

绪 论

化工生产技术，系指将原料物质主要经过化学反应转变为产品的方法和过程，包括实现这种转变的全部化学的和物理的措施。本课程的主要内容是研究合成氨、化学肥料、硫酸、硝酸、纯碱、烧碱等典型无机化工产品的生产技术，包括产品的原料、生产方法、生产原理、工艺条件、工艺流程、主要设备及操作控制等。

一、无机化学工业的地位和作用

无机化学工业的产品种类繁多，大宗的无机化工产品有硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨和氮、磷、钾等化学肥料，它们在国民经济中占有重要地位。其中的硫酸、硝酸、盐酸、纯碱、烧碱、合成氨等属于基本化工原料，其年产量一定程度上反映一个国家的化学工业发展水平。

合成氨是最重要的化工产品之一，其产量居各种化工产品的首位。氨本身是重要的氮素肥料，其他氮素肥料也几乎都是先合成氨，然后加工而成的。农业上使用的氮肥，如尿素、硝酸铵、碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵以及各种含氮混肥和复肥，都是以氨为原料。氨不仅可用来制造肥料，亦是重要的化工原料，无机化学工业中的硝酸、纯碱，含氮无机盐，有机化学工业中的含氮中间体，制药工业中的磺胺类药物、维生素、氨基酸，化纤和塑料工业中的己内酰胺、己二胺、甲苯二异氰酸酯、人造丝、丙烯腈、酚醛树脂等，也都直接或间接用氨作为原料。氨还应用于国防工业和尖端技术中。制造三硝基甲苯、三硝基苯酚、硝化甘油、硝化纤维等多种炸药都消耗大量的氨。生产导弹、火箭的推进剂和氧化剂，同样也离不开氨。

化肥工业对农业发展的重要性不言而喻。施用化肥，对于提高农作物产量和质量，其效果非常显著，国内外公认化肥对农业增产的贡献约占 40%，故使用化肥已经成为发展农业的最重要措施之一。我国是一个拥有 12 亿人口的大国，占世界总人口约 22%，但耕地面积却只占世界耕地面积的 7%，而且耕地逐年减少，人口逐年增加。在这种情况下，为了保证粮食的供给，提高粮食单产是最有效的措施之一。因此，化肥工业在我国显得尤为重要。

硫酸是一种十分重要的基本化工原料，是产量很大的化工产品，工业生产已有二百六十多年历史，曾被誉为“工业之母”。它不仅是化学工业许多产品的原料，而且还广泛应用于其他各个工业部门。化肥生产中某些磷肥、氮肥和多元复合肥料，都需用大量的硫酸。硫酸用于生产多种无机盐、无机酸、有机酸、化学纤维、塑料、农药、医药、颜料、染料及中间体等。它还是重要的化学试剂。在石油炼制、冶金、国防、能源、材料科学和空间科学中，硫酸用作洗涤剂，用于制造炸药、提取铀、生产钛合金的原料二氧化钛、合成高能燃料等。

氯碱工业也是重要的基础原料工业。氯碱产品广泛应用于国民经济的各个部门，是人民生活衣、食、住、行不可缺少、与国计民生息息相关。在化学工业中，以氯碱工业产品为原料生产的产品有千余种，氯碱产品广泛应用于化学工业的各个领域。医药工业中，现有 300 种左右的药品以氯碱产品为原料，而各种医用树脂也需要大量烧碱、氯气为原料。轻工业中，造纸行业用碱量居各行业之首，其他如油脂化工、感光材料等的生产均使用烧碱和氯

气。纺织工业中，各种纺织产品大多使用氯碱产品。另外，在农业、建材、冶金、电力、电子、国防、石油、食品加工等各行业、各部门也均使用氯碱产品。

无机化工产品中还有应用面广、加工方法多样、生产规模较小、品种为数众多的无机盐，即由金属离子或铵离子与酸根阴离子组成的物质，例如硫酸铝、硝酸锌、碳酸钙、硅酸钠、高氯酸钾、重铬酸钾、钼酸铵等，约有 1300 多种。

除盐类产品外，还有多种无机酸（磷酸、硼酸、铬酸、砷酸、氢溴酸、氢氟酸等等）；氢氧化物（钾、钙、镁、铝、铜、钡、锂等的氢氧化物）；元素化合物（氧化物、过氧化物、碳化物、氮化物、硫化物、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、氢化物、氰化物等）；单质（钾、钠、磷、氟、溴、碘等）。

工业气体（氧、氮、氢、氯、氨、氩、一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫等）也属于无机化工产品。

这些化工产品虽然生产规模较小，但也广泛应用于国民经济的各个部门，是不可或缺的。

二、无机化学工业的发展概况

化学工业是应人类生活和生产的需要而发展起来的，化工生产的发展也推动了社会的发展。

18 世纪以前，化工生产均为作坊式手工艺，像早期的制陶、酿造、冶炼等。18 世纪初叶建成了第一个典型的化工厂，即以含硫矿石和硝石为原料的铅室法硫酸厂，当然，它也是第一个典型的无机化工厂。1791 年路布兰法制碱工艺出现，满足了纺织、玻璃、肥皂等工业对碱的大量需求，有力地推动了当时在英国开始的产业革命。该法对化工的发展有很大贡献，其中的洗涤、结晶、过滤、干燥、煅烧等化工单元过程的原理一直沿用至今。从 18 世纪到 20 世纪初期，接触法制硫酸取代了铅室法，索尔维法（氨碱法）制碱取代了路布兰法，以酸、碱为基础的无机化工初具规模。同期，在德国首创了肥料工业和煤化学工业，化肥在农作物增产中起了重要作用。20 世纪初，化学家哈伯（F.Haber）发明了合成氨技术，并于 1913 年在工程师伯希（C.Bosch）的协助下建成世界上第一个合成氨厂，促使氮肥及炸药等工业迅速发展。合成氨工艺是工业上实现高压催化反应的第一个里程碑，在原料气制造及其精制方法、催化剂研制和开发应用、工艺流程组织、高压设备设计、耐高温高强度材料的制造、能量合理利用等方面均创建了新的知识领域，积累了丰富的资料和经验，有力地促进了化学工业的发展，被誉为近代化学工业的开端。

1. 合成氨工业

氨是 1754 年普里斯特利（Priestley）加热氯化铵与石灰混合物时发现的。1784 年伯托利（C.L.Berthollet）确定氨由氮和氢组成，随后，人们开始研究用氮和氢合成氨，并进行各种实验，但未获得实质性的突破。19 世纪末，物理化学得到蓬勃发展，化学热力学、反应动力学概念的建立对氨合成的研究及实现工业生产起到了重要作用。1909 年，哈伯用钨作催化剂，在 17.5~20.0 MPa 和 500~600℃ 下获得 6% 的氨。1910 年哈伯在工程师伯希的帮助下，建成了 80 g/h 的实验装置。1911 年米塔希（Mittasch）研究成功了以铁为活性组分的氨合成催化剂，使合成氨实现工业化具备了更有利的条件。1913 年在德国奥堡巴登苯胺纯碱公司建成了一套日产 30 t 的合成氨装置。自 1913 年合成氨实现工业生产至今已有 90 年的历史，90 年来，随着合成氨需要量的增长、石油工业的发展及新工艺新技术的不断

涌现，合成氨工业在生产技术上发生了重大变化。20世纪60年代，美国凯洛格（Kellogg）公司首先利用工艺过程的余热副产高压蒸汽作为动力，相继建成日产600 st（544.31 t）和1000 st（907.19 t）的氨厂，实现了单系列合成氨装置的大型化，这是合成氨工业的一次重要突破。20世纪70年代，计算机技术应用于合成氨生产过程，使操作控制产生了质的飞跃。近年来，合成氨生产技术的改进在很大程度上是以降低能耗为目标的。以天然气为原料的日产1000 t的合成氨装置吨氨能耗已从70年代的40.19 GJ下降到29.31 GJ左右。其中有竞争能力的是美国布朗（S.F. Braun）公司深冷净化工艺、英国帝国化学工业公司AM-V工艺和美国凯洛格公司MEAP工艺。

