

甲铵的生成与合成压缩机事故

现代大型合成氨厂所具有的共同特点之一是：利用本厂自产的蒸汽来推动透平并与高速回转的离心式压缩机相连，取代了原有的往复式压缩机，而且都是单系列生产，全厂仅有一套机组。压缩机是整个氨厂的“心脏”，用天然气为原料的大型氨厂使用四台压缩机，其投资约占全厂投资的20%，动力消耗约占全厂的80%。因此，氨厂中压缩机操作性能的优劣对全厂的生产占有举足轻重的地位，不可等闲视之。

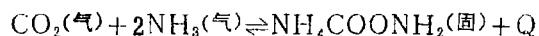
压缩机事故的类型很多，本文扼要介绍甲铵的生成如何造成合成压缩机事故。

一、甲铵如何造成合成压缩机事故

合成压缩机将合格的氢氮气送入合成回路，经压缩而使循环气增压。合格的氢氮气来自甲烷化炉，甲烷化催化剂的性能一般可保证出口气体中残余的 $\text{CO} + \text{CO}_2 \leq 10 \text{ppm}$ 。由于 CO 比 CO_2 容易发生甲烷化，所以通常甲烷化出口气体中总会有数个ppm的 CO_2 未能脱除。

合成压缩机除主要压缩由甲烷化炉出来的合格氢氮气外，同时也汇合部份来自合成回路的循环气，通常最后一级叶轮作为循环段，以补偿合成回路的阻力降。以凯洛格流程为例，它采用了循环气与新鲜气在缸内混合的方法，这就引起了一个新问题即生成甲铵结晶的问题。

新鲜气中含有数个ppm的 CO_2 ，循环气中含有百分之几到十几的氨，在一定条件下会发生下列反应：



氨基甲酸铵($\text{NH}_4\text{COONH}_2$)系白色结晶，简称甲铵，加热后即分解为 CO_2 和 NH_3 。根据化学可逆反应的性质，高压、低温有利于甲铵的生成。

如果在压缩机内部达到这个条件，将会有甲铵的白色结晶析出，沉积在透平机叶片上和压缩机内部的回路中，将导致高速运转的透平叶轮发生不平衡，产生振动以致最后失效；引起

更厉害的压力降，并且会使热交换器丧失性能。

英国ICI公司比林翰厂(Billingham)曾发生过这样的事故，有五个叶轮遭损坏，拆机后发现其中积存了大量且多得出奇的氨基甲酸铵。经研究后认为，这不仅会造成机械损坏事故，还会导致因甲铵溶液而造成的应力腐蚀破裂事故。CCIFE公司也报道过由于甲铵的沉积而引起的压缩机事故，处理事故用去了几个月的时间，某厂甚至在清理沉积的甲铵时，发生了操作人员被烧伤的事故，损失很大。

二、如何避免生成甲铵

英国ICI公司报道甲铵生成的平衡常数计算公式为：

$$\log K_p = 27.4 - \frac{8219}{T}$$

T = 循环段温度($^{\circ}\text{K}$)

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{NH}_3} (\text{磅/吋}^2 \cdot \text{绝对压力})$$

有的资料报道平衡常数计算公式为：

$$\log K_p = -\frac{2680}{T} + 7.654$$

T = 循环段温度($^{\circ}\text{K}$)

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{NH}_3} (\text{大气压力})$$

由公式可以计算出生成甲铵时的循环气温度、气体中 NH_3 和 CO_2 的分压等数据。

由上可知，要避免甲铵的生成必注意如下几个问题：

1. 要求甲烷化催化剂具有稳定的高活性，应尽量降低出口气体中残余的 CO_2 含量，使其维持在2ppm以下的最低值内，应使用红外线分析仪等精确的仪器，连续监测出口气体中的 CO_2 含量，及时察觉其变化，并立即采取相应的措施。

