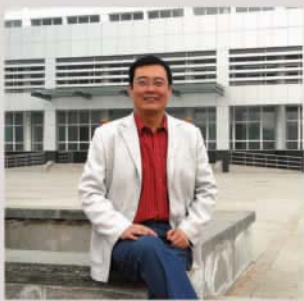


合成氨安全生产技术

席琦 著

山西出版集团
山西人民出版社



作者简介

席琦，汉族，山西省晋城市人。中共党员。山西晋城职业技术学院教师。1995年7月毕业于雁北师范学院化学系，大学本科学历，学士学位。2005年9月至2008年6月，在山西大学化学化工学院进修，获应用化学专业工学硕士学位。历任晋城职业技术学院化工系主任、团委书记等职务。

曾在《山西大学学报》（自然科学版）等省级刊物上发表《磁性离子掺杂对TiO₂薄膜光催化性能的影响》等多篇论文。承担院级课题《化学教学中探究性学习的探讨》一项，参与多项省级课题《山西农村职业教育发展与农业发展对职业教育的需求研究》、《高职高专人才培养模式》、《煤化工专业建设及课程创新的研究与实践》等。荣获省、市、学院等多项荣誉。



合成氨安全生产技术

◎ 席琦 著

山西人民出版社

目 录

第一章 合成氨安全生产概论	/ 1
第一节 合成氨工业发展史简介	/ 2
第二节 合成氨工艺技术的现状及其发展趋势	/ 5
第三节 合成氨安全生产	/ 12
第二章 造气安全技术	/ 18
第一节 造气工段工艺流程及设备	/ 18
第二节 造气安全操作要点	/ 26
第三节 气柜安全操作要点	/ 31
第四节 电除尘安全操作要点	/ 32
第五节 防毒防尘	/ 33
第六节 防触电和防机械伤害	/ 49
第三章 脱硫安全技术	/ 55
第一节 脱硫工段工艺流程及设备	/ 55
第二节 脱硫安全操作要点	/ 61
第四章 变换安全技术	/ 64
第一节 变换工段工艺流程及设备	/ 64
第二节 常压变换安全操作要点	/ 71
第三节 加压变换安全操作要点	/ 72
第五章 脱碳安全技术	/ 75
第一节 脱碳工段工艺流程及设备	/ 75

第二节 脱碳安全操作要点	/ 79
第六章 精制安全技术	/ 82
第一节 铜洗工段工艺流程及设备	/ 82
第二节 精制安全操作要点	/ 86
第七章 压缩安全技术	/ 90
第一节 压缩岗位工艺流程及设备	/ 90
第二节 压缩安全操作要点	/ 93
第八章 合成安全技术	/ 96
第一节 合成工段工艺流程及设备	/ 96
第二节 合成氨安全操作要点	/ 100
第三节 氨中毒及预防	/ 107
第四节 氮肥企业化学危险物品储运	/ 115
第九章 防火防爆技术	/ 132
第一节 燃烧与爆炸基础知识	/ 132
第二节 火灾爆炸危险性分析	/ 144
第三节 点火源的控制	/ 146
第四节 火灾爆炸危险物质的处理	/ 151
第五节 工艺参数的安全控制	/ 154
第六节 消防安全	/ 160
第十章 压力容器安全技术	/ 177
第一节 压力容器概述	/ 177
第二节 压力容器的定期检验	/ 183
第三节 压力容器的安全附件	/ 186
第四节 压力容器的安全使用	/ 194
第五节 气瓶的安全技术	/ 201

第六节 工业锅炉安全技术	/ 209
第十一章 化工装置安全检修	/ 218
第一节 概述	/ 218
第二节 装置停车的安全处理	/ 222
第三节 化工装置的安全检修	/ 226
第四节 装置检修后开车	/ 239
第十二章 劳动保护相关知识	/ 245
第一节 灼伤及其防护	/ 245
第二节 工业噪声及其控制	/ 250
第三节 电磁辐射及其防护	/ 257
第十三章 安全管理	/ 267
第一节 安全管理概述	/ 267
第二节 安全生产责任制	/ 274
第三节 安全目标管理	/ 283
第四节 企业安全文化建设	/ 293
参考文献	/ 298

