留在爐灰中者

26.0%

元素氮及有机氮化物

22%

轉入焦油中

11.9%

轉为氮者

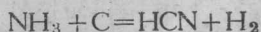
40.1%

在干餾过程中影响氮轉化为氮的因素很多：

1、原料 当然原料中氮素含量愈高，干餾时氮的生成量也愈高，但是各种原料，氮的轉化条件也是不同的，頁岩無論在炉子中加工或成堆干餾时，氮的轉化率达到40—50%，而煤在炼焦时，轉化率在25%左右，在成堆干餾时可以达到20%左右。

2、操作条件：

(1) 温度 根据炼焦的結果，氮形成的最有利温度为650—750°C，当温度超过800°C时氮的形成就緩慢了，而且氮又逐漸分解成为氰化氮。



在成堆干餾过程中，各煤层的温度都是由低逐漸升高，因此中間一定会经历一段形成氮的最有利条件。

(2) 洒水 干餾过程中增加洒水量可以提高氮的轉化率，这里由于水蒸汽和高温焦炭形成了水煤气（CO和H₂的混合煤气），提高了煤气中H₂的浓度，有利于NH₃的生成反应。我們知道，氮是由煤里的氮和氢在适当的条件合成的 $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ 。煤气中H₂的浓度大了，NH₃生成的机会就增多了。

成堆干餾操作过程中氮發生量

(石油二厂一仟吨大堆数据, 原料为撫順頁岩)

表 2

距离点火時間, 小时	7	11	15	17.5	24	29	32.25	39
氮量, 克/标准立方米	0.09	0.11	0.29	1.2	2.33	4.64	6.99	7.29
距离点火時間, 小时	47	51	56	60	67	71	75	80
氮量克/标准立方米	7.79	8.29	7.65	8.73	6.29	6.11	4.21	2.42
								停爐

各地氫及頁岩的含氮量及含油率

表 3

原 料 产 地	原煤含氮量, %	含 油 率 , %
山西大同煤田	0.8—1.15	7—10
山西渾源弯腰树煤田	4.7	10
江西乐平煤田	0.7—1.36(鐘家山)	12—19
內蒙扎賚諾尔(褐煤)	1.12	5.8
內蒙元宝山(褐煤)	0.95	7
吉林舒兰(褐煤)	1—1.2	7—11
江西萍乡高坑区	1.08—1.3	13—15
辽宁撫順露天矿	1.25	13—15
辽宁阜新	0.9	6—7
安徽淮南	1.0	12—13
福建长乐(泥炭)	1.6(干基)	7.5(干基)
广东高要县(泥炭)	0.8—1.5(干基)	40—80(干基有机質含量)
撫順西露天頁岩	0.52(干基)	6—8%
茂名頁岩	0.4—0.6(干基)	7.5—9.5%
梓甸頁岩	0.32(干基)	9.5%—10.5(干基)
甘肃寧街頁岩	0.49	6.95

(3) 火层厚度 在成堆干餾过程中火层厚度和氮的形成有着显著的关系。一般是初期火层薄, 氮的生成量很少, 中后期火层厚, 氮的生成量也增多, 例如頁岩成堆干餾, 初期煤气中氮含量祇有 $0.1-2$ 克/米³左右, 中后期却达到 $6-8$ 克/米³ (見表2)。

但是洒水量和火层厚度也是相互影响的, 因为洒水量也影响到火层的厚度。

根据我国炼油的資源来看, 氮含量都很高, 因而只要掌握好一定的操作条件, 我們一定能够回收到大量的氮肥。

三、氮 的 回 收

1、氮的物理化学性質及銨鹽

氮(NH_3)是具有刺激臭味的气体, 分子量等于17, 在标准状态下(温度 0°C , 压力760毫米水銀柱), 它的密度为 0.76 克/立升, 因此氮比空气要輕的多(空气为 1.293 克/立升)。

