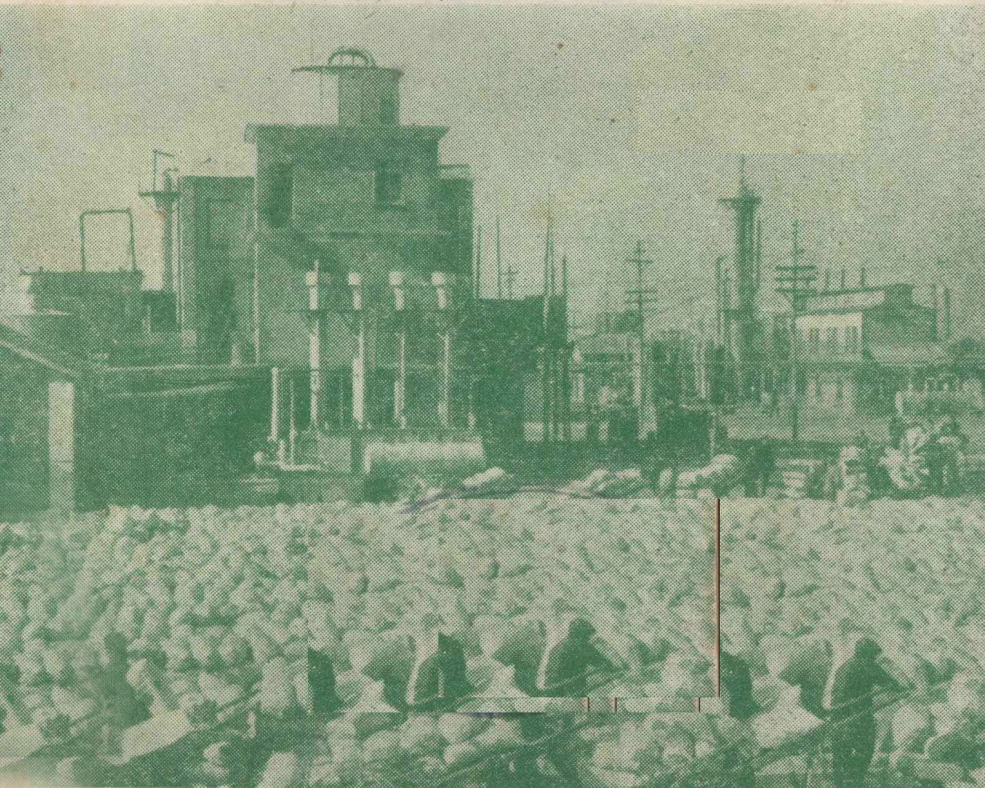


碳化法合成氨流程制碳酸氢铵

铜 洗

丹阳化肥厂 编



燃料化学工业出版社

有色金属工业部有色金属研究所编

铜 洗

有色金属工业部 编



机械工业出版社

这套工人读物是以 1958 年出版的“合成氨法制造碳酸氢铵”（县级氮肥厂工人、工长教材）为基础，以碳酸氢铵新三版设计为依据重新编写的。在编写过程中吸收了 1958 年以来各碳酸氢铵生产厂的经验，内容有所增添，编写形式也有所改变，因此，将书名改为“碳化法合成氨流程制碳酸氢铵”，共分：造气；脱硫、变换；压缩；铜洗；合成；碳化六册出版。

本书是该套工人读物的“压缩”分册。书中叙述了活塞式压缩机的工作原理，压缩系统的流程和设备，压缩机的生产操作和压缩机的故障判断及其处理办法。

此书可作为生产碳酸氢铵的中小型化肥厂培训工人之用，也可作为有关专业厂的管理干部、车间技术人员及此专业半工半读学校的师生参考或自修之用。

这套工人读物是由丹阳化肥厂编写的，并由江苏省轻化工厅、明水化肥厂、六合化肥厂等进行了技术审查和部分修改。在编写过程中，吴淞化肥厂、嘉兴化肥厂、崑山化肥厂均提供了部分资料。

(工人读物)