我国合成氨工业于20世纪30年代起步，当时仅在南京、大连两地建有氨厂，最高年产量不过50 kt（1941年），此外在上海还有一个电解水制氢生产合成氨的小车间。新中国成立后，经过数十年的努力，已形成了遍布全国、大中小型氨厂并存的氮肥工业布局，1999年合成氨产量为34 310 kt，排名世界第一。

我国合成氨工业的发展是从建设中型氨厂开始的。20世纪50年代初，在恢复与扩建老厂的同时，从前苏联引进以煤为原料、年产50 kt的三套合成氨装置，1957年先后建成投产。在试制成功高压往复压缩机和氨合成塔后，标志着我国具有自力更生发展合成氨的工业条件，于是自行设计与自制设备，陆续建设了一批年产50 kt的中型氨厂。60年代随着石油、天然气资源的开采，又从英国引进以天然气为原料的加压蒸汽转化法、年产100 kt合成氨装置，并且从意大利引进以重油为原料的部分氧化法、年产50 kt合成氨装置，从而形成了煤、油、气原料并举的中型氨厂生产体系。迄今为止，我国已建成50多座中型氨厂。为了适应农业发展的迫切需要，1958年我国著名化学家侯德榜提出碳化法合成氨流程制取碳铵新工艺，从20世纪60年代开始在全国各地建设了一大批小型氨厂，1979年最多时曾发展到1539座，2000年仍有600多家，其产量仍占我国合成氨产量的一半以上。20世纪70年代是世界合成氨工业大发展的时期，由于大型合成氨装置的优越性，我国陆续从国外引进并建成了29套年产300 kt合成氨联产尿素的大型装置。这些大型合成氨装置的建成投产，不仅较快地增加我国合成氨产量和提高生产技术水平，而且也缩小了与世界先进水平的差距。

此外，我国已经能自行设计年产300 kt级的大型合成氨联尿系统。第一套我国自行设计以石脑油为原料的年产300 kt合成氨装置于1980年建成投产。而以天然气为原料的我国第一套年产200 kt氨的国产化大型装置，于1990年在四川化工总厂建成，吨氨能耗已达到30.20 GJ。

展望21世纪，合成氨装置将继续朝着大型化、集中化、自动化、低能耗与环境型的方向发展。并形成具有一定规模生产中心。单系列合成氨装置的能力将从1000~1350 t/d提高至1500~2000 t/d。预计21世纪以下技术可能实现突破并工业化：①气体分布更均匀，阻力降更小、更合理的合成塔内件；②无毒、无害、吸收能力更强、再生能耗更低的净化技术；③采用低压（3.0~6.0 MPa）高活性的氨合成催化剂，实现等压合成；④合成回路增设变压吸附系统，即在接近合成温度和压力条件下，选择一种对氨比对H₂、N₂更具有吸附能力和更强选择性的吸附剂，实现一次循环即获得纯氨产品以及未反应N₂、H₂再循环利用；⑤建立合成氨装置的精确的数学模型，采用APC技术，如模型多变量预估控制和在线优化控制。另外，生物固氮技术也有望在21世纪取得突破性进展，实现合成氨生产的革命性改变。

2 化学肥料工业

磷、钾肥工业始于 19 世纪中叶，氮肥工业从 1913 年氨合成法研究成功之后，才开始立足于世。

氮肥工业发展虽迟，但发展速度很快。氮肥中，尿素含氮量最高，它的发展尤其迅速，生产装置日趋大型化，目前单系列大型尿素装置已达年产 800 kt，硝酸铵的发展也很快，现已有年产硝酸铵 450 kt 的生产装置。磷复肥中，磷铵发展迅速，磷酸二铵最大的单系列规模已达到年产 700 kt。

最初的化肥工业，在相当长的时期内，是以生产单元肥料为主。到了 20 世纪 50 年代，由于农业生产出现新的需求和化肥工业本身的可能，复合肥料开始发展起来。从 60 年代开始，复合肥料发展速度极快，现在美国、西欧和日本，化肥消费结构中有 35%~45% 的氮、80%~85% 的磷和 85%~95% 的钾是由复合肥料提供的。

目前，化学肥料生产的发展趋势是营养元素含量高的比含量低的发展快；复合肥料比单元肥料发展快；液体肥料比固体肥料发展快。与此同时，各种新型肥料也开始研制并发展起来。如缓释肥料（包括控制释放肥料）、液体肥料、包膜肥料、微量元素肥料、稀土复合肥料、磁化肥料、生物活性肥料及有机复合肥料等。含有农药、除草剂的复混肥料等也开始研制并投入工业生产，使化肥向具有复合型、功能型和高利用率的方向发展。为适应绿色化学发展的需要，用微生物细菌分解磷矿和钾矿制磷肥和钾肥的研究已取得进展，这将对消除环境污染、生产清洁化肥具有重要作用。

我国的化肥工业起步较晚，建国初只有硫酸铵和硝酸铵两个品种。现在，已发展成为具有多种类型、比较完整的工业体系。大中小型化肥装置都能自行设计、制造和安装。全国化肥产量 1949 年为 6 kt(N)，到 2000 年产量已达到 31.86 Mt(N+P₂O₅+K₂O)，居世界第一位。我国的化肥工业虽然发展很快，但面向迅速发展的农业还不能满足需要。一是数量不足；二是产品比例失调，多氮少磷缺钾；三是复合肥料比例低，高浓度化肥比例低；四是国产化大型装备差。

今后，我国化肥工业的发展方向主要围绕以下几方面：①调整产品结构，由于氮肥基本能满足农业的需求，应重点发展钾肥、磷肥、复合肥料及其他特殊肥料；对于氮肥及磷铵等装置，采用先进技术，向大型化方向发展，同时应加快国产化进程；开发可控缓释化肥，提高化肥利用率。

3. 硫酸工业

制取硫酸，始于 8 世纪。当时的炼金学者蒸馏绿矾（FeSO₄·7H₂O）制得了硫酸。1736 年有人用氮的氧化物使 SO₂ 催化氧化成 SO₃。1740 年有人将硝石与硫磺在玻璃瓶中混合燃烧来生产硫酸，并建成世界上第一座硫酸厂。1746 年采用铅室代替玻璃瓶，这就是所谓的“铅室法”制酸。

世界上接触法硫酸生产装置始建于 19 世纪末 20 世纪初。最初，采用铂催化剂，1913 年，德国 BASF 公司开发出钒催化剂，此后，钒催化剂得到广泛应用。20 世纪 50 年代初，德国和美国同时开发成功硫铁矿沸腾焙烧技术。1964 年，德国拜耳公司首先采用两转两吸技术。70 年代初又建成年产 500 kt 硫磺制酸装置和年产 360 kt 硫铁矿制酸装置。90 年代以来，单系列大型装置的生产能力不断增大，90 年代初，加拿大的一家公司采用美国孟山都技术，建成 2900 t/d 冶炼烟气大型制酸装置；1995 年，美国一家公司的 3500 t/d 炼铜烟气制酸装置投入生产；1998 年，澳大利亚一家公司建成的硫磺制酸装置生产能力达 4400 t/d。

近年来，国外还出现了三转三吸工艺和加压法转化流程。在催化剂开发方面，力求催化剂活性高、起燃温度低、抗毒性能好、寿命长。丹麦托普索公司开发出的 VK69 新型含钨钒催化剂，对于两转两吸流程，总转化率可达 99.9% 以上。与此同时，在低位热能回收利用、低浓度 SO_2 烟气回收及填料塔的改进等方面也有较大进展。