氮的临界温度为 132.4°C 。

氮的临界压力为 111.5 大气压。

氮在常温($+20^\circ\text{C}$), 九个大气压下, 可以轉变为液体氮。

氮在水中的溶解度很大, 溶解度随温度之升高而降低, 100 克水中氮的溶解克数見表4。

氮溶液的冰点很低, 含有 15% 氮的水的冰点为 -33°C , 含有 17% 氮的水的冰点为 -36.5°C 。

液态氮是最常用的冰冻剂, 广泛应用于冷冻工业系統。氮在 -33.0°C 的蒸发潛热为 327 卡/克。它的銨盐則是速效氮

氨 的 溶 解 度

表 4

溫 度 , °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
氨在100克水中的 溶解克数	98.4	68.6	53.1	44.0	30.4	22.4	15.8	10.4	6.1	2.6

肥，液态氨經氧化后，可以制造硝酸。

氨和其他物質化合而成为銨盐，銨盐一般可分为二类：

1. 揮发性銨盐 在常温或加热时，就能分解出氨的銨盐，叫揮发性銨盐。碳酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，碳酸氫銨 $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ ，硫化銨 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 氰化銨 (NH_4CN) 等都是揮发性銨盐。

2. 固定銨盐 这是指在常温和加热下不能分解出氨的不揮发性銨盐。这类銨盐若和苛性鈉、石灰乳等碱类混合加热，就能將氨分解出来。这种不揮发性銨盐叫做固定銨盐。硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，亚硫酸銨 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ 、硫氰化銨 (NH_4CNS) 、氯化銨 (NH_4Cl) 等都是固定銨盐。

2、 氨 的 固 定

干餾煤气中的氨，可以用各种方法进行固定，以生产各种氮肥，普通为硫酸銨、碳酸氫銨、氯化銨、磷酸銨和各种氨水等，現在分別敘述如下：

硫酸銨 煤气中的氨可以用硫酸，也可以用各种硫酸盐如石膏（硫酸鈣）、芒硝（硫酸鈉）、青矾（硫酸亚鉄）、明矾（硫酸鋁鉀）等来生产硫酸銨。

碳酸氫銨 煤气中的氨和二氧化碳及水作用生成碳酸氫銨肥料。

氯化銨 煤气中的氨可以和卤水、食盐水等作用，生成氯化銨肥料。

氨水 煤气中的氨，可以利用氨在水中的溶解性，制成稀氨水，直接作为肥料。也可以浓缩成为浓氨水使用（一般以水中含氨在 5 % 以下称为稀氨水，在 8 % 以上称为浓氨水。）

各地究竟采用那种方法生产此种肥料，可以根据当地的资源条件来确定，下面将分别加以介绍。

3、氨水的生产

干馏煤气可以在洗滌塔内用水噴淋，以回收煤气中的氨。由于氨在水中的溶解度随温度的降低而升高，因此回收氨的温度愈低愈好。

在 25—30°C 回收的氨水浓度约为 1 %，所以是稀氨水。一般煤气都冷却到 25°—30°C 才进行回收，要冷却到这样低的温度，只能在間接冷却器内进行，氨才不致損失。如果采用水直接冷却器，則氨就大部溶解在冷却水内。因冷却水用量很大，祇能得到浓度非常低的氨水溶液，在使用和浓缩上造成困难。

但是根据氨水的性質，我們認為也可以采用冷却循环水。

氨水的取得可以采取二个流程。

1. 煤气間接冷却回收氨水流程：

干馏煤气經過間接冷却器，冷却到 25—30°C，焦油

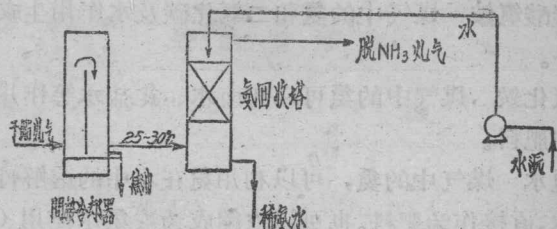


图 1

就在间接冷却器内冷凝下来。煤气再进入氨吸收塔。塔顶喷入冷水，煤气自塔底逆流向上，和冷却水相接触，氨就溶于水中，形成稀氨水，自塔底流出。在25—30°C回收的氨水浓度约为1%。