碳化法合成氨流程制碳酸氢铵

压 缩

丹阳化肥厂 编

燃料化学工业出版社出版（北京安定门外和平北路16号）

燃料化学工业出版社印刷厂印刷

开本：787×1092毫米¹/₃₂ 1966年9月北京第1版

印张：2⁵/₈ 插页：1 1971年6月北京第1版第5次印刷

字数：55,000

印数：55,501—70,500

定价：0.20元

书号：(内)405（凭证发行）

重 印 说 明

碳化法合成氨流程制碳酸氢铵的生产是在两条道路、两条路线激烈的搏斗中产生的。它的试验成功是毛主席无产阶级革命路线的伟大胜利，是毛泽东思想的伟大胜利。这个流程为我国独立自主、高速度地发展化肥工业，开辟了广阔的新途径，对于贯彻落实毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针和“以农业为基础、工业为主导”的发展国民经济的总方针有着重要意义。这套书正是为了适应发展地方兴办小化肥厂的形势，于1964年组织编写的。经过尖锐的两条出版路线斗争才于1966年陆续出版。在无产阶级文化大革命期间，应各地小化肥厂的要求，重印了四次，及时地配合了小化肥厂的工人培训工作，为迅速发展地方化肥工业起了一定的作用。

革命在发展，人民在前进，经过了史无前例的无产阶级文化大革命，战斗在化肥战线上的广大工人阶级在九大“团结、胜利”旗帜指引下，高举毛泽东思想伟大红旗，活学活用毛主席著作，破除了迷信，解放了思想，开展了群众性的技术革新。在化肥生产的各个岗位上，有着不少改进。例如为充分利用当地原料资源创造的粉煤气化造气装置，是发展小化肥的重要关键；还有氨水液相催化法、改良葱醌二磺酸钠脱硫；环丁砜—乙醇胺溶液、无毒催化脱除二氧化碳……等新技术都应补充进去，以利积极推广；但由于我们组织工作抓而不紧，本书的修改稿迄今还没有完成，未能紧跟上形势的发展，深以为歉！鉴于目前急需这套书籍的单位甚多，只好把原书重印，以供参考。希读者多提意见，使本书不断提高、不断完善。

1971年4月

目 录

第一章 用醋酸铜氨液吸收一氧化碳、二氧化碳、	
 氨及硫化氢的原理	1
第一节 醋酸铜氨液的物理化学性质	1
第二节 铜氨液吸收一氧化碳的原理	2
第三节 铜氨液吸收二氧化碳、氨及硫化氢的原理	3
第四节 铜洗操作条件选择	5
第二章 用氢氧化钠溶液吸收二氧化碳的原理	10
第一节 吸收原理	10
第二节 碱洗操作条件的选择	11
第三章 铜氨液再生原理及铜的氧化和还原	12
第一节 铜氨液再生原理	12
第二节 铜的氧化和还原	15
第四章 铜洗工艺流程和设备构造	18
第一节 工艺流程	18
第二节 设备构造和作用	20
第五章 铜洗生产操作	42
第一节 系统大开车	42
第二节 正常操作控制要点	53
第三节 其它操作	69
第四节 系统大停车和紧急停车	71
第五节 不正常情况下的判断及其处理办法	73
第六章 铜洗操作的改进	83
第一节 酸氨并加法制备醋酸铜氨液	83
第二节 关于加速精炼气合格的几项措施	85
第三节 防止铜液塔气体出口带铜氨液的几项措施	87
附 录 铜洗系统的一般计算	89

第一章 用醋酸銅氨液吸收一氧化碳、 二氧化碳、氧及硫化氫的原理

合成氨所用原料氣體，經過碳化工段氨洗後，其中除了氮、氫和甲烷等氣體外，尚含有2~5%的一氧化碳、0.2~0.5%的二氧化碳、0.1~0.2%的氧和0.8~1.0%微量的硫化氫等有害氣體。這些有害氣體，如不加以清除乾淨，送至合成，就能使合成觸媒中毒影響生產。因此，本工段的任務，就是要將原料氣通過銅氨液（以下簡稱銅液）和鹼液的洗滌，將其中的有害氣體（CO、CO₂、O₂、H₂S）清除乾淨，製成合格的精煉氣（CO+CO₂<25PPM），保證合成觸媒的正常生產。