我国的硫酸工业在化学工业中是建立较早的。1874 年建成中国最早的铅室法装置，1876 年投产，日产硫酸约 2 t，用于制造无烟火药。1934 年，第一座接触法装置投产。1949 年以前，中国硫酸最高年产量为 180 kt (1942 年)。1949 年以后，我国硫酸工业发生巨大的变化，20 世纪 50 年代至 70 年代，在恢复、扩建和改造的基础上，新建不少中小型装置，硫酸产量有较大增加。1979 年硫酸产量达 6.998 Mt (100% H_2SO_4 计)。80 年代后，引进了一批大型生产装置，使得硫酸产量有进一步增加。2000 年产量为 24.27 Mt (以 100% H_2SO_4 计)，仅次于美国，居世界第二位。与此同时，我国硫酸工业在技术上也有明显提高。1966 年试验成功两转两吸工艺，1980 年又试验成功沸腾转化工艺。1978 年在江西建成第一套年产 367 kt 冶炼烟气制酸大型装置。适合于 SO_2 浓度较低的冶炼烟气非稳态转化工艺也在 90 年代初应用于工业生产。其他如磷石膏制硫酸联产水泥，新型催化剂开发等均有一定的进展。

目前，生产硫酸的原料从世界范围来看，硫磺制酸的比重最大，硫铁矿制酸的产量逐年下降。将来硫酸工业的改进主要在以下几个方面。①装置大型化，发达国家新建装置的规模一般为年产 300~900 kt。②设备结构和材料的改进，这方面的进展是近 20 年来硫酸工业技术发展的主要表现。③节能与废热利用。更合理地利用含硫原料燃烧热以及 SO_2 转化的反应热，采用 HRS 低温位热量回收系统，提高废热利用率。为节省系统动力，可提高原料气中 SO_2 浓度，广泛采用环状催化剂、大开孔率填料支承结构、新型填料等技术。④生产的计算机管理与控制。⑤减少污染物排放，保护环境。使用高活性含钨催化剂和“3+2”五段催化床层可使转化率达到 99.9% 以上，采用新型异鞍及波纹填料可使吸收率达 99.99%。

4. 氯碱工业

1890 年，德国在哥里斯海姆建成世界上第一个工业规模的隔膜电解槽制烧碱装置，它是氯碱工业开端的标志。1892 年美国卡斯特纳 (K.Y.Castner) 和奥地利人凯纳 (C.Keuner) 同时提出了水银法，但该法的最大缺点是汞对环境的污染，现已基本趋于淘汰。我国于 1999 年淘汰此法。

阳极材料最初用烧结碳 (电阻太大) 和铂 (成本太高)，1892 年发明人造石墨电极，从此，隔膜法及水银法电解所用阳极一直采用石墨。它的缺点是消耗快，消耗造成极距变大因而耗电增加。1968 年，金属阳极问世，世界各国相继在电解工业采用。用金属阳极取代石墨阳极，在氯碱工业中是一次重大的技术进步，同时也为离子膜电解槽的出现创造了良好的条件。20 世纪 50 年代，在有机高分子材料研究进展的推动下，电解法制碱技术引进了高分子材料，开始研究离子交换膜 (简称离子膜) 法电解制碱技术。1966 年美国杜邦 (Dupont) 公司开发出了化学稳定性良好的离子交换膜，并于 1975 年由日本旭化成公司开始应用于工业化生产。离子膜法具有能耗低、产品质量高、装置占地面积小、生产能力大及能适应电流波动大等优点。所以，该法一经问世，就显示出其生命力，在现代氯碱工业应用越来越广泛。在日本，已全部采用离子膜法进行生产。

我国氯碱工业是在 20 世纪 20 年代才开始创建的。第一家氯碱厂是上海天原电化厂，于 1930 年正式投产。到 1949 年为止，全国共有氯碱厂 9 家，年产烧碱仅 15 kt，氯产品也仅有

盐酸、液氯和漂白粉等。解放后，我国的氯碱工业得到迅速发展，烧碱产量持续快速增长。2000 年我国烧碱产量达 6678.8 kt，仅次于美国，居世界第二位。在产量不断增加的同时生产技术也取得了长足进步。20 世纪 50 年代中期研制成功的立式吸附隔膜电解槽，接近当时的世界水平。70 年代初成功开发出金属阳极电解槽，1974 年在上海天原化工厂投入工业化生产，在金属阳极领域接近当时的世界水平。1986 年我国引进第一套离子膜法烧碱装置。现在，我国烧碱的主要生产装置已达到 20 世纪 90 年代初的世界先进水平。上海天原化工厂研制的 C₃₀-I_{NG}型固定式小极距隔膜电解槽已达到引进的 MDC-55 型电解槽的同等水平。北京化工机械厂开发出的国产复极式离子膜电解槽（GL 型），使我国成为世界上除日本、美国、英国、意大利、德国等少数几个发达国家之外能独立开发、设计、制造离子膜电解槽的国家之一，除此之外，我国在金属扩张阳极、活性阴极、改性隔膜及固碱装置等方面的技术都有很大进展。

从目前来看，离子膜法在世界上被公认为是氯碱工业的发展方向，上世纪 80 年代以来，新建的氯碱厂普遍采用离子膜法制碱工艺，预计现有的隔膜法及水银法氯碱厂也将逐步转换为离子膜法氯碱厂。

三、学习本课程的基本要求

本课程是理论与实践密切结合的技术学科，不仅需要应用化学和物理等的基础知识，建立完整的专业理论体系，而且要用到工程和技术经济的知识以处理实际问题。因此，它不像基础科学学科那样有很明显的学科体系。对于初学者来说，它初看起来庞杂繁琐，这就要求学习前认清这门课程的特点。学习时，主要应针对如下几方面：原料的选择和预处理；生产方法的选择及方法原理；设备（反应器和其他）的作用、结构和操作；催化剂的选择和使用；其他物料的影响；影响操作条件的因素和操作条件的选择；工艺流程组织；生产操作控制；产品规格和副产物的分离与利用；能量的回收和利用；不同工艺路线及流程的技术经济评比等。

由于本课程涉及的知识面广，在学习时要注意点面结合，建立起知识内容的构架，重点内容应深入细致地探究。对于典型过程，要求理解并掌握工艺原理、选定工艺条件的依据、工艺流程的确立及特点、不同反应设备的结构特点等。对于典型产品的不同原料、不同工艺路线应进行分析比较，比较其技术经济指标、能量回收利用方法、副产物回收利用和废料处理方法等，找出其各自的优缺点。由于本课程的综合性和实践性，学习中应注意培养分析问题和解决问题的能力，应注意综合运用，特别强调理论和实践相结合，应安排更多的机会适时接触生产现场。只有这样，才能把这门课学好。

第一篇 合成氨

合成氨生产，首先必须制取含氢和氮的原料气。氮气来源于空气，可以在低温下将空气液化，分离而得；也可在制氢过程加入空气，直接利用其中的氮。合成氨生产大多采用后一种方式提供氮。氢气的主要来源是水和碳氢化合物中的氢元素，以及含氢的工业气体。

合成氨生产常用的原料包括：焦炭、煤、焦炉气、天然气、石脑油和重油。

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。

原料气的制取制备含有氢气、一氧化碳、氮气的粗原料气。

原料气的净化指除去原料气中氢气、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。

原料气压缩与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。

一、各种原料制氨的典型流程

(1) 以煤为原料的合成氨流程我国以煤为原料的中型合成氨厂多数采用 20 世纪 60 年代开发的三催化剂净化流程，采用脱硫、低温变换和甲烷化三种催化剂来净化气体。以煤为原料的小型合成氨厂则采用碳化工艺流程，用浓氨水脱除二氧化碳，生成的碳酸氢铵经结晶，分离后即产品。两种工艺流程如图 1、图 2 所示。

