

WUJI HUAGONG
SHENGCHAN
XIANGTU FENXI

无机化工生产相图分析

(二)

化学肥料

苏裕光 王向荣 主编

化学工业出版社

无机化工生产相图分析

(二)

化 学 肥 料

苏裕光 王向荣 主编

化学工业出版社

(京)新登字039号

内 容 提 要

本书为《无机化工生产相图分析》的第二册。主要介绍水盐体系相图理论在氮、磷、钾各种化学肥料生产中的实际应用。

本书共分十三章。书中结合碳酸氢铵、尿素、硝酸盐肥料、过磷酸钙、湿法磷酸和磷酸铵、硝酸磷肥、热法磷肥、电炉黄磷、热法磷酸和磷酸盐肥料、钾石盐分离制氯化钾、从盐湖和海水制氯化钾、硫酸钾等化肥生产,对有关相图进行了较详细的解释,并介绍利用这些相图进行生产过程的计算方法和控制生产的简便用法。

本书各章编写人员:第一、七、十、十一、十二章 王向荣,第二、三、八、九章 苏裕光,第四、五、六章 吴佩芝,第十三章 马欣华、王向荣。本书初稿完成后,刘自强、潘大任阅后提出了宝贵意见。

本书可供化工科技人员和高等院校有关专业师生阅读参考。

无机化工生产相图分析

(二)

化 学 肥 料

苏裕光 王向荣 主编

责任编辑:王士君

封面设计:季玉芳

*

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

东升装订厂装订

新华书店北京发行所经销

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $18^{3/4}$ 插页1字数471千字

1992年5月第1版 1992年5月北京第1次印刷

印 数 1—1700

ISBN 7-5025-0973-9/TQ·568

定 价13.55元

目 录

第一章 碳酸氢铵	1
第一节 生产概述	1
第二节 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系古-皮氏相图	2
第三节 氨水碳酸化过程分析	3
第四节 碳化液循环过程分析	4
第五节 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的应用相图	5
参考文献	7
第二章 尿素生产中的相图	8
第一节 二氧化碳汽提法相图分析	8
一 水、氨及二氧化碳的相图	9
二 $\text{H}_2\text{O-NH}_3$ 体系相图	10
三 汽提、甲铵冷凝和尿素合成相图分析	13
四 尿液蒸发浓缩分析	28
第二节 水溶液全循环改良C法相图分析	32
一 高压吸收的相图分析	32
二 尿素溶液的结晶	55
参考文献	62
第三章 硝酸盐肥料	63
第一节 硝酸铵	63
一 硝酸铵生产方法简介	63
二 硝酸铵生产中的相图应用	63
第二节 硫硝酸铵	69
第三节 硝酸钙	69
第四节 硝酸钾	71
一 转化法制造硝酸钾的相图分析	71
二 转化过程计算举例	73
三 从硝酸铵制取硝酸钾过程相图分析	78
参考文献	81
第四章 过磷酸钙	82
第一节 概述	82
第二节 反应第一阶段的过程分析	84
一 第一阶段反应的特点	84
二 $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4$ 的相变过程	85
第三节 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系	86

一 等温相图	86
二 多温相图	88
三 酸式盐的水解	89
第四节 反应第二阶段的物理、化学分析及工艺计算	90
一 反应过程的分析	90
二 复合物相的中和度计算	92
三 反应第一阶段结束时复合物相中的磷酸浓度	93
四 普钙中固相量的计算	95
第五节 普通过磷酸钙的中和与退化作用	96
一 中和过程	96
二 过磷酸钙的退化作用	99
第六节 含镁磷矿的反应过程	100
一 反应过程的特点	100
二 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系	102
三 $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系	104
四 $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系的应用	107
参考文献	112
第五章 湿法磷酸	114
第一节 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系	114
一 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系固液两相平衡	114
二 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系转化动力学	120
第二节 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 四元体系	125
参考文献	129
第六章 磷酸铵	130
第一节 概述	130
第二节 $\text{NH}_3\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 三元体系	133
第三节 以磷酸铵为基础的水盐体系	135
一 尿素-磷酸铵体系	135
二 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系	137
三 硝酸铵-磷酸铵体系	137
四 硫酸铵-磷酸铵体系	138
五 氯化铵-磷酸铵体系	138
参考文献	140
第七章 硝酸磷肥	141
第一节 生产概述	141
第二节 $\text{Ca}^{2+}, \text{H}^+ \parallel \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系相图	142
一 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-N}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ 体系的直角平面相图	143
二 $\text{Ca}^{2+}, \text{H}^+ \parallel \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}$ 体系立体相图	148
第三节 硝酸分解磷灰石过程分析	158
第四节 冷冻法加工酸解液过程分析	160

第五节 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ NO_3^- 、 PO_4^{3-} - H_2O 体系相图	168
一 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ NO_3^- - H_2O 体系相图	168
二 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 H^+ PO_4^{3-} - H_2O 体系相图	173
三 NH_4^+ 、 H^+ NO_3^- 、 PO_4^{3-} - H_2O 体系相图	174
第六节 Ca^{2+} 、 K^+ 、 H^+ NO_3^- 、 PO_4^{3-} - H_2O 体系相图	176
一 Ca^{2+} 、 K^+ 、 H^+ NO_3^- - H_2O 体系相图	176
二 Ca^{2+} 、 K^+ 、 NH_4^+ NO_3^- - H_2O 体系相图	177
三 H^+ 、 K^+ 、 Na^+ Cl^- 、 PO_4^{3-} - H_2O 体系相图	182
参考文献	186
第八章 热法磷肥	187
第一节 脱氟磷肥生产的相图分析	187
第二节 钙镁磷肥生产的相图分析	193
一 按碱性度和钙镁比配料	195
二 按余钙碱度和镁硅比配料	197
参考文献	198
第九章 电炉黄磷、热法磷酸和磷酸盐	199
第一节 磷和热法磷酸的制造	199
第二节 磷酸盐	203
一 钾和钠的磷酸盐	203
二 缩合磷酸盐	205
参考文献	207
第十章 钾石盐分离制取氯化钾	208
第一节 二元体系相图	208
第二节 KCl - NaCl - H_2O 体系多温相图	210
第三节 钾石盐的分离工艺及其分析	214
一 浸取法分离钾石盐的理论循环	214
二 分离钾石盐的实际过程	215
三 钾石盐分离过程的计算	217
参考文献	221
第十一章 从盐湖中制取氯化钾	222
第一节 MgCl_2 - H_2O 体系相图	222
第二节 KCl - MgCl_2 - H_2O 体系相图	223
一 KCl - MgCl_2 - H_2O 体系的多温图	223
二 KCl - MgCl_2 - H_2O 体系立体相图的投影图	223
三 KCl - MgCl_2 - H_2O 体系等温相图	223
第三节 冷分解法的分析与计算	228
第四节 完全溶解法分析	232
第五节 NaCl - KCl - MgCl_2 - H_2O 体系相图	233
第六节 从察尔汗盐湖卤水中提取氯化钾	237
一 盐田滩晒制取光卤石	238