銅氨液在銅液塔中吸收了一氧化碳、二氧化碳、氧和硫化氫以後，便失去了原有的吸收能力，因此，本工段尚需用減壓和加熱的方法，使被銅氨液吸收的氣體解吸，以恢復銅氨液的吸收能力，也就是所謂銅氨液的再生。再生後的銅氨液，再供銅洗循環使用。

我國所用的銅氨液多為醋酸銅氨液。

第一節 醋酸銅氨液的物理化學性質

醋酸銅氨液是由醋酸、銅和氨通過化學反應後配製成的一種溶液。但銅在銅氨液中分別以兩種形態存在，即高價銅離子（Cu⁺⁺）和低價銅離子（Cu⁺）。低價銅離子與高價銅離子濃度（均以克分子/升表示）之比（Cu⁺/Cu⁺⁺）叫做銅比，兩者濃

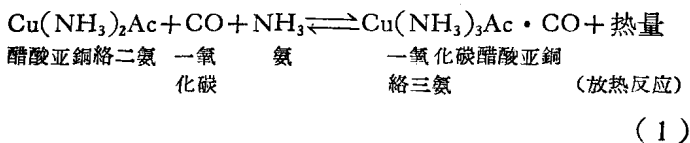
度之和謂之总銅。高价銅离子显藍色，不能吸收一氧化碳和氧，低价銅离子无色，能吸收一氧化碳和氧。因銅氨液中同时存在两种銅离子，故呈藍色。其中含高价銅离子愈多，溶液顏色就愈藍。將銅氨液置于空气中，其中的低价銅离子易被空气中的氧所氧化，变为高价銅离子，其顏色也就逐渐加深。

銅氨液中含有氨，故有强烈的氨味，因之才具有吸收二氧化碳和硫化氢的能力。銅氨液的粘度与其温度成反比，温度愈低，其粘度愈高。銅氨液温度在 15°C 时，其比重为 $1.21 \sim 1.23$ ，凝滯点为 -12°C ，冰点为 -25°C 。

銅氨液具有强烈的腐蝕性，特别是对人的眼睛，有着极强的伤害力，操作时应严加防护。

第二节 銅氨液吸收一氧化碳的原理

銅氨液吸收一氧化碳，是在游离氨存在下依靠其中的低价銅离子，进行下列吸收反应：



銅氨液吸收一氧化碳的作用，首先是一氧化碳与銅氨液接触而被溶解，一氧化碳再和亞銅离子作用生成絡合物，并有热量放出。

从上列反应式可以看出銅氨液吸收 CO 的反应具有以下特点：

(一) 銅氨液与 CO 之間的反应是可逆的，按操作条件的不同，反应(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。

(二)CO 溶解于銅氨液后才能起化学反应。而CO在銅氨液中的溶解度是随着温度的升高而减少的,所以降低温度有利于CO的溶解。同时这一反应是放热的,由平衡轉移定律得知,放热反应在低温时进行得較完全。

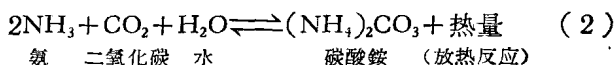
(三)CO在銅氨液中的溶解度随着压力的增高而增大,所以提高压力有利于CO的吸收。另外,这是个体积縮小的过程,平衡轉移定律指出,对于体积縮小的反应过程,增加压力是有利的。

(四)由质量作用定律得知,增加反应物的濃度,有利于吸收反应进行。因此,增加游离氨与亚銅离子濃度,对吸收是有利的。由研究得知,当游离氨濃度較大时,銅氨液吸收CO的速度較快。

