

氮肥工艺设计手册

尿素

化学

Q441-62  
/3

版社

# 氮肥工艺设计手册

## 尿 素

化学工业出版社

# 氮 肥 工 艺 设 计 手 册

## 尿 素

中国寰球化学工程公司 主编  
中国武汉化工工程公司 编写

化 学 工 业 出 版 社

## 内 容 提 要

本书系《氮肥工艺设计手册》的尿素分册，主要介绍尿素生产的基本原理、工艺流程、物料热量衡算、设备工艺计算以及防腐材料等。

本书主要供从事尿素专业设计人员参考，也可供从事尿素生产、科研人员以及大专院校的师生参考。

本书由中国武汉化工工程公司慕国蔚编写第一、二、四章；严利贞编写第三章；王时珍编写第五章和第四章“气体引射器”部分；徐明林编写第六章；皇甫奎、曹治勇对全书进行审阅，最后由主编单位李贤根校阅和整理。

## 尿 肥 工 艺 设 计 手 册

### 尿 素

中国寰球化学工程公司 主编

中国武汉化工工程公司 编写

责任编辑：骆文敏

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

新华书店北京发行所经销

开本787×1092<sup>1</sup>/<sub>16</sub>印张28<sup>1</sup>/<sub>2</sub>插页1字数664千字

1988年9月第1版1988年9月北京第1次印刷

印 数 1—3,000

ISBN 7-5025-0065-0/TQ·27

定 价6.25元

## 前 言

尿素是氮肥中的一个重要品种，它不仅含氮量高而且有很好的物理化学性能。尿素是一种中性速效肥料，不含有对土壤有害的酸根，长久施用不会恶化土壤。在土壤中分解后，除氮素外还有二氧化碳可供植物吸收用。

尿素可以与一些氮肥、磷肥、钾肥组成复合肥料。此外，还可以作为反刍动物的辅助饲料。

工业上尿素可用来生产脲甲醛树脂、塑料、油漆及医药等。

建国以来，我国尿素生产能力与技术水平有了很大发展与提高，目前我国已能自己设计、制造和施工各种规模的尿素装置。

本书基本上采用公制单位，考虑使用上的方便，在书末附录给出它与国际单位与其它单位之间的换算值。

本书经审查会讨论定稿后并作了修改与补充，在编写过程中得到了设计、研究、生产厂等单位和大专院校的大力支持。谨此致谢。

由于我们水平所限，书中谬误遗漏之处，恳切希望读者予以指正。

# 目 录

## 第一章 尿素生产的基本原理 及工艺条件的选择

### 第一节 尿素合成反应的化学平衡与反 应速度

|   |    |
|---|----|
| 一、氨基甲酸铵生成反应的化学平衡                                      | 1  |
| 图1-1 固体氨基甲酸铵的分解压力                                     | 2  |
| 表1-1 积分不同温度下的平衡常数                                     | 2  |
| 图1-2 氨基甲酸铵合成的平衡常数                                     | 3  |
| 图1-3 以温度为函数的 $\text{CO}_2$ 亨利系数                       | 5  |
| 表1-2 二氧化碳亨利系数 $H_{\text{CO}_2}$                       | 5  |
| 二、氨基甲酸铵脱水反应的化学平衡                                      | 6  |
| 三、尿素合成反应的平衡常数及转化率                                     | 6  |
| 表1-3 不同温度下的 $K_c$ 值                                   | 7  |
| 图1-4 二氧化碳转化为尿素的转化率                                    | 8  |
| 图1-5 尿素生产的平衡常数  | 9  |
| 图1-6 $\ln K$ 与 $1/RT$ 的关系                             | 10 |
| 表1-4 几种尿素生产装置的设计转化率                                   | 11 |
| 四、影响尿素合成反应化学平衡的因素                                     | 11 |
| 图1-7 温度与 $K_{c(1)}$ 、 $K_{c(2)}$ 、 $K_c$ 的关系          | 11 |
| 图1-8 温度对平衡转化率的影响                                      | 12 |
| 图1-9 在 $\text{NH}_3/\text{CO}_2=4$ 条件下, 温度对平衡转化率的影响   | 12 |
| 图1-10 平衡转化率与 $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ 比的关系           | 12 |
| 表1-5 $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 转化率的关系 | 12 |
| 图1-11 平衡转化率与 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 比的关系    | 13 |
| 图1-12 在 $180^\circ\text{C}$ 时过量水对转化率的影响               | 13 |
| 图1-13 $\text{CO}_2$ 纯度与总合成率的关系                        | 13 |
| 表1-6 $\text{CO}_2$ 纯度对合成率的影响                          | 13 |
| 五、尿素合成反应平衡压力的影响                                       | 13 |
| 表1-7 不同氨过量率时的温度与平衡压力                                  | 14 |
| 图1-14 温度与平衡压力的关系                                      | 14 |

|   |    |
|---|----|
| 图1-15 不同 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 时平衡压力与温度的关系   | 14 |
| 图1-16 平衡压力与温度的关系  | 15 |
| 图1-17 $\text{CO}_2-\text{NH}_3$ 系平衡压力   | 15 |
| 图1-18 平衡压力与 $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ 的关系   | 15 |
| 图1-19 平衡压力与 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ 的关系  | 15 |
| 六、尿素合成的气-液平衡  | 16 |
| 图1-20 气-液系统气液两相界面示意图  | 16 |
| 七、尿素合成的反应速度   | 17 |
| 表1-8 甲铵脱水反应的正反应速度常数   | 17 |
| 图1-21 氨基甲酸铵的转化率与加热时间的关系   | 18 |
| 图1-22 氨基甲酸铵的转化率与时间的关系   | 18 |
| 图1-23 过量氨存在时, 氨基甲酸铵转化为尿素的时间   | 18 |
| 图1-24 尿素生产强度与反应时间的关系  | 18 |
| 八、尿素合成反应工艺条件的选择   | 18 |
| 第二节 未反应物的分离与回收  | 19 |
| 一、未反应物的减压、加热分离  | 19 |
| 图1-25 甲铵分解率、氨蒸出率与温度的关系  | 20 |
| 图1-26 甲铵分解率、氨蒸出率与压力的关系  | 20 |
| 表1-9 $P=20$ 公斤/厘米 <sup>2</sup> 下, 尿素- $\text{NH}_3$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 气液平衡数据       | 21 |
| 二、氨和二氧化碳的回收   | 23 |
| 图1-27 $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统饱和线的相图   | 24 |
| 图1-28 $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系统氨基甲酸铵相区等温线、等压线和等组分曲线图(饱和溶液)                        | 25 |
| 图1-29 $\text{NH}_3-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系甲铵相区溶液等温线、等压线和等组分曲线图(不饱和溶液高于熔点 $10^\circ\text{C}$ ) | 27 |

图1-30  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系甲铵相区溶液等温线、等压线和等组分曲线图(不饱和溶液高于熔点 $20^\circ\text{C}$ )……28