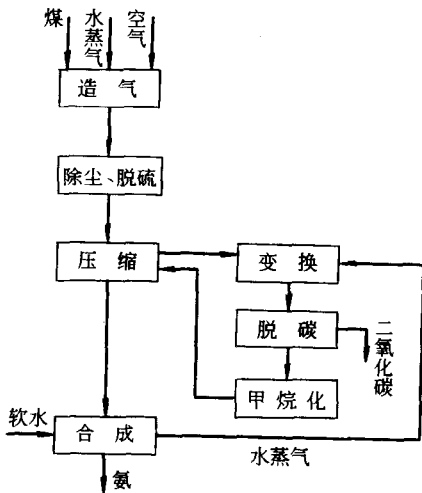


图 1 中型合成氨厂流程

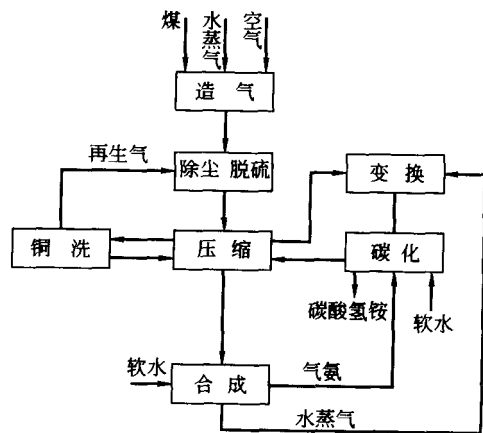


图 2 生产碳酸氢铵流程

(2) 以天然气为原料的合成氨流程天然气、炼厂气等气体原料制氨的工艺流程如图 3 所示，其稍加改进也可以用于石脑油为原料。流程中使用了 7~8 种催化剂，需要有高净化

度的气体净化技术配合。例如，使用钴钼加氢催化剂和氧化锌脱硫剂，可以把天然气中的硫脱除到 $0.1 \mu\text{L/L}$ 以下，不仅保护了转化催化剂，而且也使用耐硫性能较差的低变催化剂创造了条件。再通过高净化度的脱碳方法，可使气体中一氧化碳和二氧化碳的体积分数总和小于 0.7% 。这样就能采用甲烷化法将气体中残余的一氧化碳和二氧化碳体积分数之和降到 $5\sim 10 \mu\text{L/L}$ 以下。其工艺流程为图 3 所示。

(3) 以重油为原料的合成氨流程以重油为原料制氨时，采用部分氧化法制气。从气化炉出来的原料气先清除炭黑，经一氧化碳耐硫变换，低温甲醇洗和液氮洗，再压缩，合成得到氨。该流程中需设置空气分离装置，提供氧气将油气化，氮气用于液氮洗涤脱除残余的一氧化碳。其工艺流程如图 4 所示。

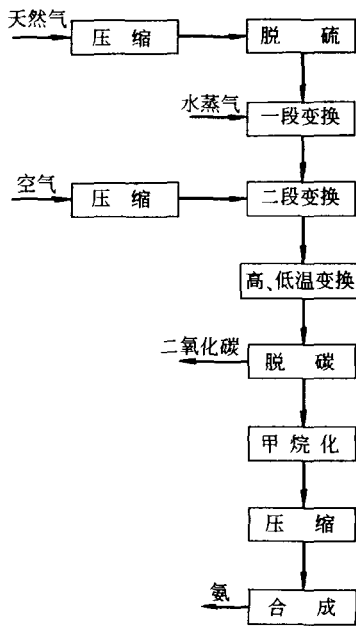


图 3 以天然气为原料的合成氨流程

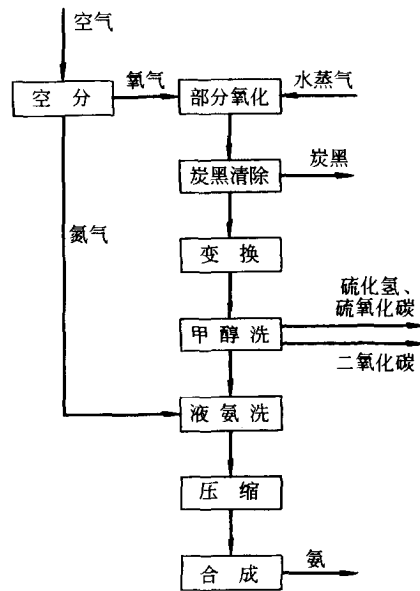


图 4 以重油为原料的合成氨流程

二、合成氨生产工艺的特点

合成氨生产具有传统产业和现代技术的双重特征，其生产工艺有如下特点。

能量消耗高合成氨工业是能耗较高的行业，由于原料品种、生产规模和技术先进程度的差异，吨氨能耗在 $28\sim 66 \text{ GJ}$ 之间。因此，当原料路线确定后，生产规模和所采用的先进技术应以总体生产节能为目标，即能耗是评价合成氨工艺先进性的重要指标之一。

技术要求高氨合成的反应式很简单，但实现工业化生产过程却非常复杂。一方面由于制取粗原料气比较困难，另一方面粗原料气净化过程比较长，而且高温高压操作条件对氨合成设备要求也比较高。因此，合成氨工业是技术要求很高的系统工程。

高度连续化合成氨工业还具有高度连续化大生产的特点，它要求原料供应充足连续，有比较高的自动控制水平和科学管理水平，确保长周期运行，以获得较高的生产效率和经济效益。

生产工艺典型合成氨生产中既有气固相、气液相非催化反应，又有气固相、气液相催化反应过程，同时工艺中还包括了流体输送、传热、传质、分离、冷冻等化工单元操作，是比较典型的化学工艺过程。

第一章 合成氨原料气的生产

学习目标

掌握煤气化和气态烃类蒸汽转化的基本原理、工艺条件的选择及工艺流程。

●理解化工生产操作的基本要点及煤间歇制气原始开车的基本步骤；甲烷蒸汽转化催化剂的组成、还原与使用；主要设备的基本结构。

●了解煤气化、气态烃类蒸汽转化的反应机理及动力学方程；劣质煤的制气方法；气态烃类蒸汽转化的新技术；石脑油蒸汽转化。

第一节 煤 气 化

煤气化是用气化剂对煤或焦炭等固体燃料进行热加工，使其转变为可燃性气体的过程，简称造气。气化剂主要是水蒸气、空气（或氧气）及它们的混合气。气化后所得可燃性气体称为煤气。进行气化的设备称为煤气发生炉。

煤气的成分取决于燃料、气化剂种类以及进行气化的条件。工业上根据所用气化剂的不同将煤气分为四种。

空气煤气以空气为气化剂制取的煤气，其成分主要为氮气和二氧化碳。合成氨生产中也称之为吹风气。

水煤气以水蒸气为气化剂制得的煤气，主要成分为氢气和一氧化碳。

混合煤气以空气和适量的水蒸气为气化剂制取的煤气。

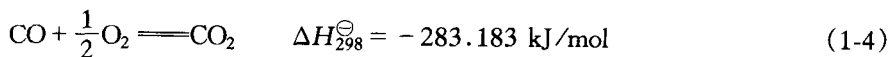
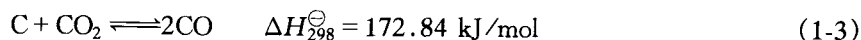
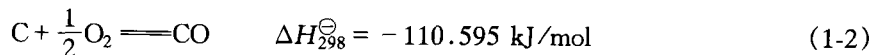
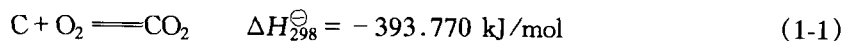
半水煤气以适量空气（或富氧空气）与水蒸气作为气化剂，所得气体组成符合 $(CO + H_2)/N_2 = 3.1 \sim 3.2$ 的混合煤气，即合成氨原料气。生产上也可用水煤气与吹风气混合配制。

