

(工人读物)

尿素的生产

南京化肥厂尿素车间 编

化学工业出版社

目 录

第一章 培胎	1
一、尿素生产的发展概况	1
二、尿素的性质、用途与制造方法	2
(一) 尿素的性质	2
(二) 尿素的用途	3
(三) 尿素的制造方法	5
第二章 合成尿素的原料	8
一、合成尿素的原料及要求	8
(一) 对原料质量的要求	8
(二) 对原料数量的要求	8
二、氨与二氧化碳的物理和化学性质	8
(一) 氨的物理和化学性质	8
(二) 二氧化碳的物理和化学性质	9
三、氨与二氧化碳的来源及制取方法	12
(一) 氨与二氧化碳的来源	12
(二) 制取二氧化碳的方法	12
(三) 主要设备	16
第三章 二氧化碳气体的精制与压缩	20
一、二氧化碳气体的精制	20
(一) 二氧化碳气体的脱硫	20
(二) 氧气的处理	25
二、二氧化碳气体的压缩	25
(一) 活塞式压缩机的作用原理	25
(二) 主要设备	28
(三) 二氧化碳压缩机的操作管理	30
三、二氧化碳气体的精制与压缩的工艺流程	32
第四章 尿素的合成	33
一、尿素合成的原理	33
(一) 基本原理	33

(二) 影响尿素合成的因素	35
(三) 尿素合成工艺过程的效率	48
二、尿素合成的工艺过程条件的选择	45
(一) 原料进反应釜的状态	45
(二) 过剩氯	45
(三) 温度与反应时间	47
(四) 压力	48
(五) 水分	48
三、尿素合成对金属的腐蚀	48
(一) 腐蚀原因	48
(二) 反应釜内件的材料	49
(三) 影响反应釜内件腐蚀的因素	50
四、尿素合成的工艺流程及设备	51
(一) 尿素合成的工艺流程	51
(二) 主要设备	55
五、反应釜的操作管理	66
(一) 开车	66
(二) 停车	66
(三) 正常操作注意事项	67
(四) 不正常情况及其处理	68
第五章 未反应成尿素物质的分离和回收利用	69
一、基本原理	69
(一) 过剩氯的蒸馏	69
(二) 氨基甲酸铵的分解和二氧化碳的馏出	73
(三) 尿素尾气氯量的计算	74
(四) 氯气中二氧化碳的洗涤	75
(五) 过剩氯的液化	75
二、工艺流程及设备	76
(一) 工艺流程	76
(二) 主要设备	83
三、操作管理	88
(一) 开车	88
(二) 停车	89

(三) 正常操作控制	90
(四) 不正常情况及其处理	92
第六章 尿素溶液的加工	94
一、尿素中缩二脲的生成条件	94
(一) 基本原理	94
(二) 加热干燥尿素时生成缩二脲的影响因素	95
(三) 加热尿素水溶液时生成缩二脲的影响因素	97
二、尿液加工的基本原理	99
(一) 尿液浓缩过程的基本原理	99
(二) 尿液的结晶、分离及成品干燥的基本原理	104
(三) 尿素造粒的主要工艺条件的选择原则	108
三、尿液加工的工艺流程及设备	109
(一) 工艺流程	109
(二) 主要设备	111
四、结晶尿素流程的操作管理	118
(一) 正常操作	118
(二) 不正常情况及其处理	119
第七章 合成尿素的各种工艺流程	121
一、不循环法	121
二、部分循环法	122
三、全循环法	122
(一) 热气循环法	122
(二) 尾气分离循环法	124
(三) 悬浮液循环法	126
(四) 溶液循环法	129
第八章 尿素生产中的安全技术	134
一、尿素生产中可能发生的事故	134
二、生产中有毒物质的毒害作用及允许含量	134
(一) 氨	134
(二) 二氧化碳	135
(三) 硫化氢	135
三、某些气体的着火与爆炸范围	136
四、安全操作要点	136