前 言

我国的氮肥工业自20世纪50年代以来，不断发展壮大，目前合成氨产量已跃居世界第一位，现已掌握了以焦炭、无烟煤、焦炉气、天然气及油田伴生气和液态烃多种原料生产合成氨、尿素的技术，形成了特有的煤、石油、天然气原料并存和大、中、小生产规模并存的生产格局。

合成氨生产的物料(易燃易爆、有毒)和工艺条件决定其具有极大固有危险性，事故统计表明，化工系统爆炸中毒事故最集中的就是合成氨生产。合成氨企业的安全管理是我国危险化学品管理的重中之重。十多年来，我国合成氨装置先后经过原料路线改造和节能改造等多次反复，由于装置技术成熟度与资金等多方面制约，合成氨改造后安全质量水平没有提高。又由于企业小而散和近年来行业管理的弱化，企业安全生产管理下滑。企业在生产、包装、储藏、运输、销售等环节存在许多安全隐患，液氨泄漏等事故时有发生。

合成氨安全生产极其重要。客观上要求从事合成氨生产的管理人员、技术人员及操作人员必须掌握和了解合成氨工艺流程、安全操作要点及相关的的基本安全知识。适应现代合成氨生产的这一客观要求，实现安全生产，保障合成氨工业持续健康的发展，是本书的初衷和良好愿望。

席琦

2010年1月

第一章 合成氨安全生产概论

氨是重要的无机化工产品之一，在国民经济中占有重要地位。除液氨可直接作为肥料外，农业上使用的氮肥，例如尿素、硝酸铵、磷酸铵、氯化铵以及各种含氮复合肥，都是以氨为原料的。合成氨是大宗化工产品之一，世界每年合成氨产量已达到1亿吨以上，其中约有80%的氨用来生产化学肥料，20%作为其它化工产品的原料。据统计，2004年我国合成氨年生产能力已达4222万吨。目前，我国有合成氨生产企业570多家，大型、中型和小型企业分别占21%、35%和44%。

合成氨的主要原料可分为固体原料、液体原料和气体原料。经过近百年的发展，合成氨技术趋于成熟，形成了一大批各有特色的工艺流程，但都是由三个基本部分组成，即原料气制备过程、净化过程以及氨合成过程。

合成氨生产的物料(易燃易爆、有毒)和工艺条件决定其具有极大固有危险性，事故统计表明，化工系统爆炸中毒事故最集中的就是合成氨生产。合成氨企业的安全管理是我国危险化学品管理的重中之重。十多年来，我国合成氨装置先后经过原料路线改造和节能改造等多次反复，由于装置技术成熟度与资金等多方面制约，合成氨改造后安全质量水平没有提

高。又由于企业小而散和近年来行业管理的弱化，企业安全生产管理下滑。企业在生产、包装、储藏、运输、销售等环节存在许多安全隐患，液氨泄漏等事故时有发生。合成氨安全生产极其重要。

第一节 合成氨工业发展史简介

氨是一种制造化肥和工业用途众多的基本化工原料。随着农业发展和军工生产的需要，20世纪初先后开发并实现了氨的工业生产。从氰化法演变到合成氨法以后，近30年来，原料不断改变，余热逐渐利用，单系列装置迅速扩大，推动了化学工业有关部门的发展以及化学工程进一步形成，也带动了燃料化工中新的能源和资源的开发。

早期氰化法 1898年，德国A. 弗兰克等人发现空气中的氮能被碳化钙固定而生成氰氨化钙（又称石灰氮），进一步与过热水蒸气反应即可获得氨：



1905年，德国氮肥公司建成世界上第一座生产氰氨化钙的工厂，这种制氨方法称为氰化法。第一次世界大战期间，德国、美国主要采用该法生产氨，满足了军工生产的需要。氰化法固定每吨氨的总能耗为153GJ，由于成本过高，到30年代被淘汰。

合成氨法 利用氮气与氢气直接合成氨的工业生产曾是一个较难的课题。合成氨从实验室研究到实现工业生产，大约经历了150年。直至1909年，德国物理化学家F.哈伯用钨催化剂(见金属催化剂)将氮气与氢气在17.5MPa ~ 20MPa和500℃ ~ 600℃下直接合成，反应器出口得到6%的氨，并于卡尔斯鲁厄大学建立一个每小时80g合成氨的试验装置。

