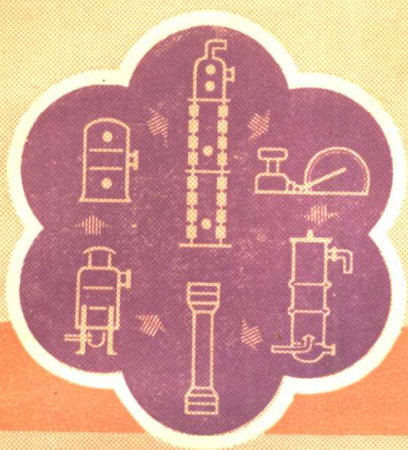




双加压流程碳酸氢铵生产

精制

江苏省燃化局组织编写

石油化学工业出版社

双加压流程碳酸氢铵生产

精 制

江苏省燃化局组织编写

石油化学工业出版社

内 容 提 要

本书是在1969年出版的《小型氮肥厂生产》的基础上，以江苏省三千吨合成氨厂新版设计为依据重新编写的。全书侧重介绍“双加压流程碳酸氢铵生产”，并通过调查研究在内容上增添了近年来一些技术革新成果和实践经验，补充了有关的理论知识。全书共分造气、脱硫变换、压缩、碳化、精制、合成六个分册出版。

本书为这套书的第五分册，书中介绍了醋酸铜氨液吸收少量一氧化碳、二氧化碳等的生产原理、工艺条件选择、工艺流程和主要设备构造、操作管理以及操作中的不正常情况和事故处理方法等。

此书可作为新建小氮肥厂培训工人的教材，也可供生产厂的操作工人、管理干部、车间技术人员参考。

这套书由江苏省燃化局组织编写，其中的“造气”、“精制”分册由泰兴县化肥厂执笔；“脱硫变换”、“合成”分册由高邮县化肥厂执笔；“压缩”、“碳化”分册由无锡县化肥厂执笔；全书由泰兴县化肥厂统一整理；最后由南京化工学院无机物工艺教研组审订。在编写过程中，江苏省、浙江省、上海市有关化肥厂均提供了不少宝贵意见。

双加压流程碳酸氢铵生产

精 制

江苏省燃化局组织编写

*

石油化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

七二一九工厂印刷

新华书店北京发行所 发行

*

开本787×1092¹/₃₂ 印张 3¹/₈

字数 66 千字 印数 1—18,050

1976年5月新1版 1976年5月第1次印刷

书号15063·化184 定价 0.24 元

(根据原燃料化学工业出版社纸型重印)

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。……

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

FC28/23

目 录

第一章	铜洗过程	1
第一节	醋酸铜氨液的物理化学性质	1
第二节	铜液吸收一氧化碳的原理	3
第三节	铜液吸收氧的原理	4
第四节	铜液吸收二氧化碳和硫化氢的原理	4
第五节	铜洗操作条件的选择	6
第二章	铜液的再生	12
第一节	铜液再生的原理	12
第二节	再生操作条件的选择	14
第三章	精炼岗位的工艺流程和设备	17
第一节	工艺流程	17
第二节	主要设备的构造及作用	20
第四章	精炼岗位的生产操作	40
第一节	铜洗系统的开车与停车	40
第二节	铜液再生系统的开车与停车	51
第三节	正常操作控制	55
第四节	其它操作	71
第五节	操作中的不正常现象、操作事故及其处理方法	73
第五章	铜洗操作的几点改进	87
第一节	关于加速精炼气合格的几项措施	87
第二节	防止铜洗塔气体出口带铜液的几项措施	89
附 录		91

第一章 铜洗过程

碳化工段氨洗后的原料气，其中除了氮 (N_2)、氢 (H_2) 和甲烷 (CH_4) 等气体外，尚含有 2~5% 的一氧化碳 (CO)、0.2% 左右的二氧化碳 (CO_2)、0.1~0.2% 的氧 (O_2) 和微量的硫化氢 (H_2S) 等有害气体（甲烷也属有害气体，但一般未设法清除）。这些气体如不加以清除干净，送至合成，能使合成触媒中毒影响生产。因此，精炼岗位（碳化流程只指铜洗；水洗流程包括铜洗和碱洗）的任务，就是将氨洗后的原料气，通过醋酸铜氨液（以下简称铜液）的洗涤，将其中的有害气体 (CO 、 CO_2 、 O_2 、 H_2S) 清除干净，制成合格的精炼气（微量 $CO + CO_2 < 30 \text{ ppm}$ ），确保合成触媒的正常生产。