图1-31  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统在 $40^\circ\text{C}$ 下不饱和溶液的相图……29

图1-32  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统在 $60^\circ\text{C}$ 下不饱和溶液的相图……30

图1-33  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统在 $80^\circ\text{C}$ 下不饱和溶液的相图……31

图1-34  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统在 $100^\circ\text{C}$ 下不饱和溶液的相图……32

图1-35  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系统在 $120^\circ\text{C}$ 下不饱和溶液的相图……33

表1-10 式(1-50)~(1-56)中的参数……34

表1-11  $P=20$ 公斤/厘米<sup>2</sup>下, $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系的气液平衡数据……34

表1-12  $P=20$ 公斤/厘米<sup>2</sup>下, $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 系的气液平衡数据……35

三、未反应物的汽提分离与回收……35

图1-36  $\text{CO}_2\text{—NH}_3\text{—Ur}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 似三元系气液平衡相图……37

图1-37 在130标准大气压下 $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—Ur}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 似三元系统相图……38

图1-38 尿液用 $\text{CO}_2$ 汽提过程……39

图1-39 汽提过程在相图上的表示……40

图1-40 汽提压力和温度对汽提效率的影响……41

图1-41  $\text{NH}_3\text{—CO}_2$ 系统的 $P\text{—}T$ 及 $T\text{—}X$ 投影……43

图1-42  $\text{NH}_3\text{—CO}_2$ 系统……44

表1-13 水对 $\text{NH}_3\text{—CO}_2$ 二元物系冷凝温度的影响……44

四、尾气的爆炸性及预防……45

图1-43  $\text{NH}_3\text{—N}_2\text{—O}_2$ 和 $\text{H}_2\text{—N}_2\text{—O}_2$ 气体混合物的爆炸范围……45

图1-44  $\text{H}_2\text{—NH}_3\text{—空气}$ 混合物的爆炸范围……46

图1-45 空气— $\text{NH}_3\text{—}(\text{H}_2\text{+N}_2)$ 混合气体爆炸范围……46

图1-46  $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{—N}_2\text{—空气}$ 在 $150^\circ\text{C}$ 和175巴条件下爆炸范围……47

图1-47  $\text{NH}_3\text{—H}_2\text{—N}_2\text{—空气}$ 在 $150^\circ\text{C}$ 和

40巴条件下爆炸范围……48

图1-48  $\text{NH}_3\text{—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ 三元系统顶脊线温度—压力—组分图……49

图1-49 脱 $\text{H}_2$ 反应器出口气体温度与 $\text{H}_2$ 含量的关系……51

第三节 尿素溶液的加工……52

一、尿素生产过程中的副反应……52

图1-50 尿素的水解速率和温度的关系……52

图1-51 尿素的水解速率和停留时间的关系……52

图1-52  $120^\circ\text{C}$ 时尿素的水解率……53

图1-53  $130^\circ\text{C}$ 时尿素的水解率……53

图1-54  $140^\circ\text{C}$ 时尿素的水解率……53

图1-55  $150^\circ\text{C}$ 时尿素的水解率……53

图1-56  $160^\circ\text{C}$ 时尿素的水解率……54

图1-57  $170^\circ\text{C}$ 时尿素的水解率……54

图1-58 化学平衡时尿素合成溶液中缩二脲的含量……55

表1-14 缩二脲实际平衡常数……55

图1-59  $\text{NH}_3\text{—Ur—Bi}$ 系统的化学平衡……56

图1-60  $\text{NH}_3\text{—Ur—Bi}$ 系统的化学平衡……56

图1-61  $\text{NH}_3\text{—Ur—Bi}$ 系统……56

图1-62 尿素溶液中缩二脲生成的列线图……57

图1-63 尿液中缩二脲生成率……57

图1-64 熔融尿素生成缩二脲量与温度、时间的关系……58

图1-65 熔融尿素中缩二脲生成速率与温度、时间的关系……58

图1-66  $120^\circ\text{C}$ 下缩二脲生成率与尿液浓度和时间的关系……58

图1-67  $130^\circ\text{C}$ 下缩二脲生成率与尿液浓度和时间的关系……59

图1-68  $140^\circ\text{C}$ 下缩二脲生成率与尿液浓度和时间的关系……59

图1-69  $150^\circ\text{C}$ 下缩二脲生成率与尿液浓度和时间的关系……59

图1-70  $160^\circ\text{C}$ 下缩二脲生成率与尿液浓度和时间的关系……59

图1-71  $170^\circ\text{C}$ 下缩二脲生成率与尿液浓度和时间的关系……60

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| 表1-15 在尿素和缩二脲的熔融物中、碱对缩二脲生成速度的影响    | 60 |
| 二、蒸发过程工艺条件的选择                      | 60 |
| 图1-72 尿素溶液密度、蒸汽压力和温度的关系            | 61 |
| 表1-16 尿液第一沸点和第二沸点的温度与压力的关系         | 61 |
| 三、结晶过程工艺条件的选择                      | 62 |
| 图1-73 尿素在水中的溶解度                    | 62 |
| 图1-74 饱和尿素水溶液的蒸汽压力                 | 63 |
| 表1-17 尿素在水中的溶解度                    | 64 |
| 表1-18 缩二脲在水中的溶解度                   | 64 |
| 图1-75 尿素和缩二脲在水中的溶解度                | 64 |
| 图1-76 尿素—缩二脲—水系统                   | 65 |
| 第四节 尿素生产中有关介质的物化数据                 | 66 |
| 一、尿素和尿素溶液                          | 66 |
| 表1-19 尿素在水中的溶解度                    | 67 |
| 图1-77 尿素在液氨中的溶解度                   | 67 |
| 表1-20 尿素在液氨中的溶解度                   | 68 |
| 表1-21 尿素在醇类中的溶解度                   | 68 |
| 表1-22 尿素在某些溶剂中的溶解度                 | 68 |
| 表1-23 常压下尿素溶液和熔融尿素的密度              | 69 |
| 表1-24 固体尿素的热容及外推值                  | 69 |
| 图1-78 固体尿素的热容                      | 70 |
| 表1-25 尿素水溶液的比热                     | 70 |
| 图1-79 尿素水溶液的比热                     | 71 |
| 表1-26 从饱和溶液中结晶尿素的结晶热               | 71 |
| 图1-80 尿素晶体在水中的溶解热                  | 72 |
| 图1-81 1克分子尿素在X克分子水中的溶解热            | 72 |
| 图1-82 尿素的结晶热                       | 73 |
| 表1-27 尿素溶液的导热系数                    | 73 |
| 表1-28 尿素水溶液的粘度                     | 74 |
| 图1-83 尿素水溶液的粘度算图                   | 74 |
| 图1-84 尿素水溶液的蒸汽压                    | 75 |
| 图1-85 尿素-氨饱和溶液的蒸汽压                 | 76 |
| 图1-86 尿素水溶液的表面张力                   | 76 |
| 表1-29 氨基甲酸铵脱水生成尿素的焓增值 $\Delta H_v$ | 77 |
| 图1-87 $\Delta H_v$ 与温度的关系          | 77 |

