

化肥工学丛书

HUAFEIGONGXUECONGSHU

尿素

袁一 主编 王文善 副主编



化学工业出版社

化 肥 工 学 丛 书

尿 素

袁 一 主 编
王文善 副主编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

尿素/袁一主编;程忠振等撰稿. —北京:化学工业出版社,1996
(化肥工学丛书)
ISBN 7-5025-1756-1

I. 尿… II. ①袁… ②程… III. 尿素生产-技术 IV. T
Q441.41

中国版本图书馆 CIP 数据核字(96)第 18512 号

化肥工学丛书

尿 素

袁 一 主 编

王文善 副主编

责任编辑:孙绥中

责任校对:蒋 宇

封面设计:郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京顺义板桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 30¹/₂ 插页 2 字数 774 千字

1997 年 4 月第 1 版 1997 年 4 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4 000

ISBN 7-5025-1756-1/TQ·922

定 价: 55.00 元



版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书,如有缺页、倒页、脱页者,请与本社发行部调换。

《化肥工学丛书》编委会成员

名誉主任 贺国强
顾问 陈冠荣 黄鸿宁 吴锡军 郭克礼
主任 陈鸿光
副主任 沈浚 谢木喜 **江善襄** 袁一 曾宪坤 汤桂华
委员 (按姓氏笔画排列)
 王文善 方天翰 冯元琦 冯孝庭 许业伟
 朱世勇 **刘自强** 刘培林 汪明远 林乐
 郑冲 单光瑜 赵增泰 慕国蔚 戴元法

《尿素》主编 袁一

副主编 王文善

《尿素》撰稿人

袁一 (第一章、第三章、第十二章)

沈华民 (第二章、第四章、附录)

程忠振 (第五章、第六章、第七章、第八章、第九章、第十章、第十一章)

王文善 (第十三章、第十四章)

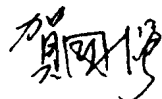
慕国蔚 (第十五章)

《尿素》在编写过程中得到化工部第四设计院、化工部上海化工研究院、大连理工大学和河北沧州化肥厂的大力支持；朱俊彪、张正文、邱付群等同志参加了书稿的讨论和审查。

序

农业是国民经济的基础，肥料是保证农业生产不可缺少的基本生产资料。建国以来，党中央、国务院十分重视化学肥料的发展，投入了大量资金，建设了各种不同类型的化学肥料厂，并制订相应扶植政策，有效地促进了化学肥料工业的持续发展。从50年代到70年代，我国自行建设了一大批中小型化肥厂，积累了一定的生产建设经验，并在以煤为原料生产合成氨的原料路线，合成气净化和氨合成技术方面有所创新。化学工业出版社根据当时的情况，约请了我国化工专家姜圣阶、吴锡军等同志编著了《合成氨工学》，并在硫酸、尿素、磷肥等方面也约请了许多专家编写了相应的生产技术用书，对总结已取得的成功经验、促进化学肥料工业的发展起了一定作用。从70年代开始，我国又从国外引进了大型合成氨、尿素、复合肥料的生产装置，通过十多年的生产实践，消化吸收上述引进装置中许多技术精华，进一步提高了我国化肥工业的技术水平。化学工业出版社适时提出了编写《化肥工学丛书》的选题计划，组织了原编《合成氨工学》的南京化学工业（集团）公司以及其它有关科研和设计单位、大专院校、生产企业的专家按合成氨、尿素、硫酸、磷酸及复混肥料，分四卷编纂出版。经过作者们的努力，现已完成全部稿件，将由化学工业出版社安排出版。我深信，这部丛书的出版，必将对总结经验，展望未来，推动我国化肥工业技术的进步起到积极作用。

最后，我代表编委会向付出辛勤劳动的作者们致以诚挚的谢意。向支持本丛书编纂出版的单位和有关负责同志致以衷心的感谢。我还诚恳地希望专家和读者们对书中的错误或不足之处予以指正。



内 容 提 要

尿素分册是化肥工学丛书之一。书中全面系统介绍现代尿素生产的基本理论,工艺流程,工艺条件的选择与控制,主要设备的结构,仪表自控,环保安全等方面的内容。书中内容有以下几方面的特点:(1)工艺先进,反映尿素生产最现代的技术水平。书中对当代各种生产工艺,如水溶液全循环法、三井东压、东洋工程改良C法、改良D法和ACES法、二氧化碳汽提、氨汽提、等压双循环、热循环法及国内外各种联尿工艺均做了介绍;(2)全面介绍了尿素合成、分离及造粒的基本理论,其中相图在尿素生产过程中的应用占了相当的篇幅,比较实用。(3)书中介绍了我国多年科研成果,书中有几张我国自己研制的相图为首次发表;书中对尿素生产的能量平衡,作者进行了精辟的分析。(4)对尿素生产过程中的理论、工艺和工程密切结合,很为实用。

