

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

合成氨安全生产技术

第二版

中国石化出版社

中国石化出版社

图书在版编目（CIP）数据

合成氨安全生产技术 / 席琦 著 / 太原市：山西人民出版社，2010

ISBN : 978-7-203-06800-6

合成氨安全生产技术

【作者】席琦著

【出版发行】太原市：山西人民出版社，2010

【ISBN号】978-7-203-06800-6

【页数】299

【原书定价】28.00

【主题词】合成氨生产-安全技术-合成氨生产

【中图法分类号】TQ113.2（工业技术>化学工业>基本无机化学工业>氨和铵盐工业>合成氨工业）

【内容提要】本书内容包括：合成氨安全生产概论、造气安全技术、脱硫安全技术、变换安全技术、精制安全技术、压力容器安全技术、安全管理等共十三章。

【参考文献格式】席琦著. 合成氨安全生产技术. 太原市：山西人民出版社，2010.

序

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

目录

序.....	1
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	1
第二节 合成氨工艺技术的现状及其发展趋势	3
第三节 合成氨安全生产	7
第二章 造气安全技术	10
第一节 造气工段工艺流程及设备	10
第二节 造气安全操作要点	13
第三节 气柜安全操作要点	16
第四节 电除尘安全操作要点	17
第五节 防毒防尘	17
第六节 防触电和防机械伤害	23
第三章 脱硫安全技术	28
第一节 脱硫工段工艺流程及设备	28
第二节 脱硫安全操作要点	30
第四章 变换安全技术	32
第一节 变换工段工艺流程及设备	32
第二节 常压变换安全操作要点	34
第三节 加压变换安全操作要点	35
第五章 脱碳安全技术	37
第一节 脱碳工段工艺流程及设备	37
第二节 脱碳安全操作要点	39
第六章 精制安全技术	41
第一节 铜洗工段工艺流程及设备	41
第二节 精制安全操作要点	43
第七章 压缩安全技术	45
第一节 压缩岗位工艺流程及设备	45
第二节 压缩安全操作要点	45
第八章 合成安全技术	47
第一节 合成工段工艺流程及设备	47
第二节 合成氨安全操作要点	48
第三节 氨中毒及预防	52
第四节 氮肥企业化学危险物品储运	56

第九章 防火防爆技术	66
第一节 燃烧与爆炸基础知识	66
第二节 火灾爆炸危险性分析	70
第三节 点火源的控制	71
第四节 火灾爆炸危险物质的处理	73
第五节 工艺参数的安全控制	75
第六节 消防安全	78
第十章 压力容器安全技术	87
第一节 压力容器概述	87
第二节 压力容器的定期检验	90
第三节 压力容器的安全附件	92
第四节 压力容器的安全使用	96
第五节 气瓶的安全技术	100
第六节 工业锅炉安全技术	104
第十一章 化工装置安全检修	110
第一节 概述	110
第二节 装置停车的安全处理	112
第三节 化工装置的安全检修	114
第四节 装置检修后开车	121
第十二章 劳动保护相关知识	125
第一节 灼伤及其防护	125
第二节 工业噪声及其控制	127
第三节 电磁辐射及其防护	130
第十三章 安全管理	136
第一节 安全管理概述	136
第二节 安全生产责任制	139
第三节 安全目标管理	145
第四节 企业安全文化建设	149
参考文献	152

第一章 合成氨安全生产概论

第一节 合成氨工业发展史简介

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%。

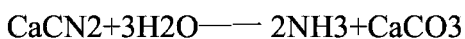
合成氨的主要原料可分为固体原料、液体原料和气体原料。经过近百年的发展，合成氨技术趋于成熟，形成了一大批各有特色的工艺流程，但都是由三个基本部分组成，即原料气制备过程、净化过程以及氨合成过程。

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。

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。氰化法固定每吨氮的总能耗为 153GJ，由于成本过高，到 30 年代被淘汰。

合成氨

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. 哈伯用铁催化

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氢。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复式氮氢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、石脑油、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; 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。水煤浆气化工艺生产的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、内压缩空分工艺，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 H_2S 、 CO 和 CO_2 ；并采用两级克劳斯脱硫+SCOT 工艺，处理低温甲醇洗工序中的 H_2S 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 CO_2 。