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 二、氨基甲酸铵 (简称甲铵)                        | 77  |
| 图1-88 甲铵水溶液的比重                        | 78  |
| 表1-30 氨基甲酸铵的熔融热 $\Delta H_M$          | 78  |
| 表1-31 氨基甲酸铵在水中的溶解度                    | 79  |
| 图1-89 氨基甲酸铵在水中的溶解度                    | 79  |
| 图1-90 氨-氨基甲酸铵系统                       | 80  |
| 图1-91 $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ 的热容 | 80  |
| 表1-32 固体氨基甲酸铵延伸分子热容                   | 81  |
| 图1-92 氨基甲酸铵溶液的比热(一)                   | 81  |
| 图1-93 氨基甲酸铵溶液的比热(二)                   | 81  |
| 图1-94 氨基甲酸铵溶液的分解热                     | 82  |
| 三、缩二脲                                 | 82  |
| 四、氨                                   | 83  |
| 表1-33 液氨 (及蒸汽) 的密度                    | 84  |
| 图1-95 液氨的密度                           | 84  |
| 表1-34 氨的压缩系数 A (一)                    | 85  |
| 表1-35 氨的压缩系数 A (二)                    | 85  |
| 表1-36 氨的热容 (一)                        | 85  |
| 表1-37 氨的热容 (二)                        | 86  |
| 表1-38 氨的热容 (三)                        | 86  |
| 图1-96 氨的热容                            | 87  |
| 图1-97 液氨的比热                           | 88  |
| 图1-98 高温高压下氨的比热                       | 89  |
| 表1-39 饱和状态下氨的热力学性质                    | 90  |
| 图1-99 氨的压-焓图 (一)                      | 92  |
| 图1-100 氨的压-焓图 (二)                     | 93  |
| 图1-101 氨的温-焓图                         | 94  |
| 表1-40 氨的导热系数                          | 95  |
| 图1-102 氨的导热系数                         | 96  |
| 表1-41 液氨导热系数                          | 97  |
| 表1-42 氨的粘度                            | 97  |
| 图1-103 氨的粘度 (一)                       | 98  |
| 图1-104 氨的粘度 (二)                       | 99  |
| 表1-43 液氨的粘度                           | 99  |
| 表1-44 液氨的表面张力                         | 99  |
| 图1-105 液氨的粘度算图                        | 100 |
| 五、氨的水溶液                               | 100 |
| 图1-106 氨在水中的溶解度(0~100℃, 2000毫米汞柱)     | 100 |
| 图1-107 氨在水中的溶解度(10~70℃, 0.5~4大气压)     | 101 |
| 表1-45 氨水溶液的密度                         | 101 |
| 图1-108 氨水溶液的密度                        | 102 |

|        |                           |     |
|--------|---------------------------|-----|
| 表1-46  | 氨水的比热                     | 103 |
| 图1-109 | 氨水溶液的比热                   | 103 |
| 图1-110 | 氨水的比热                     | 104 |
| 表1-47  | 氨在水中的积分溶解热                | 104 |
| 图1-111 | 气氨在水中的积分溶解热<br>(18℃时)     | 105 |
| 图1-112 | 氨在水中的积分溶解热<br>(25℃时)      | 105 |
| 图1-113 | 氨溶解热的温度、压力校正<br>值         | 105 |
| 表1-48  | 液氨在水中的微分和积分溶解<br>热        | 105 |
| 表1-49  | 不同碳化度的氨水溶液中氨的<br>积分和微分溶解热 | 106 |
| 图1-114 | 液氨和水的混合热                  | 107 |
| 表1-50  | 氨水在20℃下的压缩系数              | 107 |
| 图1-115 | 氨水的粘度                     | 108 |
| 图1-116 | 氨水导热系数                    | 108 |
| 图1-117 | 氨水溶液的焓-浓图                 | 插页  |
| 表1-51  | 氨水溶液的蒸汽总压                 | 109 |
| 图1-118 | 氨水溶液的蒸汽总压 (一)             | 110 |
| 图1-119 | 氨水溶液的蒸汽总压 (二)             | 111 |
| 图1-120 | 氨水溶液的蒸汽总压 (三)             | 112 |
| 图1-121 | 氨水溶液上氨的分压 (一)             | 113 |
| 图1-122 | 氨水溶液上氨的分压 (二)             | 114 |
| 图1-123 | 氨水溶液上氨的分压 (三)             | 115 |
| 表1-52  | 氨水溶液的表面张力                 | 116 |
| 六、二氧化碳 |                           | 116 |
| 表1-53  | 液态二氧化碳的密度                 | 117 |
| 表1-54  | 二氧化碳的压缩系数                 | 117 |
| 图1-124 | 二氧化碳的压缩系数                 | 118 |
| 表1-55  | 二氧化碳的热容                   | 118 |
| 表1-56  | 二氧化碳的定压比热                 | 119 |
| 图1-125 | CO <sub>2</sub> 的压-焓图     | 120 |
| 图1-126 | CO <sub>2</sub> 的温-焓图 (一) | 121 |
| 图1-127 | CO <sub>2</sub> 的温-焓图 (二) | 122 |
| 图1-128 | CO <sub>2</sub> 的温-焓图 (三) | 123 |
| 图1-129 | CO <sub>2</sub> 的温-焓图 (四) | 124 |
| 表1-57  | 二氧化碳的导热系数                 | 125 |
| 图1-130 | 二氧化碳的粘度                   | 130 |
| 表1-58  | 二氧化碳的粘度                   | 131 |
| 表1-59  | 液态CO <sub>2</sub> 的表面张力   | 131 |
| 表1-60  | 液态及固态二氧化碳的体膨胀<br>系数       | 131 |

|        |                              |     |
|--------|------------------------------|-----|
| 表1-61  | 二氧化碳在水中的溶解度                  | 132 |
| 图1-131 | 二氧化碳在水中的溶解度<br>(1~700大气压)    | 132 |
| 图1-132 | 二氧化碳在水中的溶解度<br>(100~700毫米汞柱) | 133 |
| 表1-62  | 不同碳化度的氨水溶液中二氧<br>化碳的积分与微分溶解热 | 133 |
| 表1-63  | 液态二氧化碳的蒸汽压                   | 134 |
| 表1-64  | 二氧化碳的气化热                     | 135 |
| 第五节    | 主要工艺条件                       | 135 |
| 一、     | 水溶液全循环法流程主要工艺条<br>件          | 135 |
| 二、     | 二氧化碳汽提法流程主要工艺条<br>件          | 136 |
| 三、     | 改良C法流程主要工艺条件                 | 139 |
| 参考文献   |                              | 141 |

