

合成氨尿素工业分析

马美英 谢洪坤 编著

中国石化出版社

合成氨尿素工业分析

马美英 谢洪坤 编著



中国石化出版社

（京）新登字048号

内 容 提 要

本书结合合成氨、尿素生产实际，精选了适用于各种合成氨、尿素工业中快速、简便、实用和准确可靠的工业分析方法。这些方法包括原料分析、中间分析、产品分析等。在每个方法的叙述中，都加有必要的原理分析和作者的实际体会、经验。

本书可作为化肥生产、科研单位的分析和科研人员阅读，也可供大中专院校有关专业师生阅读。

合成氨尿素工业分析

马美英 谢洪坤 编著

•

中国石化出版社出版

（北京朝阳区太阳宫路甲1号 邮政编码：100029）

海丰印刷厂排版印刷

新华书店北京发行所发行

•

787×1092毫米 32开本 8⁷/₈印张 198千字 印1—2000

1994年4月北京第1版 1994年4月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-251-3/TQ·134 定价：7.50元

前 言

八十年代以来，我国石油化工得到很大发展，大中型化肥厂已遍及全国各地，它对我国经济发展和人民生活水平提高起到了很大的作用。与此同时，作为化工生产的眼睛——分析技术也有了新的发展，许多现代分析方法在工厂得到应用，但是目前尚缺少化肥工业分析方面的书供分析人员使用。为此，我们把在长期生产实践中积累的一些经验归纳总结编写成这本化肥分析的书。编入本书的分析方法都经长期使用，实践证明是准确可靠、快速简便的方法，对生产能起到指导作用。为了普及推广和满足中小型企业的要求，我们尽量采用国产仪器和自制的专用仪器，如北京分析仪器厂生产的SP2307气相色谱仪和济南化工仪器厂生产的QF-1型色谱仪等，均很适用于化肥生产中的控制分析。

本书所用方法1980年曾应用于巴基斯坦古拉萨尔尿素氮肥厂。1984年修订后又用于孟加拉国波拉什尿素肥料厂，作为援外技术推广应用，得到好评。

本书共分三篇。第一篇合成氨工业分析，其中包括原料、转化、变换、净化等各项工艺流程中的气体和溶液分析，还包括开停车时催化剂还原分析和安全分析。第二篇尿素工业分析，其中包括原料、中间控制及成品分析。第三篇工业用水分析，其中包括对合成氨尿素工业很实用的锅炉水和蒸汽分析。该篇的着重点是水质稳定剂的分析以及微生物的检测。对常规的水质分析项目本书从简，如工作需要请参

阅有关资料。

本书在编写过程中曾得到齐鲁石化公司第一化肥厂、第二化肥厂有关同志的协助和支持，在此深表谢意。由于编写时间仓促，加之水平有限，恳请读者对本书中的缺点和错误提出宝贵意见。

目 录

第一篇 合成氨工业分析

第一章 概论	1
第一节 合成氨生产工艺简述	1
第二节 合成氨生产主要分析控制指标	6
第二章 原料气和燃料气分析	7
第一节 原料气组成分析	7
第二节 原料气总碳连续测定	19
第三节 原料气中痕量硫的测定	24
第三章 中间控制气体分析	39
第一节 转化气、中变气和甲烷化气的分析	39
第二节 低变气中一氧化碳和净化气中二氧化碳的分析	41
第三节 痕量一氧化碳和二氧化碳的连续测定	46
第四节 合成塔循环气分析	55
第五节 合成塔出入口氨的测定	59
第六节 弛放气的分析	61
第七节 烟道气全分析	62
第八节 原料气的水碳比和水气比的测定	67
第四章 溶液分析	70
第一节 脱硫碱液中氢氧化钠的测定	71
第二节 脱硫碱液中硫化钠的测定	72
第三节 环丁砜、乙醇胺脱碳溶液中二氧化碳的测定	74
第四节 环丁砜、乙醇胺脱碳溶液中乙醇胺的测定	77

