

А. Т. ЗОТОВ

МОЧЕВИНА



ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ ИЗДАТЕЛЬСТВО
ХИМИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва · 1963

В книге рассмотрены применение мочевины в народном хозяйстве, ее физические и химические свойства, изложены теоретические основы синтеза мочевины, описаны промышленные схемы ее производства и освещены некоторые вопросы эксплуатации цехов мочевины.

Книга рассчитана на работников химической промышленности и может быть полезной студентам химико-технологических вузов и техникумов. Она является также доступным пособием для читателей, желающих получить представление о мочевине, приобретающей важное значение в качестве ценной добавки к кормам для скота, азотного удобрения и полуфабриката для получения синтетических полимеров.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Введение	7
Г л а в а I. Применение мочевины	13
Мочевина в сельском хозяйстве	13
Мочевина как азотное удобрение	13
Мочевина в животноводстве	21
Мочевина в промышленности	26
Г л а в а II. Физико-химические свойства мочевины	29
Физические свойства	29
Химические свойства	39
Термическое разложение	40
Взаимодействие с минеральными кислотами и щелочами	47
Взаимодействие с солями и другими неорганическими соединениями	49
Взаимодействие с органическими соединениями	52
Обнаружение и количественное определение	54
Г л а в а III. Сырье для синтеза мочевины	56
Аммиак	56
Двухокись углерода	62
Г л а в а IV. Теоретические основы промышленного синтеза мочевины из аммиака и двухкиси углерода	65
Образование и свойства карбамата аммония	65
Влияние различных факторов на процесс синтеза мочевины	73
Г л а в а V. Переработка продуктов синтеза мочевины	91
Дистилляция плава мочевины	91
Переработка водных растворов мочевины	95
Очистка от примесей	96
Выпаривание	98
Кристаллизация и гранулирование мочевины	100
Сушка и охлаждение мочевины	104
Упаковка, хранение и перевозка мочевины	106

Глава VI. Промышленные схемы производства мочевины из аммиака и двуокиси углерода	109
Схемы однопроходные, или разомкнутые	111
Схемы полностью замкнутые, или с полным рециркулом	112
Схемы с прямым рекомпримированием смеси не прореагировавших газов	112
Схемы с предварительным разделением возвращающихся в цикл NH_3 и CO_2	114
Схемы с жидкостным рециркулом NH_3 и CO_2 в виде суспензии карбамата аммония в масле	121
Схемы с жидкостным рециркулом NH_3 и CO_2 в виде водных растворов аммонийных солей	124
Схемы с частичным рециркулом, или полузамкнутые	141
Основные аппараты	142
Глава VII. Эксплуатация промышленных установок	153
Технологический режим	153
Контроль и автоматизация производственных процессов	155
Техника безопасности	156
Приложения	161
Предметный указатель	171

ПРЕДИСЛОВИЕ

В связи с высокой эффективностью применения мочевины в различных отраслях народного хозяйства, особенно в сельском хозяйстве, решениями партии и правительства намечено резкое ускорение темпов развития производства этого ценного продукта.

За последние годы в периодической печати появилось значительное число обстоятельных статей советских и зарубежных авторов по различным вопросам теории и практики производства мочевины. Однако до настоящего времени в нашей литературе отсутствует современное руководство по производству и применению мочевины, что затрудняет подготовку специалистов для этой быстро развивающейся отрасли азотной промышленности.

Цель предлагаемой читателю книги — восполнить в какой-то мере этот серьезный пробел и кратко, в возможно доступной форме сзнакомить читателей со свойствами, технологией производства и основными областями применения мочевины. В то же время автор неставил перед собой задачу дать исчерпывающее обобщение всех имеющихся в его распоряжении данных.

При написании книги были использованы некоторые опубликованные материалы ГИАП.

Учитывая, что данная книга является фактически первой попыткой систематического изложения вопросов производства и применения мочевины, автор будет признателен за все критические замечания, относящиеся к содержанию книги.

Автор выражает благодарность докт. техн. наук И. Ф. Голубеву за любезно предоставленные материалы по некоторым физическим свойствам мочевины, а также канд. техн. наук Н. А. Гольдбергу и инж. Е. Я. Мельникову за ценные советы и замечания, сделанные ими при просмотре рукописи.

А. Зотов

ВВЕДЕНИЕ

Мочевина, или карбамид, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является конечным продуктом белкового обмена в организме человека, млекопитающих, рыб, птиц и некоторых пресмыкающихся. Она выделяется почками и частично потовыми железами позвоночных. В небольших количествах мочевина содержится в крови, лимфе, слюне и молоке животных, а также в соках некоторых растений.