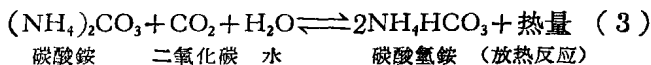
第三节 銅氨液吸收二氧化碳、氧及硫化氢的原理

在銅液塔中,銅氨液不仅能吸收一氧化碳,同时还能吸收二氧化碳、氧及硫化氢,現分述其化学反应。

(一)銅氨液吸收 CO_2 的反应是依靠其中的游离氨,其反应如下:



生成的 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 会繼續吸收 CO_2 而生成 NH_4HCO_3 :

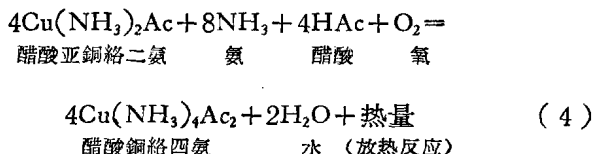


当銅氨液吸收 CO_2 生成 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 时,放出的热量很多,使銅液塔內温度升高,影响吸收能力。生成的碳酸铵和碳酸

氨在温度較低时易于結晶；当銅氨液中的醋酸和氨量不足时，吸收 CO_2 后又會生成碳酸銅沉淀；所有这些，都将造成設備和管道堵塞，影响生产。所以进入銅洗系統的原料气中 CO_2 的含量不可太高，并应保持銅氨液中应有足够的氨和醋酸含量。

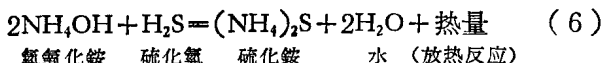
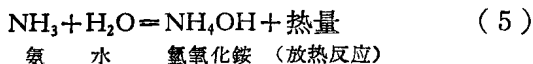
此外，由反应式可知，若銅氨液中的 CO_2 含量愈大，游离氨愈少，則吸收后气体中殘留的 CO_2 也愈多。同时与温度也有关系，低温有利于 CO_2 的吸收，高温有利于 CO_2 的解吸。若新鮮的銅氨液中 CO_2 含量很低，如仅含 $60 \sim 80$ 克 CO_2 /升，則当温度为 10°C 时，經銅洗后气体中的 CO_2 不得超过 10PPM。

(二)銅氨液吸收氧的反应是依靠其中低价銅进行的，其反应如下：

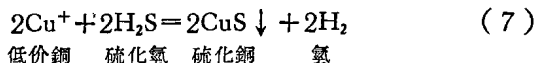


銅氨液吸收氧以后，便使其中的低价銅氧化成高价銅，銅比因此降低，銅液的吸收能力也就减弱。由反应式可看出，一个 O_2 分子可以使四个 Cu^+ 氧化成 Cu^{++} 。目前一米³銅氨液約能处理 500 标准米³原料气，气体中含 O_2 为 0.1%，它将 $4 \times \frac{500 \times 0.001}{22.4} = 0.0893$ 公斤分子的 Cu^+ 氧化。若 1 米³銅氨液中含 Cu^+ 总量为 1.85 公斤分子，則被氧化的 Cu^+ 占 $\frac{0.0893}{1.85} = 4.8\%$ 。如果入銅液塔气体中的氧含量高至 1%，則几乎 50% 的 Cu^+ 都氧化成 Cu^{++} 。所以气体含氧量愈低愈好。

(三)銅氨液吸收硫化氫的反应是依靠其中的氨，其反应如下：



除上述反应外，还可能有 H_2S 溶解在銅氨液中与銅离子起反应生成硫化銅沉淀。



微量的硫化氢，虽能被銅液吸收而除去，看来似乎对生产没有多大影响。在实际生产中，如果原料气中 H_2S 含量过高，不仅要多消耗了氨；而严重的是 H_2S 与銅起反应，生成黑色的硫化銅沉淀，堵塞设备、管道和填料层，容易造成事故，还使金屬銅大量損失。因此原料气中 H_2S 的含量愈低愈好。

