

合成氨出口氨气浓度的分析方法探讨

卢向阳

海洋石油富岛有限公司 海南 东方 572600

摘要: 解决合成氨装置中氨含量分析检测结果波动大、不同分析者之间绝对差超标的问题, 提高分析数据的准确性和可靠性。方法: 运用因果分析图识别影响分析精度的末端因素, 通过现场试验和调查分析确认主要原因, 制定并实施针对性改进对策。结果: 通过改进现场取样装置、更换取样容器材质、优化分析流程三项措施, 将不同分析者之间检测结果的绝对差由1.17%降低至0.28%, 平行样极差由0.83%降至0.18%, 均优于0.5%的目标值。结论: 现场取样点设计缺陷、橡胶球胆渗透氨气、样品放置时间过长是造成分析误差的主要原因, 采取系统化改进措施后可显著提升氨分析检测精度, 为工艺优化提供可靠数据支撑。

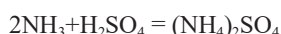
关键词: 氨分析; 兰舒式吸收法; 检测精度; 合成氨

引言: 合成氨工业是氮肥生产的基础, 在现代农业和化工领域占据着举足轻重的战略地位。在合成氨生产过程中, 氨含量的准确测定具有多重关键意义: 它是合成塔工艺参数调整的核心依据, 直接关系到反应温度、压力、空速等操作条件的优化设定; 是催化剂活性评价的重要指标, 能够及时反映铁系催化剂的衰老程度和中毒情况; 更是装置安全运行的重要保障, 过高的氨含量可能导致后续冷凝系统超压或管道结晶堵塞。因此, 建立高精度、高重现性的氨含量分析方法, 对于提升合成氨装置的运行效率、降低能耗、保障安全生产具有不可替代的技术价值。

1 研究背景

1.1 工艺介绍

合成氨装置合成塔出口气体成分主要为: N_2 、 H_2 、 NH_3 , 其中 NH_3 含量大约在15~17% (体积分数)。在工业分析实践中, 实验室普遍采用兰舒式吸收法 (Lunge Nitrometer Method) 进行氨含量分析^[1]。该方法原理简明、操作便捷、设备简单、成本低廉等优点, 至今仍被国内外氮肥企业广泛采用, 成为合成氨分析领域的经典标准方法。其分析原理基于酸碱中和反应的化学计量关系: 氨气作为碱性气体, 能够与酸性标准溶液发生定量中和反应。具体而言, 将已知精确浓度和体积的硫酸标准溶液置于气体吸收管中, 使待测合成气样品以恒定流速通过该溶液, 其中的氨气组分被硫酸完全吸收并发生如下反应:



根据上述化学反应方程式, 2摩尔氨气与1摩尔硫酸完全反应生成硫酸铵。通过精确计量反应消耗的硫酸量或测定反应后剩余气体的体积变化, 即可依据气体状态方程和化学计量关系计算出原始气体样品中氨的体积百

分比。该方法利用氨气与惰性气体组分在酸碱反应性上的本质差异, 实现了氨的选择性定量分离与测定, 具有较好的专属性和准确度, 能够满足工业生产对氨含量分析的技术要求。

1.2 研究目的

在实际生产过程中, 实验室发现氨含量分析结果存在显著波动, 同一实验室不同分析者之间的测定结果差异较大, 给工艺人员调整操作参数带来困扰。本课题前期初步调查显示, 不同分析者测定结果的极差达1.17%, 同一人平行样最大极差为0.83%, 远超工艺控制要求的精度范围。这种分析误差可能导致工艺误判, 影响合成塔运行效率, 甚至造成安全隐患。

本研究旨在通过系统识别影响氨分析检测精度的关键因素, 制定并实施改进措施, 将不同分析者之间检测结果的绝对差控制在0.5%以内, 提高分析数据的准确性和重现性, 为工艺优化提供可靠的技术支撑。

2 材料与方法

2.1 分析方法

2.1.1 兰舒式吸收法

采用25 mL浓度为0.1 mol/L的硫酸标准溶液作为吸收液, 将已知体积的合成气样品通入吸收管, 氨气被完全吸收后, 剩余惰性气体 (主要有 N_2 、 H_2) 收集于量气管中, 通过体积差计算氨含量。

2.1.2 数据收集方法

随机抽取4名检验人员, 在同一时间从合成塔出口取样, 每人进行两次平行测定, 记录测定值、平均值及极差。采用极差法评价分析精密度, 计算公式为:

$$R = X(\max) - X(\min)$$

其中, R为极差, $X(\max)$ 和 $X(\min)$ 分别为测定

结果的最大值和最小值。

2.2 原因分析方法

本研究采用因果分析图（鱼骨图）作为系统性识别问题的工具^[1]，从人、机、料、法、环、测六个维度全面梳理影响氨分析检测精度的潜在因素。重点关注操作规范性、分析仪器的密封性、取样设备的可靠性、取样容器、标准溶液分析方法本身的适用性、识别现场取样环境、温湿度等外部条件等。通过团队头脑风暴和现场调研，识别出末端因素。

