

碳酸氢铵译文集

TANSUANQINGAN YIWENJI

南京化工学院无机物工学教研組等译

中国工业出版社

碳酸氢铵译文集

南京化工学院无机物工学教研组等译



中国工业出版社

本书共收集了苏联、波兰、日本等有关人士关于碳酸氢铵生产、储存方面的研究报告共十五篇。

书中介绍了氨水吸收二氧化碳的反应机理、碳酸氢铵的生产方法研究、碳酸氢铵的稳定性及其稳定方法等。

本书可供从事氮肥、制碱(纯碱)工业的生产、科学研究和设计工作的技术人员阅读,也可供大专化工院校师生参考。

碳酸氢铵译文集

南京化工学院无机物工学教研组等译

*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安定门外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路10号)

北京市书刊出版业营业许可出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $4^{5/16}$ ·字数103,000

1965年8月北京第一版·1965年8月北京第一次印刷

印数0001—1530·定价(科五)0.65元

*

统一书号: 15165·3604(化工-401)

目 录

氨水溶液吸收二氧化碳的动力学 (第一报)

Т. А. Саруханян А. П. Белополюский..... (1)

氨水溶液吸收二氧化碳的动力学 (第二报)

Т. А. Саруханян А. П. Белополюский..... (11)

氨水溶液吸收二氧化碳的动力学 (第三报)

Т. А. Саруханян А. П. Белополюский..... (25)

碳酸氢铵的三相图綫

J. Zernike..... (38)

氨水溶液吸收二氧化碳时与溶液中氨的浓度和碳化度的关系

Л. М. Запольская А. Г. Большаков Г. Н. Гасюк..... (45)

化学吸收与二氧化碳浓度和温度的关系以及超声波的影响

Л. М. Запольская А. Г. Большаков Г. Н. Гасюк..... (51)

碳酸氢铵生产过程的研究

Б. М. Беглов И. Н. Шокин С. А. Крашенинников

И. П. Усюкин..... (61)

碳酸氢铵的連續生产方法

И. П. Усюкин, И. Г. Аверьянов А. П. Уварова..... (71)

在填料塔中用氨水溶液吸收二氧化碳

G. Vassilatos O. Trass A. I. Johnson..... (83)

沸騰床干燥碳酸氢铵結晶的研究

Н. А. Шахова А. И. Рычков Е. В. Дмитренко..... (97)

碳酸氢铵的稳定性和分解动力学

Andrzej Barański Zygmunt Kowalski Tadeusz

Stobiecki..... (107)

碳酸氢铵在长期贮存中的损失

И. П. Усюкин..... (118)

以合成尿素时未轉化的二氧化碳与氨制造碳酸氢铵

IV

日本特許公告 昭 25—3483(130)

碳酸銨的干燥方法

日本特許 第 105017 号.....(132)

碳酸銨的稳定方法

日本特許 第 105016 号.....(134)

氨水溶液吸收二氧化碳的动力学

(第一 报)

T. A. Саруханян А. П. Белополюский

本文研究氨水溶液吸收二氧化碳的动力学,在已有文献中对这个问题阐明得还是很不够的。P.里敦 (Riou)^[1]的文章中几乎未曾提出任何与碳化动力学本身有关的资料。范·克列夫伦 (Van Krevelen) 和 P.Y.荷夫定泽 (Hofftinzner)^[2]研究了伴有化学反应的吸收,但涉及氨水溶液吸收二氧化碳问题也只有一部分。其中所研究的主要是流体力学方面的问题,至于对那些影响吸收速率的最主要的因素,如氨水溶液浓度、被吸收的气体中二氧化碳的浓度、温度等等,则完全没有研究。

研究氨水溶液吸收二氧化碳的动力学是有很大的意义的。氨盐水的碳化正是氨碱法生产纯碱的基础,只要指出这一点就足够说明了。除此之外,氨水溶液的吸收过程在净制某些气体,尤其是在克劳德法合成氨中清除合成气所含二氧化碳时也应用到。最后,还应该指出,加氨到吸收用溶液中,或使气体依次通过碱液和氨水洗滌,都可使碳酸盐溶液吸收二氧化碳的过程强化。

苏联肥料与杀虫剂研究所别洛波利斯基和他的同事,首先对氨盐水吸收二氧化碳的动力学进行了详细的研究^[3]。他们研究了一系列因素对氨—氯化物及氨—硫酸溶液碳化速率的影响。但在氨水溶液中有盐存在,乃是溶液中产生许多复杂过程的原因,研究它们是很困难的。为了更好地了解以碳化为基础的现象,必须在较简单的条件下,抛开氯化钠的影响来研究。