(一) 一般性要求	136
(二) 二氧化碳精制与压缩部分	137
(三) 合成与蒸馏部分	137
(四) 尿液加工部分	138
第九章 尿素生产中的分析检验	139
一、原料气的全分析	139
二、气体中硫化氢的测定	139
三、尿素合成反应釜出口熔融液的分析	144
四、二氧化碳洗滌塔进口气体的分析	148
五、二氧化碳洗滌塔顶部出口气体中微量二氧化碳的测定	149
六、二氧化碳洗滌塔出口溶液的分析	152
七、第二分解塔（第二蒸馏塔或低压分解塔）出口尿液的分析	154
八、尿素成品分析	155
九、脱硫剂分析	162
附录	169
1. 氮肥的吸湿性	169
2. 低压下氨饱和蒸气的主要物理化学参变数	170
3. 高压下氨饱和蒸气的主要物理化学参变数	171
4. 二氧化碳的热力学性质	172
5. 尿素的主要物理性质	173
6. 尿素在水中的溶解度	173
7. 尿素在液氮中的溶解度	174
8. 液氨中尿素饱和溶液上和液氨上的蒸汽压力	174
9. 尿素溶液的粘度	175
10. 尿素溶液的比热	176
11. 尿素溶液的导热系数	176
12. 尿素溶解度曲线图	插图
13. 液氨尿素饱和溶液上(1)和液氨上(2)的蒸汽压力曲线图	插图
14. 氨水上的总压图	插图
15. $\text{NH}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系统的相图	插图
16. 水-氨溶液的焓-组成图	插图

第一章 緒論

一、尿素生产的发展概况

在自然界中尿素主要存在于人及其他食肉脊椎动物所排泄出来的尿液中。人尿中含尿素約 1.5—2%，成年人每昼夜約排出 20—30 克。其次在菠菜、胡蘿卜的叶子中，各种植物的幼芽中也有少量的尿素存在。

1773 年魯愛耳 (Rouelle) 蒸发人尿时，第一次取得尿素。它的命名就由此而得。直到 1798 年才被福克洛 (Fourcroy) 及万扣林 (Vaquelin) 肯定是一种新的物质，并正式命名为尿素。

1828 年佛勒 (Wöhler) 首先在实验室里用氰酸銨加热制得尿素。此后，出現了以氨基甲酸銨、碳酸銨及氰氨基鈣(石灰氮)等作为原料的五十余种合成尿素方法。后来，随着廉价的合成氨生产方法的出現，工业上則仅采用以氨与二氧化碳为原料来合成尿素的方法。

尿素工业生产始于第一次世界大战末期，德国及美国开始由氰氨基鈣制取尿素。1920 年首先在德国法本公司奥堡工厂由氨与二氧化碳合成尿素进行工业生产。自开始工业合成尿素以来，世界各国都在进行氨与二氧化碳合成尿素的試驗研究工作，包括了对于合成尿素的物理化学的研究，防腐方法及材料的解决，生产技术水平的不断改进，各种新的合成尿素的工艺流程的相继出現和改善，使得合成尿素的生产成本大大降低。同时，尿素在工业上与农业上的用途也日益广泛。故第二次世界大战以后，尿素生产有了大規模的发展，尤其近十年来发展得更快。

我国地区辽闊，土壤个别，作物繁多，需要多快好省地发展化学肥料工业，生产更多更好的各种不同品种的化学肥料。尿素

所用原料——氨与二氧化碳，可以与合成氨厂相配合，而且含氮量很高(含氮达46%)，肥效很好，对各种土壤、不同作物都可以施用。因此，随着合成氨工业的发展，尿素的生产必将迅速发展起来。

二、尿素的性质、用途与制造方法

(一) 尿素的性质

尿素化学名为碳酸酰二胺(碳酸的酰二胺)。分子量为60.06，纯尿素为无色、无味、无臭的结晶体，含氮量为46.65%。分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，化学结构式为 $\text{O}=\text{C}\begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$ ，工业品为白色。尿素的比重較輕，結晶尿素的真比重为1.335，假比重为0.52—0.64。純尿素的熔点为132.7°C(詳見附录5)。