第四节 銅洗操作条件选择

影响銅洗操作的主要因素，有銅氨液成分、銅氨液温度和銅洗操作压力，现将各主要影响因素及我們所选择的操作条件，分别叙述如下。

(一)銅氨液的成分

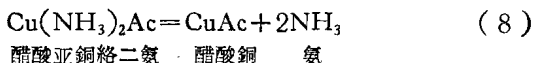
一、总銅含量 前面已經談过，銅氨液中的总銅含量是低价銅和高价銅之和，不可过高，也不可过低，一般控制在 2.2~2.5 克分子/升 之間比較适宜。总銅含量高，低价銅含量

也随之增高，对吸收有利；但总铜含量过高，会使铜氨液粘度增大，当其流过管道及铜液塔时，阻力增加，不仅会多消耗动力，而且还容易造成铜氨液被气体带入碱塔或高压机事故。

总铜含量过低，低价铜的含量也随之降低，对吸收不利，精炼气的质量，也会因此得不到保证。因此，铜氨液中总铜含量必须维持在上述范围之内。

二、氨的含量 铜氨液中的氨以游离氨和结合氨两种状态存在。凡是不与其它成分作用，而单独存在的氨称为游离氨，与其它成分作用生成化合物（或络合物）的氨，称为结合氨。从反应式（1）和（2）可以看出，增加游离氨可以促使反应向右进行，而且也提到，当游离氨浓度增大时，铜氨液吸收CO的速度较快。因此在操作上遇到原料气中CO和CO₂含量增高时，也常常用增加液氨补充量的方法来补救。

铜氨液中游离氨不足，亚铜氨盐是不稳定的，如游离氨不足，将发生如（7）式所示铜离子的氧化还原反应，析出金属铜沉淀。此外，还将发生亚铜氨盐的分解：



这样，当进塔原料气中CO₂含量增高时，会生成碳酸铜沉淀。这不但使铜氨液中铜氨络离子的含量减少，降低了吸收能力，严重时甚至造成设备堵塞。

但是铜氨液中的氨含量过高，会增加再生时氨的损失。一般铜氨液中的总氨含量维持在9~13克分子/升左右。

铜氨液中的氨容易蒸发而损失。氨损失最大是在再生工序，因此需要经常向铜氨液中补充液氨。补充氨量的大小，根据铜氨液中游离氨含量的高低来决定。

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

一般在操作中，維持游离氨濃度在 2 克分子/升 为合适。

三、醋酸的含量 进入銅洗的原料气中含有 CO_2 ，若銅氨液中醋酸含量不足，就会生成碳酸銅氨盐，使銅氨液的吸收能力下降。而且醋酸含量过低容易生成碳酸銅沉淀，影响生产。

銅氨液中醋酸含量高，再生时可使銅氨液所吸收的一氧化碳容易逸出，而降低再生气中 CO 分压，有助于銅氨液再生时的完全进行。但其中醋酸含量过高也易造成浪费。通常醋酸含量以超过总銅量 10% 左右为宜。

四、銅氨液中的銅比 銅比表示銅氨液中低、高价銅的相对含量。在总銅不变条件下，增高銅比，也就是增加銅氨液中低价銅的含量，对吸收是有利的。如果在銅洗气中 CO 含量保持一定的前提下，提高銅比，可以增强銅氨液的吸收能力，使銅氨液用量减少，并相应减少蒸汽及冷冻能力的消耗。

但銅比过高，容易产生金屬銅沉淀，使銅氨液中总銅含量降低，反而影响其吸收能力。而且沉淀出来的金屬銅，堵塞設備，妨害生产。銅比过低，即低价銅含量太少，則銅氨液吸收能力减弱，精炼气质量就会因此不能保证。所以銅氨液中的銅比，一般維持在 5~7 范围内为宜。

五、残余 CO 和 CO_2 的含量 再生后的銅氨液中残余 CO 和 CO_2 含量愈低愈好，因为在銅液塔内，銅氨液中的残余 CO 和 CO_2 互成平衡；如果銅氨液中残余 CO 和 CO_2 含量过高，則其吸收气体中的 CO 和 CO_2 就会减少，精炼气中的 CO 和 CO_2 含量就会升高。所以一般控制再生后銅氨液中