实 驗 部 分

仪器 对吸收动力学的研究是在图 1 所示的吸收装置中进行

的。

吸收在玻璃制圓筒形吸收器10中进行，其中裝有攪拌器，用以使液相与气相混合。攪拌器轉数为 270~280轉/分。圓筒容积为 730 毫升，直径 7 厘米。筒上有磨口的盖，盖的中心焊有水銀密封的装置12。密封装置的頂盖上有旋塞 13，以便在实验前用气体将圓筒及頂盖吹洗干净。該旋塞同时用作气体取样之用。用气体吹洗之后，从漏斗14通过細管将溶液加入吸收器中。

二氧化碳从刻度气体量管 5 送入吸收器中。每个气体量管容积是 100 立方厘米。气体量管用毛細管与吸收器相連。加料是借裝有水銀的平衡器 2 控制的。

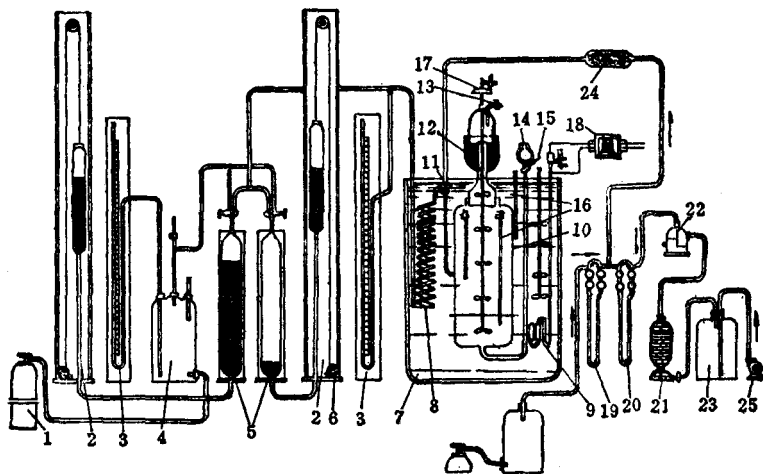


图 1 吸收装置图

1—二氧化碳儲瓶；2—平衡器；3—差压計；4—二氧化碳緩冲瓶；5—气体量管；6—带犁子的齿輪；7—恒溫槽；8—加热CO₂用蛇管；9—甲苯溫度調節器；10—吸收器；11—三通旋塞；12—水銀密封；13—气体取样旋塞；14—加液漏斗；15—加液旋塞；16—溫度計；17—減速齿輪；18—繼电器；19—CO₂流速計；20—空气流速計；21—活性炭塔；22—洗气瓶；23—空气緩冲瓶；24—混合器；25—送风机

用未稀释的二氧化碳进行实验的方法 吸收器和整个系統預先经过气密試驗后，再用 CO₂ 儲瓶 1 中的气体吹气半小时。气体自

三通旋塞11进入吸收器10, 自旋塞15及13逸出。多次分析的结果证实, 吹气半小时, 就足以将吸收器中的空气完全排出。吹气结束后, 将三通旋塞11打开, 使吸收器与气体量管5相通。向漏斗14中加入100毫升已预热至试验温度的溶液(有几次试验中加150毫升), 打开旋塞15, 因吸收器中有一部分二氧化碳被吸收, 溶液遂进入吸收器。这种加溶液入吸收器(在吹净吸收器之后)进行吸收的方法, 不用分析液相即可直接算出被吸收的二氧化碳量。其算法是: 首先, 将气体量管几次送入吸收器来的二氧化碳量加起来; 其次, 再加上溶液在进入吸收器时所吸收的 CO_2 量。此外, 还要考虑补偿在吸收器中因溶液进入吸收器吸收二氧化碳而形成的真空所需的二氧化碳量。溶液加完后, 将旋塞15关闭, 同时开动搅拌器, 并开始从气体量管送入二氧化碳。每个气体量管中的气体被吸收所需的时间用秒表计时。根据碳化速度的不同, 计时可直接在实验之初就开始起算, 或比实验稍迟一点时间开始起算, 以避免在吸收速度大时必然发生的较大误差。气体轮流从两个气体量管送入吸收器, 一个量管向吸收器送气时, 另一个即同时充气。