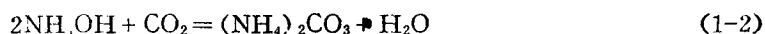
二 由含钠光卤石制取氯化钾·····	239
参考文献·····	241
第十二章 硫酸钾 ·····	242
第一节 K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O 体系及一些含钾盐类的分离·····	242
一 K_2SO_4 - H_2O 体系·····	242
二 K_2SO_4 - $MgSO_4$ - H_2O 体系与软钾镁矾分离·····	242
第二节 泻利盐转化法生产硫酸钾·····	246
一 K^+ 、 $Mg^{2+} Cl^-$ 、 SO_4^{2-} - H_2O 体系相图·····	246
二 用硫酸镁转化法生产硫酸钾·····	252
第三节 芒硝转化法生产硫酸钾·····	255
第四节 K^+ 、 $Na^+ Cl^-$ 、 SO_4^{2-} - H_2O 体系与转化法生产硫酸钾工艺·····	257
第五节 由明矾石制造硫酸钾·····	260
一 生产概述·····	260
二 K_2SO_4 -(NH_4) $_2$ SO_4 - H_2O 体系相图·····	261
三 由氨浸取液制硫酸钾·····	262
参考文献·····	263
第十三章 从海盐制取氯化钾 ·····	264
第一节 Na^+ 、 K^+ 、 $Mg^{2+} Cl^-$ 、 SO_4^{2-} - H_2O 体系相图·····	265
第二节 兑卤工艺分析·····	277
第三节 混合卤的蒸发与保温沉降·····	281
第四节 冷却结晶光卤石·····	284
第五节 光卤石的分解洗涤·····	288
一 两次加水、完全分解、两次分离工艺·····	288
二 三次加水、三次分离的中间钾工艺·····	291
参考文献·····	292

第一章 碳酸氢铵

第一节 生产概述

碳酸氢铵生产工艺或碳化法合成氨工艺是我国的独创，它是在我国著名化学家侯德榜的建议和领导下完成的。这一工艺的特点是把合成氨原料气的净化和碳酸氢铵肥料的制造巧妙地结合起来。加之这一工艺设备简单，技术要求适合我国当时的水平，因此于60年代得到迅速发展。至今在我国化肥生产中仍占相当比重。尽管这一工艺比较落后，产品有一些缺点，有待于进一步改进，但它所起的作用在相当长的时期内是不易取代的。

碳酸氢铵(NH_4HCO_3)由氨水和二氧化碳反应而制得。工业上先用水吸收氨制备浓氨水，然后再吸收二氧化碳进行碳酸化(以下简称碳化)生成 NH_4HCO_3 结晶。生产过程包括下列反应:



在 CO_2 - NH_3 - H_2O 体系中因条件不同还会发生多种副反应生成其它盐和复盐。

碳酸氢铵生产的原则流程如图1-1所示。

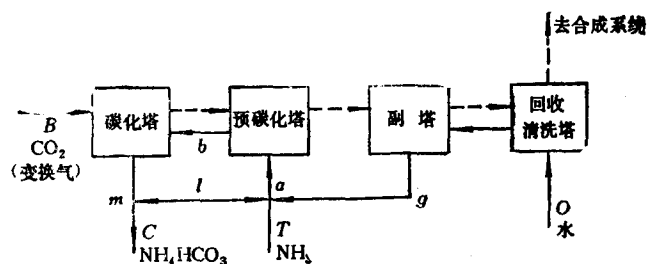


图 1-1 碳酸氢铵生产原则流程图

B —变换气中的 CO_2 ; C — NH_4HCO_3 ; T — NH_3 ; O — H_2O

a —浓氨水; b —经预碳化的氨水; g —稀氨水; m —含 NH_4HCO_3 结晶的碳化液; l —碳化母液;

---气体流向; ——液体流向

由氨合成系统引出的含 CO_2 的变换气依次进入碳化塔、预碳化塔、副塔和回收清洗塔，其中的 CO_2 以及由氨水逸入的 NH_3 等得到清除，返回合成系统。已经制备的浓氨水首先进入预碳化塔，与来自碳化塔的变换气接触，在不析出 NH_4HCO_3 的前提下使浓氨水得到足够的碳酸化度，再导入碳化塔。在此与 CO_2 含量最高的新鲜变换气进行逆流接触，生成 NH_4HCO_3 结晶。然后将此悬浮液送离心分离机，经分离的固体碳酸氢铵可直接包装，或经干燥后包装，母液用以制备浓氨水循环使用。

从上述生产过程可知， NH_4HCO_3 的生成是在 NH_3 - CO_2 - H_2O 体系中进行的。因此，温度、氨水浓度以及反应程度(即碳化度)都会给碳酸氢铵的产率、质量以及能量消耗等带来影响。对 CO_2 - NH_3 - H_2O 体系相图的了解有助于弄清这一问题。