尿素容易吸湿，当空气中相对湿度大于尿素的吸湿点时，尿素吸收空气中的水分而潮解。吸湿性介于硫酸銨与硝酸銨之間(見附录1)。

尿素容易溶于水(見附录6)和液氨中(見附录7)，溫度在30°C以上时，尿素在液氨中的溶解度較水中的溶解度大。在46°C以下时尿素与氨化合生成尿素-氨合物 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3]$ ，其中含尿素77.9%，含氨22.1%，这个化合物是不稳定的，仅能存在于含有过剩氨的溶液中。

尿素氨溶液的蒸气压力比液氨的蒸气压力低得多(見附录8)，在使用以尿素为基础的液体肥料时，这一点具有很大的实际意义。此外，尿素也能溶于醇类，但不能溶于醚类。

在水中尿素緩慢地进行水解，最初轉变为氨基甲酸銨，然后形成碳酸銨。

純尿素在常压下加热到接近于熔点时，开始呈現不稳定性，产生縮合反应，主要生成縮二脲；溫度更高生成聚合物，如三聚氰酸等。氨性較高时，可以抑制上述反应的进行。純尿素在真空

下加热到 120—130°C 时，直接升华而不分解。

化学工业部部頒的工业結晶尿素的技术条件如表 I -1 所示。

国外造粒尿素的一般技术要求如表 I -2 所示。

表 I -1 化学工业部部頒工业結晶尿素技术条件 HGJ2166-62

指 标 名 称	一 级 品	二 级 品
1. 外觀	白色或略帶微紅色的結晶	
2. 氮含量(干基), %	≥46.3	≥46.1
3. 鐵(Fe_2O_3)含量, %	≤ 0.005	≤ 0.008
4. 游离氮含量, %	≤ 0.010	≤ 0.015
5. 硫酸盐($SO_4^{=}$)含量, %	≤ 0.010	≤ 0.010
6. 水不溶物含量, %	≤ 0.05	≤ 0.08
7. 灼烧残渣含量, %	≤ 0.02	≤ 0.04
8. 缩二脲含量, %	≤ 0.50	≤ 1.00
9. 水分, %	≤ 1.0	≤ 1.0
10. 熔点, °C	130—134	129—134

表 I -2 国外造粒尿素的一般技术要求

指 标 名 称	控 制 范 围
1. 含氮量, %	≥ 46.0
2. 水分, %	≤ 0.3
3. 缩二脲, %	≤ 0.9
4. 游离氮, p.p.m.*	≤ 100
5. 鐵含量, p.p.m.	≤ 5
6. 粒度大小, 1—2.4 毫米之間	≥ 90%

* 1 p.p.m. 为百万分之一。

(二) 尿素的用途

1. 在农业上用作肥料 尿素是目前含氮量最高的固体氮肥。农业上使用颗粒尿素，其含氮量大于 46.0% (缩二脲对发芽的种子是有害的，因之应小于 2.5%，一般小于 1%)。其含氮量为硝酸铵的 1.3 倍，硫酸铵的 2.2 倍，石灰氮 2.56 倍。茲将各种主要氮肥的含氮量列于表 I -3。

表 I-3 各种主要氮肥的含氮量

品 种	含氮量, %	品 种	含氮量, %
尿素	46.0	石灰铵	18.0
硝酸铵	35.0	碳酸氢铵	17.0
硫酸铵	21.0	氨水	15—20

尿素为中性肥料，长期使用不会使土壤变坏，尿素又是速效肥料，但其肥效较硫酸铵缓慢。尿素分解所生成的碳酸根，可为植物根部吸收作为养料；在土壤中剩余的碳酸，还可以帮助磷肥及钾肥进一步发挥肥效。所以，这种肥料可被土壤全部利用。

单位尿素态氮用于稻类作物的收获量比硫酸铵高5—10%，用于大麦比硫酸铵高7—15%。

尿素可以与其他肥料混合使用，也可以制成复合肥料①。尿素除在根部施肥外，其溶液还可应用于叶面施肥，以适应特殊需要。叶面施肥的尿素浓度对不同作物为0.5—2.0%，通常为0.5—1.0%，其缩二脲含量要求特别低，应小于0.25%。此外，还可以与一般农药混合施用，节省劳动力。