但是，在高压、高温及催化剂存在的条件下，氮氢混合气每次通过反应器仅有一小部分转化为氨。为此，哈伯又提出将未参与反应的气体返回反应器的循环方法。这一工艺被德国巴登苯胺纯碱公司所接受和采用。

由于金属钨稀少、价格昂贵，问题又转向寻找合适的催化剂。该公司在德国化学家A.米塔斯提议下，于1912年用2500种不同的催化剂进行了6500次试验，并终于研制成功含有钾、铝氧化物作助催化剂的价廉易得的铁催化剂（见无机化工催化剂）。而在工业化过程中碰到的一些难题，如高温下氢气对钢材的腐蚀、碳钢制的氨合成反应器寿命仅有80h以及合成氨用氮氢混合气的制造方法，都被该公司的工程师C.博施所解决。此时，德国国王威廉二世准备发动战争，急需大量炸药，而由氨制得的硝酸是生产炸药的理想原料，于是巴登苯胺纯碱公司于1912年在德国奥堡建成世界上第一座日产30t合成氨的装置，1913年9月9日开始运转，氨产量很快达到了设计能力。人们称这种合成氨法为哈伯-博施法，它标志着工业上实现高压催化反应的第一个里程碑。由于哈伯和博施的突出贡献，他们分别获得1918、1931年度诺贝尔化学奖。其他国家根据德国发表的论文也进行了研究，并在哈伯-博施法的基础上作了一些改进，先后开发了合成压力从低压到高压的很多其他方法。

到30年代初合成氨成为广泛采用的制氨方法。70年代以来，合成氨的生产不仅促进了如高压、低温、原料气制造、气体净化、特殊金属冶炼以及催化剂研制等方面的发展，还对一些化学合成工业，如尿素、甲醇和高级醇、石油加氢精制、高压聚合等起了巨大的推动作用。

原料构成改变 自从合成氨工业化后，原料构成经历了重大的变化。

①煤造气时期 第一次世界大战结束，很多国家建立了合成氨厂，开始以焦炭为原料。20年代，随着钢铁工业的兴起，出现了用焦炉气深冷分离制氢的方法。焦炭、焦炉气都是煤的加工产物。为了扩大原料来源，曾对煤的直接气化进行了研究。1926年，德国法本公司采用温克勒炉气化褐煤成功。第二次世界大战结束，以焦炭、煤为原料生产的氨约占一半以上。

②烃类燃料造气时期 早在20~30年代，甲烷蒸汽转化制氢已研究成

功。50年代，天然气、石油资源得到大量开采，由于以甲烷为主要组分的天然气便于输送，适于加压操作，能降低氨厂投资和制氨成本，在性能较好的转化催化剂（见无机化工催化剂）、耐高温的合金钢管相继出现后，以天然气为原料的制氨方法得到广泛应用。接着抗积炭的石脑油蒸汽转化催化剂研制成功，缺乏天然气的国家采用了石脑油为原料。60年代以后，又开发了重质油部分氧化法制氨。到1965年，焦、煤在世界合成氨原料中的比例仅占5.8%。从此，合成氨工业的原料构成由固体燃料转向以气、液态烃类燃料为主的时期。

装置大型化 由于高压设备尺寸的限制，50年代以前，最大的氨合成塔能力不超过日产200t氨，60年代初不超过日产400t氨。随着由汽轮机驱动的大型、高压离心式压缩机研制成功，为合成氨装置大型化提供了条件，大型合成氨厂的数目也逐年增多。合成氨厂大型化通常指规模在日产540t（600sh.t）以上的单系列装置。1963和1966年美国凯洛格公司先后建成世界上第一座日产540t和900t氨的单系列装置，显示出大型装置具有投资少、成本低、占地少和劳动生产率高等显著优点。从此，大型化成为合成氨工业的发展方向。近20多年来，新建装置大多为日产1000~1500t氨，1972年建于日本千叶的日产1540t(1700st.t)氨厂是目前世界上已投入生产的最大单系列装置。