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，在与国际接轨后，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 2000t/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。Topsoe 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、换热式转化技术。

b. CO 变换工艺单元。等温 CO 变换技术 (以 Linde 公司的等温变换塔 ISR 为代表, 催化床层内装 U 型旁管或其他型式散热设备, 管内走锅炉给水, 逆向流动; 控制反应床层温度不超过 250℃, 达到降低 CO 之目的), 低水气比 CO 变换技术。

c. CO₂ 脱除工艺单元。无毒、无害、吸收能力更强、再生热耗更低的净化技术。

d. 氨合成工艺单元。增加氨合成转化率 (提高氨净值), 降低合成压力、减小合成回路压降、合理利用能量。开发气体分布更加均匀、阻力更小、结构更加合理的合成塔及其内件; 开发低压、高活性合成催化剂, 实现“等压合成”。

(2) 以“油改气”和“油改煤”为核心的原料结构调整和以“多联产和再加工”为核心的产品结构调整, 是合成氨装置“改善经济性、增强竞争力”的有效途径。

全球原油供应处于递减模式, 正处于总递减曲线的中点, 预计到 2010 年原油将出现自然短缺, 需用其他能源补充。石油时代将逐步转入煤炭 (气体) 时代, 原油的加工产品轻油、渣油的价格也将随之持续升高。目前以轻油和渣油为原料的制氨装置在市场

经济的条件下，已经不具备生存的基础，以“油改气”和“油改煤”为核心的原料结构调整势在必行；借氮肥装置原料结构的调整之机，及时调整产品结构，联产氢气及多种 C1 化工产品亦是装置改善经济性的有效途径。

[1]洁净煤气化技术。以 Texaco 水煤浆气化和 Shell 粉煤气化为代表的洁净煤技术、以及相应的合成气净化技术，将在“油改煤”结构调整中发挥重要的作用，并在大型化和低能耗方面将会取得重大的进展和实质性的突破。

[2]天然气制合成气技术。天然气自热转化技术、非催化部分氧化技术，以及相应的合成气净化技术，也将在“油改气”结构调整中发挥重要的作用，并在大型化和低能耗方面将会取得重大的进展和实质性的突破。

[3]联产和再加工技术。联产氢气和多种 C1 化工产品及尿素的再加工技术亦将得到高度重视，并在与合成氨、尿素装置的系统集成、能量优化方面取得进展。

(3) 实施与环境友好的清洁生产是未来合成氨装置的必然和唯一的选择。

生产过程中不生成或很少生成副产物、废物，实现或接近“零排放”的清洁生产技术将日趋成熟和不断完善。

(4) 提高生产运转的可靠性，延长运行周期是未来合成氨装置“改善经济性、增强竞争力”的必要保证。

有利于“提高装置生产运转率、延长运行周期”的技术，包括工艺优化技术、先进控制技术等将越来越受到重视。

第三节 合成氨安全生产

氨(NH₃)常态下是有特殊气味的强刺激性气体，相对密度为 0.5971(空气=1)，易燃，能与空气形成爆炸性混合物(爆炸极限 15.7%~27.4%)。氨气常温加压即可液化(临界压力 11.4MPa，临界温度 132.512)，沸点为——33.512、凝固点为——77.712。氨的水溶液称为氨水，呈碱性。

氨主要用途是生产氮肥，还用于生产硝酸、纯碱、化纤、塑料、橡胶、医药、染料和爆炸品，液氨可用作制冷剂。

(一) 生产工艺合成氨生产所用原料有固体燃料(煤)、液体燃料(石油或其产品)、气体燃料(天然气、焦炉气、炼厂气)。

合成氨的生产分为三部分：

造气——原(燃)料通入空气(氧气)和蒸汽，汽化成为水煤气(半水煤气)，该粗原料气由氢气、氮气、二氧化碳、一氧化碳和少量硫化氢、氧气及粉尘组成，原料气经废热锅炉回收热量后存于气柜；