第二节 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系古-皮氏相图

古-皮氏相图发表于1944年,如图1-2所示,实验数据列入表1-1。 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系由

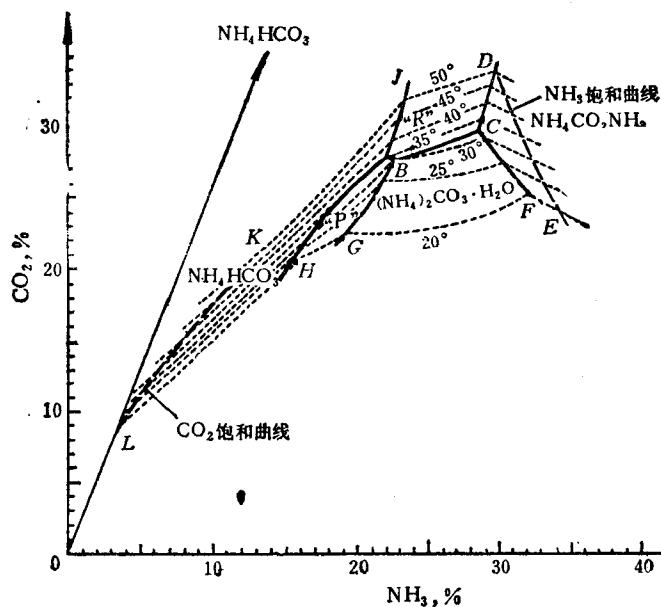


图 1-2 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系古-皮氏相图

表 1-1 $\text{CO}_2\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系溶解数据

温 度 $t, ^\circ\text{C}$	液 相		固 相 ^①	温 度 $t, ^\circ\text{C}$	液 相		固 相 ^①
	% (质量)				% (质量)		
	CO_2	NH_3			CO_2	NH_3	
20	9.7	4.0	C	29	27.7	22.4	$P+R+S$
25	10.7	4.7	C	30	27.8	22.3	$P+R$
30	12.0	5.6	C	30	27.9	23.2	$R+S$
35	13.6	6.8	C	31	29.8	28.4	$R+S+A$
40	15.6	8.3	C	20	25.3	32.1	$S+A$
45	17.9	10.2	C	25	27.5	30.2	$S+A$
50	20.5	12.4	C	30	29.4	28.7	$S+A$
20	21.1	16.0	$C+P$	35	30.8	28.7	$R+A$
25	21.7	16.3	$C+P$	40	31.9	29.0	$R+A$
30	22.5	16.8	$C+P$	45	33.0	29.3	$R+A$
33	27.0	20.8	$C+P$	50	34.1	29.5	$R+A$
34	27.7	21.7	$C+P+R$	20	23.9	34.3	$A+T$
35	27.9	21.8	$C+R$	25	25.9	33.2	$A+T$
40	29.2	22.4	$C+R$	30	27.7	32.2	$A+T$
45	30.6	22.8	$C+R$	35	29.4	31.4	$A+T$
50	32.0	23.2	$C+R$	40	31.0	30.7	$A+T$
20	22.7	19.1	$P+S$	45	32.5	30.1	$A+T$
25	26.4	21.7	$P+S$	50	34.0	29.6	$A+T$

① C— NH_4HCO_3 ; P— $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; R— $\text{NH}_4\text{COONH}_2 \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3$; S— $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; A— $\text{NH}_4\text{COONH}_2$; T— NH_3

等腰直角三角形表示法绘制。标有温度值的虚线是等温线，等温线的转折点是两盐共饱点，不同温度下两盐共饱点的连线即两盐共饱线，用粗线表示。由两盐共饱线分隔出各种盐的结晶区。图中共示出5个结晶区，即 NH_4HCO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ ，以及复盐“P”盐 $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和“R”盐 $\text{NH}_4\text{COONH}_2 \cdot \text{NH}_4\text{HCO}_3$ 。

图1-2中的曲线KL与DE为 CO_2 和 NH_3 的沸点曲线，直线O- NH_4HCO_3 是 H_2O 和 NH_4HCO_3 两个组成点的连线。

第三节 氨水碳化过程分析

氨水的碳酸化是碳酸氢铵生产的主要过程。由 CO_2 - NH_3 - H_2O 体系相图可知，在不同条件下可能生成不同化合物和复盐。为了只生产人们所需要的 NH_4HCO_3 ，避免其它盐类生成，而且又要获得较高的 NH_4HCO_3 产率，就需从理论上进行分析。

为了某种方便人们引入一个辅助变量——碳化度 R ，以表示碳酸化过程进行的程度。规定碳化度为碳化液中 CO_2 和 NH_3 摩尔百分率。如不考虑碳化液的体积变化，则碳化度表示为

$$R = \frac{(m_1 - m_2) \times 2 + S}{m_1} \times 100 \quad (1-4)$$

式中 R ——碳化液的碳化度，%(摩尔)；

m_1 ——原液中氨的总浓度(当量浓度或滴度)，规定一滴度为当量浓度的1/20；

m_2 ——碳化清液中氨的浓度，(当量浓度或滴度)；

S ——碳化清液中 CO_2 的浓度，(当量浓度或滴度)。

由上式已知，当碳化液中所吸收的 CO_2 足以使 NH_3 全部生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 时，碳化度为100%；进而将其全部碳化生成 NH_4HCO_3 时，碳化度为200%。

在相图中以横坐标为零线，即 $R=0$ ，以原点和 NH_4HCO_3 组成点C的连线为 $R=200\%$ 线，其间接 CO_2 对 NH_3 含量的比例大小顺序绘出等碳化度线(见图1-3、1-6)，这样便可根据原始溶液 NH_3 的浓度和 R 的数值确定体系的状态点位置，进行有关计算。