在炼焦化工厂中，生产稀氨水都是采取这样的流程，这个流程的缺点是间接冷却器需要耗用大量钢材，这在小厂中较不易办到。

2. 煤气直接冷却回收氨水流程：

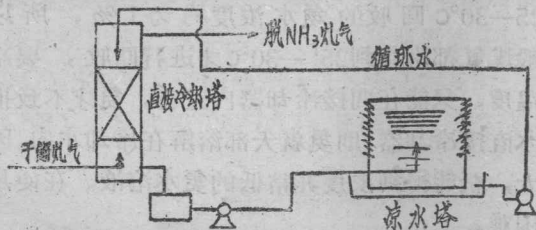


图 2

干馏煤气通入直接冷却塔的底部，塔顶喷入冷水，煤气一方面为冷水所冷却，一方面氨也溶解于水中，随冷却水一起流出。但是煤气采用直接冷却。需要大量的冷却水，一个年产300吨焦油的小型厂，煤气自50°C冷至30°C，每小时要喷

入10吨冷水，这样形成的氨水浓度过低，给使用和氨水的浓缩带来困难。考虑到1%浓度的稀氨水，氨的蒸气压不很高，因此，就可采用循环水来收氨，以提高氨水中氨的浓度。这样的流程是需要增加一个循环水的冷却塔（凉水塔），即塔底流出的冷却水用泵打到循环水冷却塔内，进行冷却，再打回煤气冷却塔内应用，当然不可避免的是经过喷散冷却，部分氨就会和水蒸汽一起逸出，形成蒸发损失。

含氨量极微的稀氨水（浓度1%左右）可以直接作为肥料使用，肥效和一般氮肥是一样的。也可混入其他肥料中一起使用。頁岩干餾的冷却水含酚量极微，但烟煤和褐煤干餾时的冷却水，酚含量就高，酚含量高时对生物有害。

稀氨水内的杂质可以用蒸馏浓缩的办法来提纯，以得到8%—15%的不含酚类杂质的浓氨水。氨水蒸馏设备在大厂中较为复杂，但是小型厂，氨水的产量不大，就可采用化工部介绍的简单蒸馏法。这个简单的办法是将稀氨水装在蒸馏桶内，蒸馏桶可用薄钢板焊接，也可用汽油桶代替。为了使稀氨水内的氨气儘快的蒸馏和分解出来，必须加入石灰乳（石灰水）。石灰乳的加入量，可根据稀氨水中的含氨量来决定，一份氨需要加普通石灰4到5份。在蒸馏桶上再接一根精馏柱（在50加侖的蒸馏桶上可安装一个直径15厘米，长1米的鑄鉄管蒸馏柱），内装木炭或焦炭小块作为填料。精馏柱和冷凝器相连接，冷凝器也可用汽油桶或暖汽片浸在水里代替。

这样得到的氨水浓度可达8—15%。浓氨水中就没有酚或焦油等有害物质，可以直接作肥料。

根据中国农业科学院土壤肥料研究所的试验，氨水在水稻上追肥使用的肥效和一般氮肥相同。

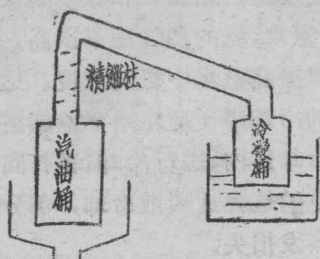


图3

收氨。

广东茂名和云南等地的农民使用了含氨废水作肥料，因而使农作物得到丰产，这也是一个极好的证明。

由于回收氨水不需用其他物品如硫酸等，因此我国不少地区，特别是靠近农村的小厂，可以采用这样的方法来回收氨。

4. 硫铵的制造

硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，亦称硫铵，俗称肥田粉，含氮量20.21%，是白色结晶或粉末。从页岩干馏气中回收的硫铵为微红色。硫铵极易溶于水，它的肥效很高，适应性大，一般土壤和作物都能用。也可用硫铵溶液直接施肥。回收硫铵一般均用硫酸，目前硫酸供应困难，也可以用硫酸盐类如石膏、芒硝、青矾等来制造硫酸。