一、 气化原理

煤在煤气发生炉中由于受热分解放出低分子量的碳氢化合物，而煤本身逐渐焦化，此时可将煤近似看作碳。碳与气化剂空气或水蒸气发生一系列的化学反应，生成气体产物。

1. 化学平衡

(1) 以空气为气化剂以空气为气化剂时，碳氧之间的化学反应如下：



可见系统是同时存在多个反应的平衡系统，应首先确定系统的独立反应数。一般情况下，系统的独立反应数应等于系统中所有的物质数减去构成这些物质的元素数。考虑惰性气体氮，则此系统中含有 O_2 、C、CO、 CO_2 、 N_2 五种物质，由C、O、N三种元素构成，故系

统的独立反应数为 $5 - 3 = 2$ 。一般可选式 (1-1) 和式 (1-3) 计算平衡组成。由于氧气的平衡含量甚微，为简化起见仅用式 (1-3) 即可。反应式 (1-3) 的平衡常数如表 1-1 所示。

表 1-1 反应式 (1-3) 的平衡常数

温度 /K	C + CO ₂ = 2CO	温度 /K	C + CO ₂ = 2CO
	$K_{p_3} = p_{CO}^2 / p_{CO_2}$		$K_{p_3} = p_{CO}^2 / p_{CO_2}$
298.16	1.023×10^{-22}	1100	1.236
600	1.892×10^{-7}	1200	5.772
700	2.709×10^{-5}	1300	2.111×10
800	1.509×10^{-3}	1400	6.285×10
900	1.951×10^{-2}	1500	1.644×10^2
1000	1.923×10^{-1}		

假设 O₂ 首先全部生成 CO₂，然后按式 (1-3) 部分转化为 CO，其平衡转化率为 α ，空气中 $n_{N_2} / n_{O_2} = 3.76$ (摩尔比)，反应前后各组分间的数量关系见表 1-2 所示。

表 1-2 碳氧反应前后各组分的数量关系

组 分	O ₂	N ₂	CO ₂	CO	合 计
反应前物质的量/mol	1	3.76	0	0	4.76
平衡时物质的量/mol	0	3.76	$1 - \alpha$	2α	$4.76 + \alpha$
平衡组成	0	$3.76 / (4.76 + \alpha)$	$(1 - \alpha) / (4.76 + \alpha)$	$2\alpha / (4.76 + \alpha)$	1

$$K_{p_3} = \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = p \times \frac{y_{CO}^2}{y_{CO_2}} = p \times \frac{4\alpha^2}{(4.76 + \alpha)(1 - \alpha)}$$

整理得

$$(4p + K_{p_3})\alpha^2 + 3.76K_{p_3}\alpha - 4.76K_{p_3} = 0$$

$$\alpha = \frac{-3.76K_{p_3} + \sqrt{33.18K_{p_3}^2 + 76.16K_{p_3}p}}{8p + 2K_{p_3}} \quad (1-5)$$

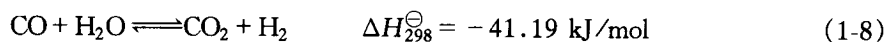
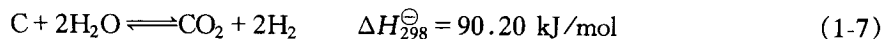
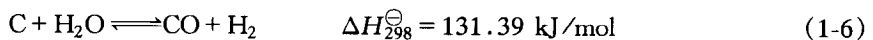
不同温度下的 K_{p_3} 值及总压 p 代入上式可解出 α ，从而求得系统的平衡组成。表 1-3 是总压为 0.1013 MPa 时空气煤气的平衡组成。

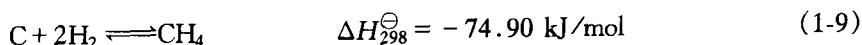
由表 1-3 可见，随着温度升高，CO 的平衡含量增加，CO₂ 的平衡含量下降。当温度高于 900 时，气体中 CO₂ 的平衡含量甚少。据式 (1-5)，随着压力的提高，CO 含量降低，CO₂ 含量增加。

表 1-3 总压为 0.1013 MPa 时空气煤气的平衡组成 /%

温度 /℃	CO ₂	CO	N ₂	CO/(CO + CO ₂)
650	10.8	16.9	72.3	61.0
800	1.6	31.9	66.5	95.2
900	0.4	34.1	65.5	98.8
1000	0.2	34.4	65.4	99.4

(2) 以水蒸气为气化剂以水蒸气为气化剂时，化学反应如下：





上述反应系统中，独立反应数为 3。计算系统平衡组成时，一般可选式 (1-6)、式 (1-8)、式 (1-9)，其平衡常数见表 1-4。

表 1-4 式 (1-6)、式 (1-8)、式 (1-9) 的平衡常数

温度/K	K_{p_6}	K_{p_8}	K_{p_9}
298.16	1.014×10^{-17}	9.926×10^4	7.812×10^9
600	5.117×10^{-6}	27.08	9.869×10^2
700	2.439×10^{-4}	9.017	8.854 × 10
800	4.456×10^{-3}	4.038	1.394 × 10
900	4.304×10^{-2}	2.204	3.207
1000	2.654×10^{-1}	1.374	9.7×10^{-1}
1100	1.172	0.944	3.629×10^{-1}

已知温度 T ，压力 p ，则有如下关系：

$$K_{p_6} = \frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1-10)$$

$$K_{p_8} = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1-11)$$

$$K_{p_9} = \frac{p_{\text{CH}_4}}{p_{\text{H}_2}^2} \quad (1-12)$$

$$p = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} + p_{\text{H}_2} + p_{\text{CH}_4} + p_{\text{H}_2\text{O}} \quad (1-13)$$

式中有五个平衡分压为未知数，尚需一个关系式才能求解。当系统达到平衡时，气相中 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 的氢和氧均来源于分解的水蒸气。

由氢平衡可知：分解水蒸气中氢分子的物质的量应等于平衡产物中所含氢分子的物质的量。而生成 1 mol CH_4 需消耗 2 mol H_2 。所以有：

$$p_{\text{H}_2\text{O分解}} = p_{\text{H}_2} + 2p_{\text{CH}_4} \quad (1)$$

由氧平衡可知：分解水蒸气中的氧原子的物质的量应等于平衡产物中所含氧原子的物质的量，而生成 1 mol CO_2 需消耗 2 mol 氧原子。所以有：

$$p_{\text{H}_2\text{O分解}} = p_{\text{CO}} + 2p_{\text{CO}_2} \quad (2)$$

联立式 (1)、式 (2) 得

$$p_{\text{H}_2} + 2p_{\text{CH}_4} = p_{\text{CO}} + 2p_{\text{CO}_2} \quad (1-14)$$

由上述五式可求得不同温度不同压力下系统的平衡组成。图 1-1 和图 1-2 给出了压力为 0.1013 MPa 和 2.026 MPa 时不同温度下的平衡组成。

由图 1-1 可见，0.1013 MPa 下，温度高于 900 时，平衡产物中 H_2 与 CO 的含量均接近于 50%，其他组分的含量接近于零。所以在高温下进行水蒸气与碳的反应，平衡时残余水蒸气量少，水煤气中 H_2 及 CO 的含量高。比较图 1-1 及图 1-2 可见，在相同的温度下，随着压力的提高，气体中水蒸气、二氧化碳、及甲烷的含量增加，而 H_2 及 CO 的含量减少。所以，欲制得 H_2 及 CO 含量高的水煤气要在高温低压下进行，而欲制得 CH_4 含量高的高热值煤气，应在低温高压下进行。