## 第二章 物料衡算

|      |                            |     |
|------|----------------------------|-----|
| 第一节  | 水溶液全循环法流程物料衡算计算<br>条件的确定   | 143 |
| 第二节  | 水溶液全循环法流程物料衡算              | 145 |
| 一、   | 压缩系统                       | 145 |
| 二、   | 合成系统                       | 148 |
| 三、   | 一段分解系统                     | 150 |
| 四、   | 二段分解系统                     | 153 |
| 五、   | 一段蒸发系统                     | 154 |
| 六、   | 二段蒸发系统                     | 158 |
| 七、   | 吸收-解吸系统                    | 160 |
| 八、   | 二段吸收系统                     | 163 |
| 九、   | 一段吸收系统                     | 165 |
| 第三节  | 尿素生产工艺流程及物料数据              | 167 |
| 一、   | 水溶液全循环法生产尿素的工艺流<br>程及物料数据表 | 169 |
| 图2-1 | 水溶液全循环法生产尿素的工<br>艺流程       | 168 |
| 表2-1 | 图2-1的工艺物料数据表               | 169 |
| 二、   | 二氧化碳汽提法生产尿素的工艺流<br>程及物料数据  | 174 |
| 图2-2 | 二氧化碳汽提法生产尿素的工<br>艺流程       | 174 |
| 表2-2 | 图2-2的工艺物料数据表               | 176 |
| 三、   | 改良C法生产尿素的工艺流程及物料数<br>据     | 184 |
| 图2-3 | 改良C法生产尿素的工艺流程              | 184 |



|                    |     |
|--------------------|-----|
| 表2-3 图2-3的工艺物料数据表  | 186 |
| 表2-4 尿素生产方法的消耗定额比较 | 193 |
| 参考文献               | 193 |

### 第三章 热量衡算

|                          |     |
|--------------------------|-----|
| 第一节 水溶液全循环法流程热量衡算        | 194 |
| 一、合成塔                    | 194 |
| 二、预分离器                   | 198 |
| 三、一段分解塔                  | 202 |
| 四、二段分解塔                  | 205 |
| 五、闪蒸槽                    | 207 |
| 六、一段吸收塔                  | 209 |
| 七、氨冷凝器                   | 214 |
| 八、惰性气体洗涤器                | 215 |
| 九、二段循环第一冷凝器              | 217 |
| 十、二段循环第二冷凝器              | 219 |
| 十一、一段蒸发器                 | 220 |
| 十二、二段蒸发器                 | 224 |
| 十三、一段蒸发表面冷凝器             | 225 |
| 十四、二段蒸发表面冷凝器             | 227 |
| 十五、尾气吸收塔                 | 229 |
| 十六、解吸塔                   | 231 |
| 十七、解吸塔换热器                | 233 |
| 十八、冷却设备耗水量               | 235 |
| 十九、设备用汽量                 | 235 |
| 第二节 二氧化碳汽提法工艺流程及热量衡算数据   | 235 |
| 一、蒸汽和冷凝液平衡数据             | 235 |
| 图3-1 二氧化碳汽提法流程蒸汽和冷凝液平衡图  | 236 |
| 表3-1 图3-1的蒸汽和冷凝液数据表      | 237 |
| 二、冷却水平衡数据                | 239 |
| 图3-2 二氧化碳汽提法流程冷却水平衡图     | 239 |
| 第三节 改良C法流程蒸气、冷凝液、冷却水平衡数据 | 240 |
| 一、蒸汽和冷凝液平衡数据             | 240 |
| 图3-3 改良C法流程蒸汽和冷凝液平衡图     | 240 |
| 二、冷却水平衡数据                | 242 |
| 图3-4 改良C法流程冷却水平衡图        | 242 |
| 参考文献                     | 243 |

### 第四章 主要工艺设备计算

|   |     |
|---|-----|
| 一、尿素合成塔有效容积   | 244 |
| 图4-1 尿素合成塔生产强度与转化率的关系   | 244 |
| 二、一段分解加热器   | 244 |
| 三、一段分解塔分离器  | 249 |
| 表4-1 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 的临界温度、临界压力值 | 250 |
| 四、一段吸收塔   | 250 |
| 表4-2 不同塔径时的塔板间距   | 251 |
| 图4-2 不同分离空间下动能参数与负荷系数之间的关系  | 252 |
| 图4-3 不同气体重度和塔板间距下的 $C_{AFO}$  | 255 |
| 表4-3 不同物系的系统因数  | 255 |
| 五、氨冷凝器  | 263 |
| 图4-4 平均温差校正系数   | 265 |
| 表4-4 系数 $a$ 与 $t_m$ 的关系   | 266 |
| 表4-5 系数 $a$ 值   | 266 |
| 表4-6 系数 $b$ 值   | 267 |
| 六、二段蒸发加热器   | 272 |
| 图4-5 管内流动状态判断图  | 274 |
| 七、气体引射器   | 277 |
| 图4-6 引射器  | 277 |
| 图4-7 超音速引射器的设计尺寸图   | 285 |
| 八、水溶液全循环法工艺流程主要设备参数   | 288 |
| 表4-7 主要设备的规格与参数   | 288 |
| 九、二氧化碳汽提法工艺流程主要设备参数   | 294 |
| 表4-8 主要设备规格与参数  | 294 |
| 十、改良C法工艺流程主要设备参数  | 302 |
| 表4-9 主要设备规格与参数  | 302 |
| 参考文献  | 308 |

### 第五章 尿素造粒塔

|                                       |     |
|---------------------------------------|-----|
| 第一节 自然通风造粒塔                           | 309 |
| 一、自然通风造粒塔                             | 309 |
| 图5-1 (尿№1~尿№8) 尿素造粒塔塔高、塔径的选择及其主要性能系列图 | 310 |
| 二、自然通风造粒塔性能方程组                        | 330 |