本书可供从事尿素科研、设计和生产部门的工程技术人员、管理干部学习,也可供大专院校无机专业师生学习参考。

责任编辑:孙绥中

封面设计:郑小红

目 录

第一章 绪 论	
第一节 尿素的性质	1
第二节 尿素工业发展简史	4
第三节 尿素生产原则流程	6
参考文献	9
第二章 尿素生产系统的相图	
第一节 相律分析	10
第二节 单组分相图	11
第三节 双组分相图	16
一、 $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ 物系	17
二、 $\text{NH}_3\text{—Ur}$ 物系	19
三、 $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 物系	20
四、 $\text{CO}_2\text{—Ur}$ 物系	23
五、 $\text{H}_2\text{O—Ur}$ 物系	23
六、 $\text{NH}_3\text{—Am}$ 物系	24
七、 $\text{CO}_2\text{—Am}$ 物系	26
八、 $\text{H}_2\text{O—Am}$ 物系	26
九、 Ur—Am 物系	26
十、 $\text{NH}_3\text{—CO}_2$ 物系	27
十一、其它	35
第四节 三组分相图	36
一、 $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 物系	36
二、其它三组分相图	58
第五节 四组分相图和似三元相图	61
一、高压 $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—}(\text{H}_2\text{O}+\text{Ur})$ 似三元相图	62
二、中低压下 $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—}(\text{H}_2\text{O}+\text{Ur})$ 似三元等压相图	64
参考文献	65
第三章 尿素的合成	
第一节 尿素合成反应平衡、热力学和动力学	74
第二节 合成工艺条件的确定	91
一、温度	91
二、氨碳比	93
三、水碳比	94
四、压力	95
五、反应时间	97
六、原料纯度	97
七、合成过程工艺条件	98
第三节 高压合成圈的构成和工艺条件	98
第四节 尿素合成塔	110
参考文献	113
第四章 未反应物的分离与回收	
第一节 分离与回收未反应物的意义	115
第二节 分离与回收未反应物的基本原理	117
一、甲铵分解反应过程	117
二、回收及水平衡	122
三、分段回收的原则和各段压力的确定	124
第三节 分解率和适宜回收区	127
一、分解率及其影响因素	127
二、适宜回收区	144
第四节 过程分析	147
一、绝热闪蒸过程	147
二、等压加热分解过程	148
三、二氧化碳汽提过程	148
四、冷凝过程	151
五、吸收过程	151
六、解吸过程	155
第五节 高压分离和回收	157
一、高压分离和回收流程	157
二、汽提塔及其操作	159
三、高压甲铵冷凝器及操作	164
第六节 中压分解和回收	165
一、中压分解及回收流程	165
二、中压段工艺条件的选择	167
三、主要设备	172
四、中压分解和回收的操作控制	174
第七节 低压分解和回收	177
一、工艺流程	177
二、低压段工艺条件的选择	178
三、主要设备	183

四、低压分离和回收系统的操作控制	186
参考文献	187

第五章 尿素溶液的蒸发和结晶

第一节 尿素溶液的蒸发	190
一、工艺条件的选择	190
二、蒸发过程中的副反应	196
三、主要设备	206
第二节 尿素溶液的结晶	211
一、工艺条件的选择	211
二、主要设备——结晶器	212
参考文献	213

第六章 尿素造粒

第一节 尿素产品的物理形态	214
第二节 塔式造粒	214
一、造粒过程分析	215
二、自然通风造粒塔	219
三、机械通风造粒塔	224
四、造粒喷头	225
五、影响生产质量的因素及控制	238
第三节 晶种造粒	239
一、尿素粒子机械强度	239
二、粒状尿素结晶过程	239
三、晶种造粒系统流程	240
四、加晶种的必要性	241
第四节 流化床造粒	241
第五节 产品贮运	241
一、产品贮存	242
二、产品运输	243
参考文献	245

第七章 尿素工业用压缩机和泵

第一节 二氧化碳压缩机组	246
一、离心式二氧化碳压缩机	247
二、往复式二氧化碳压缩机	247
三、压缩机组	252
四、热力计算	257
第二节 离心式高压泵	262
一、尿素生产用高压泵的选型	262
二、功率 N	262
三、离心式高压泵使用实例	263
第三节 柱塞式高压泵	267
一、尿家用柱塞式高压泵型式及特点	267