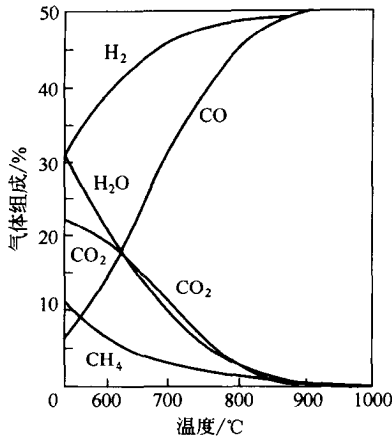


图 1-1 0.1013 MPa 下碳-蒸汽反应的平衡组成

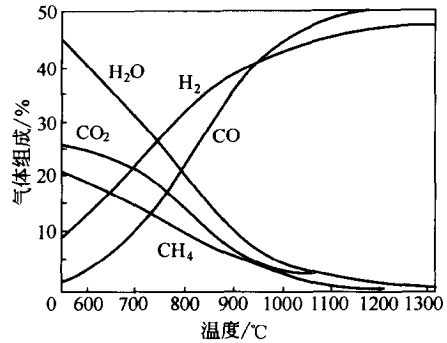


图 1-2 2.026 MPa 下碳-蒸汽反应的平衡组成

2. 反应速率

气化剂与碳在煤气发生炉中的反应属于气-固相非催化反应。随着反应的进行，碳的粒度逐渐减小，不断生成气体产物。其反应过程一般由气化剂的外扩散、吸附、与碳的化学反应及产物的脱附、外扩散等步骤组成。若其中某一步骤的阻止作用最大，则总的反应速率取决于这个步骤的速率。此步骤称为控制步骤。如何提高控制步骤的速率是提高总反应速率的关键。

(1) $C + O_2 = CO_2$ 的反应速率研究表明，当温度在 775 以下时，其反应速率大致可表示为：

$$r = ky_{O_2} \quad (1-15)$$

式中 r ——碳与氧生成二氧化碳的反应速率；

k ——反应速率常数；

y_{O_2} 氧气的浓度。

反应速率常数与温度及活化能的关系符合阿累尼乌斯方程。气化剂一定，反应的活化能取决于燃料的种类、结构等。反应的活化能数值一般按无烟煤、焦炭、褐煤的顺序递减。

如在高温（900 以上）进行反应， k 值相当大，此时，反应为扩散控制，总的反应速率取决于氧气的传递速率。一般而言，提高空气流速是强化以扩散为主的反应行之有效措施。

图 1-3 为碳燃烧反应速率与温度、氧含量及流速的关系。由图可见，在较低的温度下，气化反应处于化学反应控制，受温度影响较大，提高温度可加快反应速率，加大气流速率不能明显提高反应速率。当温度达到一定值后，气化反应处于扩散控制区，提高气流速率是提高反应速率的关键，温度对反应速率的影响不再明显。

(2) $C + CO_2 = 2CO$ 的反应速率此反应的反应速率比碳的燃烧速率慢得多，在 2000 °C

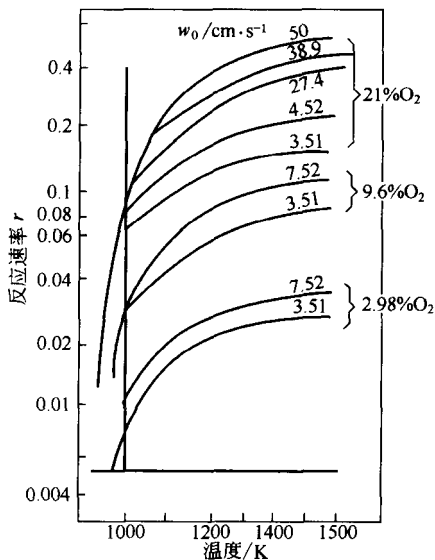


图 1-3 碳燃烧反应速率与温度、氧含量及流速的关系

以下属于化学反应控制，反应速率大致是 CO_2 的一级反应。

(3) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ 的反应速率碳与水蒸气之间的反应，在 $400 \sim 1000$ 的温度范围内，速率仍较慢，因此为动力学控制；在此范围内，提高温度是提高反应速率的有效措施。图 1-4 为水蒸气分解率与温度、反应时间和燃料性质的关系。

$$\text{水蒸气分解率} = \frac{\text{水蒸气分解量}}{\text{分解前的水蒸气量}} \times 100\%$$

由图 1-4 可见，当温度为 1100 时，在相同的时间内水蒸气与木炭反应的分解率高于与焦炭反应的分解率，这说明木炭活性高，与水蒸气的反应快。对焦炭而言，随着温度的提高，达到同一分解率所用的时间减少，说明温度提高，反应速率提高。当温度达到 1300 时，水蒸气分解率高达 100% ，反应时间为 3 s。因此，提高温度有利于碳与水蒸气的反应。

二、制取半水煤气的工业方法

用于生产合成氨的半水煤气，要求气体中 $n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}/n_{\text{N}_2}$ 为 $3.1 \sim 3.2$ ，由其反应过程可以看出，以空气为气化剂时，可得到含 N_2 的吹风气。以水蒸气为气化剂时，可得到含 H_2 的水煤气。从气化系统的热平衡来看，碳和空气的反应是放热反应，碳和水蒸气的反应是吸热反应。若空气和水蒸气同时通入气化装置，利用前者的反应热为后者提供反应所需的热量，可满足系统自热平衡。但事实上不能获得合格的半水煤气。为此工业上通常采用以下几种制气方法。

(1) 间歇式制气方法也称蓄热法。此种方法是先将空气送入煤气发生炉以提高燃料层的温度，生成的气体（吹风气）大部分放空，剩余部分回收并送入气柜；然后送蒸汽入炉与碳层进行气化反应，生成水煤气。如此重复地进行上述过程。在实际生产中，也可在水蒸气中配入适量空气，一来维持炉温，二来提供半水煤气所需的氮气，通常称之为加氮空气法。

(2) 富氧空气（或纯氧）连续气化法空气和水蒸气同时通入煤气发生炉，满足系统热平衡，但不能制得合格的半水煤气。如果用富氧空气取代空气，则既能满足热平衡，又能制得合格的半水煤气，实现连续制气。

(3) 外热法此法是利用原子能反应堆的余热或其他廉价高温热源，用熔融盐、熔融铁等介质为载体直接加热反应系统，或预热气化剂以提供气化过程所需的热能。但这种方法目前尚处于研究阶段。

三、间歇式生产半水煤气

工业上间歇式生产半水煤气是在固定层移动床煤气发生炉中进行的。如图 1-5 所示。块状燃料由顶部间歇加入，气化剂通过燃料层进行气化反应，灰渣落入灰箱排出炉外。

在稳定的气化条件下，燃料层大致可分为几个区域。最上部燃料与温度较高的煤气相接触，水分被蒸发，这一区域称为干燥区。燃料下移继续受热，释放出低分子烃类，燃料本身逐渐焦化，这一区域称为干馏区。而气化反应主要在气化区中进行。当气化剂为空气时，

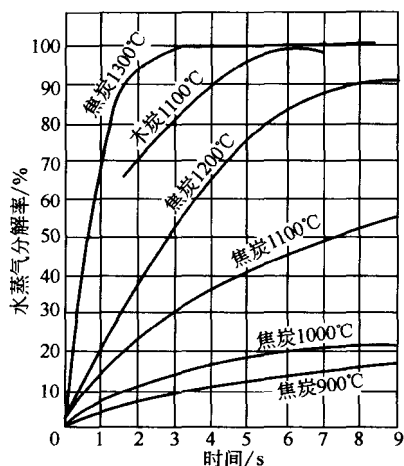


图 1-4 水蒸气分解率与温度、反应时间和燃料性质的关系

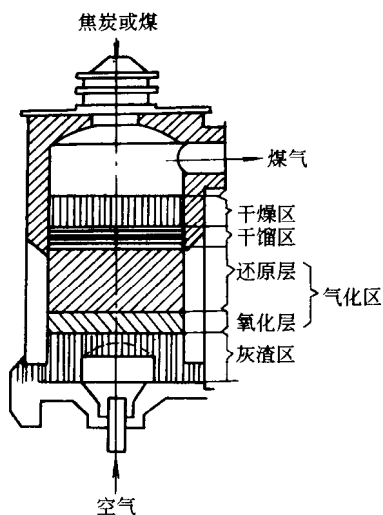


图 1-5 间歇式固定层煤气发生炉燃料层分区示意图

在气化区的下部主要进行碳的燃烧反应，称为氧化层，其上部主要进行碳与二氧化碳的反应，称为还原层。燃料层底部为灰渣区，它可预热从炉底部进入的气化剂，同时灰渣被冷却，保护炉箅不致过热变形。干燥区上部是没有燃料的空间，起到聚集气体的作用。