第五节	环丁砜、乙醇胺脱碳溶液中环丁砜含量的测定	78
第六节	本菲尔脱碳溶液中碳酸钾和碳酸氢钾的分析	80
第七节	脱碳溶液中二乙醇胺的测定	82
第八节	脱碳溶液中二亚乙基三胺 (DETA) 的测定	84
第九节	脱碳溶液中钒的测定	86
第十节	络合滴定法测定脱碳溶液中铁含量	89
第十一节	邻菲罗啉法测定脱碳溶液中铁含量	91
第十二节	发泡试验	93
第十三节	氨水浓度的测定	94
第五章	安全分析和开停车分析	96
第一节	概述	96
第二节	动火分析方法	98
第三节	有毒气体分析	100
第四节	置换气的分析	101
第五节	化学清洗液的分析	102
第六节	烘炉气体分析	106
第七节	氧化锰脱硫剂还原分析	109
第八节	转化炉催化剂还原分析	110
第九节	中变催化剂还原分析	111
第十节	中变催化剂钝化分析	112
第十一节	低变催化剂还原时氢浓度的连续自动分析	113
第十二节	甲烷化催化剂还原分析	120
第十三节	合成氨催化剂还原分析	120
第十四节	合成氨催化剂钝化分析	127

第二篇 尿素工业分析

第六章	概论	128
第一节	尿素生产工艺简述	128
第二节	尿素生产控制中样品的采集	134
第七章	原料分析	137

第一节	液氨分析	137
第二节	液氨中油的测定	140
第三节	紫外分光光度法测定液氨中痕量油含量	141
第四节	二氧化碳纯度分析	142
第八章	尿素生产控制分析	144
第一节	尿液中氨的测定	144
第二节	尿液中二氧化碳的测定	145
第三节	尿液中尿素的测定	150
第四节	尿液中缩二脲的测定	152
第五节	转化率、氨碳比和水碳比的计算	157
第六节	尿素中镍的测定	158
第七节	尿液中铁的测定	161
第八节	惰性气体中氨、氫、氧、氮、甲烷、氢的测定	163
第九节	合成塔检漏蒸汽中痕量氯离子的测定	163
第十节	痕量二氧化碳的测定	164
第九章	尿素成品分析	165
第一节	取样规则	166
第二节	尿素中水分的测定	166
第三节	总氮含量的测定	171
第四节	缩二脲的测定	171
第五节	尿素中铁含量的测定	172
第六节	尿素粒度测定	174

第三篇 合成氨尿素工业用水分析

第十章	概述	176
第一节	锅炉给水的处理	176
第二节	循环水的水质稳定工艺	177
第三节	循环水稳定的判断及杀菌灭藻的意义	178
第十一章	锅炉水和蒸汽质量分析	179
第一节	电导法测定蒸汽冷凝液中盐含量	180

第二节	溶解氧的测定	182
第三节	氯离子的测定——离子选择性电极法	188
第四节	锅炉水中磷酸盐的测定	192
第十二章	循环水的控制分析	195
第一节	浊度的测定——硫酸肼法	195
第二节	二氧化硅的测定——硅钼蓝法	197
第三节	铵离子的测定	200
第四节	氯离子的测定——硝酸汞法	203
第五节	亚硝酸根的测定	204
第六节	硝酸根的测定	206
第十三章	循环水中稳定剂含量的测定	209
第一节	总无机磷酸盐的测定	209
第二节	总磷酸盐的测定	211
第三节	痕量聚丙烯酸 (PAA) 的测定	213
第四节	游离性余氯的测定	215
第五节	锌离子的测定——EDTA滴定法	220
第十四章	循环冷却水中微生物的检测	223
第一节	样品的采集、保存和水样稀释	224
第二节	无菌操作技术及计算方法	225
第三节	异养菌的测定	229
第四节	铁细菌的测定	231
第五节	硫化细菌的测定	234
第六节	硫酸盐还原菌的测定	236
第七节	氨化菌的测定	237
第八节	亚硝化菌的测定	240
第九节	硝化菌的测定	243
第十节	反硝化菌的测定	244
第十一节	真菌的测定	247
第十二节	稀释法测数统计表使用方法	249
第十五章	水质稳定剂的质量检验	253

第一节 亚乙基二胺四亚甲基磷酸钠 (EDTMPs) 有效成分 的测定	253
第二节 羟基亚乙基二磷酸(HEDPA)中有效成分的测定	255
第三节 六偏磷酸钠 (SHMP) 的测定	258
第四节 聚丙烯酸 (PAA) 的分析	261
参考文献.....	266
附录	267
一、各种温度下空气中饱和水蒸气的压力及含量	267
二、各种温度下水的密度	268
三、各种温度下每立方米液氨的质量	268
四、氨水中氨含量换算为标准温度下氨水的密度	269
五、CO ₂ 在0.1MPa气压下不同温度时的体积校正系数 及每升CO ₂ 的质量克数	269
六、常用气体的物理常数	270
七、合成氨尿素工业分析中常用的量和单位	271