碳酸氢铵的产率和质量决定于碳化反应的条件，即和氨水浓度、反应温度以及碳化度有直接关系，通过相图可得到明确说明。图1-3为古-皮氏相图的一部分，图中仅绘出20℃、35℃和50℃三条等温线。在35℃等温线上绘出 NH_4HCO_3 的结晶区(虚线所示)。如原液中 NH_3 的浓度为20%，即图中的 a 点。通入 CO_2 进行碳化反应，体系的组成点沿直线 aB (B 点为 CO_2 的组成点)由 a 向 B 的方向移动。整个反应过程可大致分为三个阶段。图中所示的I为第一阶段，实属原始开车的情况。正常生产的浓氨水是由稀氨水和部分的碳化母液吸氮而

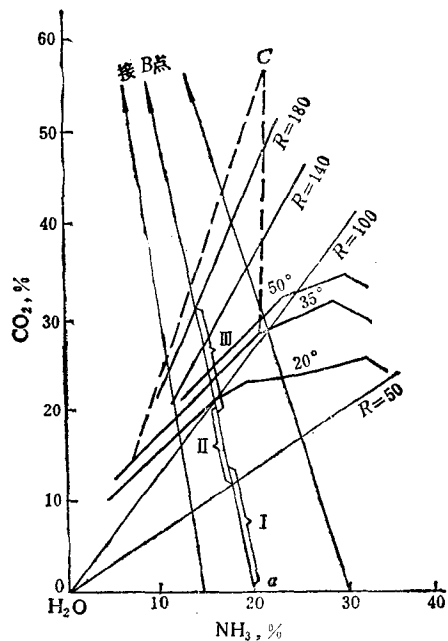


图 1-3 碳化过程在相图上的表示

a —浓氨水组成点； C — NH_4HCO_3 组成点； R —碳化度，%； B — CO_2 组成点；

I—配料阶段；II—预碳化阶段；III—结晶阶段

得。在此料液中已经有一定数量的碳酸盐,其碳化度约为50~75%。在预碳化塔中吸收 CO_2 ,碳化度不断升高,即为第Ⅱ阶段。这个阶段的碳化度由50~75%提高到100%。由相图可知体系处于不饱和区。只要塔中温度不低于 20°C ,是不会析出结晶的,并且会把附于塔壁的结晶(结疤)溶解。但是,如果氨的浓度过高,则如右侧的反应线所示,于 20°C 和 $R=100\%$ 条件下会析出一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。继续提高碳化度,还会析出“P”盐结晶。若把温度提到 35°C 以上,“P”盐结晶就不会析出。

浓氨水由预碳化塔导入主碳化塔继续吸收 CO_2 是反应的第Ⅲ阶段。在这一阶段,体系的组成点主要在 NH_4HCO_3 结晶区移动,碳化度从100%提高到170%左右。如所吸收的 CO_2 足以和 NH_3 全部结合,则碳化度应为200%。这是一种理想状态,实际生产中是不能达到的。

原始氨液中氨的浓度太低也是不可取的。这一碳化途径如左侧反应线所示。它固然不象右侧反应线那样容易生成碳酸铵和其它杂晶,但却只经历 NH_4HCO_3 结晶区的一角。这说明主塔中 NH_4HCO_3 的结晶太少。对一定量的 NH_4HCO_3 结晶而言,溶液循环量增加,产率下降。

从上述分析可知,欲提高 NH_4HCO_3 的产率,可采用较高的氨水浓度,较低的碳化温度和较高的碳化度。但采取的具体条件又须和氨损失、冷却水消耗以及塔设备费用等方面结合起来全面考虑,才能制订适宜的工艺条件。

第四节 碳化液循环过程分析

碳酸氢铵生产中碳化液循环液的循环途径如图1-4所示。含有约28% CO_2 的变换气,其组成点近似地用图中的B点代表。经碳化塔、预

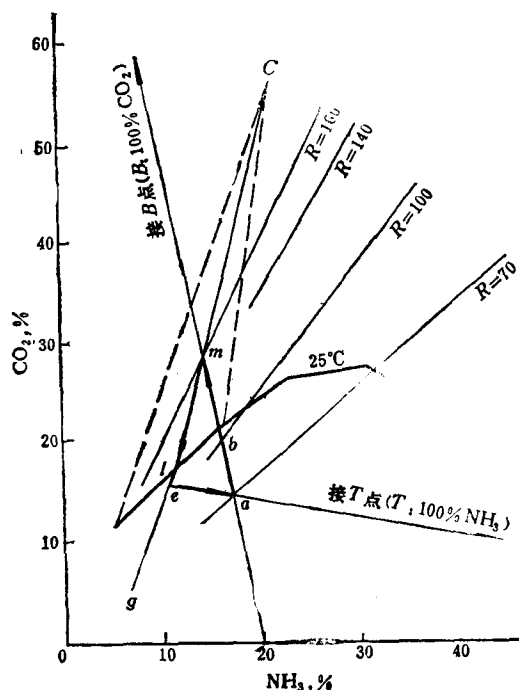


图 1-4 碳化液循环过程在相图上的表示

读出浓氨水的碳化度。从 a 到 b 、 m 反映浓氨水的碳化过程。 m 点的位置显示了碳化程度,也决定了母液的组成和数量。图中仅绘出 25°C 的溶解度曲线,表示了悬浮液取出的温度。碳化