Мочевина была открыта в XVIII столетии. Известные химики того времени Г. Бургаве, А. Маргграф и К. Шееле обнаружили в моче млекопитающих какое-то особое вещество, однако определить его состав не удалось. Приоритет в открытии мочевины принадлежит французскому химику И. Руэлю мл., который в 1773 г. установил, что при экстрагировании спиртом остатка от выпаривания мочи человека после удаления растворителя остается «мыльное вещество». Впервые указанное соединение было выделено (в виде нитрата) в 1798 г. французскими учеными Л. Вокленом и А. Фуркруа, которые и дали ему название «мочевина», сохранившееся до настоящего времени. В 1812 г. Г. Дэви, исследуя реакцию взаимодействия аммиака с фосгеном, получил мочевину и описал ее внешний вид. Наконец, в 1818 г. английский химик и врач У. Праут с большой для того времени точностью установил состав мочевины, выделенной из мочи.

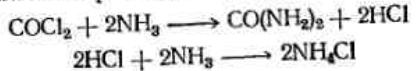
Первый синтез мочевины был осуществлен в 1828 г. немецким химиком Ф. Вёлером. Он показал, что при выпаривании раствора циановокислого аммония (смеси сульфата аммония и цианата калия) последний превращается в мочевину. По современным представлениям, при этом происходит изомеризация циановокислого аммония:



Практического интереса эта реакция не представляла. Однако она явилась одновременно первым синтезом продукта животного происхождения вообще, и в этом ее огромное историческое значение. Открытие Ф. Вёлера положило начало современной органической химии и ликвидировало господство виталистических представлений в науке.

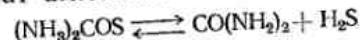
Для получения синтетической мочевины был предложен целый ряд методов, но подавляющее большинство из них не имело применения в промышленности вследствие серьезных трудностей при их реализации. Поэтому, не останавливаясь на подробностях, приведем в качестве примеров лишь некоторые из этих методов.

Мочевина может быть синтезирована путем обработки фосгена аммиаком (метод Сименса); при этом получается также хлористый аммоний:

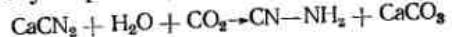


Кроме мочевины и хлористого аммония, в данном процессе образуются циамелид, циануровая кислота, аммелид и биурет.

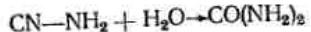
По методу Клеменса мочевину можно получать через тиокарбамат аммония:



Цианамидный метод производства мочевины заключается во взаимодействии цианамида кальция с водой и двуокисью углерода (или серной кислотой):



После фильтрования раствор цианамида подкисляют разбавленной серной кислотой и нагревают до 50–70°C; в результате гидролиза цианамид превращается в мочевину:



По окончании процесса раствор мочевины нейтрализуют карбонатом кальция, отфильтровывают от выпавшего осадка CaSO_4 и упаривают; мочевину выпускают в виде кристаллического или гранулированного продукта. На различные варианты описанного метода в свое время было выдано много патентов. Однако на практике его реализация связана со значительными трудностями

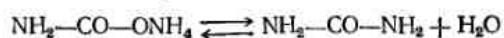
вследствие того, что цианамид кальция не является веществом определенного и постоянного состава, а также в связи с неизбежным образованием в процессе производства побочных продуктов, загрязняющих мочевину. По этому весьма неэкономичному методу в период первой мировой войны в США и Канаде действовали небольшие установки. Сейчас цианамидный метод полностью потерял свое значение и не применяется вследствие неконкурентоспособности по сравнению с другими, более совершенными методами, по которым в качестве азотного сырья используют аммиак. Стоимость азота в цианамиде настолько превосходит стоимость азота в аммиаке, что технико-экономические показатели методов оказываются несопоставимыми.

В настоящее время мочевину производят в промышленном масштабе из аммиака и двуокиси углерода по методу русского химика А. И. Базарова (1845–1907). В 1868 г. Лейпцигский университет присудил ему степень доктора философии за диссертацию «Прямое получение мочевины из углекислоты и аммиака». В 1870 г. А. И. Базаров опубликовал результаты своих работ в этой области*.