中国合成氨工业的发展 1949年前，全国仅在南京、大连有两家合成氨厂，在上海有一个以水电解法制氢为原料的小型合成氨车间，年生产能力共为46kt氨。中华人民共和国成立以后，合成氨的产量增长很快。为了满足农业发展的迫切需要，除了恢复并扩建旧厂外，50年代建成吉林、兰州、太原、四川四个氨厂。以后在试制成功高压往复式氮氢气压缩机和高压氨合成塔的基础上，于60年代在云南、上海、衢州、广州等地先后建设了20多座中型氨厂。此外，结合国外经验，完成“三触媒”流程

(氧化锌脱硫、低温变换、甲烷化)氨厂年产50kt的通用设计,并在石家庄化肥厂采用。与此同时开发了合成氨与碳酸氢铵联合生产新工艺,兴建大批年产5~20kt氨的小型氨厂,其中相当一部分是以无烟煤代替焦炭进行生产的。70年代开始到80年代又建设了具有先进技术,以天然气、石油、重质油和煤为原料的年产300kt氨的大型氨厂,分布在四川、江苏、浙江、山西等地。1983、1984年产量分别为16770kt、18373kt(不包括台湾省),仅次于苏联而占世界第二位。至20世纪80年代中期已拥有以各种燃料为原料、不同流程的大型装置15座,中型装置57座,小型装置1200多座,年生产能力近20Mt氨。

第二节 合成氨工艺技术的现状及其发展趋势

合成氨工艺技术的现状及其发展趋势简述如下:

1. 合成氨装置的结构调整

由于石油价格的飞涨和深加工技术的进步,以“天然气、轻油、重油、煤”作为合成氨原料结构、并以天然气为主体的格局有了很大的变化。基于装置经济性考虑,“轻油”和“重油”型合成氨装置已经不具备市场竞争能力,绝大多数装置目前已经停车或进行以结构调整为核心内容的技术改造。其结构调整包括原料结构、产品结构调整。由于煤的储量约为天然气与石油储量总和的10倍,以煤为原料制氨等煤化工及其相关技术的开发再度成为世界技术开发的热点,煤有可能在未来的合成氨装置原料份额中再次占举足轻重的地位,形成与天然气共为原料主体的格局。

原料结构调整主要是“油改气”(利用部分氧化工艺将原料改为天然气)和“油改煤”(利用煤气化工艺将原料改为煤或石油焦)。原料结构调整方案中主要考虑的是资源条件及其地理位置,以经济效益(包括装置

投资、操作费用、生产成本)为标准进行确定。天然气是合成氨装置最理想的原料,且改造时改动量最小、投资最省,应以优先考虑;但如果不具备以天然气为原料的基本条件(资源和地理位置),则以“原料劣质化”为主,进行“煤代油”或“渣油劣质化”的技改。为了尽可能地增大投资效益,可以适当扩大气化部分的规模,通过“配气方案”实现氮肥-C1化工及其衍生物产品的联合生产,以实现产品结构的调整。这样不仅联合生产装置投资较低,而且能够实现合成气的有效合理利用,操作费用和生产成本将会大幅度降低,经济上将更加具有竞争力。

目前上述结构调整工程已经开始实施,由于资源条件及其地理位置的原因,对轻油型合成氨装置进行了“油改煤”的技术改造,而重油型合成氨装置则进行了“油改气”技术改造,并取得了预期效果,有力地推动了天然气部分氧化工艺技术和煤气化工艺技术的进步。

(1) “油改气”

天然气制氨装置一般采用蒸汽转化技术,但采用此技术来改造基于部分氧化工艺的重油气化装置,则远不如采用天然气部分氧化技术更为合理。采用天然气部分氧化技术,不仅可以利用现有的气化炉调整操作、改造烧嘴,而且投资少、改造难度小、改造周期短、总体经济性好。另外天然气部分氧化技术易于实现大型化,逐渐为行业所公认。

Texaco公司天然气部分氧化工艺技术在我国宁夏、新疆2套Texaco重油气化制氨装置上应用改造成功,其主要改造内容是设置天然气压缩机、更换烧嘴、改造低温甲醇洗工序、调整工艺操作参数。