二、柱塞式高压甲铵泵	268
三、柱塞式高压氨泵	270
第四节 熔融尿素泵	270
参考文献	271

第八章 尿素工业用材与防腐

第一节 尿素生产物系的腐蚀机理及影响因素	272
一、尿素工业用材腐蚀特征	272
二、尿素生产腐蚀机理	276
三、影响腐蚀的因素	277
第二节 尿素工业主要设备选材及腐蚀监测	285
一、尿素工业主要设备选材	285
二、腐蚀监测	287
第三节 氧气防腐和双氧水防腐	290
一、氧气(空气)防腐	291
二、双氧水防腐	293
第四节 尿素工业的建筑防腐	294
一、常用建筑材料和防腐材料特性	294
二、建筑防腐措施	295
参考文献	297

第九章 尿素工业的三废治理和环境保护

第一节 工艺废液处理	298
一、解吸和水解原理	298
二、斯塔米卡邦工艺冷凝液处理法	300
三、斯纳姆普罗盖蒂工艺冷凝液处理法	301
四、UTI工艺冷凝液处理法	301
五、生化处理法	301
六、闭路循环(无排放)	301
第二节 粉尘治理	303
一、造粒塔粉尘治理	303
二、包装粉尘治理	304
第三节 工艺尾气处理	306
一、高压洗涤法	306
二、中压洗涤法	306
三、常压洗涤法	306
第四节 噪声防治	307
一、噪声限制值	307
二、噪声控制规定及防治对策	308
第五节 γ -射线防护	309
参考文献	310

第十章 过程检测和控制	
第一节 生产工艺过程检测	311
一、温度检测仪表	311
二、压力检测仪表	312
三、流量检测仪表	312
四、物位检测仪表	314
五、成分分析仪表	316
第二节 生产工艺过程控制	317
一、常规控制	317
二、集散控制系统的应用	321
三、优化控制	324
参考文献	327
第十一章 安全技术	
第一节 工艺物料特性和卫生排放标准	328
一、氨	328
二、二氧化碳	329
三、甲胺液、碳铵液和氨—二氧化碳的 水溶液	330
四、尿素	330
第二节 防爆炸、脱氢和防静电	330
一、防爆炸	330
二、脱氢	335
三、防静电	336
第三节 安全防护	338
一、安全阀	338
二、爆破片	340
三、压力放空调节阀	343
四、快速切断阀	343
参考文献	343
第十二章 能量平衡和蒸汽动力系统	
第一节 尿素生产理论能耗	344
第二节 蒸汽动力系统	347
第三节 尿素生产能耗与节能	352
参考文献	353
第十三章 当代主要尿素生产流程	
第一节 传统水溶液全循环法工艺	355
一、典型工艺流程	355
二、设计消耗定额与工艺指标	361
第二节 三井东压、东洋工程改良C法、改良 D法和ACES法工艺	369
一、改良C法	369
二、全循环D法	383
三、ACES法	384
第三节 斯塔米卡邦二氧化碳汽提法 尿素工艺	389
一、工艺流程	389
二、消耗定额、工艺流程图和工艺指标	392
三、蒸汽及冷凝液系统流程	402
四、二氧化碳汽提法尿素的工艺特点	403
第四节 斯纳姆普罗盖蒂氨汽提法尿素工艺	403
一、工艺流程	403
二、消耗定额	406
三、工艺特点	406
四、工艺物料数据表	406
第五节 蒙特爱迪生等压双循环工艺(IDR)	410
一、工艺流程	410
二、设计消耗定额及工艺指标	413
三、工艺特点	414
四、工艺流程图	415
第六节 尿素技术公司UTI的热循环法尿素 工艺(HR)	415
一、工艺流程	415
二、消耗定额	416
三、工艺特点	416
四、工艺流程图	416
第七节 联尿工艺	418
一、国外的合成氨-尿素联合生产工艺	418
二、中国的合成氨-尿素联合生产工艺	419
第八节 其他尿素生产工艺	419
一、高效组合法尿素新工艺	419
二、由碳酸氢铵制尿素工艺	421
第九节 不同尿素生产工艺的评价及展望	422
参考文献	423
第十四章 尿素工厂的开车和运行	
第一节 试车前的准备和试车	425
一、试车前的准备	425
二、化工投料试车	426
第二节 尿素工厂的运行和管理	428
一、正常操作	428
二、正常停车	429
三、紧急停车	431

第三节 生产调节和异常情况处理 432

第十五章 尿素产品的用途和加工

第一节 尿素的用途 433

- 一、作肥料用 433
- 二、作饲料用 434
- 三、作工业原料用 434

第二节 尿素产品的加工 434

- 一、以尿素为基体的复混肥的加工 434
- 二、缓效尿素及专用尿素的加工 439

第三节 以尿素为原料生产三聚氰胺 439

- 一、三聚氰胺的性质和用途 439
- 二、三聚氰胺的生产工艺 440
- 三、三聚氰胺生产工艺流程图 442

参考文献 442

附录 尿素常用物化数据及图表

- 一、换算因子 443
- 二、若干物质的临界常数和偏心因子 444
- 三、饱和水和饱和水蒸汽性质 446
- 四、二氧化碳物化数据 450
- 五、氨的物化数据 453
- 六、 $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ 混合物物化数据 461
- 七、尿素和氨基甲酸铵的物化数据 468
- 八、尿素—水溶液的物化数据 468
- 九、常见气体的比热容 473