变换净化——气柜来的原料气通过电除尘器除去粉尘进入气压机加压，经脱硫(脱除硫化氢)、变换(将一氧化碳转化为氢和二氧化碳)、脱碳(吸收脱除二氧化碳)后，再次加压进入铜洗塔(用醋酸铜氨液)和碱洗塔(用苛性钠溶液)进一步除去原料气中的一氧化碳和二氧化碳(含量降至十万分之三以下)，获得纯氢气和氮气混合气体；

合成——净化后的氢氮混合气(H₂: N₂=3:1)经压缩机加压至 30~32MPa 进入合成塔，在铁触媒存在下高温合成为氨。

生产是在密封、高压、高温下连续进行的。

(二) 职业危害合成氨生产的物料(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。

A.爆炸——合成氨生产中的化学爆炸可归成三类。一是高温高压使可燃气体爆炸极限扩宽,气体物料一旦过氧(亦称透氧),极易在设备和管道内发生爆炸;二是高温高压气体物料从设备管线泄漏时会迅速膨胀与空气混合形成爆炸性混合物,遇到明火或因高流速物料与裂(喷)口处摩擦产生静电火花引起着火和空间爆炸;三是气压机等转动设备在高温下运行会使润滑油挥发裂解,在附近管道内造成积炭,可导致积炭燃烧或爆炸。

高温高压可加速设备金属材料发生蠕变、改变金相组织,还会加剧氢气、氮气对钢材的氢蚀及渗氮,加剧设备的疲劳腐蚀,使其机械强度减弱,引发物理爆炸。物理爆炸后往往接着发生化学爆炸。

B.中毒——合成氨生产中,液氨大规模事故性泄漏会形成低温云团引起大范围人群中毒,遇明火还会发生空间爆炸。 CO 、 H_2S 的中毒频度和严重度则都是化工生产中最高的。

1.一氧化碳

一氧化碳属血液窒息性气体,进入血液后与血红蛋白结合生成碳氧血红蛋白,使血液输氧能力降低,造成组织缺氧。急性一氧化碳中毒是吸入较多一氧化碳后引起的急性脑缺氧性疾病,以中枢神经系统的症状和体征为主。我国卫生标准规定的一氧化碳车间最高容许浓度为 $30\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2.硫化氢

硫化氢是强烈的神经毒物,对黏膜有强烈刺激作用。它的全身毒作用是由于其抑制细胞色素氧化酶,阻断生物氧化过程,造成组织缺氧(内窒息)所致。我国卫生标准规定的硫化氢车间最高容许浓度为 $10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

3.氨

氨的毒性见“氨中毒及预防”。

合成氨生产还有噪声、腐蚀性液体灼伤等职业危害。

(三) 安全措施合成氨企业通常都是重大危险源,要按国际公约和国家有关规定采取特殊控制措施,如安全检查、安全运行、安全评价、应急计划和安全报告制度等等,防止液氨、一氧化碳大规模泄漏引发社会灾难性事故。

1.防止化学爆炸

(1) 严防过氧(透氧)

无论以煤还是以重油为原料造气,过氧都是引发设备管线内化学爆炸的关键因素。要控制煤气中氧含量不超过 0.5% ,当氧含量达到 1% 时,要立即停车处理。

用煤造气时控制过氧的主要措施是,煤入炉前要把大小块分开,使之燃烧均匀、完全而不产生风洞;炉温偏低时应延长吹风时间;确保自动机及其阀门控制正确灵敏,保证吹入气体的顺序正确;若吹入气体顺序错误或蒸汽中断,应立即将制气循环转入吹空气放空阶段,同时打开炉下安保蒸汽(亦称保压蒸汽),吹净蒸汽。

用重油造气时控制过氧的主要措施有,投料时炉温应在 850°C 以上,投料顺序为先蒸汽、次油、后氧气;操作中严禁油中带水并严格控制氧油比在 $0.8\sim 0.9$ 之间;必须装设在线氧含量分析报警仪(报警限设在含氧 0.8% 以下),同时还须装设油、氧、事故蒸