中国石化宁波工程公司天然气部分氧化工艺技术在我国兰州Shell重油气化制氨装置上应用改造成功,其主要改造内容是设置天然气压缩机、更换烧嘴、改造低温甲醇洗工序、调整工艺操作参数。

(2) “油改煤”

煤气化技术的成功商业化为合成氨装置的原料结构调整奠定了坚实的

技术基础。相关的改造内容包括：新建煤气化(合成气制备)部分和新建合成气净化部分。

①煤气化。成熟且有竞争力的煤气化工艺主要是以Texaco为代表的水煤浆气化和以Shell为代表的粉煤气化工艺，这两类煤气化工艺均是成熟的，都有大型专利工厂。水煤浆气化工生产粗合成气已用于循环联合发电，化肥、甲醇等生产，粉煤气化工艺仅用于循环联合发电，两者各具特色。

②合成气净化。本部分的关键问题在于确定CO变换、酸性气体脱除、气体精制等工序的合理流程组合形式。其中，CO变换工艺的选择是合成气净化工艺技术选择的首要问题。

CO变换工艺技术分为非耐硫变换和耐硫变换2种，而这2种变换工艺的选择将直接影响后续酸性气体脱除工序、气体精制工序的流程组合。

煤气化的变换气具有硫、CO₂含量高，分压大的特点。根据变换气的工艺条件，采用物理吸收法比较有利。物理吸收法中按照吸收温度的不同，一般分为冷法和热法。冷法则以Lurgi、Linde低温甲醇洗法为代表，热法以Selexol工艺最为著名。

脱硫脱碳气体的精制既可以采用“热法精制”（甲烷化工艺），亦可以采用“冷法精制”（低温液氮洗或深冷净化工艺），两者各有优势。

③工艺技术改造方案

新建煤气化工序。采用煤气化工艺，生产合成气。

新建空气分离工序。采用全低压、内压缩分工艺，为煤气化工序提供工艺氧气和高、中、低压氮气。

新建耐硫变换工序。采用三段耐硫变换工艺（耐硫中变+耐硫低变），进行合成气的高浓度CO变换。

新建酸性气体脱除工序。采用低温甲醇洗净化工艺，进行变换气的脱硫脱碳净化，以脱除变换气中的H₂S、CO和CO₂；并采用两级克劳斯脱硫

+SCOT工艺，处理低温甲醇洗工序中的H₂S尾气。

改造和利用甲烷化工序。对原有装置的甲烷化工序进行适当的改造，采用热法精制（甲烷化）工艺进行净化气的精制，除去净化气中微量的CO和CO₂。

利用氨合成及冷冻工序。利用原有装置的氨合成及冷冻工序，进行氨合成，生产液氨作为尿素装置的原料。

新建产品结构调整的相应工艺生产单元。

2. 我国合成氨技术的基本状况

我国的氮肥工业自20世纪50年代以来，不断发展壮大，目前合成氨产量已跃居世界第一位，现已掌握了以焦炭、无烟煤、焦炉气、天然气及油田伴生气和液态烃多种原料生产合成氨、尿素的技术，形成了特有的煤、石油、天然气原料并存和大、中、小生产规模并存的生产格局。目前合成氨总生产能力为4500万t/a左右，氮肥工业已基本满足了国内需求，在国际接轨后，具备与国际合成氨产品竞争的能力，今后发展重点是调整原料和产品结构，进一步改善经济性。

（1）大型氮肥装置

我国目前有大型合成氨装置共计34套，生产能力约1000万t/a；其下游产品除1套装置生产硝酸磷肥之外，均为尿素。按照原料类型分：以天然气（油田气）为原料的17套，以轻油为原料的6套，以重油为原料的9套，以煤为原料的2套。除上海吴泾化工厂为国产化装置外，其他均系从国外引进，按照专利技术分：以天然气和轻油为原料的有Kellogg传统工艺（10套）、Kellogg-TEC工艺（2套）、Topsoe工艺（3套），及20世纪90年代引进的节能型AMV工艺（2套）、Braun工艺（4套）、KBR工艺（1套）；以渣油为原料的Texaco工艺（6套）和Shell工艺（3套）；以煤为原料的Lurgi工艺（1套）和Texaco工艺（1套），荟萃了当今世界上主要的合成氨工艺技术。