|   |     |
|---|-----|
| 图5-2 造粒塔上各符号所表示的位置  | 331 |
| 表5-1 颗粒降落垂直方向阻力系数C值   | 339 |
| 图5-3 造粒塔进风口   | 340 |
| 图5-4 造粒塔排风口   | 340 |
| 表5-2 温度系数 $\varphi_1$ 与 $\varphi_2$ 值                             | 342 |
| 表5-3 相对湿度的选用  | 342 |
| 图5-5 (一~五) 某些地区气温变化状况图  | 343 |
| 三、颗粒降落运动的轨迹方程   | 347 |
| 表5-4 颗粒水平方向运动的阻力系数B值  | 348 |
| 四、造粒塔结构型式的设计要点  | 348 |
| 图5-6 多级锥斗示意图  | 349 |
| 第二节 机械通风造粒塔   | 349 |
| 一、工艺性能计算  | 349 |
| 二、通风机设备的选择  | 352 |
| 图5-7 65KZ-12型№15.5轴流化工专用通风机                                       | 353 |
| 图5-8 CD30KZ-12型轴流通风机  | 353 |
| 第三节 造粒塔的热工计算  | 353 |
| 一、单向热流塔壁温度计算  | 354 |
| 表5-5 $a_1$ 及 $a_{01}$ 与风速的关系                                      | 354 |
| 图5-9 三个地区纬度(炎热季)各方位立面上太阳总辐射强度                                     | 356 |
| 二、平面热流的塔壁内部的温度场计算   | 358 |
| 图5-10 计算网格图   | 359 |
| 图5-11 造粒塔塔壁上物料粉尘的吸湿高度检查图  | 360 |
| 三、粘附于塔内壁上的尿素粉尘与空气之间的湿转移平衡界面的检验                                    | 362 |
| 第四节 旋转造粒喷头计算  | 362 |
| 一、等重量密度分布的计算方法  | 362 |
| 图5-12 旋转造粒喷头示意图   | 363 |
| 表5-6 喷头转数的选择  | 363 |
| 图5-13 塔内环带分布图   | 364 |
| 图5-14 喷头孔口速度分解合成图   | 365 |
| 表5-7 $\beta$ 及 $\eta_c$ 值 ( $\alpha=10^\circ$ , 壁厚 $\delta=2$ 毫米) | 366 |
| 表5-8 式(5-80)中采用的K、P、Q、U值  | 366 |
| 表5-9 孔口有效面积 $f_e$   | 367 |

|                              |     |
|------------------------------|-----|
| 图5-15 旋转液层抛物面母线及其在锥形喷头内的状态示例 | 368 |
| 表5-10 旋转液层抛物面母线的计算结果         | 369 |
| 二、等轨迹密度的设计计算方法               | 369 |
| 三、预先布置喷孔的设计计算方法              | 370 |
| 四、性能计算                       | 371 |
| 第五节 固定造粒喷头的计算                | 372 |
| 图5-16 固定喷头及装置                | 372 |
| 一、固定喷头的设计计算                  | 373 |
| 图5-17 固定喷头打孔位置图              | 373 |
| 图5-18 各排孔在平面展开图上的位置          | 374 |
| 二、固定喷头的性能计算                  | 374 |
| 图5-19 最大喷洒区状况                | 375 |

## 第六章 尿素生产中的腐蚀和耐腐蚀材料

|   |     |
|---|-----|
| 第一节 腐蚀概况  | 376 |
| 图6-1 00Cr17Ni14Mo2不锈钢衬里的均匀腐蚀  | 376 |
| 图6-2 00Cr17Ni14Mo2不锈钢衬里的晶间腐蚀  | 377 |
| 图6-3 00Cr17Ni14Mo2不锈钢焊缝金属产生铁素体的选择性腐蚀  | 377 |
| 图6-4 00Cr17Ni14Mo2不锈钢堆焊层产生的枝晶间腐蚀  | 377 |
| 图6-5 Cr17Mn14Mo2N不锈钢端产生端晶腐蚀处的组织(650 $\times$ 奥氏体+铁素体+ $\sigma$ 相或 $\chi$ 相) | 378 |
| 图6-6 螺栓腐蚀后的表面   | 378 |
| 图6-7 00Cr17Ni14Mo2不锈钢衬里板上产生的点蚀坑   | 378 |
| 图6-8 00Cr17Ni14Mo2不锈钢衬里产生应力腐蚀破裂   | 379 |
| 第二节 腐蚀原因及其影响因素  | 380 |
| 图6-9 不锈钢在尿素-甲铵溶液中的活化和钝化状态   | 381 |
| 表6-1 $\text{NH}_3/\text{CO}_2$ 比与金属的腐蚀率                                     | 382 |
| 图6-10 $\text{H}_2\text{S}$ 对0X17H16M3T不锈钢在尿素-甲铵溶液中的腐蚀率                      | 382 |
| 表6-2 尿素-甲铵溶液中不同的硫化物和氧含量对钛及其合金的腐蚀率   | 383 |
| 图6-11 尿素-甲铵溶液中的 $\text{O}_2$ 含量对金属的腐蚀率                                      | 383 |

|  |            |
|--|------------|
| 图6-12 在尿素-甲铵溶液中活化的<br>00Cr17Ni14Mo2不锈钢的腐蚀率<br>与温度的关系.....                | 384        |
| 表6-3 0X17H16M3T不锈钢在不同温度<br>和不同NH <sub>3</sub> /CO <sub>2</sub> 比时的腐蚀率... | 384        |
| 表6-4 不锈钢中铬含量在尿素-甲铵<br>溶液中的电位和腐蚀率.....                                    | 385        |
| 表6-5 不同铬含量的不锈钢在活化态/<br>钝化态下需要的氧含量.....                                   | 385        |
| 表6-6 不锈钢中铬含量与由钝化态转<br>为活化态时所需的时间.....                                    | 385        |
| 图6-13 尿素-甲铵溶液中铬镍钼不锈<br>钢的镍含量对其在氨基甲酸铵溶<br>液中腐蚀率的影响.....                   | 386        |
| 表6-7 铁素体、 $\alpha$ 相、 $\chi$ 相和奥氏体<br>基体的化学成分.....                       | 387        |
| 表6-8 不锈钢焊接接头腐蚀型式与铁素<br>体或 $\sigma$ 相的关系.....                             | 387        |
| <b>第三节 尿素用材的选择.....</b>  | <b>387</b> |
| 表6-9 金属材料耐腐蚀性能.....  | 388        |
| 表6-10 第一类材料在尿素-甲铵溶液<br>中的腐蚀率.....  | 389        |
| 表6-11 铬镍钼奥氏体不锈钢常用焊<br>条.....   | 392        |
| 表6-12 钛及钛合金的机械性能.....  | 393        |
| 表6-13 工业纯锆所含杂质的化学成<br>份.....   | 393        |
| 表6-14 工业纯锆的机械性能.....   | 393        |
| 表6-15 第二类材料在尿素-甲铵溶液<br>中的腐蚀率.....  | 395        |
| 表6-16 第三类材料在尿素-甲铵溶液<br>中的腐蚀率.....  | 397        |
| 表6-17 第四类材料在尿素-甲铵溶液<br>中的腐蚀率.....  | 398        |
| 表6-18 第五类材料制造往复式高压甲<br>铵泵缸体的使用寿命.....                                    | 399        |

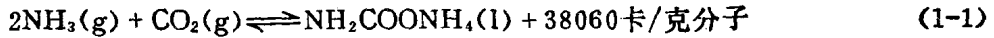
|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| 表6-19 第六类材料制造减压阀阀芯、<br>阀座的使用寿命..... | 399 |
|-------------------------------------|-----|