参考文献 475

第一章 绪 论

第一节 尿素的性质^[1,2]

尿素，化学名称为脲或碳酰胺，结构式 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 或 NH_2CONH_2 ，分子式 CH_4ON_2 ，是重要的化学肥料。

化学肥料在农业经济发展中占有举足轻重的地位。在化学肥料的氮肥诸品种中，尿素的发展是比较晚的，但是自投入工业生产以来，即得到迅速发展。特别是六七十年代以来，尿素生产的速度和规模远超过任何其他氮肥。目前，全世界尿素产量占氮肥总产量（以氮计）的 $1/3$ 以上，跃居首位，且还有继续增长的趋势。

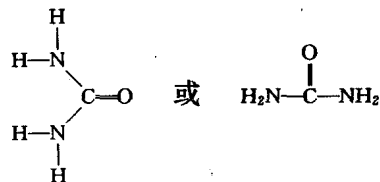
尿素作为化肥，具有一系列的优点。尿素的含氮量在 46%（质量）以上，超过任何其它固体氮肥，如硝酸铵 NH_4NO_3 （35%），硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ （21%），氯化铵 NH_4Cl （26%），碳酸氢铵 NH_4HCO_3 （18%）等，节省了运输、贮存、施用等费用。尿素是中性速效肥料，施于土壤中以后不残留使土壤恶化的酸根，而且分解出来的二氧化碳也可为植物所吸收。尿素的施用及贮藏性能好，不分解，不吸潮，不结块，流动性好，无爆炸性。尿素还可以配成多营养成分的混合肥料和复合肥料，以满足不同土质，不同作物之需。

尿素生产的两种主要原料为氨和二氧化碳，均可来自合成氨厂，所以尿素的生产只需与合成氨厂配合，不必另设诸如硝酸厂、硫酸厂、碱厂等，因而建厂选址方便，建厂投资也省。现代的尿素生产每单位氮的成本已低于硝酸铵、硫酸铵等化学肥料。