根据原配碳化用溶液中氨浓度及碳化气体中二氧化碳分压的不同, 实验延续时间一般为10~30小时。如经在3小时内不再吸收二氧化碳, 则认为实验已经完成。

用稀释的二氧化碳进行实验的方法 用稀释的二氧化碳操作时, 实验前要将适当浓度的二氧化碳与空气的混合气吹净吸收器。然后, 和用未稀释的二氧化碳的操作步骤相同, 加100毫升溶液入吸收器。此后, 在整个实验过程中, 不断送入未经稀释的二氧化碳, 以补充被溶液吸收的二氧化碳。

因为这时送入吸收器的溶液能使吸收器内二氧化碳浓度显著降低, 故要用计算方法将吹气时送入吸收器的气体中剩余二氧化碳的量确定下来, 从而使实验开始时吸收器内具有必需的二氧化碳浓度。为检查碳化气体中二氧化碳的浓度, 在实验结束时需进行气体分析。

应当指出, 在碳化过程中溶液的氨平衡压力是降低的。在总

压力不变的条件下，这就会使得碳化结束时气相中二氧化碳浓度增加。但如吸收器中气体体积足够大，而 CO_2 储瓶内 CO_2 含量为 99% 的情况下，则溶液的氨分压的降低，在很大程度上被碳化时随二氧化碳一起送入而积累的空气所抵消，结果气相中 CO_2 浓度实际上几乎没有变化。

經由旋塞13进行气体取样。取样时在吸收器内形成的真空，由从漏斗14放入吸收器的水銀来填补。通常取两个50立方厘米的試样。其中所含二氧化碳用40%苛性鉀溶液吸收測定。平行試驗結果的一致性令人滿意的。

我們所用 CO_2 儲瓶中的二氧化碳含量不超过98%。为取得較浓的二氧化碳气体，我們將 CO_2 儲瓶中气体用强气流方式放空一部分。結果得到了含99%二氧化碳的气体。

一組實驗中原配碳化用的溶液可一次配制好。其中氨的浓度用 0.1N 硫酸滴定，指示剂用甲基紅。

我們研究了氨水溶液对吸收二氧化碳的反应速度有影响的下列諸因素：(1)原配吸收用溶液中氨的浓度；(2)碳化气体中二氧化碳的分压（总压力不变）；(3)温度。此外，还进行了几个氨盐水溶液碳化的試驗。还試驗了已經部分碳化过的氨水溶液对吸收二氧化碳速度的影响。

实 驗 数 据

一共做了五組試驗，所用原配吸收用溶液的氨浓度分別为 0.5N、0.96N、1.97N、2.97N 及 3.96N，二氧化碳的分压为 30~700 毫米汞柱。

除了为探明温度影响的那些實驗外，其它實驗都是在 40°C 做的。

實驗結果如图 2 至图 5 的曲綫①所示。这些曲綫說明了二氧化碳吸收速度 N_a 与碳化度 γ ②之間的关系。

-
- ① 图 2 中曲綫 2 上，白圈表示第一次實驗的数据。黑点表示第二次實驗的数据；图 4 中所有第二次實驗的数据均以黑点表示。
 - ② 碳化度——溶液中二氧化碳浓度与氨浓度(以当量浓度計)之百分比(%)。

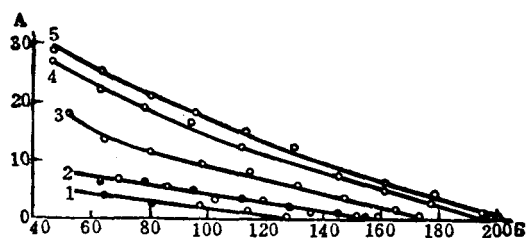


图 2 40°C 时吸收速度 N_a 与碳化度的关系

A—吸收速度 N_a , 厘米³/分; B—碳化度 η , %
 氮浓度—0.5N; CO₂ 压力(毫米): 1—28; 2—72~76;
 3—125; 4—324; 5—675

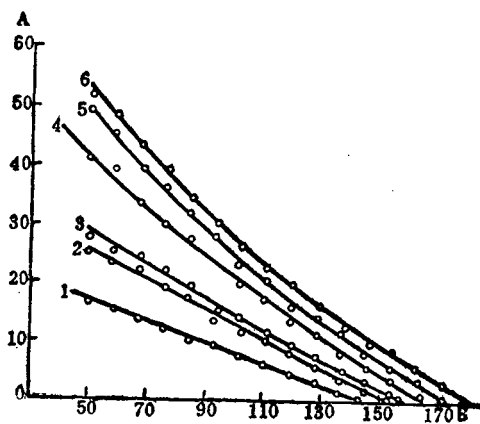


图 3 40°C 时吸收速度 N_a 与碳化度的关系

A—吸收速度 N_a , 厘米³/分; B—碳化度 η , %
 氮浓度—0.96N; CO₂ 压力(毫米): 1—83; 2—130;
 3—150; 4—342; 5—506; 6—670