燃料的分区和各区的高度，随燃料的种类、性质以及气化条件的不同而不同。例如，干燥和干馏这两个区域，只有在气化含水量及挥发分高的燃料时才明显存在。当燃料中固定碳含量高时，气化区必然高；燃料中挥发分较高时，相应的灰渣区比较高。在生产中由于燃料颗粒不均、气体偏流等原因，导致发生炉径向温度不同。上述各区域可能交错，界限并不明显。

1. 间歇式生产半水煤气的工作循环

理论上间歇式生产半水煤气，只需交替进行吹风和制气两个阶段。而实际过程由于考虑到热量的充分利用，燃料层温度均衡和安全生产等原因，通常分五个阶段进行。

吹风阶段

吹风阶段空气从炉底吹入，进行气化反应，提高燃料层温度（积蓄热量），大部分吹风进入余热回收系统或放空，部分吹风气回收送入气柜。

一次上吹制气阶段水蒸气从炉底送入，经灰渣区预热进入气化区，生成的水煤气送入气柜。

在一次上吹制气阶段制气过程中，由于水蒸气温度较低，加上气化反应大量吸热，使气化层温度逐渐下降，而燃料层上部却因煤气的通过，温度有所上升，气化区上移，煤气带走的显热损失增加，因而在上吹制气进行一段时间后，应改变气体流向。

下吹制气阶段水蒸气从炉顶自上而下通过燃料层，生成的煤气也送入气柜。水蒸气下行时，吸收炉面热量可降低炉顶温度，使气化区恢复到正常位置。同时，使灰层温度提高，有利于燃尽残炭。

二次上吹制气阶段下吹制气后，如立即进行吹风，空气与下行煤气在炉底相遇，可能导致爆炸。所以再做第二次蒸汽上吹，将炉底及下部管道中煤气排净。

空气吹净阶段二次上吹后，煤气发生炉上部空间，出气管道及有关设备都充满了煤气，如吹入空气立即放空或送预热回收系统将造成很大的浪费，且当这部分煤气排至烟囱和空气接触，遇到火星也可能引起爆炸。因此，在转入吹风阶段之前，从炉底部吹入空气，使所产生的空气煤气与原来残留的水煤气一并送入气柜。

这种自上一次开始送入空气至下一次再送入空气止，称为一个工作循环。因而，所生成的煤气成分也呈周期性变化，这是间歇式制气的特征。

图 1-6 为间歇式生产半水煤气各阶段气体流向示意图，借助表 1-5 间歇式生产半水煤气各阶段阀门开闭表，可以清楚地理解间歇式生产半水煤气的工作循环。

2. 间歇式生产半水煤气的工艺条件

确定合理工艺条件的目的，是在保证半水煤气成分合格的前提下，尽量提高半水煤气的产量，降低燃料及蒸汽的消耗，做到优质、高产、低消耗。而气化过程的工艺条件随燃料性

能的不同差异很大，加上间歇式生产过程中燃料层温度及气体组成的周期性变化，使得间歇式生产半水煤气的工艺过程不仅复杂且影响因素较多。

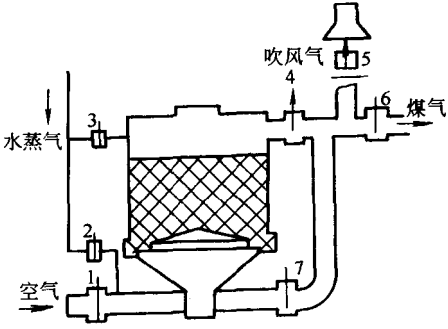


图 1-6 间歇式生产半水煤气各阶段气体流向示意图

表 1-5 间歇式生产半水煤气各阶段阀门开闭表

阶 段	阀门开闭情况						
	1	2	3	4	5	6	7
吹风	0	×	×	0	0	×	×
一次上吹	×	0	×	0	×	0	×
下吹	×	×	0	×	×	0	0
二次上吹	×	0	×	0	×	0	×
空气吹净	0	×	×	0	×	0	×

注：0—阀门开启；×—阀门关闭。

(1) 温度燃料层的温度是沿着炉的轴向而变化的，以氧化层温度最高。煤气发生炉的操作温度一般指氧化层温度。高温有利于制气。高炉温时煤气中 CO 和 H₂ 含量高，水蒸气分解率高；碳与水蒸气的气化反应速率加快。总的结果为炉温高，煤气的产量高，质量好，水蒸气分解率高。

但炉温是由吹风阶段决定的。高炉温则将带来吹风气温度高，吹风气中 CO 含量高，造成蓄热效果差，热损失增大。为解决这一矛盾，在工艺流程设计上应对吹风气的显热及 CO 等可燃气体的燃烧热做充分回收；在工艺条件选择上，增大风速以降低吹风气中 CO 的含量。在上述前提下，以低于燃料灰熔点 50 左右，维持炉内不结疤为条件，尽量在较高温下操作。

(2) 吹风速率在入炉空气量一定的情况下，提高吹风速率有利于提高燃料层的温度。在氧化层中，碳的燃烧反应属于扩散控制，提高吹风速率，有利于碳的燃烧反应；在还原层，因提高吹风速率，缩短了二氧化碳与灼热炭层的接触时间，减少 CO 的生成量，从而减少了热损失，增加了炉内的蓄热量。在入炉空气量一定的情况下，提高吹风速率，还可以延长制气时间，有利于提高煤气发生炉的生产能力。同时，也使碳的消耗量减少。但风速过大，将导致吹出物量增加，燃料损失加大，严重时，出现风洞甚至吹翻，造成气化条件恶化。在正常生产条件下，吹出物量不应超过总入炉燃料量的 4%。一般生产 1 m³ 的半水煤气，约消耗 0.95~1.05 m³ 的空气。

(3) 水蒸气用量水蒸气用量是提高煤气产量，改善气体成分的重要手段。水蒸气用量取决于水蒸气的流速和延续时间。蒸汽一次上吹时，炉温较高，煤气产量高、质量好。但随着制气的进行，气化区温度迅速下降，气化区上移，造成出口煤气温度升高，热损失加大，所以上吹时间不宜过长。蒸汽下吹时，气化区恢复到正常位置，特别是对于某些下吹蒸汽进行预热的流程，由于蒸汽温度较高，制气情况良好，所以下吹时间比上吹时间长。在上述前提下，对内径 φ2740 mm 的煤气发生炉，蒸汽用量一般为 5~7 t/h，φ2400 mm 的煤气发生炉，蒸汽用量一般为 2~2.6 t/h。

当采用加氮空气时，在进行蒸汽分解反应的同时亦有碳的燃烧反应，如此既可缩短吹风时间，还有利于燃料层的稳定。蒸汽上吹时，燃料层温度下降比较迅速，故加氮空气用量上

吹时比下吹时大。

(4) 燃料层高度对吹风和制气有着不同的影响。对制气阶段，较高的燃料层将使水蒸气停留时间加长，而且燃料层温度较为稳定，有利于提高蒸汽分解率。但对吹风阶段，由于吹风气与燃料接触时间较长，二氧化碳易被还原为一氧化碳，热损失增大，同时，燃料层阻力增大，使输送空气的动力消耗增加。一般来讲，对粒度较大、热稳定性较好的燃料，采用较高的燃料层是可取的。但对粒度较小和热稳定性较差的燃料，则燃料层不宜过高。