Основываясь на том, что карбамат аммония можно получить путем прямого взаимодействия аммиака и двуокиси углерода:



а $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ по составу отличается от NH_2CONH_2 только одной молекулой воды, А. И. Базаров пришел к выводу, что можно отщепить эту молекулу H_2O и получить мочевину. В склянке Вульфа, заполненной абсолютным спиртом, он приготовил карбамат аммония из чистых исходных компонентов (NH_3 и CO_2), выделил и тщательно высушил образовавшийся продукт, затем в течение нескольких часов нагревал его при 130–140°C в запаянной стеклянной трубке. При этом А. И. Базаров заметил, что процесс отщепления воды от $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ не идет до конца, т. е. между реакциями дегидратации карбамата аммония и гидролиза мочевины устанавливается равновесие:



* A. Bazarov, J. prakt. Chem., [2], № 1, 283 (1870).

Открыв затем трубку, из которой выделились NH_3 и CO_2 , он растворил остаток в воде и упарил раствор. Определив, что полученный продукт по внешнему виду и некоторым свойствам тождественен с мочевиной, А. И. Базаров при помощи элементарного анализа нашел, что содержание азота в этом продукте составляло 46,69% (против 46,65% по теории).

Почти через 30 лет после открытия А. И. Базарова ту же реакцию исследовал Л. Буржуа (1897), проводивший опыты с карбаматом аммония ($\text{NH}_4\text{COONH}_2$), карбонатом аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), бикарбонатом аммония (NH_4HCO_3) и полуторным карбонатом аммония ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$). Нагревая эти продукты в стальном реакторе до 130°C, он синтезировал мочевину (степень конверсии 1,5—9,5%). Таким образом, было подтверждено, что в указанных условиях мочевину можно получить не только из карбамата аммония, но и из других углекислых солей аммония. При этом Л. Буржуа отмечал, что в процессе конверсии реакционная смесь оказывает сильное коррозионное действие на стальной реактор.

В дальнейшем на основе работ А. И. Базарова в различных странах были проведены многочисленные теоретические и экспериментальные исследования и найдены решения важных узловых вопросов, относящихся к проблеме синтеза мочевины из амиака и двуокиси углерода. Однако промышленное развитие этот синтез получил уже в XX столетии после того, как были созданы мощности по синтетическому амиаку и возникла потребность в мочевино-альдегидных полимерах.

В 1922 г. в Германии (г. Оппау) построена первая промышленная установка для выпуска мочевины. В последующие годы были разработаны и реализованы разнообразные весьма совершенные технологические схемы, что позволило значительно улучшить технико-экономические показатели производства мочевины и снизить стоимость в ней единицы азота, приблизив ее к стоимости единицы азота в амиачной селитре (нитрате аммония).

Начало промышленного производства синтетической мочевины в качестве минерального (азотного) удобрения относится также к 20-м годам текущего столетия. В 1924 г. мочевина была впервые выпущена как товар-

ный продукт («флоранид») Баденской анилино-содовой фабрикой (Германия).

До последнего десятилетия масштабы производства мочевины во всех странах с развитой химической промышленностью оставались столь ограниченными, что серьезно учитывать роль и значение этого продукта в ассортименте и общем балансе выработки и потребления минеральных удобрений по существу не приходилось. К моменту окончания второй мировой войны суммарная мировая мощность установок по производству мочевины составляла всего лишь несколько десятков тыс. т, тогда как мировое производство минеральных удобрений к этому времени достигло нескольких десятков миллионов тонн.

В конце сороковых годов и особенно за истекшее десятилетие динамика роста выработки мочевины резко меняется, и эта отрасль азотной промышленности начинает развиваться ускоренными темпами. Так, если на 1/1 1950 г. мировые мощности по производству мочевины (без СССР) равнялись 230 тыс. т в год (в том числе США — 150, Западная Европа — 50, Япония — 20, остальные страны — 10), то на 1/1 1962 г. они увеличились более чем в 13,8 раза и составляли уже 3185 тыс. т в год, в том числе Азия — 1225, Америка — 1035, Западная Европа — 815, Африка (Южно-Африканская Республика) — 110.

Ниже приведены суммарные мощности по производству мочевины в 1962 г. (в тыс. т в год) за рубежом (без стран социалистического лагеря):

	Америка		Азия
США	900	Япония	800
Канада	100	Южная Корея	170
о. Тринидад	35	Индия	140
		Пакистан	115
Западная Европа			
Италия	180		
Нидерланды	170		
ФРГ	155		
Англия	80		
Норвегия	75		
Бельгия	70		
Франция	70		
Австрия	15		

Из приведенных данных следует, что производственные мощности по мочевине за 1950—1961 гг. возросли: в Японии — в 40 раз, в Западной Европе — в 16,3 раза и в США — в 6 раз. По предварительным подсчетам, мощность мирового производства мочевины в 1963 г. составит около 4 млн. т в год и в дальнейшем, по-видимому, увеличится.