组成点近似地用图中的 B 点代表。经碳化塔、预碳化塔、副塔和回收清洗塔,变换气中 CO_2 被循环液(浓氨水)充分吸收,生产碳酸氢铵。在气液接触过程转入气相的 NH_3 经回收清洗塔为软水所吸收,只有微量的 CO_2 和 NH_3 被带出系统之外。在碳化塔中经充分反应的固液混合物,其组成点为 m ,经离心分离得产品 NH_4HCO_3 和母液 l 。清水自回收清洗塔加入,吸收 NH_3 和 CO_2 后导入副塔,进一步吸收上述两种气体而形成稀氨水 g 。稀氨水自副塔引出与碳化母液 l 配合,经喷射吸收器吸氨而制成浓氨水 a ,然后导入预碳化塔、碳化塔进行碳化反应。碳化液经预碳化塔、碳化塔,再经喷射吸收器与溶液 g 和 NH_3 气混合,返回预碳化塔形成密闭循环。图1-4与图1-1中的符号一致, m 点为碳化过程终点,直线 Cl 是结晶线。 l 点表示母液成分,它与来自副塔稀氨水 g 混合为 e ,直线 lg 是混合线。吸氨过程由直线 eT 表示(T 点是 NH_3 的组成点),组成点 a 应为母液 l 、氨 T 和稀氨水 g 三者的混合物,由此点可

液的循环途径为 $amlea$ ，是一个近似三角形。

在生产中可根据现场实测数据绘出这样的操作图，对分析和指导生产有实际意义。由相图的分析可知，如操作得当 NH_4HCO_3 产率高，循环液量少，生产能力高。若控制不当则效果相反。依据相图中的循环途径还可进行理论计算。

若以下述工艺条件为例，如

浓氨水组成 NH_3 17.4%、 CO_2 15%、 H_2O 68%（以上为质量百分数）， $R=70\%$ 。

碳化终点 m 组成

NH_3 14%、 CO_2 29%、 H_2O 57%， $R=160\%$ 。

碳化悬浮液取出温度 25°C 。

计算结果①为

母液循环量 每吨 NH_4HCO_3 所需的循环液（即浓氨水）为2.819t；

NH_4HCO_3 的产率为48.8%。

若改变上述循环途径，使反应如图1-5中的 $am_1l_1e_1a$ 所示， $R=140$ ，结晶线则为 Cl_1 。比较 Cl 与 Cl_1 两直线中 m 与 m_1 的相对位置可以看出， Cl_1 的长度比 Cl 减短，而 Cm_1 又比 Cm 有较多地增长，故可知碳酸氢铵的结晶量降低、母液量增加，从而使母液的循环量增加，产率下降。如浓氨水量仍为2.819t，由结晶线算出^[3] NH_4HCO_3 结晶量约为0.6t，产率降低40%，而母液循环量增加到4.4t。

另一不恰当的操作如图1-5中的 $a_2m_2l_2e_2a_2$ 所示。原始氨水浓度降为15%。尽管碳化度仍为160%，但由于氨水浓度太低，因此和上述循环一样，有着结晶量降低、循环量增加的结果。

由以上诸例可知，在合理的碳化度范围内，循环过程的近似三角形愈大，结晶线上 ml 线段的比例愈长， NH_4HCO_3 结晶率愈高、循环液量也低，设备利用率高。

第五节 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的应用相图

$\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系的应用相图如图1-6所示。相图以古-皮氏图为基础，绘出 $20\sim 50^\circ\text{C}$ 等温线，以及 $R=40\sim 200\%$ 的等碳化度线。不同原始浓度的氨水与 CO_2 的组成点 B 的联线，即碳化反应线绘于图的左上角。这些直线只有三条（相应于原始浓度 $\text{NH}_3\% = 17、20、25$ ）和横坐标相连接，其它线段没有接通以避免线条的紊乱。