2. 要有相应的措施使合成压缩机入口处和循环段保持一定的温度，其数值应高于生成甲铵结晶的临界温度值。据计算，若循环气中含1ppm的 CO_2 ，则生成甲铵结晶的临界温度为15

冷交换器内件密封结构的改革

我厂 $\phi 500$ 合成冷交换器(简称冷交)系上海化工机修总厂制造,其内件密封结构如图1。即嵌入外筒的四合环上16只M6螺栓的预紧力,经压圈压紧上管板边端与外筒构成的沟槽内的填料(上为一根 6×6 毫米石棉绳,下为 $\phi 6$ 毫米O型橡胶圈)而达到密封。密封设计承受压差 >5 公斤/厘米²。

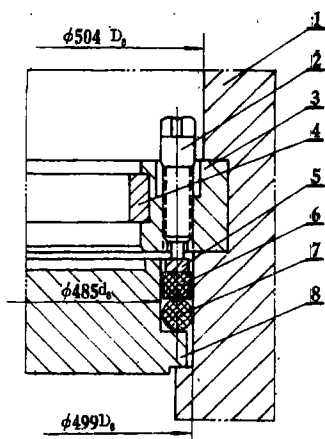


图1 改造前密封结构

1. 外筒 2. 螺栓 3. 四合环 4. 固定环 5. 压圈
6. 石墨石棉绳 7. O型橡胶圈 8. 管板

1983年8月,合成工段由经典流程改为水冷器后串冷交新流程,冷交承受压差增大到20~25公斤/厘米²,接近系统压差,故原内件密封失效,气体从密封处大量泄漏,导致严重氨不平衡,无法生产。因此,决定改革原内件密封的结构,以适应高压差的新工况。新设计的内件密封结构如图2。

新结构取去了四合环,保留原填料,另在档圈与填料之间设一压圈。压圈的高度应使上

盖螺栓在压紧双锥环时,也通过档圈(图中未画出)和压圈将下面沟槽中的填料压紧。经测算压圈高度为141毫米,填料下压量为5毫米。压圈用A₃钢板卷焊而成,并使上下两端基本平行。安装时应从下至上将各构件接触面清理干净,依次套装完毕后,将上盖螺栓均匀收紧。经

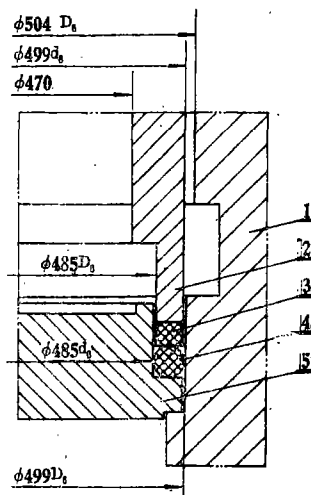


图2 改造后密封结构

1. 外筒 2. 压圈 3. 石墨石棉绳
4. O型橡胶圈 5. 管板

30公斤/厘米²气密试验及生产实践证明,无泄漏,且具有以下优点:

1. 结构简单,便于装拆和检修
2. 结构紧凑,构件少,体积小,材料省,占空间少
3. 材质要求不高
4. 制造容易,精度及光洁度要求不高
5. 可重复使用,只须更换石棉绳

(江西南乡化肥厂 关鸣家·欧遵淹供稿)

℃。一般压缩机循环段正常的设计温度为43℃。

国外大型氨厂早已使用电子计算机,可随时计算出甲铵生成的临界温度,并在压缩机整个范围内监测温度,一旦当温度接近临界值时立即自动报警,还在压缩机附近的范围内,设置监听振动和自动报警的装置。有些厂还设置

了联锁装置与甲烷化反应器进气管线上的自动开启阀门相联,以控制气体中CO₂的量。此外,还应尽量减少压缩机的返流气量。

我国大型氨厂投产时间尚不长,为确保氨厂高效率的连续运行,应重视这个问题。

(南化公司研究院 曹金玲供稿)