2. 在畜牧业上用作饲料 尿素可用作饲料。按其蛋白质价值来看，一公斤尿素所含氮量等于2.6—2.8公斤蛋白质，约等于6公斤豆饼。尿素作为饲料至目前为止，仅限于反刍动物，如牛、羊等。从家畜保健方面出发，尿素不可无限地掺入饲料中，其最高限度每次不超过家畜所需总蛋白质的三分之一，且对尿素规格和食法有特殊要求。尿素可以代替一部分精饲料，节省粮食。但没有用过尿素作饲料的单位，应先通过试验，取得经验后，再正式作为饲料。

3. 作为工业上的原料 工业上使用结晶尿素和颗粒尿素。

尿素在工业上的使用范围是逐年扩大与增加的。现将其主要

① 复合肥料——用化学方法制成的含有氮、磷、钾三种营养成分或者氮磷、氮钾或磷钾两种营养成分的肥料。

用途分述如下：

(1) 高聚物合成材料工业：工业尿素总消耗量約有一半用来制造脲醛（甲醛）树脂，用于生产塑料、漆料和胶合剂等。尿素还与壬二胺为原料作成合成纤维尤利綸(Urglon)。

(2) 医药工业：尿素与二乙基丙二酸二乙酯縮合成为巴比妥，巴比妥及其衍生物可用作安眠药和鎮靜剂。尿素的酰胺衍生物——酰脲，在牙科上用作齿髓保护剂及洁齿剂。在外科上，脲醛（甲醛）树脂作为绷带硬化剂。此外还用来制造止痛剂与利尿剂等。

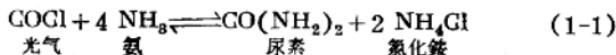
(3) 其他工业：在石油工业中，尿素被用来制造化学絡合物，用作石油精炼过程中的脱蜡剂。在紡織工业中，尿素还可以用作纤维生产中的軟化剂。炸药工业中，尿素被用作硝酸纤维素的稳定剂。其他如制革、选矿（作起泡剂）及顏料等生产过程中也使用尿素。

从上述主要用途中可以看出它是一种与国民经济及人民日常生活直接有关的化工产品，随着我国社会主义工农业的发展，尿素在国民经济中的作用将日益增长。

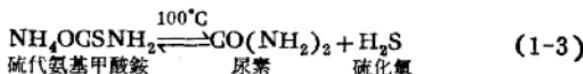
(三) 尿素的制造方法

尿素的制造方法虽然有五十多种，但曾經为工业生产所采用的则仅为少数。簡述于下：

(1) 光气（学名碳酰氯）与氨相互作用生成尿素



(2) 氨与硫氧化碳在压力下作用，生成中间产物硫代氨基甲酸铵，然后加热，使硫代氨基甲酸铵分解生成尿素。



以上两种方法由于原料較难取得并带有毒性，且生产过程复杂，故在工业上均未得到实际应用。

(3) 氨基鈣(石灰氮)法：此法分为两步：首先，在氨基鈣与水溶液中通入二氧化碳(溫度控制在40°C以下)，生成氨基和碳酸鈣的混合物：



然后，从混合物中滤去碳酸鈣，加入硫酸作触媒，并加热到50—70°C，使氨基水解成为尿素：



該法由于生产过程困难，产品杂质較多，医药及其它工业上应用之前尚需精制；同时，产品中含有一部分双氨基(由氨基的副反应生成的)对动植物均有毒害，不利于作为肥料及飼料。另外，如果用这个方法生产尿素是为了提供肥料，那末石灰氮就是一种很好的肥料，再費一道加工手續，似无必要。但是，在廉价合成氨生产未发展以前，一直用此法生产尿素以供工业上的需要，以后，由于新的氨与二氧化碳合成尿素的方法的出現，此法即被淘汰。