在使用时要首先找到碳化终点，可有两种求法：

1. 根据原始氨水浓度和碳化度数据求碳化终点 m 。

已知氨水浓度即可画出反应线，其与碳化度线的交点即为所求的碳化终点。

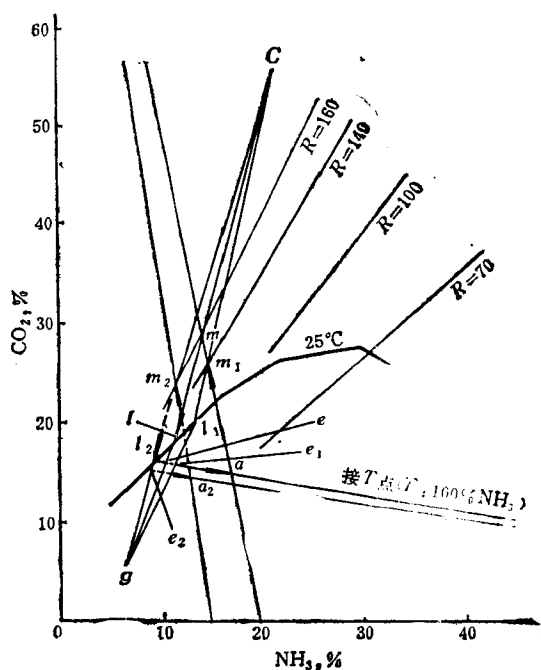


图 1-5 不同条件下的碳化液循环

① 参阅参考文献[2]155~162页。

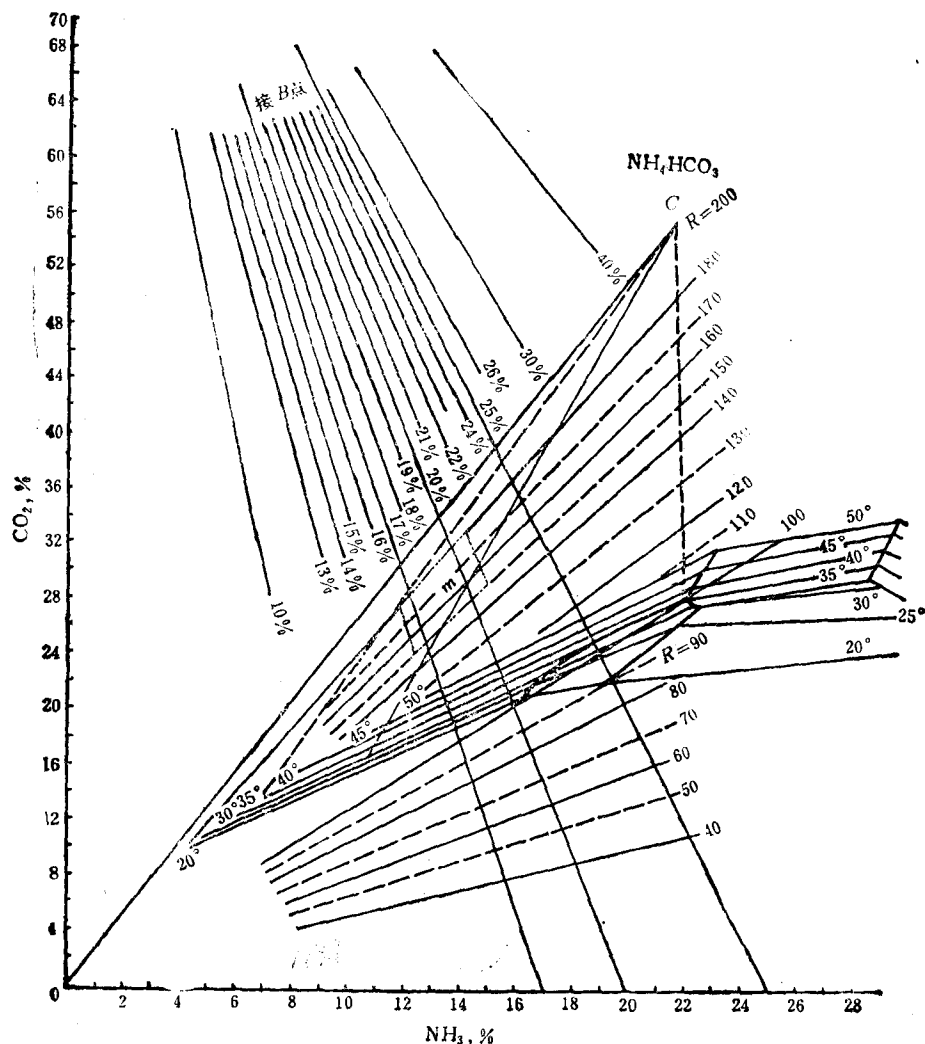


图 1-6 $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 体系应用相图
B— CO_2 组成点；C— NH_4HCO_3 组成点；R—碳化度(%)

2. 根据原始氨水浓度和取出液的母液成分求碳化终点。

分析母液组成可找到 l 点。再通过 l 、 C 两点划直线即得碳酸氢铵结晶线，其与反应线的交点为碳化终点。原始氨水浓度数据用以划出反应线，实际上可用浓氨水或预碳化塔取出液的数据 (CO_2 与 NH_3 的百分含量)，因为此点位于反应线上，将其与 B 点联线即得反应线。

在画出反应线、结晶线以及碳化反应终点 m 后可进一步进行各种计算。

利用图1-6还可以方便地查出不同原始氨水浓度所对应的碳化过程的饱和浓度。这对预碳化塔有参考价值。如原始浓度为17%的氨水，由反应线查出，35℃时的饱和溶液含 CO_2 20%、 NH_3 13.6%；若氨水原始浓度为20% NH_3 ，同温下饱和溶液的组成为 CO_2 21%、 NH_3 15.6%。饱和溶液浓度是预碳化塔的极限浓度，达到此浓度，则溶液失去溶解塔壁上粘结 NH_4HCO_3 的作用。

以上多处提到碳化度，这里介绍一个简便求法。图1-7是碳化度算图^①。其计算公式为

$$R = \frac{V_{\text{CO}_2} \times \frac{2}{22.4}}{T_{\text{NH}_3}/20} \cdot 100 \quad (1-5)$$

式中 T_{NH_3} ——溶液中 NH_3 的滴度；

V_{CO_2} ——溶液中 CO_2 的浓度，ml/ml

根据溶液分析数据 V_{CO_2} 、 T_{NH_3} 就可从图中 V_{CO_2} 和 T_{NH_3} 两条浓度标尺上找到两个点。通过该两点划直线与 R 标尺交于一点，此点的读数即碳化度值。

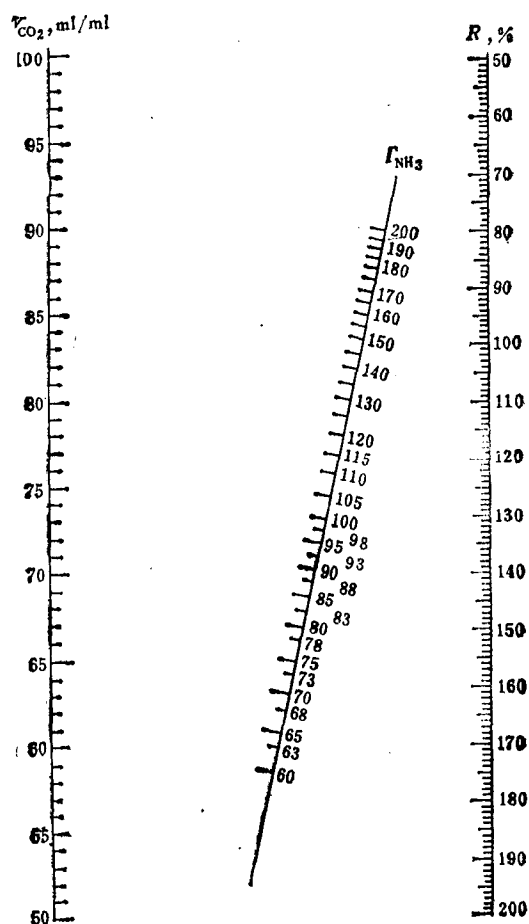


图 1-7 碳化度算图

参 考 文 献

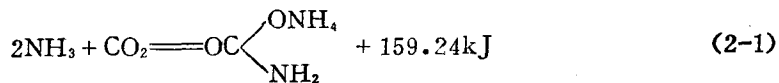
- 〔1〕 化工部图书编辑室，化肥译丛，第七辑（1963）。
- 〔2〕 王向荣编，《化肥生产的相图分析》，化学工业出版社，1981年。