尿素还作为牛、羊等反刍动物的补充饲料。尿素在这些动物消化系统内与发酵的碳水化合物作用而结合为蛋白质。

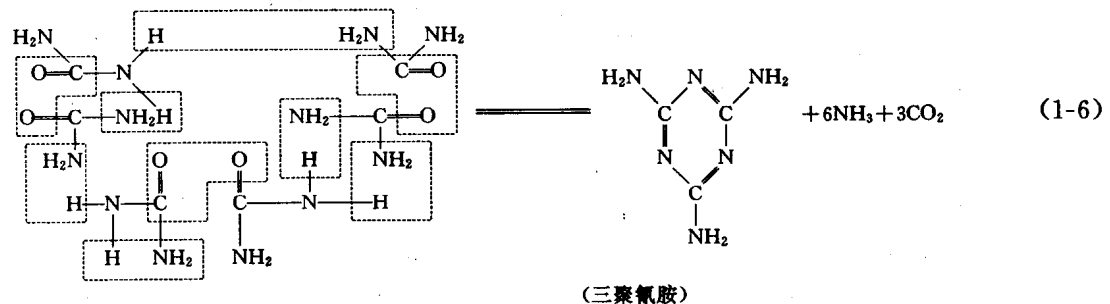
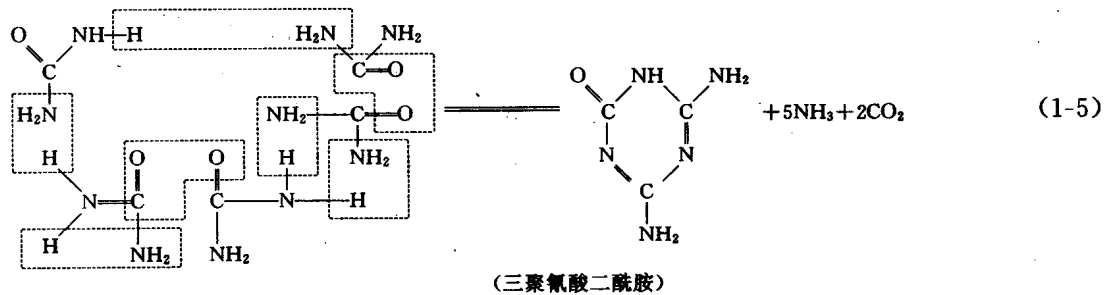
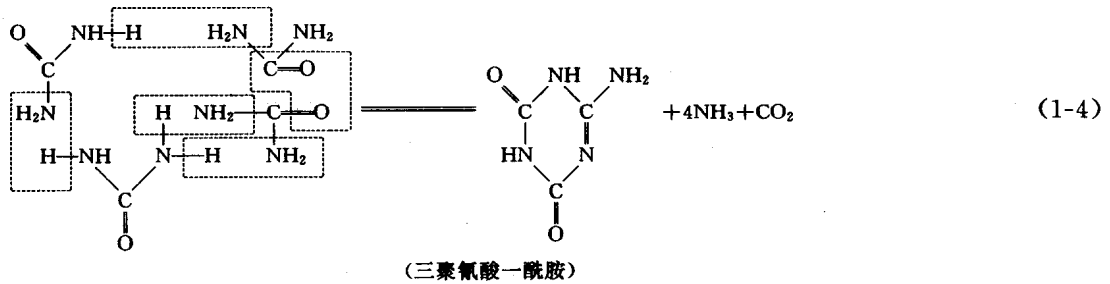
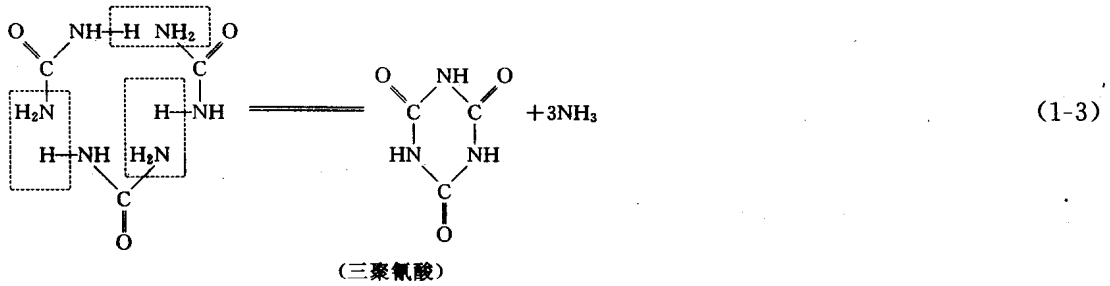
尿素在工业上的用途也很广泛，尿素产量的 10% 用作工业原料。尿素的主要工业用途是作为高聚物合成材料。工业尿素的总消耗量约一半是作为尿素甲醛树脂和三聚氰胺-甲醛树脂的原料，用作塑料、喷漆、粘合剂。尿素还作为多种用途的添加剂，如用于油墨颜料、粘结剂（液化剂）、炸药（稳定剂）、染料（助剂）、纺织（处理剂、软化剂），选矿（起泡剂），炼油（脱蜡剂），林业（木材处理剂）等各种工业部门中。尿素还用于医药（如苯巴比妥、镇静剂、止痛剂、洁齿剂等）和试剂生产中。

尿素的分子式是 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 或 NH_2CONH_2 ，展开写成

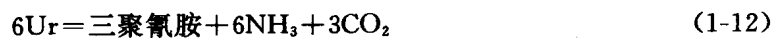
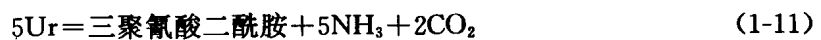
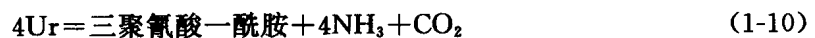


在人类及哺乳动物所排泄的尿液中含有这种物质，是蛋白质新陈代谢后元素氮的最终产物。

尿素的学名是脲（urea），它可以看作是碳酸的二酰胺。碳酸 H_2CO_3 是含有一个羰基的二元羧酸，所以尿素又称为碳酰二胺（carbonyl diamide）或碳酰胺（carbamide）。尿素还可以视为氨基甲酸 NH_2COOH 的一酰胺。

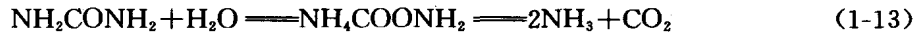


以上这些反应可简写如下 (Ur 表示尿素):



这些化合物的生成,可能是尿素先分解为 HCNO 和 NH_3 , 前者再行聚合或与尿素反应。最终产物的组成与温度、压力、加热速度以及催化剂有关。

尿素与一般的酰胺类化合物一样，其水溶液可以水解，变为氨基甲酸铵，最终成为氨和二氧化碳，

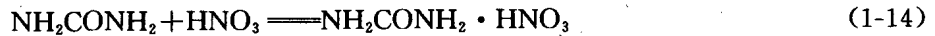


在一种生物酶（尿素酶）的作用下，尿素的水解反应显著加速。在通常条件下尿素水溶液的水解反应基本不进行，仅当温度超过 100℃ 时开始明显加快。

尿素施于土壤中后，在水分和微生物作用下，转变成铵的碳酸盐，再进一步水解和硝化，然后被植物吸收。分解出来的二氧化碳，也能被植物吸收。因此在土壤中不留下无用物，也不会酸化土壤。