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| <b>参考文献.....</b>             | <b>400</b> |
| <b>附 录 .....</b>             | <b>401</b> |
| 附表1 中华人民共和国尿素标准.....         | 401        |
| 附表2 几种生产尿素方法产品质量指<br>标.....  | 401        |
| 附表3 苏联尿素质量标准.....            | 402        |
| 附表4 尿素常用不锈钢国内外牌号对<br>照表..... | 403        |
| 附表5 常用单位换算表.....             | 405        |
| 1. 长度 .....                  | 405        |
| 2. 质量 .....                  | 405        |
| 3. 时间 .....                  | 405        |
| 4. 温度 .....                  | 405        |
| 5. 物质的量 .....                | 408        |
| 6. 面积 .....                  | 408        |
| 7. 体积 .....                  | 408        |
| 8. 速度 .....                  | 408        |
| 9. 密度 .....                  | 409        |
| 10. 比容 .....                 | 409        |
| 11. 扩散系数 .....               | 409        |
| 12. 体积流量 .....               | 410        |
| 13. 质量流量 .....               | 410        |
| 14. 力 .....                  | 410        |
| 15. 压力、应力 .....              | 411        |
| 16. 能、功、热量 .....             | 411        |
| 17. 功率 .....                 | 412        |
| 18. 动力粘度 .....               | 412        |
| 19. 力矩 .....                 | 412        |
| 20. 表面张力 .....               | 413        |
| 21. 热容、焓 .....               | 413        |
| 22. 比热容、比焓 .....             | 413        |
| 23. 比能 .....                 | 413        |
| 24. 导热系数 .....               | 414        |
| 25. 传热系数 .....               | 414        |

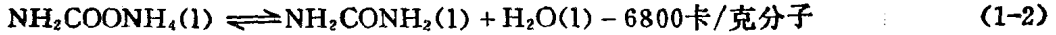
# 第一章 尿素生产的基本原理及工艺条件的选择

## 第一节 尿素合成反应的化学平衡与反应速度

由氨 (NH<sub>3</sub>) 和二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 合成尿素 (NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>) 分两步进行。第一步是氨与二氧化碳反应生成氨基甲酸铵 (NH<sub>2</sub>COONH<sub>4</sub>), 简称甲铵。



第二步是氨基甲酸铵脱水生成尿素。



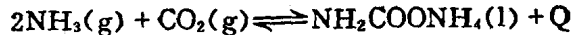
反应式 (1-1) 是一个可逆强放热反应, 生成氨基甲酸铵的反应速度较快, 容易达到化学平衡, 而在达到平衡后二氧化碳转化为氨基甲酸铵的生成率很高。

反应式 (1-2) 是一个可逆微吸热反应。氨基甲酸铵脱水生成尿素的反应速度较慢, 要很长时间才达到平衡, 即使达到化学平衡也不能使全部氨基甲酸铵都转化为尿素。而必须在液相中, 即氨基甲酸铵只有呈熔融状态下才能进行。

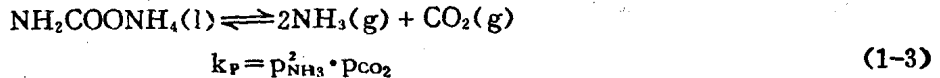
### 一、氨基甲酸铵生成反应的化学平衡

氨基甲酸铵生成反应的化学平衡常数, 由于条件的不同有下列三种表达方式:

#### 1. 气相 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 反应



的平衡常数, 一般均以氨基甲酸铵离解为 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 反应的平衡常数来表示:



以化学当量比的 NH<sub>3</sub> 和 CO<sub>2</sub> 合成甲铵, 或在真空下加热分解甲铵, K<sub>P</sub> 可以总压 π<sub>0</sub> 来计算:

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} \pi_0$$

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} \pi_0$$

$$K_P = P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} = \left(\frac{2}{3} \pi_0\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} \pi_0\right) = \frac{4}{27} \pi_0^3 \quad (1-4)$$

固体氨基甲酸铵的离解压力 (即总压 π<sub>0</sub>), 各研究者的数据见图 1-1。

根据图 1-1 固体甲铵的离解压力与温度的关系可以下式表示<sup>(1)</sup>:

$$\log P = -2748/T + 8.2753 \quad (1-5)$$

式中: P——压力, 大气压;

T——绝对温度; °K。

根据对离解压力测量值的计算, 得到的平衡常数如图 1-2 所示。

由图可见, 在 20~60°C 温度范围内 K<sub>P</sub> 值与温度的关系近乎一直线函数。当温度升高时,

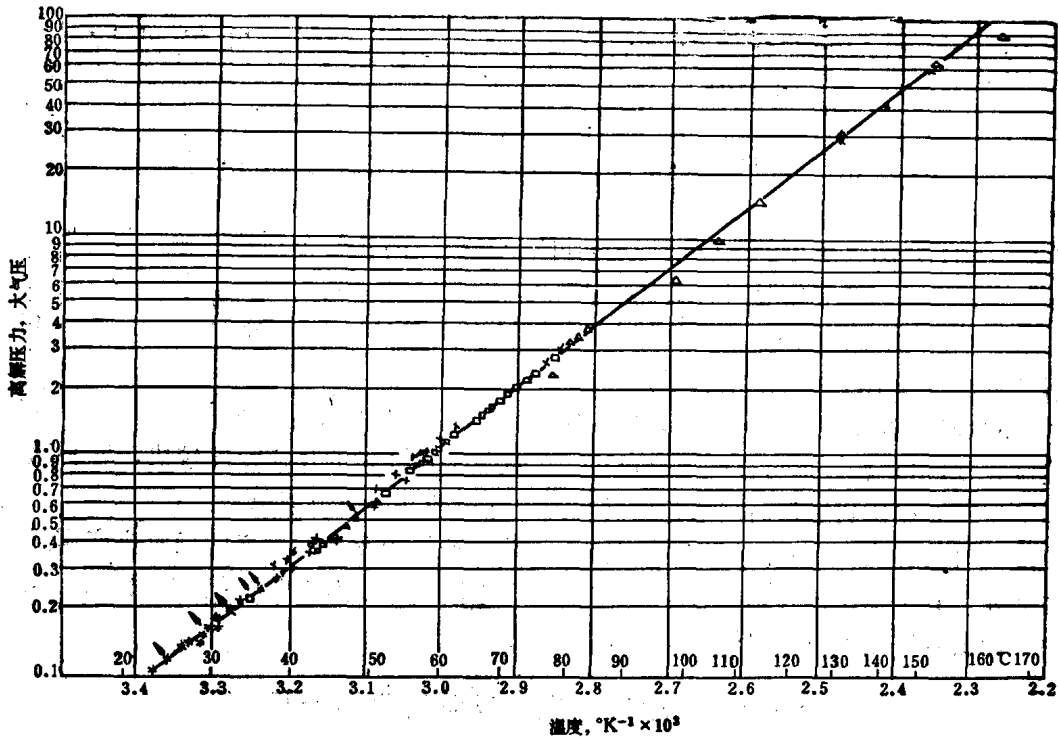


图 1-1 固体氨基甲酸铵的高解压力<sup>(1)</sup>

$K_p$  值与直线函数的偏差越来越大，如虚线所示。这是由于高温时生成了甲铵以外其他产物的副反应所致。而在 10℃ 以下时，很难达到平衡。将不同来源计算出的  $K_p$  值进行圆整，得到表 1-1 所示的平衡常数值。