CO含量降至 0.005 标准米³CO/米³-銅氨液以下。

銅氨液中除了以上几种成分分子操作上需要維持在适宜条件范围外, 另外还要注意其中的油含量, 銅氨液中油含量在銅液塔中将影响傳质过程的进行。在加热器、水冷器、氨冷器中将影响傳热过程的进行。此外銅氨液中油污增多后, 其中部分低价銅离子被油污所包围, 影响了吸收效率, 堵塞設備和管道, 影响生产的正常进行。因此要求銅液中油含量愈少愈好, 一般要控制在 0.2 克/升以下为宜。

(二) 銅氨液温度

这里所指的銅氨液温度, 是指其进塔的温度, 銅氨液温度与銅洗操作关系很大, 降低温度对吸收反应有利, 可增加其吸收能力。由图 1 可以看出, 銅氨液温度在 10°C 以下, 吸收能力較强, 超过 15°C 則吸收能力迅速降低; 但温度太

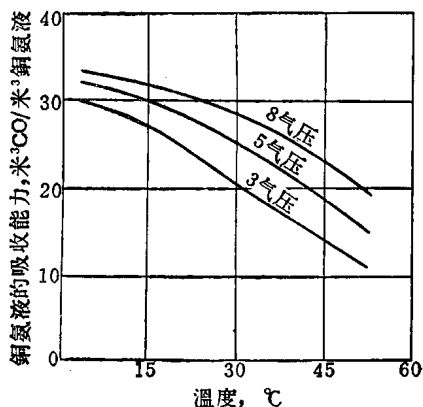


图 1 銅氨液的吸收能力与温度的关系

低，不仅銅氨液粘度增大，使銅液塔阻力增加，而且容易生成碳酸銨結晶，堵塞設備。此外，也易于发生气体带銅氨液的事故。因此其温度一般控制在 $8\sim 15^{\circ}\text{C}$ 范围内为宜。

(三)銅洗操作压力

銅洗操作压力，对銅洗操作的关系也十分密切，銅洗操作压力愈高，则气体中的CO分压愈高，CO在銅氨液中的溶解度也就愈大，因此提高銅洗操作压力，可以提高吸收效率。但CO分压超过 $4\sim 5$ 大气压时，銅氨液吸收能力随压力的增加就很緩慢了(见图2)。当进入气体含CO为 $3\sim 4\%$ 时，与这样的分压相当的总压为 $100\sim 120$ 大气压左右，此即目前采用的銅洗操作压力范围。

选择銅洗操作压力要与銅氨液的吸收能力和其再生情况密切結合；如銅氨液吸收能力强，且再生彻底，銅洗压力就低些，反之銅洗压力就需增高些。小型合成氨厂的銅洗操作压力一般維持在 $90\sim 120$ 大气压左右。

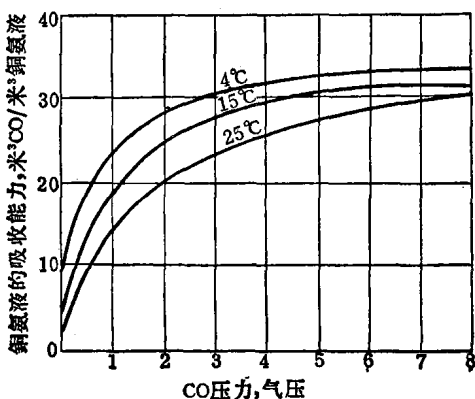


图2 銅氨液的吸收能力与压力的关系

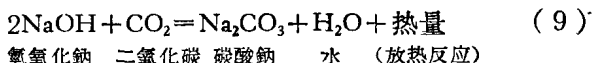
(四) 銅氨液流量

銅氨液流量是指在單位時間內進入銅液塔的銅氨液量。在一定的銅氨液成分、銅氨液溫度和銅洗操作壓力下，一定的气体流量和气体成分应有相应数量的銅氨液流量。增加銅氨液流量，就可以減輕單位體積銅氨液的吸收負荷，降低精煉氣中的 CO 、 CO_2 的含量。但銅氨液流量太大不僅浪費了動力及蒸汽的消耗，而且容易引起气体帶液事故。故其流量一般維持在 $4 \sim 5 \text{ 米}^3\text{-銅氨液/噸-氨}$ 左右為宜。