高浓度的尿素水溶液受热也可以生成缩二脲。

尿素水溶液呈微碱性，这是因为每个尿素分子含有两个氨基。它还不能使一般指示剂变色，但能与强酸作用生成盐，如



（硝酸脲）



（草酸脲）

这些盐类是不溶于水或浓酸的结晶。利用这一性质可以从尿中分离尿素。

尿素与盐类相互作用生成络合物，如 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{NH}_2\text{CONH}_2)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot (\text{NH}_2\text{CONH}_2)_2$ 。尿素与磷酸一钙作用生成磷酸脲 $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$ 和 CaHPO_4 ，

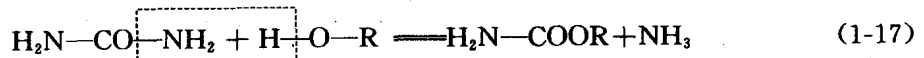


尿素与酸或盐相互作用的性质，在复合肥料的生产中具有重要意义。

尿素溶解于液氨中，形成不稳定的氨合物 $\text{NH}_2\text{CONH}_2 \cdot \text{NH}_3$ 。氨合物在 45℃ 以上即分解。氨合物能生成碱金属盐，如 NH_2CONHM 、 $\text{CO}(\text{NHM})_2$ 等。

尿素与多种有机化合物进行化学反应，尤其是几乎能与所有的直链有机化合物，如烃类、醇类、酸类、醛类等作用。

尿素与醇类反应生成氨基甲酸酯，又称为尿烷，



产物为弹性体（人造橡胶）。

尿素与丙烯酸作用生成二氢脲嘧啶，与丙二酸作用生成巴比妥酸。

尿素与甲醛在盐酸作用下生成甲基尿素，在中性溶液中生成二甲基尿素，在碱性催化剂作用下缩聚成脲醛树脂。

第二节 尿素工业发展简史^[2,6]

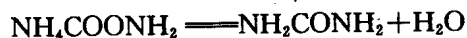
尿素存在于人类和动物排泄的尿中。1773 年，化学家鲁埃勒（Rouelle）将人尿蒸发得到固体残渣，再用酒精抽提并蒸干，首次制得尿素结晶。1798 年富克拉伊（Fourcroy）和 Vaupuelin 从尿制得尿素硝酸盐，其后由 Proust 从它制出纯尿素。1824 年 Prout 首次进行了精确分析，得出尿素的实验式。

1824 年，德国化学家武勒（Friedrich Wohler，1800~1882 年）使氰酸与氨发生反应，产生一种白色结晶，这种结晶不是氰酸铵，经确定其性质与从尿中提取的尿素一样，证明为同一物质。这个反应是：



在人类历史上,这是第一次用人工方法从无机物制得人体排泄出来的有机化合物尿素,打破了当时流行的“生命力论”,成为现代有机化学兴起的标志^[6]。生命力论认为,有机体内的含碳化合物是由奇妙的“生命力”造成,无法用人力取得,只能由有机物才能产生有机物。武勒在1828年发表的一篇论文《论尿素人工合成》中述及他的研究,并写道,“我已能制造出尿素而不借助于动物(无论是人或狗)的肾。”但是,他当时并未完全摆脱生命力论,因为他认为氰酸和氨仍然是从有机物得来的。直到1845年,有科学家从木炭、硫磺、氯气和水出发合成了醋酸,才彻底粉碎了生命力论。

在武勒之后,又出现了制备尿素的其他方法,包括光气与氨反应、一氧化碳与氨反应、氰化钙水解,等等,多达50多种。但是这些方法由于种种原因,或原料难得,或有毒,或反应难以控制,或经济上不合理,最终都未能工业化。唯一成为当代尿素工业基础的反应,是从氨和二氧化碳合成尿素,这个反应是1868年俄国化学家巴札罗夫(А. И. Базаров)的工作。他在密封的玻璃管中长时间加热氨基甲酸铵和碳酸铵而得到尿素。反应式是:



到了本世纪初年,工业规模的合成氨生产开始形成,为从氨和二氧化碳合成尿素提供了廉价的原料。各国研究者对此反应进行了大量的实验研究,主要有德国菲希特(Fichter)和贝克尔(Becker)及以后法国马提翁(Matignon)和弗克(Frejaques),美国克拉谢里札(Krase)和杰迪(Gaddy)等人,对反应的平衡转化率和动力学以及有关工业化的问题(未反应物的回收,产品的商品形式,设备耐腐蚀材料等)进行了较全面的研究,为工业化奠定了基础。