二氧化碳吸收速度 N_a 由两次读数之间二氧化碳浓度增量 ΔC_{CO_2} 与时间增量 Δt 的比值 $\frac{\Delta C_{CO_2}}{\Delta t}$ 来计算。因此它是两次读数时间内的平均值。 N_a 表示一分钟内 100 毫升溶液的全部吸收表面（这个表面在整个试验过程是不变的）所吸收的二氧化碳的体积（立方厘米）数。

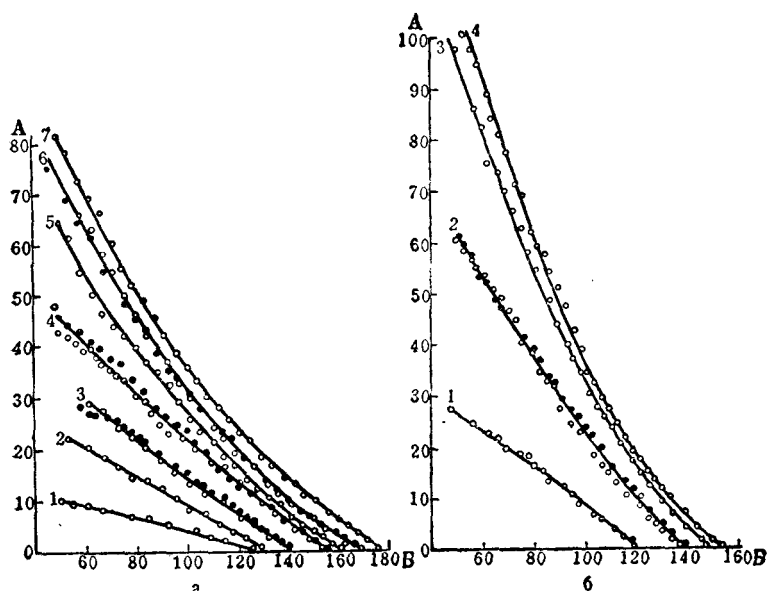


图 4 40°C时吸收速度与碳化度的关系

A—吸收速度 N_a , 厘米³/分; γ —碳化度 γ , %

a. 氨浓度—1.97N; CO₂压力(毫米): 1—60; 2—100; 3—140~155;

4—212~220; 5—430; 6—510~536; 7—648

b. 氨浓度—2.97N; CO₂压力(毫米): 1—68; 2—220~233;

3—505; 4—615

如上列各图所示, N_a 与 γ 的关系曲线都是平滑的线段。无论是原配吸收用溶液中氨的浓度改变, 或是碳化气中二氧化碳的分压改变, 都不会改变曲线的特性。

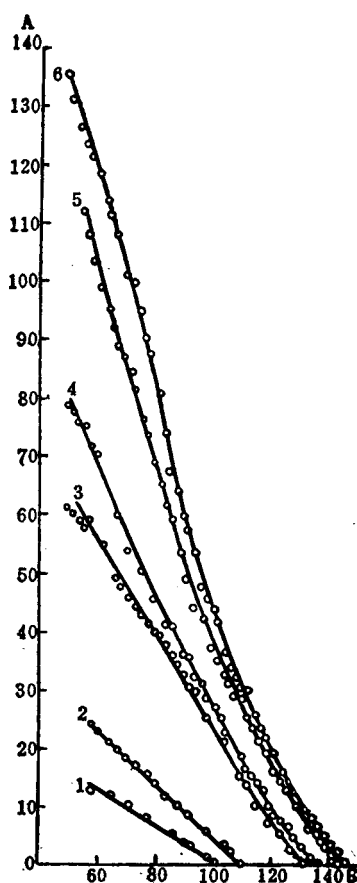


图 5 40°C时吸收速度与碳化度的关系

A—吸收速度 N_a , 厘米³/分; B—碳化度 η , %
 氨浓度—3.96 N; CO₂ 压力 (毫米): 1—45;
 2—80; 3—200; 4—315; 5—540; 6—615