汽、系统放空和氧气放空的联锁装置，设置过氧自动停车并自动打开放空联锁装置，以避免下游设备（尤其是洗涤塔）过氧爆炸；严防供油中断。

（2）严防物料互窜

用煤造气须严防煤气窜入鼓风机系统（常发生在鼓风机突然停电停机时）形成爆炸性混合物，鼓风机开机前必须置换分析以防鼓风机和空气支管、总管爆炸。

用重油造气时，若氧压机停车则氧气管道压力下降，高温煤气会倒窜入氧气管道引发爆炸，所以氧气管道要装设压力报警器、止逆阀和自动加氧装置。为防止氧气窜入氮气系统发生爆炸，亦应装设可靠的止逆装置。

在变换净化部分：要严防下游气体（其氢气含量已大大提高）倒窜回上游，因而要装设必要的液封、放空、止逆等装置；严防脱硫塔、脱碳塔、铜洗塔、碱洗塔发生泛液和出口气体带液，这会造成高压机液击，甚至引起恶性爆炸。为此应精心控制气体流速、精心控制塔中液位，同时保证液位计灵敏可靠、防备出现假液位。

（3）防止可燃气体物料泄入空气引发空间爆炸，应合理布点装设在线可燃气体监测报警器，及时发现泄漏及时处理，保证液封和安全放空设施功能正常。

2.防止物理爆炸

关键是保证设备、管线（尤其是弯管、弯头）、接头的机械强度和密封，一定要定期检验和检修。严禁带病运转。贮罐、气柜物理爆裂会引起大规模泄漏，应大范围（包括厂外）禁火禁电、疏散人群。

3.中毒和噪声控制

（1）作业现场应合理布点装设一氧化碳、硫化氢、氨的监测报警器；有条件的企业应建设事故氨吸收处理系统，设气防站。对这些气体可能出现的场所，必须施行监护作业，携带便携式气体检测器，配备送风式或自给式呼吸器。

（2）噪声超标岗位应采取减振、隔声、消声等降噪措施，难以达标的岗位应为职工提供耳罩、耳塞或护耳器等防护用品。

（3）变换净化岗位可适当设置洗眼器或水淋洗设施。

4.检修安全

检修期间是爆炸、中毒事故发生最集中的时间，除做好周密的安全检查之外，必须严格遵守进塔入罐、动火、高处作业等的安全规定。严禁无证作业。

第二章 造气安全技术

第一节 造气工段工艺流程及设备

造气是指煤和焦炭等固体燃料在高温高压或加压条件下,与气化剂反应转化为气体产物和少量残渣的过程。用适量的空气(或富氧空气)与水蒸气作为气化剂,所得气体称为半水煤气。

一、工段任务

氨的合成需要氢氮比在 2.8~3.2 之间的原料气。 N_2 存在于空气中,而氢则主要存在于水、天然气、轻油等烃类物质中。大型合成氨厂大多由天然气及水蒸气制氨,少数厂则以石脑油及水蒸气来制氨;绝大多数的中型及小型合成氨厂是以煤、水蒸气进行制氨。

二、生产原理

由于煤与水蒸气的反应为吸热反应,故原料气的制备常采用固定层间歇汽化方法。首先将煤或焦炭从造气炉顶送入炉中,送入空气使其燃烧,提高温度,然后再送入水蒸气和空气与炽热的炭反应,生成含有 H_2 、 CO 、 CO_2 及 N_2 等的混合气体,即半水煤气。煤炭经汽化后剩余的残渣,由排灰机构不断排入贮灰斗,定期排出。

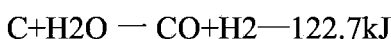
半水煤气生产过程分吹风和制气两个阶段。吹风阶段的目的是提高炉温,积蓄热量。由于煤气发生炉内的固体反应物由上至下分为 5 层,即干燥层、干馏层、还原层、氧化反应层与灰渣层,空气由炉底入炉后,先经灰渣层预热,并将灰渣冷却后进入氧化层,空气中的氧与炭发生快速的燃烧反应,放出大量的热,使炉中炭层温度迅速升高。高温炉气继续上行进入干馏层,使燃料煤中的苯、焦油等有机物受热分解,放出低分子烃,煤也逐渐被焦化焦炭。700℃ 以上的煤气再上行进入干燥层,将燃料中的水分蒸发。因此吹风期间主要发生了下列反应:

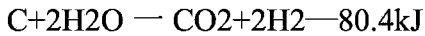


吹风气在通过燃烧室的过程中,加入二次空气,使吹风气中的 CO 燃烧,以回收其化学潜热。但燃烧炉温度必须在 550℃ 以上。

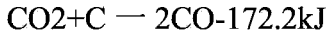


制气阶段是将压力在 0.08~0.12Mpa 的低压水蒸气加入煤气炉中,与炽热的炭发生汽化反应,制得水煤气。反应式为:



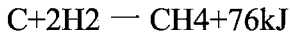


在还原层还会发生如下反应：



按照合成氨原料气氢氮比 3:1 的要求，在制气阶段同时加入少量空气（通常称为加 N₂ 空气），因此所得到的煤气称为半水煤气。

另外，在灰分中微量 Ni 元素的催化作用下，会有 CH₄ 的生成：



加 N₂ 空气中的 Ar 也会留在半水煤气中。在此生成的 CH₄ 与 Ar 统称为惰性气体，一直留在系统中，直到最后工序。

为了安全稳定地生产出符合合成氨要求的半水煤气，在煤气炉的一个制气循环中，具体分为吹风、上吹制气、下吹制气、二次上吹制气及空气吹净 5 个阶段。

三、工艺流程

各制气阶段的气体流程如下。

（1）吹风流程空气由煤气炉底部进入，反应后由上部高速流出，将所夹带的颗粒较大的粉尘射入集尘器中。气体进入燃烧室，与二次空气混合，将 CO 燃烧，然后进入废热锅炉，回收吹风气的热量用以产生蒸汽，由废热锅炉出来的气体进入烟囱，经喷水除尘后由烟囱放空。

在吹风阶段，应采用较高的空速（空速是指通过单位体积床层的气量），这样可以缩短煤气在还原层的停留时间，减少由于 CO₂ 还原而造成的热量损失。而为了保证通过煤炉的空气量，煤炉的阻力要低。影响煤炉阻力的主要因素是煤炉中煤层的高度及煤块的大小。吹风时间的长短取决于燃料的热稳定性、煤块的大小及煤层阻力，也即提高炉温的速率。

1-煤气炉；2-燃烧室；3-洗气箱；4-废弃锅炉；5-洗气塔；6-煤仓；7-烟囱

（2）上吹制气流程水蒸气及加 N₂ 空气由煤气炉底部进入，反应生成的半水煤气由上部高速流出，将所夹带的颗粒较大的粉尘射入集尘器中。气体进入燃烧室，将显热储存于燃烧炉中，再经废热锅炉回收热量后进入洗气箱，洗去粉尘并降温后进入半水煤气总管，再经洗气塔除尘降温后进入半水煤气气柜。

在此过程中加入空气的目的有两个，一是可以提供热量，更重要的是向系统中补加氮气，以满足合成氨对原料气中氢、氮比的要求。上吹制气时由于炉温条件较好，因此生产半水煤气的产量与质量均较高，但上吹时间过长会造成汽化层上移，渣中含碳量增加，造成损失。

（3）下吹制气流程水蒸气及加 N₂ 空气由燃烧室上部进入，然后由煤气炉上部进入，反应生成的半水煤气由底部出来后，直接进入洗气箱，除尘降温后经半水煤气总管进入洗气塔，最后进入气柜。

上吹制气后，水蒸气与加氮空气改为由炉顶进入，生产半水煤气。目的是要维持汽化层及炉温相对稳定在一定的区域内，避免氧化反应层上移，稳定煤气发生炉内的分层状况。由于下吹阶段不会影响反应层的变化，所以下吹时间要比上吹时间长一些。

（4）二次上吹制气流程与上吹制气流程完全相同。目的是将下吹时留在炉底的半水煤气排出，为空气再次通过燃料层创造安全环境。