(4) 氨与二氧化碳直接合成尿素：首先，使氨与二氧化碳作用，生成氨基甲酸铵：



然后，将氨基甲酸铵加热分解即得尿素。



由于原料在合成氨厂中即可获得，而且生产过程比較简单，产品浓度較高，所以目前世界各国均采用此法生产尿素。

由氨与二氧化碳直接合成尿素分下列四个步骤进行：

- (1) 氨与二氧化碳的原料供应及净化。
- (2) 氨与二氧化碳合成尿素。
- (3) 尿素熔融液与未反应成尿素物质的分离及回收。
- (4) 尿素溶液加工为成品。

按照上述四个步骤，可以繪出一个概略的生产尿素的工艺流

程，如图 1—1 所示。

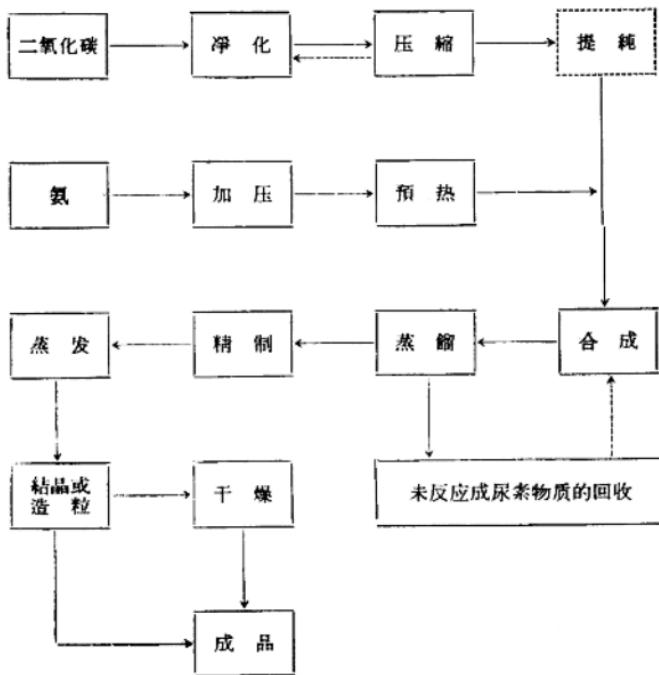


图 1—1 生产尿素的概略工艺流程

根据所用原料及选择的工艺条件不同，合成尿素的具体工艺流程又有很多种。一般說来，上述四个步骤中，第一步和第二步除工艺条件稍有差別外，在设备构造和操作的原则上几乎差不多，第三步和第四步則差异較大。因此，把合成尿素的工艺流程分类时，通常按第三步来分：一类叫做不循环法（即原料氨和二氧化碳經尿素合成反应釜反应一次后，未起反应的氨和二氧化碳不再送回反应釜而送去作其他产品）；第二类叫做部分循环法或半循环法（即經反应釜后未起反应的氨和二氧化碳，有一部分送回反应釜，有一部分不送回反应釜而送去作其他产品）；第三类是全循环法（即让氨和二氧化碳在尿素合成系統循环使用）。本书着重介紹第二类的工艺和操作。

第二章 合成尿素的原料

一、合成尿素的原料及要求

工业上合成尿素所用的原料为氨与二氧化碳。在工业生产中对氨和二氧化碳的要求如下：

(一) 对原料质量的要求

1. 氨 纯度大于99.8%的液氨。

2. 二氧化碳 其规格如下：

二氧化碳 大于97%

硫化物(折算为硫，以下同) 小于30 p.p.m.

氧 用于加氧情况，0.2—1.0%

用于脱氧情况，小于30 p.p.m.