铜液在铜洗塔中吸收了一氧化碳、二氧化碳、氧和硫化氢以后，便失去了原有的吸收能力，须采用减压和加热的方法，使铜液吸收的有毒气体解吸，重新恢复铜液的吸收能力，即称为铜液的再生。再生后的铜液，供铜洗循环使用。

第一节 醋酸铜氨液的物理化学性质

醋酸铜氨液，是由醋酸、氨和铜通过化学反应后配制成的一种溶液。其主要组成为醋酸亚铜络二氨 $[Cu(NH_3)_2Ac]$ 。它是一种络合物，其中氨以分子状态存在，与铜的醋酸盐以一定的比例（配位数）络合着。铜在铜液中分别以两种形态存在，即高价铜离子（以 Cu^{++} 表示）和低价铜离子（以 Cu^+

表示)。低价铜离子与高价铜离子浓度（以克分子/升表示）之比（ $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{++}$ ），叫做铜比；浓度之和（ $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{++}$ ），称为总铜。高价铜离子呈蓝色，不能吸收一氧化碳和氧；低价铜离子无色，能吸收一氧化碳和氧。铜洗过程主要靠低价铜离子的作用。由于铜液中同时存在着两种离子，故呈蓝色。若铜液中含高价铜离子愈多，则溶液的蓝色就愈深。而低价铜离子易被氧化成高价铜离子，如将铜液置于空气中，其蓝色迅速加深。

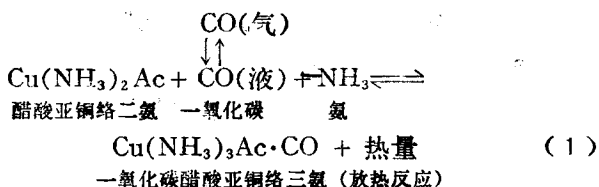
氨在铜液中以结合氨和游离氨两种形态存在。结合氨是和其他物质形成盐类及络合物的氨，如醋酸铵（ $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ，简写为 NH_4Ac ）、碳酸铵〔 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 〕、碳酸氢铵（ NH_4HCO_3 ）、醋酸亚铜络二氨〔 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ac}$ 〕、醋酸铜络四氨〔 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Ac}_2$ 〕等，游离氨即为物理性溶解的氨。两者浓度之和称为总氨。由于存在游离氨，故铜液具有强烈的氨味，并有吸收二氧化碳（ CO_2 ）和硫化氢（ H_2S ）的能力。

铜液的吸收能力、稳定性及其他物理化学性质，与其各组分的相对含量有很大关系。常用铜液的化学组成（以克分子/升浓度表示）如下：总铜 2.0~2.2；总氨 9~11；醋酸 2.4~2.9；铜比 5~7。铜液的粘度与其温度成反比，温度愈低，其粘度愈大，反之愈小。一般 5~10℃时，粘度为 4 厘泊左右。铜液的比重约为 1.2~1.25（15℃时），凝滞点为 -12℃，冰点为 -25℃左右。铜液的比热约为 0.9 千卡/公斤·℃。

铜液呈碱性，有腐蚀性（对金属铜尤为剧烈），特别对人的眼睛有极大的伤害力，操作时应严加注意。

第二节 铜液吸收一氧化碳的原理

铜液吸收一氧化碳，是依靠醋酸亚铜氨络合物并有游离氨存在的情况下进行反应的，其化学反应式大致如下：



铜液吸收一氧化碳的反应过程，首先是一氧化碳溶解于铜液中，然后再与铜液中的低价铜离子作用生成络合物，放出热量。

铜液吸收一氧化碳的反应具有以下特点：

1. 铜液吸收一氧化碳的反应是可逆的。随操作条件的不同，反应式（1）可以向右或向左进行。反应向右进行称为吸收；向左进行称为解吸。

2. 一氧化碳在铜液中的溶解度是随着温度的上升而下降的；同时，吸收一氧化碳的反应是放热反应。由反应过程及平衡转移定律*得知，降低温度有利于反应向右进行。

3. 一氧化碳在铜液中的溶解度随着压力的增高而增大。所以，提高压力有利于一氧化碳的吸收。另外，这是个体积缩小的反应，由平衡转移定律得知，对于体积缩小的反应，提高压力是有利的。