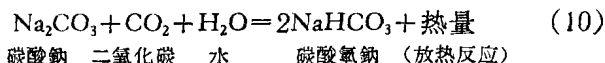
第二章 用氫氧化鈉溶液吸收二氧化碳的原理

第一節 吸收原理

原料氣經過銅洗之後，如果銅氨液吸收能力強，出銅液塔的气体中 CO_2 可降至 10PPM 以下，無須再用鹼洗，因此目前在小型合成氨廠中，有一部分廠已去掉鹼洗。但如果出銅液塔的气体中 CO_2 含量很高，那麼就必須用 NaOH 溶液將其除淨，才能獲得純潔的精煉氣。鹼液吸收 CO_2 是依靠鹼液中的 NaOH 與 CO_2 作用後，生成新的極穩定的化合物。所以鹼液對 CO_2 具有非常高的吸收能力，可將銅洗氣中殘余的 CO_2 吸收得非常完全。其反應如下：



生成的碳酸鈉也有吸收 CO_2 的能力，其反應如下：



碳酸鈉虽能吸收 CO_2 ，但反应速度很慢，吸收效率很差，且生成的碳酸氫鈉容易析出結晶，堵塞設備，增加碱洗塔的阻力。所以工业上不用碳酸鈉溶液来清除銅洗气中的 CO_2 。在使用 NaOH 溶液吸收 CO_2 的过程中，当 NaOH 溶液尚未完全变成 Na_2CO_3 之前，就需要换新的碱液。

第二节 碱洗操作条件的选择

(一) 碱液浓度

碱液中 NaOH 的含量叫碱液浓度。新换碱液中的 NaOH 含量，約在 50~70 克/升左右，其比重在 15°C 时为 1.04~1.08。

碱液吸收 CO_2 的反应速度，是随着碱液中氢氧化鈉含量的增高而加快的，所以提高碱液中的氢氧化鈉含量，对吸收 CO_2 是有利的。但碱液中氢氧化鈉的含量过分增高，会使碱液的粘度增大，容易造成气体带碱液的事故，而且当管綫有泄漏时，碱的损失也将增大，对操作人員的危害也会加大。碱液浓度过低会使吸收效率迅速下降，使精炼气的质量不能保証。

碱液吸收 CO_2 后，其中 NaOH 含量漸减， Na_2CO_3 含量漸增；为了保証精炼气的质量及防止 NaHCO_3 沉淀出来，就需在 NaOH 含量降到一定程度(15 克/升)时，更換新的碱液。

在冬天，因碱的溶解度較小，故碱液浓度不应大于 6%；但在夏天，可以較濃一些，可在 7~8% 左右。

(二) 碱液温度

提高碱液温度，可以降低碱液的粘度，但温度太高会使精炼气温度升高，影响压缩机的打气效率。降低碱液温度，对吸收有利，可以提高碱洗效果；但温度太低，碱液的粘度

增大，容易造成气体将碱液带到压缩机的事故，并使 Na_2CO_3 容易结晶析出，将设备堵塞，妨害生产，所以碱液温度一般维持在 22°C 左右。

因碱液吸收 CO_2 的反应速度很快，而且又是不可逆反应，所以操作压力对碱液的影响不大。

第三章 铜氨液再生原理及铜的氧化和还原

第一节 铜氨液再生原理

(一) 再生过程和化学反应

铜氨液在铜液塔中吸收 CO 、 CO_2 、 O_2 和 H_2S 以后，便失去了原有的吸收能力，需用减压加热法，使铜氨液吸收的气体解吸，以恢复它的吸收能力。同时使在铜氨液中被氧所氧化成的部分高价铜，还原成低价铜；并将铜比调节到保证不生成金属铜沉淀，而又使铜氨液吸收能力达到最强的范围内。

恢复铜氨液吸收能力的过程，称为铜氨液的再生；这是一个解吸过程，与铜氨液吸收气体的过程，恰恰相反。其化学反应如下：