要因确认阶段综合运用现场试验和调查分析两种方法，遵循“用数据说话”的原则。现场试验通过设计对比实验获取量化数据，调查分析则通过查阅记录、人员访谈、现场观察等方式收集定性证据。要因判定标准明确设定为双重条件：一是对分析结果产生显著影响，以极差大于0.3%作为量化阈值，该标准基于现状调查中最优水平的实际表现；二是可通过改进措施消除，即属于可控的管理或技术因素，而非不可改变的外部条件。两项条件同时满足方可判定为要因，确保改进资源的精准投放和措施的有效落地。

3 结果与分析

3.1 现状调查

课题开始前期，对4名组员进行比对试验，结果如表1所示。

表1 活动前氨含量分析比对结果

序号	操作者	第一次分析 /%	第二次分析 /%	平均值 /%	极差 /%
1	A	15.23	15.96	15.6	0.73
2	B	15.66	14.85	15.26	0.83
3	C	14.79	15.10	14.94	0.31
4	D	14.96	15.64	15.30	0.68

由表1可知，不同分析者之间测定结果的极差达1.17%（15.96%-14.79%），同一人平行样最大极差为0.83%，最小极差为0.31%，表明分析精密度存在较大改进空间。以最优水平（0.31%）为基准，结合工艺要求，确定目标值为将不同分析者之间绝对差控制在0.5%以内。

3.2 要因确认

通过因果分析识别出7项末端因素，经逐一验证确认3项主要原因：

3.2.1 现场取样点取样困难

合成塔出口取样点为直通式设计，高浓度氨气（约17%）直接排放至取样区域，强烈刺激操作人员呼吸道，导致取样动作过快，无法获得代表性样品。对比试验显示（表2），快速取样结果比慢速取样偏低0.60-0.68%，确认为主要原因。

表2 取样速度对比试验结果

操作者	慢速取样/%	快速取样/%	绝对差值/%
A	15.69	15.01	0.68
B	15.48	14.87	0.60

3.2.2 取样球胆渗透氨气

橡胶球胆对氨气具有吸附和渗透作用。对比试验显示（表3），铝箔气袋与橡胶球胆测定结果相差0.63-0.77%，橡胶球胆测定值显著偏低，确认为主要原因。

表3 取样容器材质对比试验结果

操作者	橡胶球胆/%	铝箔气袋/%	绝对差值/%
A	15.02	15.79	0.77
B	14.94	15.57	0.63

3.2.3 未及时检测

氨气极易溶于水（体积比约1:700），样品放置过程中空气中微量水蒸气通过接口进入容器，导致氨气溶解损失。时效性试验显示（表4），放置15 min后测定结果下降约9%，确认为主要原因。

表4 样品放置时间对测定结果的影响

操作者	0min/%	5min/%	15min/%
A	15.52	14.77	14.1
B	15.63	14.71	14.01

3.2.4 培训不到位

培训不到位可能导致操作人员未按要求操作，误操作可能导致分析误差大，经过确认，实验室有比较完备的培训计划、记录，尤其对新员工，都会安排重点培训，并且上岗前会对人员进行能力确认。经对操作人员实操考核，所有人操作娴熟，关键点掌握清晰。培训不到位不是主要原因。

3.2.5 分析仪器密封性差

分析仪器密封性差会导致检测结束后刻度仍然变化的情况，进而得到错误的结果。选取2人连接整套管路，操作手法同日常分析时手法相同。连接完毕后，在进出口、连接管位置涂抹试漏液，2min时间，观察是否产生气泡，同时读取分析仪刻度。通过结果看出，无气泡产生，读数未发生变化，整套系统密封较好，分析仪器密封性差非主要原因。

3.2.6 标准溶液浓度不准确

如硫酸标液浓度不准，会使消耗的氨气摩尔体积不准，致使剩余体积不准，最终导致结果的不准确。目前实验室在用标准溶液都由专门的标液岗位人员制备，人员技术较高，且硫酸标液制备并不困难，实验室也定期开展标准溶液标定分析比对。标准溶液有效期都遵守国家标准的要求，达到有效期后要复标。实验室领用标准溶液也都有严格的把关，需要领用人和发放人同时签字

方可有效。故标准溶液浓度不准非主要原因。

3.2.7 兰舒氏吸收法的适用性

兰舒氏吸收法是目前合成气氨分析的主要方法，被各大氮肥企业普遍采用，装置自建成以来就一直使用，技术组前后2次编写《分析规程》，都将此方法纳入，因此兰舒氏吸收法不存在问题。