表 1-1 积分不同温度下的平衡常数 (圆整值)<sup>(1)</sup>

| 温度, °C | $K_p$ , 大气压 <sup>3</sup> | 温度, °C | $K_p$ , 大气压 <sup>3</sup> |
|--------|--------------------------|--------|--------------------------|
| 20     | $1.0 \times 10^{-4}$     | 80     | 4.3                      |
| 30     | $6.5 \times 10^{-4}$     | 100    | $8.2 \times 10$          |
| 40     | $4.7 \times 10^{-3}$     | 120    | $1.1 \times 10^3$        |
| 50     | $3.3 \times 10^{-2}$     | 140    | $1.1 \times 10^4$        |
| 60     | $1.9 \times 10^{-1}$     | 150    | $3.1 \times 10^4$        |

## 2. 液相 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}_2$ 反应



在达到平衡时其平衡常数为：

$$K_{c(1)} = \frac{[\text{NH}_2\text{COONH}_4](\text{l})}{[\text{NH}_3]^2(\text{l}) \cdot [\text{CO}_2](\text{l})} \quad (1-6)$$

式中，[ ] 表示平衡时各组分的浓度，分子分数。

由实验测得平衡常数与温度的关系为<sup>(56)</sup>：

$$\ln K_{c(1)} = \frac{16290}{RT} - 13.24 \quad (1-7)$$

式中： $R$ ——气体常数，1.987 千卡/公斤分子·°K；

$T$ ——绝对温度，°K。

如已知反应前液相中  $\text{NH}_3/\text{CO}_2$  (分子比) =  $a$  和平衡时的温度，可计算出氨基甲酸铵的生成量。设反应前液相中二氧化碳为 1 克分子，氨为  $a$  克分子，反应达到平衡时生成的氨基甲酸铵为  $x$  克分子。则：

|                             | 反应前     | 反应后          |
|-----------------------------|---------|--------------|
| $\text{NH}_3$               | $a$     | $a - 2x$     |
| $\text{CO}_2$               | 1       | $1 - x$      |
| $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ | 0       | $x$          |
| 总克分子数                       | $1 + a$ | $a + 1 - 2x$ |

平衡时各组分的浓度：

$$[\text{CO}_2](1) = \frac{1 - x}{a + 1 - 2x}$$

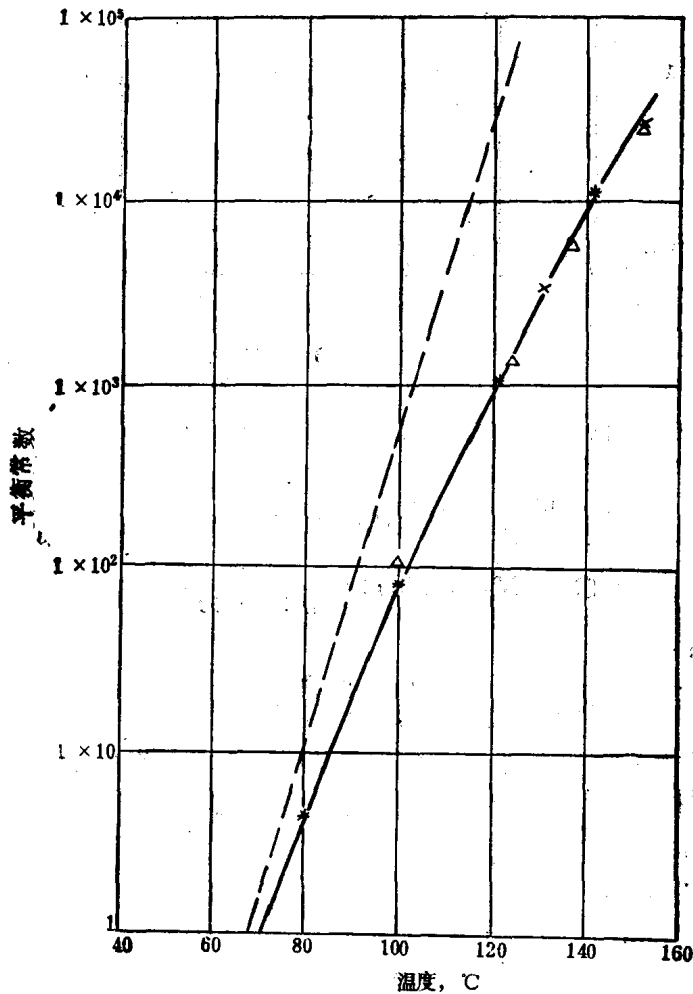


图 1-2 (1)

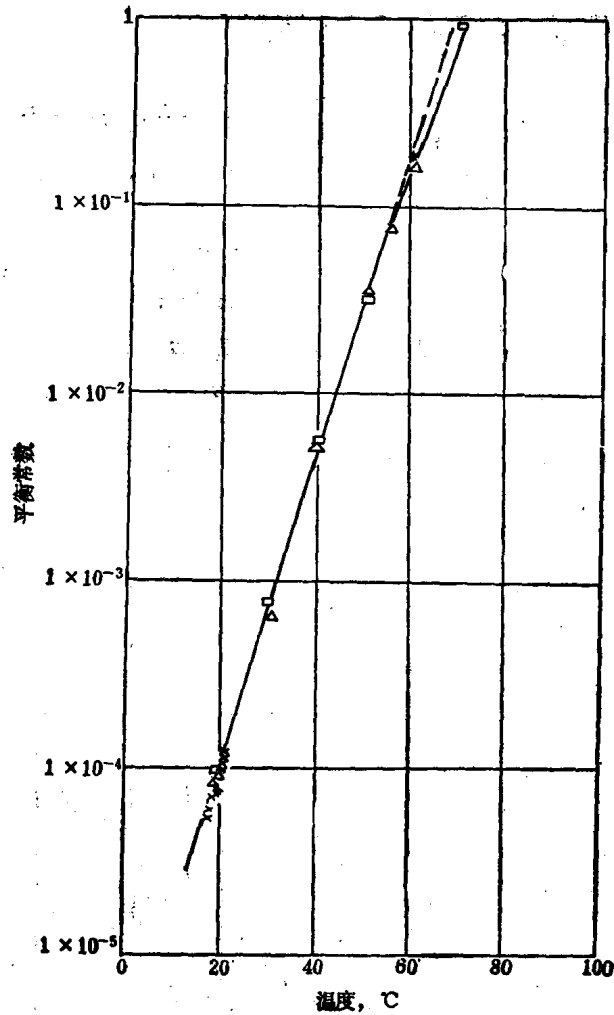


图 1-2 (2)