第一篇 合成氨工业分析

第一章 概 论

分析工作是工业生产的“眼睛”。分析数据直接反映着生产过程中的情况。操作人员通常根据分析数据来调整操作条件，控制生产过程，改进和提高产品质量。因此，分析人员应在全面了解生产工艺过程的基础上，做到既能完成分析任务，又能根据生产工艺知识判断分析数据是否合理，进而确保分析数据准确可靠。经验证明，分析人员如能既懂生产工艺，又有熟练的分析业务，就能在实现优质、低耗、稳产和高效益的目标中起到积极作用。

第一节 合成氨生产工艺简述

采用天然气、焦化干气为原料的合成氨生产工艺流程包括：脱硫、转化、变换、脱碳、甲烷化、氨的合成、吸收制冷及输入氨库和氨吸收八个工序。

一、脱硫

原料气进厂后，首先进入三段脱硫塔^[1]，进行脱硫。第一、二段分别采用5~6% NaOH和10~12% NaOH碱洗，

第三段采用水洗。在脱硫塔内，气体中大部分无机硫和部分有机硫被碱液吸收。湿法脱硫后的焦化干气由压缩机送往一段转化炉对流段，加热至 $340\sim 350^{\circ}\text{C}$ 后，进入干法脱硫槽。干法脱硫剂通常采用氧化锰、氧化锌或钴-钼催化剂。经干法脱硫后，焦化干气中的总硫量要求低于 3ppm 。这里需要进行痕量硫的测定。

二、转化

经脱硫合格的焦化干气返回对流五段与来自废热锅炉的蒸汽混合，加热至 $500\sim 510^{\circ}\text{C}$ 后，进入一段转化炉（简称一段炉），控制其水碳比为 $3.5\sim 4.0$ 。在催化剂作用下原料气转化为氢气、一氧化碳和二氧化碳。反应所需的大量热能由转化炉两侧均匀分布的无焰燃烧喷嘴供给，反应温度控制在 $760\sim 780^{\circ}\text{C}$ 。出口气中残余甲烷含量要求小于 10% 。一段炉出口气与空气压缩机送来的空气相混合，进入二段转化炉（简称二段炉）内燃烧，温度达到 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$ ，在催化剂作用下，甲烷转化成一氧化碳和二氧化碳。二段炉出口气中残余甲烷应小于 0.3% 。同时获取合成气所需的氮气，并控制氢、氮比在 $2.8\sim 3.1$ 之间。在整个转化过程要进行原料气的总碳分析和一、二段炉出口气残余甲烷的分析。

三、变换

从二段炉出来的气体，进入转化废热锅炉。利用热能获得蒸汽，同时使气体温度降至 $350\sim 380^{\circ}\text{C}$ ，再进入中温变换炉（简称中变炉）。在中变催化剂作用下，一氧化碳与水蒸气反应生成氢和二氧化碳。一氧化碳含量要求降低到 3.5% 左右，中变炉出口气体温度达到 400°C 左右。经过中变炉回收热量产生蒸汽，同时使气体温度降到 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ ，然后进入低温变换炉（简称低变炉）。在低变催化剂作用下，一氧

化碳进一步发生变换反应，使一氧化碳降到 0.3% 以下，出口气温度达到 200~220℃。此时气体尚含有大量显热和潜热。这部分热量经锅炉给水加热器和制冷再沸器换热，使温度降至 40℃ 左右，送往脱碳系统。在变换过程中主要控制一氧化碳的含量，检查变换效率。

四、脱碳

由变换工序来的低变气进脱碳系统的吸收塔，经本菲尔溶液或环丁砜-乙醇胺溶液吸收二氧化碳。出塔气中二氧化碳含量要求小于 0.1%。为了防止气体中夹带脱碳液，让其进入洗涤塔，用软水洗去液沫后再进入甲烷化换热器。脱碳塔出来的富液经换热器后，减压送至二氧化碳再生塔，用蒸汽加热再沸器，在温度 128℃ 下脱去二氧化碳。为了提高脱碳效率和净化度，主要进行脱碳液的组分分析和脱碳塔出口净化气中二氧化碳的分析。