第一座以氨和二氧化碳为原料生产尿素的工业装置是德国法本公司(I. G. Farben)于1922年在Oppau建成并投入生产,采用热混合气压缩循环。虽然在一开始无论工艺和设备都有许多缺点,由于频繁停车而出现了许多困难,但已显示出这一工艺较之当时已试生产的氰化钙水解法有明显优点。1932年美国杜邦公司(Du Pont)用直接合成法制取尿素氨水,1935年开始生产固体尿素,未反应物以氨基甲酸铵水溶液形式返回合成塔,是现今水溶液全循环法的雏形。

由于尿素合成反应受到反应平衡的限制,总有未反应的氨存在,早期的尿素工厂均将未反应的氨加工成为其他产品,所以尿素生产一定要与其他生产联合,不够方便。在30年代,德、美、英、日等国相继建成了第一批具有相当规模的连续不循环法尿素工厂,或所谓一次通过法。尿素生产过程中工艺介质的强烈腐蚀性,曾经是工业生产的一大主要障碍。后来开发了奥氏体不锈钢材料的加氧防腐技术,有力地促进了尿素生产。

其后,在40~50年代,尿素工艺的改进方向集中于研究如何最大限度地回收未反应的 NH_3 和 CO_2 。不循环法将未反应的氨回收为铵盐,每生产1吨尿素要副产7吨硫酸铵或相当量的其它产品。尿素工厂必须附设庞大的副产品车间,成为一大负担。以后,出现了半循环法和高效半循环法生产工艺。半循环法回收未反应的过剩氨,高效半循环法还回收部分氨基甲酸铵。最后,出现了全循环法。全循环法的专利曾经有许多种,包括水溶液循环、高温气相循环、矿物油悬浮液循环、选择吸收循环,等等。在50年代,继半循环法之后,水溶液全循环法也得到了工业化。当时较著名的技术有Chemico(凯米科)法(美国),Du Pont(杜邦)法(美国),Inventa(尹文达)法(瑞士),Stamicarbon(斯塔米卡邦)法(荷兰),Fauser Montcatini(蒙特卡提尼)法(意大利),东洋高压法(日本)等,均为水溶液循环。Pechiney

(佩西奈)法(法国)是将氨基甲酸铵以在矿物油中悬浮的形式返回合成塔。

进入60年代后,随着合成氨大型化技术的兴起,与之配套的尿素生产也进入了大型化时代,单套装置的日生产能力达到500~2000t。这时获得应用的几种尿素生产技术基本上都采用水溶液全循环方式,但在不同工序又各有特点。总的方向是:闭路循环、能量综合利用、单系列、大机组,不断朝向进一步降低成本,提高质量,减少污染的方向努力。在此,在回收循环引入汽提技术,是一较大的突破。

早期的尿素产品,多作为化工产品的原料。在60年代以前,尿素工业的发展较为迟缓。在1950年,全世界尿素产量不过20万吨,到了1960年,也不过150万吨左右,这是因为早期的尿素工厂为不循环法,其下游产品大多是其他化工产品,尿素作为肥料被接受也需有一定的过程。但是在此以后的10年中,随着水溶液全循环法的实现及普及,尿素生产急剧上升。到1970年,尿素化肥已占氮肥总产量的20%,1980年更上升到30%,表1-2是世界尿素产量逐年增长的统计数据。

表1-2 世界尿素年产量,万吨/年(实物)

年 份	1950	1955	1960	1965	1970	1975	1980	1985	1990
产 量	20		150	324	936	2480	4680	5800	7550

中国尿素工业的发展史始于1958年,当年南京永利宁厂建成日产10吨尿素的半循环法中试车间并投入运行,同时上海化工研究院进行了实验室基础研究,取得了为工业扩大生产所必需的数据。其后上海吴泾化工厂年产1.5万吨的半循环法工业装置建成并投入生产。1965年上海化工研究院完成了甲铵水溶液全循环法中间试验。1967年中国自行设计自行制造设备的年产11万吨尿素全循环法工业装置在石家庄化肥厂投产成功。其后,有几十套中型尿素装置建成投产。1975年,国内又完成了年产24万吨尿素二氧化碳汽提法装置设计,并在上海吴泾化工厂建成投产。70年代以来,中国从国外引进10余套年产50~60万吨尿素的大型装置,从根本上改变了中国化肥生产格局。表1-3是中国尿素历年产量的统计值。目前中国氮肥总产量中(以氮计),尿素已占30%以上。大、中、小型尿素工厂,遍及各省,年总生产能力达1500万吨以上,在全世界居于前列。国内已能自行设计和建设各种规模的尿素生产装置。从60年代开始,中国较早即开始合成氨与尿素联合生产工艺的开发研究。上海化工研究院开发的“中压变换气汽提法合成氨-尿素联合生产流程”,为中国所独创。1981年,该法应用于年产1万吨的江苏六合化肥厂,1984年成都化肥厂建成第一套年产4万吨联尿工业装置并投产。