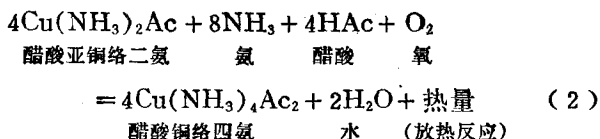
4. 由质量作用定律*得知，增加反应物的浓度，有利于反应向右进行。因此，增加游离氨与亚铜离子的浓度，对吸

* 详见“碳化”分册。

收是有利的。而且游离氨浓度较高时，铜液吸收一氧化碳的反应速度较快。

第三节 铜液吸收氧的原理

铜液吸收氧主要是依靠低价铜离子进行的，其反应式如下，



铜液吸收氧以后，使其中的低价铜离子氧化成高价铜离子，铜比因此降低。由反应式（2）可以看出：一个氧分子使四个 Cu^+ 氧化成 Cu^{++} 。一般每1米³的铜液，约能处理500标准米³的原料气，而气体中含氧量为0.1%左右，则它将使

$$4 \times \frac{500 \times 0.001}{22.4} = 0.0893 \text{ 公斤分子的 } \text{Cu}^+ \text{ 氧化。若 1 米}^3 \text{ 铜}$$

液中含 Cu^+ 总量为1.85公斤分子，则被氧化的 Cu^+ 占

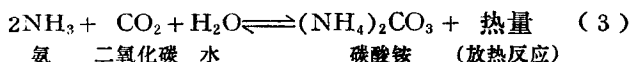
$$\frac{0.0893}{1.85} = 4.8\%。因此，若进铜洗塔气体中的氧含量高至$$

2%，则铜液中的 Cu^+ 几乎全部氧化成 Cu^{++} ，使铜液完全失去吸收一氧化碳的能力。在碳化流程合成氨操作中常用加少量空气的办法，将 Cu^+ 氧化，以降低铜比至正常范围；同时，因设备泄漏，使原料气中氧含量增高，造成铜比过低事故等，都是铜液吸收了氧的原因。

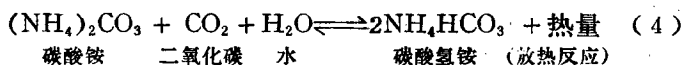
第四节 铜液吸收二氧化碳和硫化氢的原理

（一）吸收二氧化碳的反应 铜液吸收二氧化碳，是依

靠铜液中的游离氨与二氧化碳作用，其反应式如下：



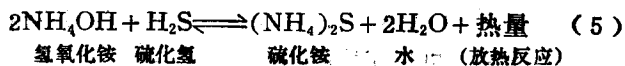
生成的碳酸铵会继续吸收二氧化碳而生成碳酸氢铵：



由以上两个反应式可知：如果原料气中二氧化碳的含量过高，吸收时放出大量的反应热，使铜液的温度上升，降低了铜液的吸收能力。若铜液中醋酸和氨量不足时，则铜液吸收一定量的二氧化碳后，会生成碳酸铜的沉淀，而且吸收的二氧化碳过多时，会使铜液的粘度增大，甚至生成碳酸铵或碳酸氢铵结晶。这将引起设备和管道堵塞，造成严重生产事故。所以，原料气中的二氧化碳含量越低越好，并且铜液中应保持足够的醋酸和游离氨量。