① 碳化度算图系由上海化工研究院绘制。

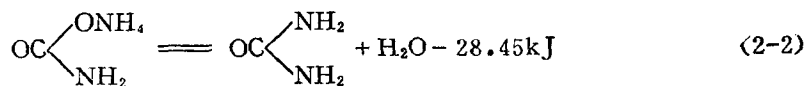
第二章 尿素生产中的相图

尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 是一种含氮量很高(46.6%)的肥料,又是很重要的工业原料。它是由 NH_3 和 CO_2 直接合成得到的产物。

由氨和二氧化碳合成尿素的工艺过程分为两个阶段。第一阶段是由 NH_3 和 CO_2 按下述反应生成氨基甲酸铵。



第二阶段是氨基甲酸铵脱水生成尿素。



由此可见,在尿素生产中涉及到的化合物有 NH_3 、 CO_2 、 H_2O 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ 等。

尿素合成是在高温、高压下进行的。通常其反应温度为 $180\sim 200^\circ\text{C}$,压力为 $140\sim 250\text{ kPa}$ 。

在合成尿素时加入了过量氨,而且反应式(2-1)和式(2-2)都是可逆的,在一定条件下受到平衡的限制,所以反应的中间产物不可能完全转变为尿素。因此在反应产物中除含有尿素外,还含有 H_2O 和游离氨及未转化的氨基甲酸铵。为充分利用原料,合成尿素工艺过程必须包括下述几个工序:

- (1) 原料的净化和压缩;
- (2) 尿素的合成;
- (3) 氨基甲酸铵的分解和 NH_3 及 CO_2 的回收;
- (4) 尿液的加工。

未转化为尿素的 NH_3 和 CO_2 ,现在大多将其吸收成为水溶液的形态(即氨基甲酸铵水溶液),返回合成塔中重新利用。

氨基甲酸铵的分解方式主要有两类:减压加热分解法和汽提法(CO_2 汽提和 NH_3 汽提)。

合成尿素的工艺流程很多,本书的目的是介绍相图在尿素生产中的应用,所以不可能用较大篇幅来讨论各种不同的工艺流程。这里只介绍具有代表性的二氧化碳汽提流程和水溶液全循环改良C法两种生产流程中相图的应用。

第一节 二氧化碳汽提法相图分析

图2-1所示为二氧化碳汽提法工艺过程的示意流程。 CO_2 原料气和防腐用的空气经压缩后进入 CO_2 汽提塔。在蒸汽间接加热下与来自合成塔的熔融物逆流接触,进行汽提,使大部分未转化的甲铵分解,同时使尿液中的 NH_3 和 CO_2 解吸。解吸出来的气体与原料气共同由塔顶出来进入高压甲铵冷凝器2。

压缩后的液氨经高压喷射泵1带动来自高压洗涤器5的浓甲铵液进入高压甲铵冷凝器2,

与来自汽提塔的物料汇合,使大部分 CO_2 变成甲铵。

高压冷凝器中的物料自动地流进合成塔3的底部,进行甲铵脱水生成尿素的反应。反应后的熔融物经塔的内管由塔顶部溢流进入汽提塔4。汽提后的尿液中仍有部分未分解的甲铵,经减压后进入精馏塔6中。尿液在循环加热器7中被加热,使甲铵进一步分解,放出 NH_3 和 CO_2 气体。

从精馏塔底部出来的尿液经过闪蒸槽11闪蒸后,又分别进入蒸发器12和13进行减压、加热蒸发。浓缩后的熔融尿素用泵16打到造粒塔17中造粒,得到粒状尿素成品。

由尿素合成塔顶部出来的气体在高压洗涤器5中用稀甲铵液吸收成浓甲铵液,返回合成系统使用。

从精馏塔顶部放出的气体在低压甲铵冷凝器8中用稀氨水吸收成稀甲铵液。

由蒸发器中出来的气体内含含有少量的 NH_3 和 CO_2 ,也要回收利用。

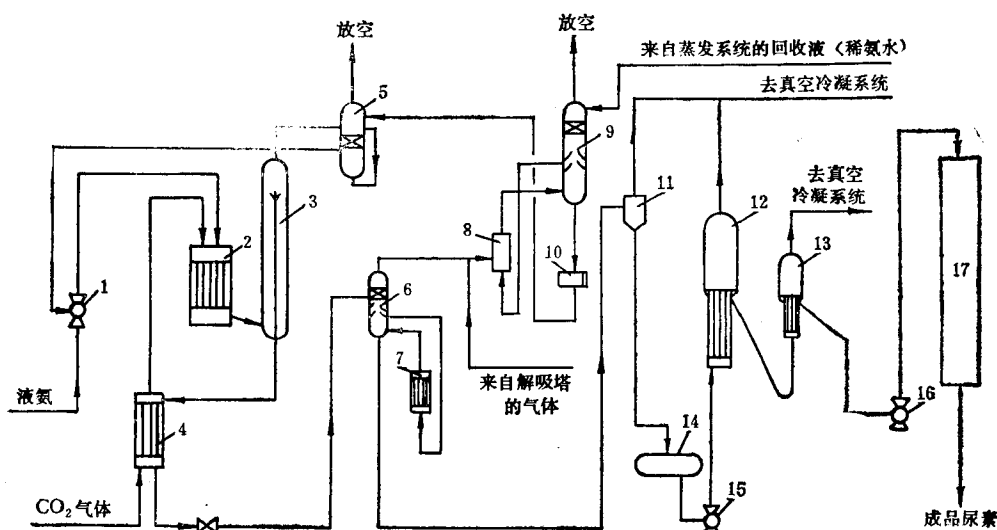


图 2-1 CO_2 汽提法合成尿素的示意流程

1—高压喷射泵；2—高压甲铵冷凝器；3—尿素合成塔；4— CO_2 汽提塔；5—高压洗涤器；6—精馏塔；
7—循环加热器；8—低压甲铵冷凝器；9—吸收塔；10—低压甲铵液泵；11—闪蒸槽；12—一段蒸发器；
13—二段蒸发器；14—浓尿液槽；15—浓尿液泵；16—熔液泵；17—造粒塔