二氧化碳平衡压力的确定

要整理分析我們的实验数据, 必須知道作为决定吸收速度的主要因素之一的被碳化的氨水溶液的蒸气压。

文献中載有特萊斯 (Terres) 和瓦也斯尔 (Weiser)[4]及培赫

斯东 (Pexton) 和巴格 (Badger) [5] 等人有关碳酸铵水溶液上氨与二氧化碳分压数据的资料。特莱斯与瓦也斯尔的工作是在 20°C 与 80°C 下用不同氨浓度的溶液、碳化度为 100% 时测定的分压。培赫斯东与巴格则确定了 20°C 、 30°C 及 40°C 时, 各种不同的较低碳化度溶液上氨与二氧化碳的分压。

碳化用溶液中氨的浓度更高、碳化度也高的情况下, 二氧化

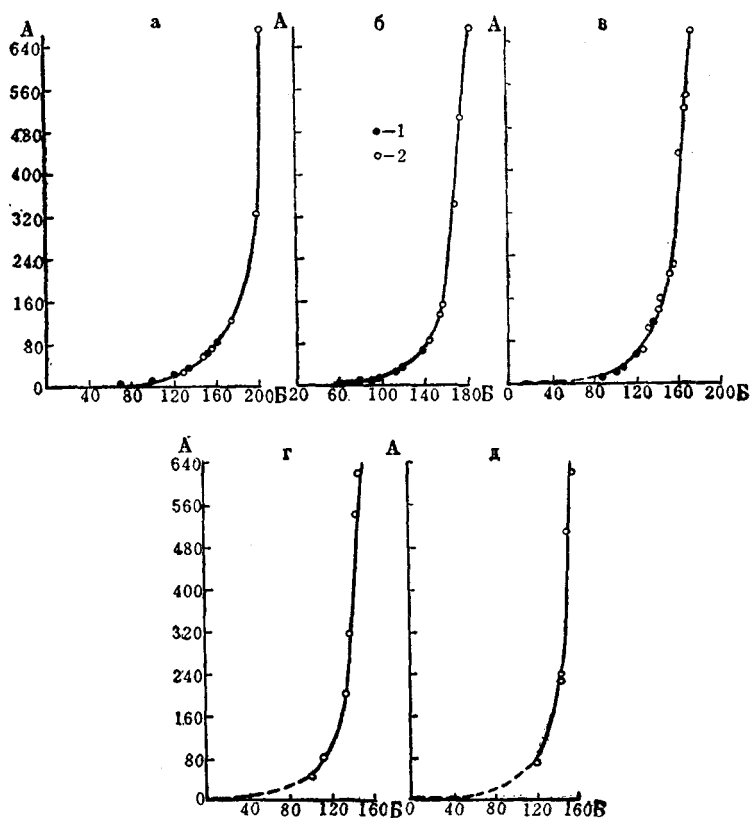


图 6 40°C 时被碳化的氨水溶液上的 CO_2 平衡压力与碳化度的关系

A— CO_2 压力, 毫米; B—碳化度 η , %

1—文献上的压力数据; 2—实验的压力数据

氨浓度: а—0.5N; б—0.96N; в—1.96N; г—3.96N; д—2.97N

碳平衡压力的数据，在文献中迄今还没有。我們的实验数据有可能在所实验的精确度范围内部分地完成这一任务。

大家知道，吸收速度由下式决定：

$$N_a = K(p_{a\Gamma} - p_{a\kappa})$$

式中 K ——总吸收系数；

$p_{a\Gamma}$ ——被吸收气体的分压；

$p_{a\kappa}$ ——被吸收气体在溶液上的平衡压力。

当 $N_a = 0$, $p_{a\Gamma} = p_{a\kappa}$, 由此可见二氧化碳吸收的终止即意味着碳化气体中二氧化碳分压等于其在被碳化的溶液上的平衡压力。为保证在我們的实验中吸收停止时确实达到稳定的平衡，将盛有碳化溶液的吸收器在碳化完毕后在恒温槽内再放上 1~3 昼夜。如在这段时间内未产生更多的碳化作用，就可认为实验结束时二氧化碳分压与其在溶液上的平衡压力确已相等。故以 η 作横坐标，碳化时气体分压为纵坐标，可得到碳化溶液的二氧化碳平衡压力曲线。该曲线示于图 6。图中白线表示我們的实验数据，黑点表示培克斯东与巴介的数据。由图可见，二者甚为符合。

結 論

1. 二氧化碳吸收速度随碳化气中二氧化碳的浓度增加而加快，随溶液碳化度的增大而减慢。

2. 当碳化用溶液中氨浓度为 0.5~3.97 N 时，被碳化的溶液上二氧化碳平衡压力随溶液碳化度而俱增。

参 考 文 献

- [1] P. Riou, C. r., 175, 472 (1922).
- [2] DW. Van Krevelen and P. Y. Hofftinzer, Chem. Eng. Progress, 44, 7 (1928).
- [3] Производства соды и сульфата аммония из мирабалита. Тр. НИУИФ, Сб. работ, провед. под руков. А.П.Белопольского (1940).
- [4] E. Terres und H. Weiser, Z. Elektroch., XXVII, 177 (1921).