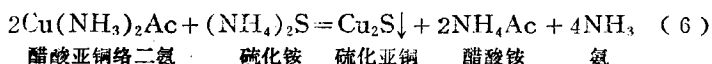
此外，由于反应式(3)、(4)属可逆反应，若铜液中残余的二氧化碳含量愈大，游离氨愈小，则吸收后气体中残余的二氧化碳也愈多。同时与温度也有关，低温有利于二氧化碳的吸收，高温有利于二氧化碳的解吸。如新鲜铜液中残余二氧化碳含量小于1.5克分子/升，则当温度为10℃时，经铜洗后气体中的二氧化碳可低于10ppm(百万分之十)。

(二) 吸收硫化氢的反应 铜液吸收硫化氢主要依靠铜液中的氢氧化铵作用，产生如下反应：



一般原料气中的硫化氢含量很少，经过铜洗后基本上可以完全除掉。生成的硫化铵与铜液中的铜离子反应，生成黑色的硫化铜或硫化亚铜沉淀。因铜液中低价铜离子占绝对多

数，故主要按下式生成：



铜液中产生硫化亚铜沉淀后，不仅增加了铜的消耗，而且破坏了铜液组成，使总铜下降，泡沫性增强，容易造成气体带液事故。此外，还会堵塞设备、管道，影响正常生产。所以，要求原料气中的硫化氢含量越低越好。

第五节 铜洗操作条件的选择

影响铜洗的主要因素有铜液成分、铜液温度和 操作压力。现分别叙述如下：

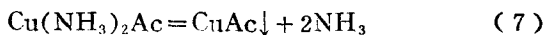
一、铜液成分

(一) 总铜含量 铜液中总铜含量高，低价铜含量也相应增高，则吸收能力增强。但总铜含量过高，会使铜液粘度增大，容易造成气体带液事故；同时随着总铜浓度的增加，氨含量也必须相应增加，故氨耗大。

总铜含量过低，低价铜的含量也就相应降低，铜液吸收能力下降，精炼气的质量难以得到保证。所以，铜液中总铜含量一般控制在2.0~2.2克分子/升为宜。

(二) 总氨含量 前面已经说过，铜液中的氨以游离氨和结合氨两种状态存在。游离氨的浓度，随总氨浓度的上升而增加。从反应式(1)、(2)、(3)和(5)可以看出，增加游离氨含量，可以使反应向右进行。当游离氨浓度增加时，还能使铜液吸收一氧化碳的速度加快。因此，在操作中如遇到有害气体增高时，也常常采用增加液氨补充量提高总氨含量的方法，来保证精炼气质量。

铜液中游离氨不足，亚铜氨盐是不稳定的，易发生亚铜氨盐的分解和氧化还原反应，生成棕黄色醋酸亚铜沉淀和金属铜沉淀。反应式为：



醋酸亚铜络二氨 醋酸亚铜 氨



醋酸亚铜络二氨 醋酸铜络四氨 金属铜

当进塔气体中 CO_2 含量增高时，还会生成碳酸铜沉淀。这些产生沉淀的反应不但使铜液中的总铜减少，降低了吸收能力，严重时会造成设备堵塞，引起带液及微量 $(\text{CO} + \text{CO}_2)$ 跑高事故。但是铜液中的总氨含量过高，会增加再生时的氨损失。生产实践证明，铜液中总氨的含量，一般控制在9.0~11.0克分子/升为宜。

在生产过程中，铜液中的氨易挥发成气氨，不断被精炼气和再生气带走，并由排出的铜液表面逸失，故必须经常向铜液中补充液氨。补充氨量的大小，根据铜液中总氨的含量或游离氨含量的高低来决定。

$$\begin{aligned} \text{游离氨} = \text{总氨} - \text{结合氨} = \text{总氨} - & (2\text{Cu}^{++} \\ & + \text{Cu}^+ + 2\text{CO}_2 + \text{HAc}) \end{aligned}$$

在操作中，一般维持游离氨在2.0~3.5克分子/升为宜。

(三) 醋酸含量 进行铜洗的原料气中含有0.2~0.5%的二氧化碳，若铜液中的醋酸含量不足，就会生成碳酸铜铵盐，降低铜液的吸收能力。而且醋酸含量过低时，还会生成碳酸铜沉淀，影响生产。但醋酸含量也不宜过高，因铜液在再生时温度较高，醋酸易受热分解或挥发，造成浪费。通常醋酸含量应超过总铜含量的10%左右为宜，一般为2.4~2.6克分子/升。