由再生塔顶出来的二氧化碳，经空冷器和水冷器，气体温度降至 40℃，再经二氧化碳分离器除去冷凝水，送到尿素车间作原料。再生后的脱碳液（贫液），先进溶液空冷器，冷却至 65℃ 左右，由溶液循环泵加压，再经溶液水冷器冷却至 40℃ 后，送入二氧化碳吸收塔循环使用。

五、甲烷化

由吸收塔出来的净化气，先经甲烷化换热器换热，使气体温度升高到 320℃ 左右，再进入甲烷化加热器，使气体温度提到 350℃；然后进入甲烷化炉，在催化剂的作用下使一氧化碳、二氧化碳与氢气反应，生成甲烷。甲烷化后出口气中一氧化碳和二氧化碳的总量应小于 10ppm。这里需要采用连续自动痕量分析仪，进行测量和控制。

甲烷化后出口气进入甲烷化换热器与净化气进行换热。

换热后的气体再进入甲烷化水冷器，使气体冷却至40℃左右，然后送至氮氢气压缩机入口，加压后送入氨合成岗位。

六、氨的合成

经压缩后的氮氢气与循环气混合后进入氨冷凝器上部与氨蒸发器出来的冷气换热，部分氨被冷凝。气体进入氨蒸发器后，被外层的液氨冷却至-2℃左右，返回到冷凝塔的下部。经液氨分离器冷交换后的气体中含氨量最终降到3%以下，再进入合成塔，经主换热器换热后，再经催化剂筐内冷却管换热，使温度升至400~450℃后，从中心管进入催化剂层。氨的合成在高温、高压、催化剂作用下进行，反应式如下：



反应后的气体含氨量在18.5%左右，温度为480~530℃，由塔底进入的冷气进行换热。使气体温度降至375℃左右，再进入中置锅炉回收反应热量。气体温度下降到235℃左右返回合成塔下部，气体经主换热器内冷却至110~130℃。气体出合成塔后，进入U型管水冷器，冷却至35℃左右，部分氨冷凝成液体，经氨分离器分离出液氨后，气体重新返回系统循环。在此需要分析循环气，保证甲烷和氩含量不大于15%，合成塔入口氨含量不大于3%。

由冷凝塔氨分离器出来的液氨减压后，送往液氨缓冲槽。液氨经计量表计量后送往氨库，气相部分送往氨吸收。

合成氨生产工艺流程方框图如下：

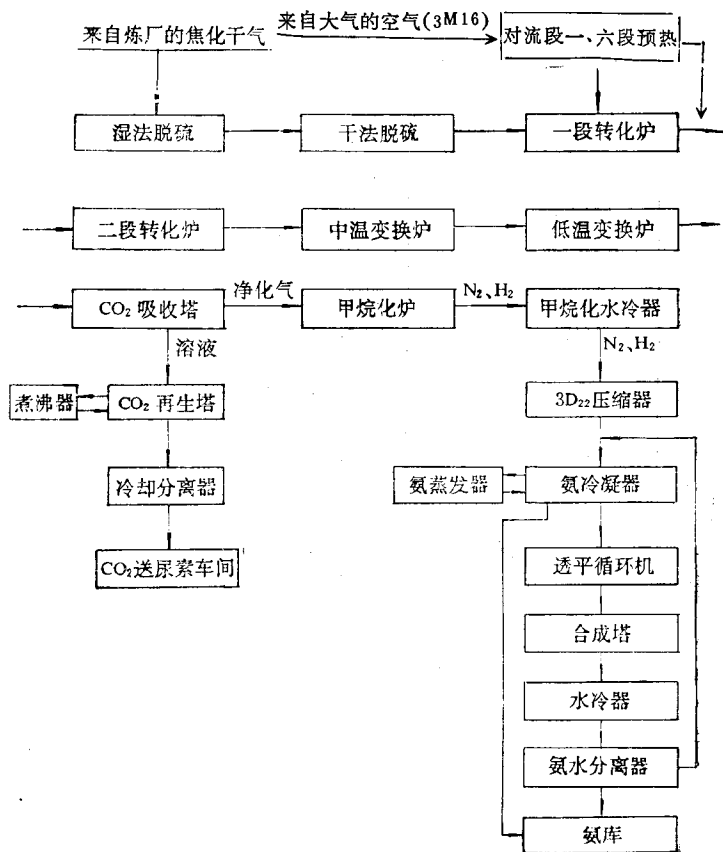


图 1-1 合成氨生产工艺流程方框图

第二节 合成氨生产主要分析控制指标 (见表1-1)