表1-3 中国尿素年产量,万吨/年(实物)

年 份	1965	1970	1975	1980	1985	1990	1994
产 量	3.3	12.4	33.9	650.0	882.5	1060.8	1523.2

第三节 尿素生产原则流程

尿素的工业生产以氨和二氧化碳为原料,在高温和高压下进行化学反应:



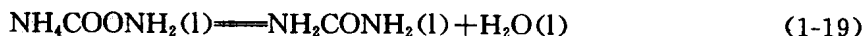
反应分两步,首先是 NH_3 和 CO_2 混合物形成液相,并大部分以氨基甲酸铵形式存在,其次,氨基甲酸铵再脱水成为尿素。气态 NH_3 和 CO_2 形成液态的氨基甲酸铵是一个多相、且大量放热的反应,



$$\Delta H = -100.5 \text{ kJ/mol}$$

$$(P = 14.0 \text{ MPa}, t = 167^\circ\text{C})$$

氨基甲酸铵的脱水是在液相进行的吸热反应，



$$\Delta H = +27.6 \text{ kJ/mol}$$

$$(t = 180^\circ\text{C})$$

这个反应只有在较高温度（140℃以上）下其速度才较快而具有工业生产意义。由于反应物的易挥发性，且尿素反应必须在液相进行，所以在较高的反应温度下又必须加压。工业生产的条件范围为 160℃~200℃，10.0MPa~20.0MPa。

氨基甲酸铵的脱水转化为尿素的反应是可逆的。投入的原料氨和二氧化碳部分地（通过氨基甲酸铵）转化为尿素和水的液体混合物，而未反应的原料则溶解于其中。一般，以二氧化碳计的转化率为 50%~70%。以氨计的转化率则更低，因采用的原料配比高于化学计量比，即 NH_3/CO_2 （摩尔比）大于 2。从物料平衡来说，回收或利用未反应的原料是一重要问题。从能量平衡来说，则如何充分利用反应热量以降低能耗，是提高生产经济性的关键。

现代的尿素生产均采用全循环法，即将每次通过反应器（在尿素工业中称为合成塔）而未转化为尿素的 NH_3 和 CO_2 回收并送回合成塔。为此，合成塔排出液（它是含有尿素、氨和二氧化碳的水溶液）要先进行加工，分离成多少较为纯净的尿素水溶液和未反应的 NH_3 、 CO_2 和 H_2O 的混合物。前者通过蒸发、浓缩、结晶或造粒而制成颗粒状尿素产品。后者经过循环回收，以较方便的溶液形式送回合成塔。

全循环的方法曾经有过多种类型。

热气循环法 未反应的 NH_3 和 CO_2 以气态从合成液中逐出，以热气体混合物的形式进入压缩机加压，再返回合成塔而循环使用。由于 NH_3 和 CO_2 的混合物在较低温度下会产生氨基甲酸铵结晶堵塞，所以必须在高温下进行压缩操作，动力消耗大，腐蚀严重。这种方法早已不用。

气体分离循环法 从合成液中逐出未反应的 NH_3 和 CO_2 气体混合物，利用一种选择性吸收剂把二者分离，未被吸收的一种气体和已被吸收再被解吸的另一种气体分别返回系统，这样可以消除 NH_3 与 CO_2 化合而出现结晶的可能性。吸收液再生后循环使用。作为选择吸收 NH_3 的吸收剂有硝酸尿素水溶液、磷酸铵水溶液、重铬酸铵水溶液等。作为选择吸收 CO_2 的吸收剂有一乙醇胺水溶液、热碳酸钾水溶液等。这种方法是可行的，但流程复杂，能量消耗也大。

水溶液全循环法 未反应的 NH_3 和 CO_2 以气态形式与尿素水溶液分离后，用水吸收，成为水溶液，再用泵送回系统。这种包括有气液分离、液体吸收、气体冷凝等几个步骤的循环方式显然比前述几种方法简单。难度在于：气液分离的温度不可太高，以免使生成的尿素分解；液体吸收气体的温度不可太低，以防出现固体结晶；返回系统的水量必须控制在最少，否则由于有水进入反应器，一次通过的尿素合成率太低，造成大量溶液循环。为此，需要仔细安排物料的循环，提高能量的利用效率，最大限度地将来未反应的原料返回系统而得以利用。目前工业上的尿素生产都属于水溶液全循环法，而在具体细节上有所不同，出现了各种流程或技术。图 1-1 是典型的水溶液全循环法原则流程。 NH_3 和 CO_2 在高压合成器中进行反应，部分地转化为尿素，接着进入分离循环回收系统。一般，回收系统按压力分为几个等级，各自