注：图中——为计算值，——为实测值

图 1-2 氨基甲酸铵合成的平衡常数<sup>(1)</sup>

$$[\text{NH}_3](1) = \frac{a - 2x}{a + 1 - 2x}$$

$$[\text{NH}_2\text{COONH}_2](1) = \frac{x}{a + 1 - 2x}$$

代入式 (1-6) 得：

$$K_{c(1)} = \frac{x(a + 1 - 2x)^2}{(a - 2x)^2(1 - x)} \quad (1-8)$$

故若知氨碳比  $a$  及平衡常数  $K_{c(1)}$  值，即可解出氨基甲酸铵生成量  $x$ 。

〔例〕 求 166.6°C,  $\text{NH}_3/\text{CO}_2 = 2.5$  时氨基甲酸铵的生成率。

〔解〕 1) 求  $K_{c(1)}$

$$\because T = 166.6^\circ\text{C} = 439.6 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$R = 1.987 \text{ 千卡/公斤分子} \cdot ^\circ\text{K}$$

$$\therefore \ln K_{c(1)} = \frac{16290}{1.987 \times 439.6} - 13.24 = 5.409$$

$$K_{c(1)} = 224$$

2) 求  $x$  将  $K_{c(1)}$  值代入式 (1-8) 得:

$$224 = \frac{x(2.5 + 1 - 2x)^2}{(2.5 - 2x)^2(1 - x)}$$

$$x^3 - 3.5x^2 + 4.057x - 1.555 = 0$$

用试差法解得:  $x \approx 0.972$

杜里施 (W. Durisch) 等<sup>(3)</sup>根据试验导出计算  $K_{c(1)}$  的近似表达式为:

$$K_{c(1)} = \exp(-71.20722 + 12896.3/T + 7.7504 \ln T + 0.22960P/T) \quad (1-9)$$

式中:  $P$ ——压力, 巴;

$T$ ——温度, °K

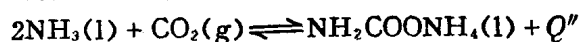
该式适用范围: 温度 160~180°C, 压力 70~145巴, 水碳比 -0.6~0

上海化工研究院<sup>(4)</sup>导出计算平衡常数的数学关系式为:

$$\ln K_{c(1)} = \frac{20776.6}{RT} - 18.2057 \quad (1-10)$$

该式适用温度范围为: 165~195°C

### 3. 液相氨和气相二氧化碳的反应



其平衡常数  $K_{c(1)}$  可根据亨利定律利用液相反应之平衡常数换算而得:

$$P_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2}[\text{CO}_2](\text{l})$$

式中:  $H_{\text{CO}_2}$ ——二氧化碳的亨利系数。可由图 1-3 及表 1-2 查得;

$P_{\text{CO}_2}$ ——二氧化碳的分压, 大气压。

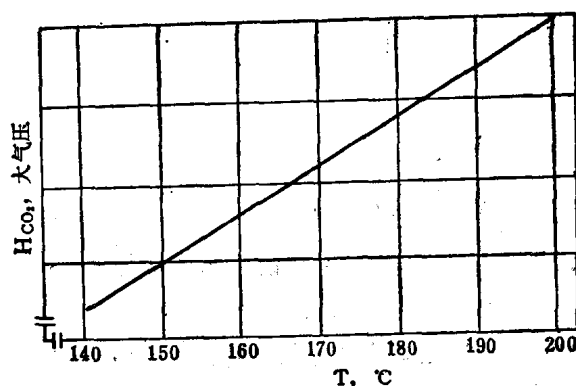


图 1-3 以温度为函数的  $\text{CO}_2$  亨利系数<sup>(3)</sup>

表 1-2 二氧化碳亨利系数  $H_{\text{CO}_2}$ <sup>(3)</sup>

| 温度, °C                  | 140  | 160  | 180  | 200  |
|-------------------------|------|------|------|------|
| $H_{\text{CO}_2}$ , 大气压 | 1400 | 2600 | 3800 | 5000 |



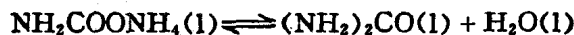
将上式代入式 (1-6) 得:

$$K_{c(1)} = \frac{[\text{NH}_2\text{COONH}_4](1)}{[\text{NH}_3]^2(1) \cdot p_{\text{CO}_2}} \cdot H_{\text{CO}_2} \quad (1-11)$$

式中:  $p_{\text{CO}_2}$ ——二氧化碳的分压, 大气压。

知道各该温度下的  $K_{c(1)}$ 、 $p_{\text{CO}_2}$  及  $H_{\text{CO}_2}$ , 即可计算出甲铵生成率。

## 二、氨基甲酸铵脱水反应的化学平衡



达到平衡时, 其平衡常数表达式为:

$$K_{c(2)} = \frac{[(\text{NH}_2)_2\text{CO}](1) \cdot [\text{H}_2\text{O}](1)}{[\text{NH}_2\text{COONH}_4](1)} \quad (1-12)$$

设液相中氨基甲酸铵为 1 克分子, 达到化学平衡后尿素为  $x$  克分子。则:

|                             | 反应前 | 反应后   |
|-----------------------------|-----|-------|
| $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ | 1   | $1-x$ |
| $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  | 0   | $x$   |
| $\text{H}_2\text{O}$        | 0   | $x$   |
| 总克分子数                       | 1   | $1+x$ |

平衡时各组分的浓度为:

$$[\text{NH}_2\text{COONH}_4](1) = \frac{1-x}{1+x}$$

$$[(\text{NH}_2)_2\text{CO}](1) = \frac{x}{1+x}$$

$$[\text{H}_2\text{O}](1) = \frac{x}{1+x}$$

代入式 (1-12) 得:

$$K_{c(2)} = \frac{x^2}{(1-x) \cdot (1+x)} \quad (1-13)$$

若知平衡常数  $K_{c(2)}$ , 即可计算出氨基甲酸铵脱水生成尿素的平衡产率。

杜里施等<sup>(3)</sup>提出  $K_{c(2)}$  的近似表达式为:

$$K_{c(2)} = \exp(12.600175 - 2885.24/T - 1.2179 \ln T - 0.05038P/T) \quad (1-14)$$

式中符号意义及适用范围同式 (1-9)。

上海化工研究院<sup>(4)</sup>提出计算平衡常数  $K_{c(2)}$  的数学关系式为:

$$\ln K_{c(2)} = \frac{-4817.5}{RT} + 4.5921 \quad (1-15)$$

适用温度范围为: 165~195°C。

## 三、尿素合成反应的平衡常数及转化率

由氨和二氧化碳合成尿素的总反应