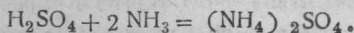
用硫酸法回收硫铵

石油工业部设计的小型人造油厂（页岩油）回收干馏煤气中的氨生产硫铵是在填充式吸收塔内进行的，现在新修改的设计则采用了喷淋式塔，其流程如图4：

干馏煤气自集合管引出后（为了提高氨回收效率，保持瓦斯温度在70—75℃范围内，先进入喷淋式氨回收塔内。喷淋塔是没有填料的空塔，上下均有特制的喷头将循环的含游离酸3—4%的硫铵液喷成很细的液滴，与自塔下部通入的

瓦斯逆流接触，瓦斯中的氨即被吸收，其化学反应为：

硫酸 + 氨 = 硫酸铵



生成的硫酸铵溶液从塔底流入硫酸铵液槽（可用缸代替）。为提高硫酸铵的浓度，用耐酸泵将铵液自槽中抽出。打入塔顶循环使用。溶液内的硫酸浓度要经常保持3%—4%，当浓度降低，可再补充新酸。如此连续循环，硫酸铵溶液的浓度可以达到35—40%左右。

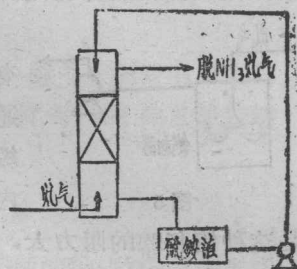


图4

所得硫酸铵溶液可以直接施肥，但是要检定溶液中是否含有游离酸。若含有部分游离酸，使用时必须中和，以免损害农作物。中和可用石灰乳（石灰溶液）加入硫酸铵液内。如果要得到结晶的硫酸铵，则经中和以后的溶液滤去沉淀硫酸钙，在大锅中蒸发，把水份蒸去后可以得到硫酸铵的结晶或粉末。北京、福建、抚顺等地的小型人造油厂从頁岩、泥煤、烟煤的成堆干馏煤气中，用此法都收到了硫酸铵溶液和硫酸铵结晶，回收效率可达到90%以上。

氨的回收和成堆干馏冷凝系统的流程操作有很大的关系。在氨回收塔以前如果采用水直接冷却和水封，就会有大量的氨损失，溶于冷却水中。如经过一个水封，水温为50—60℃，损失氨即达煤气中氨总量的15—20%，经冷却塔损失更多。为了要在氨塔内全部回收，则必须提高前面水封及直接冷却塔的温度，减少氨的溶解度，但这样也就会使焦油冷

却不好，因此采用水直接冷却时最好能将氨回收塔排列在前面，冷却塔排列在后面，同时水封的水应能循环使用。

硫酸吸收也可在饱和器内进行，其流程如图 5。

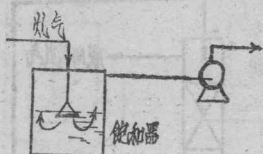


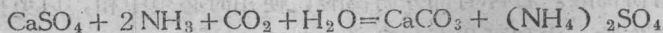
图 5

煤气进入饱和器中，饱和器内盛有浓度为 5—10% 的硫酸溶液，煤气通过硫酸溶液后，进入饱和器上部，经煤气出口管逸出。在新式的煤焦厂内，都是采用饱和器来回收硫铵，但是

这种饱和器的阻力大，达到 400—450 毫米水柱。

不用硫酸法回收硫铵

(1) 石膏法回收硫铵 石膏是硫酸的钙盐，分子式是 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。用石膏制硫铵的反应是：