20世纪七八十年代引进的天然气合成氨装置均已对其进行了以“节

能降耗”和“扩能增产”为目的的两轮与国外装置类似的技术改造，合成氨能耗由41.87GJ/t降至33.49GJ/t，生产能力提高了15%~22%；轻油型合成氨装置也进行了类似的增产节能技改，将能耗降至37.2GJ/t，生产能力提高了15%左右。20世纪80年代引进的渣油型合成氨装置也进行过增产10%的改造，主要改造内容是气化装置增设第3系列，空分工艺改为分子筛流程，目前已经具备了实现1100万t/a合成氨的条件。

20世纪90年代，在高油价和石油深加工技术进步的双重压力下，为了改善装置的经济性，多套装置开始进行以“原料结构和产品结构调整”为核心内容的技术改造，原料结构调整包括轻油型装置的“油改煤”（采用Shell或Texaco煤气化工艺，以煤替代轻油）、渣油型装置的“油改气”（采用天然气部分氧化工艺，以天然气替代渣油）或“渣油劣质化”（使用脱油沥青替代渣油）；产品结构调整包括转产或联产氢气、甲醇等。

（2）中、小型氮肥装置

我国目前有中型合成氨装置55套，生产能力约为500万t/a；其下游产品主要是尿素和硝酸铵；其中以煤、焦为原料的装置有34套，以渣油为原料的装置有9套，以气为原料的装置有12套。目前有小型合成氨装置700多套，生产能力约为3000万t/a；其下游产品原来主要是碳酸氢铵，现有112套经过改造生产尿素。原料以煤、焦为主，其中以煤、焦为原料的占96%，以气为原料的仅占4%。

我国引进大型合成氨装置的总生产能力为1000万t/a，只占我国合成氨总能力的1/4左右，因此可以说我国氮肥工业主要是依靠自力更生建设起来的。在此过程中，研究开发了许多工艺技术，促进了氮肥生产的发展和技术水平的提高，包括：合成气制备、CO变换、脱硫脱碳、气体精制和氨合成技术。

3. 合成氨技术未来的发展趋势

根据合成氨技术发展的情况分析，估计未来合成氨的基本生产原理将

不会出现原则性的改变，其技术发展将会继续紧密围绕“降低生产成本、提高运行周期，改善经济性”的基本目标，进一步集中在“大型化、低能耗、结构调整、清洁生产、长周期运行”等方面进行技术的研究开发。

(1) 大型化、集成化、自动化，形成经济规模的生产中心、低能耗与环境更友好将是未来合成氨装置的主流发展方向。

单系列合成氨装置生产能力将从2000 t/d提高至4000–5000t/d；以天然气为原料制氨吨氨能耗已经接近了理论水平，今后难以有较大幅度的降低，但以油、煤为原料制氨，降低能耗还可以有所作为。

①在合成氨装置大型化的技术开发过程中，其焦点主要集中在关键性的工序和设备，即合成气制备、合成气净化、氨合成技术、合成气压缩机。

a.合成气制备。天然气自热转化技术和非催化部分氧化技术将会在合成气制备工艺的大型化方面发挥重要的作用。Topsøe公司和Lurgi公司均认为ATR技术是最适合大型化的合成气制备技术，并推出了基于此的大型化制氨工艺技术。Texaco、Shell和中国工程公司则研发非催化部分氧化技术，为合成气制备工艺的大型化进行技术准备。

b.合成气净化技术。以低温甲醇洗、低温液氮洗为代表的低温净化工艺，有可能在合成气净化大型化中得以应用。

c.氨合成技术。以Uhde公司的“双压法氨合成工艺”和Kellogg公司的“基于钨基催化剂KAAP工艺”，将会在氨合成工艺的大型化方面发挥重要的作用。

d.合成气压缩机。针对大型化的合成气压缩机正在开发之中，以适用于未来产量可能高达3000–5000t/d甚至更高的装置。

②在低能耗合成氨装置的技术开发过程中，其主要工艺技术将会进一步发展。

a.合成气制备工艺单元。预转化技术、低水碳比转化技术、换热式转