(二) 对原料数量的要求

理论上每生产一吨尿素需要氨0.567吨，二氧化碳0.733吨，但实际生产中由于生产技术水平与所采用的方法不同，每生产一吨尿素在生产过程中所用的氨和二氧化碳有很大区别。生产方法愈完善，所需原料量愈接近理论值。

生产中根据尿素合成后未反应物质的回收利用程度不同，合成一吨尿素，氨与二氧化碳用量变化范围一般为：

氨 0.57—2.0 吨

二氧化碳 0.76—1.4 吨

二、氨与二氧化碳的物理和化学性质

(一) 氨的物理和化学性质

氨的分子式为 NH_3 ，分子量为 17.03。在常温常压下，氨是具有特殊刺激性臭味的无色气体。在标准状态(0°C , 760 毫米汞

柱压力)下 1 立方米气态氮重 0.77 公斤，其比重为 0.5962 (設空气的比重为 1)。若将气态氮在大气压下冷至 -33.4°C ，则变成液体状态；若冷至 -77.7°C 则凝固为白色结晶物。临界温度为 132.4°C ，临界压力为 111.5 大气压。温度低于临界温度时，加压可使其液化为无色液体即液氮。

氨易溶于水，在标准状态下 1 体积水可溶解 1298 体积的氨。氨的水溶液称为氨水。氨水比水轻，其比重随浓度的增加而减低。氨水具有碱性且极易挥发而逸出氨气。氨在空气中不能自燃，但与空气混合，当氨的浓度为 13—27% 时，该气体混合物，即具有爆炸性。氨在氧气中燃烧呈黄绿色火焰，而生成氮及水。当有氨氧化触媒存在时，氨即氧化生成一氧化氮（这个反应是生产硝酸的必要步骤）。

氨在高温下分解成氢气和氮气。

氨与二氧化碳在高温高压下作用生成氨基甲酸铵 ($\text{NH}_2\text{COONH}_4$)。氨基甲酸铵是由氨和二氧化碳合成尿素的一个中间产物。

氨及氨水能与各种酸类化合生成盐类。例如，与硫酸作用生成硫酸铵，与硝酸作用生成硝酸铵，与盐酸作用生成氯化铵等。

有水存在的条件下，氨与铜及含铜合金能生成铜氨络离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ ，使铜受到氨水的侵蝕，因此在有氨水接触的管线，不宜用铜或含铜合金的构件和零件。

(二) 二氧化碳的物理和化学性质

二氧化碳的分子式为 CO_2 ，分子量为 44.01。在常温常压下，是无色略带酸味的气体。在标准状况下 1 立方米二氧化碳气体重 1.9769 公斤，其比重为 1.5292 (設空气比重为 1)。在 1 大气压下， -78.5°C 为其升华点 (即由固体直接变成气体)。压力为 5.1 大气压，温度为 -56.6°C 时为三相点 (所謂三相点即固体、液体、气体同时存在的点)。临界温度 31.1°C ，临界压力 73 大气压，温

度在临界温度以下加压可使二氧化碳液化为无色的液体，即液体二氧化碳。液体二氧化碳在不同温度、压力下的重度如图 II-1 所示。

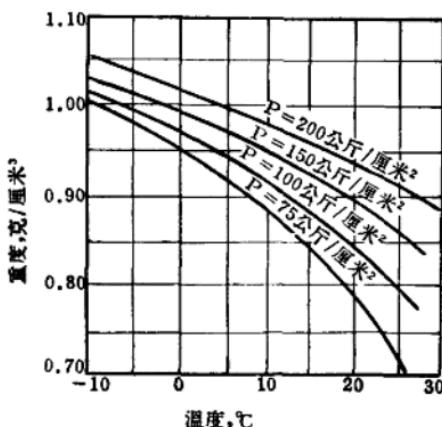


图 II-1 液体二氧化碳在不同温度和不同压力下的重度
解度如表 II-1 所示。

由图 II-1 看出，在压力不变的情况下，液体二氧化碳的重度随温度的升高而减少；若当温度不变时，液体二氧化碳的重度随压力的升高而增加。温度愈高，液体二氧化碳的重度随压力的改变亦就愈大。

润滑油可溶于液体二氧化碳中，其溶

表 II-1 不同温度下润滑油在液体二氧化碳中的溶解度

温 度, °C	25	20	10	0	-20
溶 解 度 克润滑油/100克CO ₂	0.718	0.843	0.904	0.800	0.388

水在液体二氧化碳中的溶解度，在-5.8°C 至 22.9°C 的温度范围内不大于 0.05% (重量)。

液体二氧化碳冻结时变成白色雪状的固体二氧化碳，俗称干冰。干冰熔化时与冰相反，其体积增大，在三相点上其体积增大特别显著。固体二氧化碳比容为 0.661 升/公斤，而液体二氧化碳比容为 0.849 升/公斤，后者较前者约增大 28.5%。