(四) 铜比 在总铜不变的情况下,提高铜比,也就是提高铜液中低价铜的含量,对吸收一氧化碳有利,故应将铜比维持得高一点。但铜比超过10时,随铜比增加而提高低价铜的作用已不显著,这可从图1中看出。同时,铜比过高,容易产生如反应式(8)所示的氧化还原反应,析出金属铜沉淀,不但使铜液中总铜含量降低,而且会堵塞设备管道,妨碍生产。在正常生产中,铜比一般控制在5~7范围内为宜。

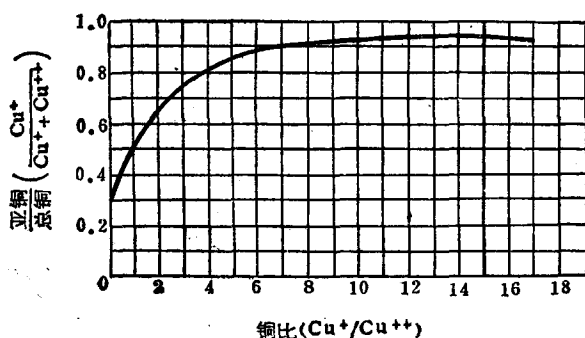


图1 铜比与总铜内亚铜含量的关系

(五) 残余一氧化碳和二氧化碳的含量 再生后的铜液中残余一氧化碳和二氧化碳含量,对铜洗效率影响很大。由于铜洗过程存在着气、液两相之间的平衡*,若进塔铜液中残余的一氧化碳和二氧化碳含量高,则与其相平衡的出塔气体中的一氧化碳和二氧化碳含量也高,直接影响到精炼气的质

* 此平衡称相平衡,即在一定的条件下,气液两相之间的相互物理作用或物理化学作用会达到某个限度,即建立起平衡的关系,这时气相和液相各具有一定不变的组成。在这里即原料气中的一氧化碳和二氧化碳溶于铜液,与铜液中的一氧化碳和二氧化碳扩散进入气相这两个过程达到平衡。很显然吸收过程的最大限度不能超过平衡状态。

量。所以铜液中残余的一氧化碳和二氧化碳愈少愈好。一般应控制二氧化碳残余量小于1.2克分子/升；一氧化碳残余量小于50毫克/升为宜。

(六) 硫化氢和油污的含量 铜液中硫化氢和油污的含量愈少愈好。铜液中的硫化氢一般均生成硫化铜沉淀，不仅增加了铜的消耗，而且易堵塞设备管道。如硫化铜呈胶体状态存在时，能引起连续带液事故。故在工艺上应尽可能降低原料气中的硫化氢含量，并加强铜液过滤。

油污吸附在铜洗塔填料上，影响吸收过程的进行；同时，在加热器、水冷器、氨冷器中影响传热过程的进行；此外，铜液中的油污过多时，使低价铜离子被油污所包围，影响吸收效率；还能使铜液粘度增大，造成带液事故。所以，生产中，应加强原料气的油污分离，并经常利用过滤及分层排油的方法消除，铜液中的油污，一般要控制在0.2克/升以下为宜。

二、铜液温度

这里所指的铜液温度，是进铜洗塔的温度。如前所述，铜液温度与铜洗操作关系很大。因为吸收一氧化碳、二氧化碳、硫化氢、氧气的反应都是放热反应，所以降低温度对吸收反应有利。温度愈低，吸收效果愈好。由图2可以看出，铜液温度在10℃以下，吸收能力较强，若超过15℃则吸收能力迅速降低。但温度太低，不仅铜液粘度增大，使铜洗塔阻力增大，而且容易生成碳酸铵结晶，堵塞设备，造成气体带液事故。所以铜液温度一般控制在5~10℃范围内为宜。