[5] S. P. Pexton and E. H. Badger, J. Soc. Ch. Ind., 57, 106 (1938).

原文載 Журнал прикладной Химии, ТОМ 27, №2, 142~147 (1954).

南京化工学院无机物工学教研組譯校

氨水溶液吸收二氧化碳的动力学

(第二报)

Т. А. Сарухянн А. П. Белополюский

在第一报中,曾列举了用氨水溶液吸收二氧化碳的实验数据^[1]。

本文是研究氨水溶液碳化时的化学过程和用氨水溶液吸收二氧化碳的机理。根据实验数据得出了二氧化碳的吸收速度与原始溶液中氨的浓度及温度的关系。

氨水溶液碳化时的化学过程 有关氨水溶液碳化时的化学过程文献中已有足够充分的资料^[2~9]。

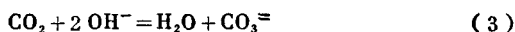
这些资料表明,当氨水溶液碳化时,在液相中能够进行下列反应:

(一) CO_2 的水合作用按下列方程式进行

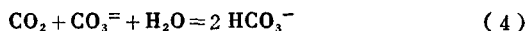
1. pH值在10.5到8之间时:



2. 在强碱性溶液中:



3. 在高浓度 CO_3^{2-} 的情况下:

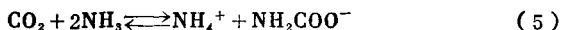


根据戈利德什捷英(Гольдштейн)和曼德雷克(Мандрык)的资料^[10],盐的氨溶液之pH值在碳化过程中的变化范围是9到12。

可以认为,我们所用的溶液(NH_3 的浓度为0.5到3.98N)其pH值大约就在这个范围内,因为虽然在溶液中氨的浓度比在所指出的盐的氨溶液中为小,但是他们本身不含有使溶液之pH值大为降低的氯化铵。因此,在我们的实验条件下,主要是进行反应(1)

和(2)。

(二) 最后是按下式进行形成氨基甲酸铵的反应



法尔豪特(Faurholt)[4]認為这个反应比按方程式(1)和(2)的水合作用进行的快得多。只有在很高的 OH^- 浓度时, 这二个反应的速度才可以相比。别洛波利斯基[6], 根据盐的氨溶液上面氨的平衡压力数据进行了計算, 在碳化开始和終了时溶液中氨的浓度都要比 OH^- 浓度高好几千倍。

在我們的溶液中, “游离”氨和 OH^- 浓度之間的关系也是如此, 因此, 从这一点出发, 可以估計到 CO_2 的水合速度比形成氨基甲酸盐的速度慢, 同时可以認為在我們的实验条件下, 在整个碳化的过程中被吸收的二氧化碳应该主要用于生成氨基甲酸盐。

(三) 氨基甲酸盐的水解反应

得到的氨基甲酸盐接着就进行水解, 同时, 根据法尔豪特[4]所指出的, 在发生水解作用以前, 氨基甲酸盐已先分解成氨和二氧化碳, 法尔豪特以下列一连串反应表明水解过程:



在这一連串反应中最慢的是二氧化碳的水合反应, 因而它就限制了整个的水解过程。所以假如在某一瞬間, 溶液中的二氧化碳、氨和氨基甲酸盐之間維持平衡关系的話, 那么氨基甲酸盐和它的水解产物之間的平衡只能随着二氧化碳水合的程度而漸次建立起来。

这样, 綜合上述在氨水溶液中碳化时的化学反应, 并且根据芬統(Fenten)[7]、比尔劳和鲁易斯(Burrow & Lewis)[8]、奥尔洛夫(Орлов)[9]、别洛波利斯基[6]等的实验数据可以得出这样的結論, 即在以二氧化碳进行碳化的整个过程中, 主要是形成氨基甲酸盐, 它进一步进行水解, 而且水解的速度比氨基甲酸盐形成的速度小得多; 后一种情况在碳化过程的某些阶段中起很大的作用。