二氧化碳的相平衡图如图 II-2 所示。

a 为三相点，b 为临界点；oa 线为固气平衡线，ab 线为气

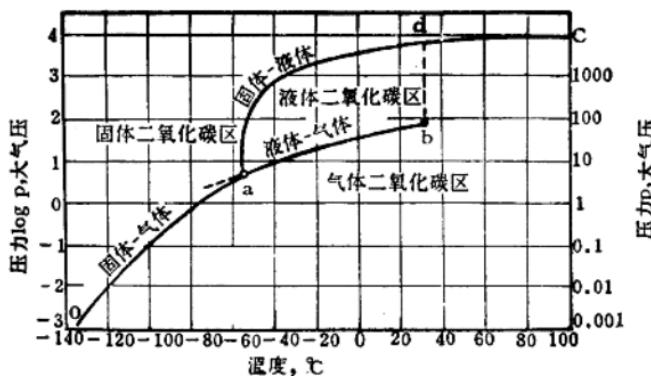


图 II-2 二氧化碳的相平衡图

液平衡线，ad 线为固液平衡线。从这张图上可以查出在某一压力和某一温度下，二氧化碳是处于固态、液态或气态，以及固、液、气三态的变化情况。

二氧化碳溶于水中，与水生成不稳定的碳酸 (H_2CO_3)。碳酸呈弱酸性，是不稳定的化合物，易分解为二氧化碳和水。

在不同压力、温度下，二氧化碳在水中的溶解度如表 II-2 所示。

潮湿的二氧化碳对碳钢有腐蚀性。

表 II-2 不同压力、温度下二氧化碳在水中的溶解度
(标准米³二氧化碳/米³水)

压 力	温 度, °C				
	0	10	12	20	30
1	1.713	1.194	1.117	-0.878	0.665
5	8.65	5.34	5.15	3.93	3.56
10	15.78	10.20	9.65	7.82	6.61
15	21.67	15.14	13.63	11.52	9.68
20	26.35	18.91	17.15	14.83	12.62
25	30.25	23.07	20.31	18.13	14.51
30	33.64	25.51	23.25	20.63	17.22

三、氨与二氧化碳的来源及制取方法

(一) 氨与二氧化碳的来源

1. 氨 合成尿素采用液氨，直接来自合成氨厂，其纯度为99.8%，不经任何处理即可使用；但经压缩机加压后，需滤去从压缩机润滑油带来的油滴杂质后，才可送入尿素合成反应设备中使用。

2. 二氧化碳 二氧化碳的来源比较广泛，可以取自石灰窑煅烧石灰石而分解出来的气体，也可以取自合成氨厂的二氧化碳废气。目前用作制造尿素的二氧化碳都是取自合成氨厂。因为在制造合成氨原料气时，有大量二氧化碳气体生成，这些二氧化碳必须从合成氨原料气中除去，否则将影响合成氨的生产。因此，把合成氨原料气中的二氧化碳回收起来，作为合成尿素之原料，可以达到综合利用资源的目的，在工业上是经济合理的。

因合成氨生产所采用的原料不同，合成氨原料气中二氧化碳含量也不一样，例如：

- (1) 固体燃料气化制得的半水煤气经变换以后的变换气含二氧化碳约30%。
- (2) 天然气催化转化法制得的气体中含二氧化碳约为22%。
- (3) 天然气或燃料油部分氧化法制得的气体中含二氧化碳约为14%。

(二) 制取二氧化碳的方法

由合成氨原料气中清除二氧化碳的方法很多，常用的有以下几种：

1. 用水吸收二氧化碳——加压水洗法。
2. 用热钾碱液（碳酸盐）加砷吸收二氧化碳——改良热钾碱法（简称G-V法）。
3. 用乙醇胺吸收二氧化碳——乙醇胺法。