此外，铜液的吸收效果还与出塔铜液的温度有关。温度高（温度升高是由进塔气量、进塔气温、有毒气体的含量、

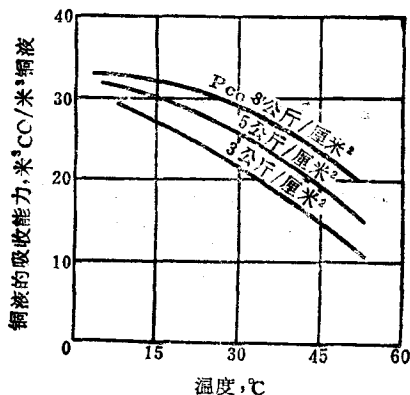


图 2 铜液的吸收能力与温度的关系

进塔铜液温度及铜液流量等来决定的),在铜洗塔内中、下层的吸收效果就差,故一般出塔铜液对进塔铜液的温升不宜超过 25°C 。为了减少外界温度对铜液的影响,常在铜洗塔外壁进行保温。

三、操作压力

铜液操作压力,对吸收操作的关系也十分密切。操作压力愈高,则气体中的一氧化碳分压*愈高,一氧化碳在铜液中的溶解度愈大;同时,在同等负荷的情况下,压力增高,线速度减慢,气、液接触时间增加。因此,提高操作压力,对吸收有利。但是当一氧化碳分压高到一定的限度后,铜液的吸收能力随压力的增加就很缓慢了(见图3)。当进塔气体中

* 混合气体的压力,等于各组成气体压力的总和,其中某一组分的压力,就称为该混合气体中某组分的分压。例如:含氢80%、氮20%的混合气体,压力100公斤/厘米²,则氢的分压为80公斤/厘米²。

含一氧化碳为 3~4 % 时(一氧化碳的分压约为 1~5 公斤/厘米²)，与这样的分压相当的总压为 100~120 公斤/厘米²。

铜液操作压力的选择，也要与铜液的吸收能力和再生情况密切配合。若铜液吸收能力强，且再生完全，则铜洗压力就可低些；反之，铜洗压力就可提高些。小型合成氨厂的铜洗操作压力，一般控制在 120~150 公斤/厘米²。

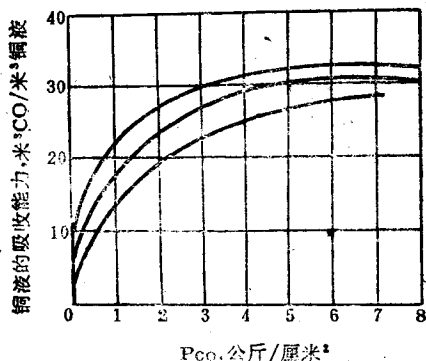


图 3 铜液的吸收能力与一氧化碳分压的关系

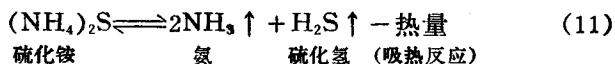
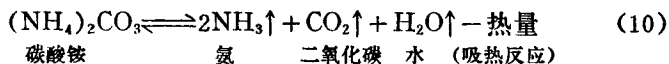
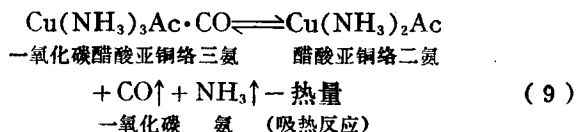
第二章 铜液的再生

第一节 铜液再生的原理

铜液在铜洗塔内吸收了一氧化碳、二氧化碳、氧和硫化氢气体后，便失去了原有的吸收能力，必须将铜液经过减压、加热，使铜液吸收的有害气体解吸，并调节铜液成分，使之恢复原有的吸收能力，继续使用。这一过程称做铜液的再生。

一、铜液的解吸

铜液的解吸反应是吸收反应的逆过程，故其操作条件恰恰与吸收条件相反。吸收过程的条件是高压，低温；而解吸过程则是低压，高温。即将吸收了一氧化碳等气体的铜液加热和减压，使所吸收的气体释放出来。反应式：



由反应式可以看出，铜液经过减压、加热后，其中的碳酸铵（或碳酸氢铵）、硫化铵（一般极少）及一氧化碳醋酸亚铜络三氨受热分解，放出CO、CO₂、NH₃、水蒸汽和微量的H₂S。