表 1-1 主要分析控制指标

	分析项目	指 标
1	原料气	$\Sigma C 150\%$, $\Sigma C < 12\%$, $\Sigma S < 500\text{ppm}$
2	湿法脱硫后	$\Sigma S < 100\text{ppm}$
3	干法脱硫 (MnO法)	$\Sigma S < 10\text{ppm}$
4	干法脱硫 (ZnO法)	$\Sigma S < 3\text{ppm}$
5	烟道气	$O_2 < 9\%$
6	一段炉水碳比	$H_2O/C \quad 3.5 \sim 4.0$
7	一段炉出口残余甲烷	$CH_4 < 10\%$
8	二段炉出口甲烷	$CH_4 \leq 0.3\%$
9	中变炉出口气	$CO < 3.55\%$
10	低变炉出口气	$CO \leq 0.3\%$
11	脱碳溶液	总碱 $27 \sim 30\%$, 乙醇胺 $2 \sim 3\%$, V^{++} $0.5 \sim 0.7\%$
12	贫液转化度	$(T_o) \leq 0.25\%$
13	半贫液转化度	$(T_o) \leq 0.42\%$
14	再生塔出口 CO_2 纯度	$CO_2 > 99.8\%$
15	甲烷化气痕量	$(CO + CO_2) < 10\text{ppm}$
16	合成循环气	$H_2 61\%$, $NH_3 < 3\%$, $Ar 5\%$, $N_2 21\%$, $CH_4 10\%$
17	合成塔入口氢氮化	$H_2/N_2 \quad 2.8 \sim 3.2$
18	浓氨水	$NH_3 \cdot H_2O \quad 30 \sim 41\%$
19	稀氨水	$NH_3 \cdot H_2O \quad 20 \sim 30\%$
20	液 氨	$NH_3 > 99.5\%$
21	蒸汽含盐	盐 $< 2\text{ppm}$
22	锅炉水	$pH 10 \sim 11$, $Cl < 100\text{ppm}$, 总固 $< 700\text{mg/L}$ 总碱 $2 \sim 7\text{mol/L}$
23	脱氧槽溶解氧	$O_2 < 0.02\text{ppm}$
24	氨水成品	$NH_3 \cdot H_2O \quad 18 \sim 20\%$
25	液氨成品	$NH_3 > 99.8\%$

第二章 原料气和燃料气分析

原料气或燃料气的主要成份是 $C_1 \sim C_5$ 烷烃和烯烃，其中含有少量空气、一氧化碳、二氧化碳，以及痕量无机硫和有机硫化物。以焦化干气为例，气体的主要成份是甲烷50~60%、乙烷10~15%、丙烷10%、 H_2 8~10%、烯烃8~12%、总碳140~150%、总硫小于500ppm。

根据原料气组成，可计算出总碳数和总烯烃的含量。总碳数是调节水碳比的依据。适宜的水碳比可使反应完全、防止积炭，降低能耗，这是一项重要的生产控制指标。烯烃含量过高会导致催化剂表面结炭，降低催化剂活性。因此，总烯烃含量要求控制在12%以下。

根据燃料气的组成，可以计算出热值，调节炉温，保证转化反应所需要的温度。

第一节 原料气组成分析

一、方法原理

本方法采用三种不同的色谱柱，分离原料气中各个组分。A柱（邻苯二甲酸二丁酯作固定液，6201为担体）用于分离 $C_1 \sim C_5$ 以上组分。B柱（环丁酮作固定液涂于活性炭上）用于分离空气、 CH_4 、CO、 CO_2 、 C_2H_2 、 C_2H_6 等。C柱（高分子多孔小球GDX-105）用于分离氢气和其它组分。如果采用HDG-202色谱柱，则只需一根色谱柱就可分离 $C_1 \sim C_5$ 以上各组分。色谱柱分离后的各组分，进入热导检测器，给出相应信号。再用面积归一法计算出各组分的含量。