石膏 + 氨 + 二氧化碳 + 水 = 碳酸钙 + 硫铵。

因为碳酸钙的溶解度比硫酸钙要小，所以可制成硫铵。反应在 50°C 时进行。

用石膏制备硫铵要在吸收饱和器内进行，其流程如图 6 所示：

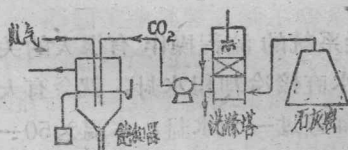


图 6

煤气通入饱和器，二氧化碳气 (CO_2) 亦从器上部通入。二氧化碳气可由烧石灰的石灰窑制取， CO_2 浓度约为 35—40% 左右。 CO_2 气

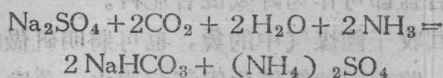
经过洗涤后，用一个抽风机将它送入器内。在饱和器中部加入石膏悬浊液。悬浊液的配制可将含有结晶水的石膏先行煅

烧去水，再磨成石膏粉和水作成悬浊液。悬浊液和二氧化碳及煤气中的氨作用反应生成硫铵，同时生成细致的沉淀碳酸钙，每隔一定时间从饱和器底部放出。为了不使石膏细粉沉淀堵塞底部放出口，需不时放出。

当溶液内的石膏粉全部作用完后，就可将溶液取出，除去沉淀碳酸钙，用大锅蒸发去水后，就可得到白色粉状结晶。

用芒硝回收硫铵

芒硝 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$) 就是天然硫酸钠，我国产地也很多。用芒硝不仅可以制得硫铵，而且还有纯碱 (NaHCO_3) 同时生成。用芒硝制硫铵的化学反应是：



芒硝 + 二氧化碳 + 水 + 氨 = 纯碱 + 硫铵。

其回收方法也可在吸收塔内进行，流程如下：

将含 NH_3 的煤气和自石灰窑来的二氧化碳气通入塔底，在塔顶喷入 Na_2SO_4 溶液，气体和液体在塔内充分混和，形成的硫铵溶液流入槽内，由泵再打入塔顶循环，以提高硫铵的浓度。碳酸氢铵结晶从溶液中分离出来以后，再将溶液蒸发就可得到硫铵结晶。

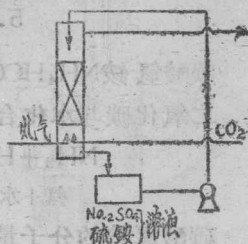
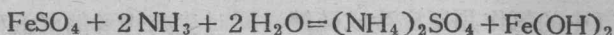


图 7

用青矾制硫铵

青矾是硫酸亚铁 (FeSO_4)，在煤矿地下水含量甚

丰。用硫酸亚铁回收硫铵的化学反应为:



硫酸亚铁的溶液和氨作用生成硫铵溶液和氢氧化铁的沉淀,将氢氧化铁沉淀滤去蒸发即得硫铵结晶,回收的流程可在饱和器或吸收塔内进行。

用明礬制鉀氨混肥

明矾 ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 是硫酸铝和硫酸钾的混合盐。一般制铵钾肥的是将明矾石于 $500-600^\circ\text{C}$ 煅烧后用 6% 氨溶液浸取,得到 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的饱和溶液。 K_2SO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的重量比约为 3:7, 经蒸发结晶, 此混合盐即可作为钾氨混合肥料。

用明矾回收干馏煤气中的氨, 也可将明矾做成溶液在吸收塔内进行, 将生成的氢氧化铝沉淀滤去, 蒸发结晶就是混钾氮肥。

5. 碳酸氢铵的制造

碳酸氢铵 NH_4HCO_3 是白色结晶, 可作为发酵剂, 是由氨、二氧化碳与水化合而成, 其反应为:



氨 + 水 + 二氧化碳 = 碳酸氢铵

碳酸氢铵的分子量为 79.10, 真比重 1.57, 假比重 0.75, 在水中的溶解度随温度升高而加大。

碳酸氢铵是挥发性铵盐, 极易分解, 在 20°C 以下基本是稳定的, 在 $35-60^\circ\text{C}$ 时开始分解, 有水份存在时, 分解加剧, 因此碳酸氢铵必需用密闭的容器装盛, 即使这样, 分解