(5) 循环时间的分配每一工作循环所需要的时间，称为循环时间。一般而言，循环时间长，气化层的温度、煤气的产量和成分波动大。循环时间短，气化层的温度波动小、煤气的产量和成分也较稳定，但开关阀门占用的时间相对增加，影响煤气发生炉的气化强度。而且阀门开关过于频繁，易于损坏。根据自控水平及维护炉内工作状况稳定的原则，一般循环时间为 2.5~3 min。通常循环时间不应作随意调整，在操作中可由改变各阶段时间分配来改善煤气发生炉的工作状况。

每一循环各阶段的时间分配，随燃料的性质和工艺操作的具体要求而异。吹风阶段的时间以能提供制气所需的热量有限，其长短主要取决于燃料的灰熔点及空气流速。上下吹制气阶段的时间，以维持气化区稳定、煤气质量好及热能合理利用为原则。如前所述，下吹时间较上吹时间长。二次上吹和空气吹净时间的长短，以能够达到排净煤气发生炉下部空间和上部空间残留煤气为原则。后者还可调节煤气中的含氮量。不同燃料气化的循环时间分配百分比大致范围如表 1-6 所示。

表 1-6 不同燃料气化的循环时间分配百分比示例

燃料品种	工作循环中各阶段时间分配/%				
	吹风	上吹	下吹	二次上吹	空气吹净
无烟煤, 粒度 25~75 mm	24.5~25.5	25~26	36.5~37.5	7~9	3~4
无烟煤, 粒度 15~25 mm	25.5~26.5	26~27	35.5~36.7	7~9	3~4
无烟煤, 粒度 15~50 mm	22.5~23.5	24~26	40.5~42.5	7~9	3~4
石灰碳化煤球	27.5~29.5	25~26	36.5~37.5	7~9	3~4

(6) 气体成分，主要是要求半水煤气中 $n_{(\text{CO}+\text{H}_2)}/n_{\text{N}_2} = 3.1\sim 3.2$ 。通常是采用调节空气吹净及回收时间的方法来控制，改变加氮空气量也是方法之一。但由于加氮空气量的多少对燃料层温度影响较大，加氮空气量一经确定，就不宜改变。此外，还应尽量降低半水煤气中甲烷、二氧化碳和氧气的含量，特别要求氧气含量小于 0.5%。若氧气含量过高，不仅有爆炸危险，而且还会给变换催化剂带来严重的危害。

(7) 燃料品种的变化与工艺条件的调整气化操作中，燃料的物化性能将直接影响工艺条件的选择。优质的燃料煤一般具有灰熔点高、机械强度大、热稳定性好、化学活性好、粒度均匀等特点。用优质燃料煤气化，可采用高炉温、高风速、高炭层、短循环（简称三高一短）的操作法，可使煤气发生炉的气化强度大，气体质量好。而对劣质的燃料应根据具体情况调整工艺条件。对机械强度大，热稳定性差的燃料应采用低炭层气化，以减少床层阻力，风速也不宜过高。对固定碳含量低，灰分含量高的燃料，则应勤加煤，勤出灰，才能获得较高的气化强度。如果灰熔点低，则吹风时间不宜过长，应适当提高上吹蒸汽加入量，以防止结疤。

粉煤成型是补充块煤不足，合理利用燃料资源的可行措施，与同种块煤相比，具有机械

强度高、热稳定性好、粒度均匀、气化阻力小、化学活性好及灰熔点高等特点，更适于“三高一短”的操作。但因固定碳少，灰分多，一般需勤加煤，勤出灰。如碳化煤球，是在粉状无烟煤中加消石灰，经混合细磨并在压球机上加压成型的。湿煤球在含有二氧化碳的热气流中干燥并碳化，使煤球中氢氧化钙与二氧化碳反应生成碳酸钙。由于碳酸钙均匀分布在煤球中起到骨架作用，使煤球具有较高的机械强度。石灰加入量（按 CaO 计）约占煤球总量的 20%，这时煤的灰熔点高于 1200℃。气化时煤球中碳酸钙部分分解，逸出二氧化碳，增加了比表面积，提高了反应活性。

3. 间歇式生产半水煤气的工艺流程

间歇式生产半水煤气的工艺流程一般由煤气发生炉，余热回收装置，煤气降温除尘以及煤气贮存等设备构成。由于每个工作循环中有五个不同的阶段，流程中必须安装足够的阀门及双套管线，并通过自动机控制阀门的启闭。现介绍两种典型的流程。

(1) UGI 型流程 此流程是 20 世纪 50~60 年代以煤为原料的中型合成氨厂采用的流程。如图 1-7 所示。

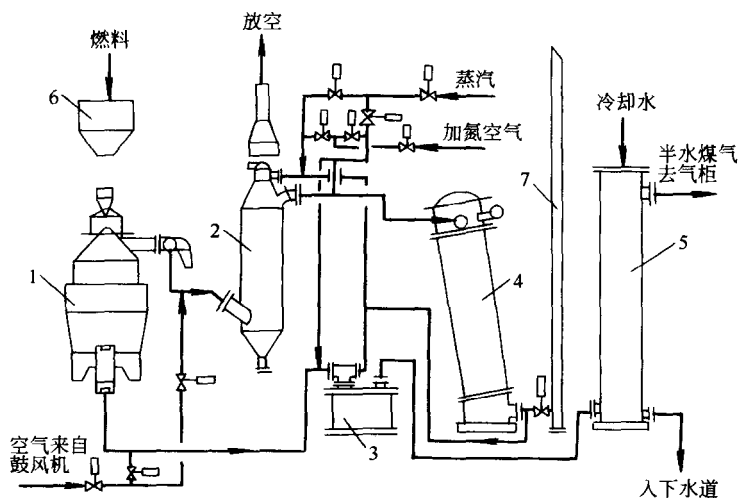


图 1-7 UGI 型工艺流程

1—煤气发生炉；2—燃烧室；3—水封槽（即洗气箱）；4—废热锅炉；5—洗涤塔；6—燃料贮仓；7—烟囱

固体燃料由加料机从煤气发生炉 1 顶部间歇加入炉内。吹风时，空气经鼓风机加压自下而上通过煤气发生炉，吹风气经燃烧室 2 及废热锅炉 4 回收热量后由烟囱放空。燃烧室中加入二次空气，将吹风气中可燃气体燃烧，使室内的格子蓄热砖温度升高。燃烧室的盖子具有安全阀的作用，当系统发生爆炸时可以泄压，以减轻对设备的破坏。蒸汽上吹制气时，煤气经燃烧室及废热锅炉回收余热后，再经洗气箱 3 及洗涤塔 5 进入气柜。下吹制气时，蒸汽从燃烧室顶部进入，经预热后进入煤气发生炉自上而下流经燃料层。由于煤气温度较低，直接经洗气箱和洗涤塔进入气柜。二次上吹时，气体流向与上吹相同。空气吹净时，气体经燃烧室、废热锅炉、洗气箱和洗涤塔进入气柜。此时燃烧室不能加二次空气。在上下吹制气时，如配入加氮空气，其送入时间应滞后于水蒸气，并在水蒸气停送之前切断，以避免空气与煤气相遇而发生爆炸。燃料气化后，灰渣经旋转炉算由刮刀刮入灰箱，定期排出炉外。此流程虽然对吹风气的显热和潜热及上行煤气的显热加以回收，但出废热锅炉的上行煤气温度及烟