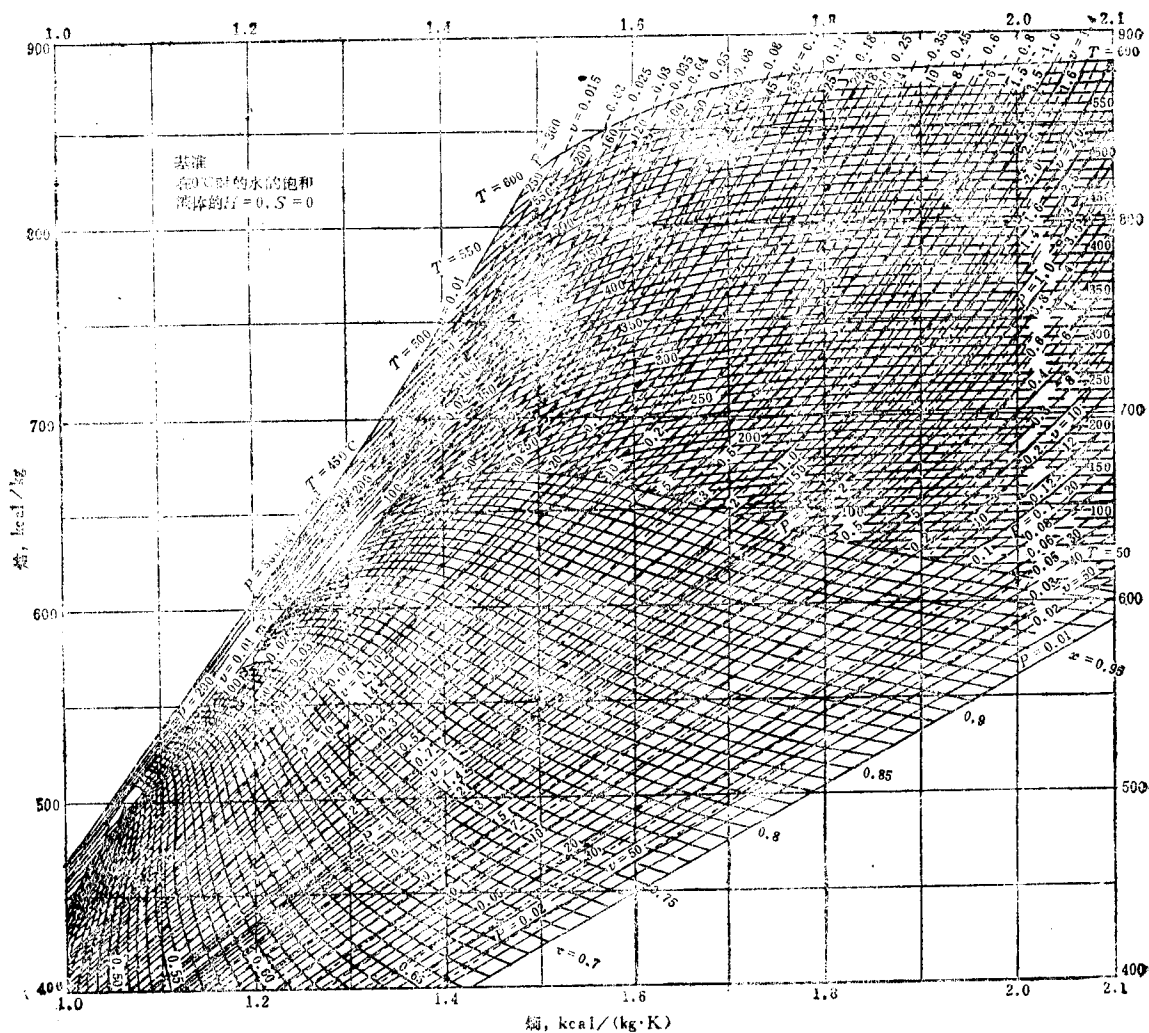
一、水、氨及二氧化碳的相图

合成尿素的原料为 NH_3 和 CO_2 ,在过程中有 H_2O 生成。水、氨和二氧化碳可能呈不同的聚积态存在。下面分别列出它们的状态图,供参考。

图2-2是水的焓-熵图($H-S$ 图)。其纵坐标代表焓,横坐标代表熵。图中绘有等温线、等压线和等比容线。在图的中部有一条弯曲的粗线是饱和曲线。在饱和曲线之下用 x 表示的是干度线。

该图的基准态选定为 0°C 的饱和水,即令该状态下的 $H=0$ 、 $S=0$ 。

图2-3是 NH_3 的压力-焓图($P-H$ 图)。其纵坐标代表绝对压力(大气压),是对数坐标。横坐标代表焓。图中绘有等温线、等熵线和等比容线。也绘出了饱和曲线。在饱和线所包围

图 2-2 水的 $H-S$ 图
 $1\text{cal} = 4.184\text{J}, 1\text{kgf/cm}^2 = 9.8 \times 10^4\text{Pa}$

的范围内（汽-液两相平衡区）也绘出了干度线。

图2-4（见插页）是 NH_3 的温-熵图（ $t-S$ 图）。图2-5是 CO_2 的 $t-S$ 图。此两图的意义与前者类似，就不再重复了。

图2-6是 CO_2 的 $P-H$ 图。图中各种点、线和面的意义与图2-3相同。

二、 $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ 体系相图

表2-1是氨在水中的溶解度数据。由表可见，氨的溶解度随温度的升高而下降，随压力的升高而增加。

表2-2是氨水溶液的总蒸汽压与温度和浓度的关系数据。图2-7是些关系数据的图示。

对 $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$ 体系说来，具有重要意义的是汽液平衡数据。表2-3 就是该体系的汽液相平