3.3 对策制定与实施

针对3项主要原因，按照5W1H原则制定对策并实施：

对策1：改进现场取样点

将直通式取样点改为三通式结构，增设放空管线将废气导入高空。取样时先打开取样阀和放空阀置换管路，再关闭放空阀进行取样。改进后4人比对极差降至0.41%，操作人员未受氨气刺激。

对策2：更换取样工具

将橡胶球胆更换为4 L铝箔气袋^[2]，消除材质吸附损失，同时开展操作培训防止气袋爆裂。改进后4人比对极差降至0.30%。

对策3：优化分析时间

梳理气体岗位所有分析任务，按重要性和时效性重新排序，将合成塔出口氨气分析列为第1优先级，规定取样回实验室后10 min内必须完成检测。改进后4人比对极差为0.34%，全部按时完成。

3.4 效果检查

抽取6名操作人员进行效果验证，结果如表5所示。

表5 活动后氨含量分析比对结果

操作者	第一次 /%	第二次 /%	平均值 /%	个人极 差/%	总体极 差/%
A	15.77	15.60	15.68	0.17	0.28
B	15.59	15.53	15.56	0.06	
C	15.52	15.70	15.61	0.18	
D	15.63	15.72	15.68	0.09	
E	15.49	15.56	15.52	0.07	
F	15.60	15.70	15.65	0.10	

结果显示，不同操作人员之间总体极差为0.28%，优于0.5%的目标值；个人平行样最大极差为0.18%，较课题开始前的0.83%降低78.3%。系统数据显示，3个月内分析数据波动明显降低，目标实现。

4 讨论

4.1 误差来源分析

本研究识别出的三项主要原因均集中于样品采集和保存环节，而非分析方法本身或仪器精度问题。这一发现表明，对于兰舒氏吸收法这类经百余年验证的经典分析方法，操作细节的控制比方法改进更为关键。现场取样点的职业健康防护缺陷导致操作行为变异：原直通式

设计将高浓度氨气直接排向操作区，强烈刺激性迫使人员加快取样动作，样品置换不充分，代表性下降。橡胶球胆的材质吸附特性造成系统误差：橡胶分子链中的极性基团与氨分子存在物理吸附，导致氨气渐进损失，使结果持续偏低。氨气的高溶解性（水溶比约1:700）使其对时间因素极为敏感，微量水蒸气渗入即造成显著损失。三项因素相互独立但共同作用：取样代表性影响初始组成真实性，材质吸附影响储存稳定性，时间延迟影响时效完整性，需采取系统化对策组合方可有效解决。

4.2 改进措施的技术经济分析

三项改进措施均具有良好的技术经济可行性。取样点改造采用三通阀加高空排放管线，设备投资仅需千元，施工周期短，不影响生产，却彻底消除职业健康风险，保障样品代表性，符合环保要求，投资回报率极高。铝箔气袋替代橡胶球胆属耗材升级，单价虽为球胆的3-5倍，但可重复使用且消除隐性成本，年度增加费用在可接受范围，相对于百万吨级装置产能占比微乎其微。分析流程优化完全通过管理手段实现，零投入却提升整体效率。三项措施形成工程改造、耗材升级、管理优化的立体体系，技术复杂度低、实施难度小、效益显著，适用于同类装置推广。

4.3 标准化与持续改进

为防止成果反弹，建立五项巩固措施：（1）修订操作规程，固化技术成果；（2）完善交接班管理，实现经验传承；（3）制定考核细则，强化执行自觉；（4）定期检查取样点，确保设施完好；（5）开展比对试验，监控质量状态。五项措施从技术标准、管理流程、人员考核、设备维护、质量监控五个维度构建标准化体系，体现"全员、全过程、全企业"原则，将隐性知识转化为制度资产，确保持续有效。同时奠定未来改进基础，当系统稳定后可启动新一轮PDCA循环，实现质量阶梯式提升。

5 结论

（1）现场取样点设计缺陷、橡胶球胆渗透氨气、样品放置时间过长是造成氨分析检测误差的主要原因。

（2）通过改进取样装置为三通式结构、采用铝箔气袋替代橡胶球胆、优化分析流程确保10 min内完成检测，可将不同分析者之间检测结果的绝对差由1.17%降至0.28%，平行样极差由0.83%降至0.18%。

参考文献

[1]杭海梅.鱼骨图在PCB锡渣改善中的分析与应用[J].应用方法论,2011,(20):176~177.
[2]张洁,王希闻.气相色谱法测定气体中的氨含量[J].安徽化工,2021,(47):135~136.
[3]高风珍.合成氨系统氨冷器检漏分析[J].德州学院学报,2011,(27):169~170.