В СССР на протяжении последних трех десятилетий ведутся обширные теоретические и экспериментальные работы в области исследования процессов, связанных с производством мочевины из аммиака и двуокиси углерода. Еще в 30-х годах были построены модельная и опытно-промышленная установки по получению мочевины, в 1942—1943 гг. пущен первый, крупный для того времени цех. В настоящее время построены по отечественным проектам и работают ряд мощных цехов, вырабатывающих мочевину.

В качестве удобрения мочевина ранее широко не применялась в СССР. Масштабы ее производства до последнего времени обеспечивали, да и то не в полной мере, только потребности промышленности. Достаточно сказать, что в 1958 г. общая доля мочевины в балансе азотных удобрений составляла всего 1% (в пересчете на азот).

Семилетним планом развития народного хозяйства СССР и Программой КПСС намечено значительное увеличение производственных мощностей по всему ассортименту азотных удобрений, и в частности по мочевине. В конце 1961 г. уровень производства мочевины в СССР почти в 6 раз превысил уровень 1958 г. (1958 г.—100%, 1959 г.—157%, 1960 г.—276%). В 1962 г. по масштабам выработки этого продукта СССР занимал третье место в мире после США и Японии.

Глава I

ПРИМЕНЕНИЕ МОЧЕВИНЫ

Ускоренные темпы наращивания производственных мощностей по мочевине в наиболее развитых странах обусловлены необходимостью покрытия все возрастающих потребностей промышленности и сельского хозяйства. Быстрый рост промышленного производства создает предпосылки для его технического совершенствования, а следовательно, для улучшения технико-экономических показателей, повышения качества и удешевления стоимости продукции, что в свою очередь обеспечивает благоприятные условия для расширения потребления мочевины.

Ниже рассматриваются вопросы использования мочевины в сельском хозяйстве в качестве белковой подкормки в животноводстве и минерального удобрения, а также в промышленности как одного из компонентов в процессах производства ряда химических продуктов.

МОЧЕВИНА В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Мочевина как азотное удобрение

С каждым годом спрос на мочевину в мировом сельском хозяйстве непрерывно возрастает. Это объясняется рядом достоинств, которыми обладает мочевина. Одним из основных требований к мочевине, выпускаемой в качестве азотного удобрения, является ее дешевизна. Стоимость единицы питательного вещества — азота в мочевине должна быть близка к стоимости единицы азота в других видах удобрений.

Ценные свойства мочевины как удобрения были обнаружены давно. Однако почти до 50-х годов текущего столетия мочевина могла лишь условно считаться удоб-

рением, по существу же она даже не числилась в номенклатуре основных видов минеральных удобрений. Причиной этого была весьма высокая стоимость продукта, обусловленная несовершенством методов его получения. Благодаря серьезному техническому прогрессу, достигнутому в производстве мочевины за последние годы, ее стоимость по сравнению с довоенным уровнем снизилась в 10 раз. Например, в США в настоящее время стоимость единицы азота в мочевине всего на 20% больше, чем в аммиачной селитре.

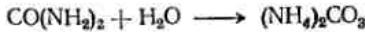
В СССР в результате проведения широких научно-исследовательских и проектно-конструкторских работ в области промышленного синтеза мочевины показана возможность значительного снижения себестоимости единицы азота в карбамиде. По последним проектным данным, она всего на 7—15% превышает себестоимость единицы азота в аммиачной селитре, являющейся сейчас наиболее распространенным и дешевым азотным удобрением; стоимость же единицы азота, внесенного в почву, для мочевины и аммиачной селитры может стать практически одинаковой (см. ниже). При положительном решении некоторых технических проблем в области усовершенствования производства мочевины ее стоимость еще снизится.

При оценке агрохимических свойств любого азотного удобрения современная сельскохозяйственная наука предъявляет требование, заключающееся в том, чтобы азот находился в такой форме, которая легко усваивается растениями. Практически это определяется по скорости и степени растворения азотного удобрения в воде. Мочевина удовлетворяет этому требованию: она хорошо растворяется в воде (см. Приложения III и IV), азот мочевины легко усваивается растениями. В отношении усвояемости азот мочевины приравнивается к азоту, содержащемуся в таких удобрениях, как сульфат и фосфаты аммония.

Известно, что по химическому составу азотные минеральные удобрения делятся на аммиачные, нитратные, амидные и комбинированные. К аммиачным относятся удобрения, содержащие азот в виде катиона NH_4^+ , как, например, сульфат, нитрат, хлорид, фосфаты аммония и т. д. К нитратным относятся азотнокислотные удобрения (селитры), содержащие азот в виде аниона NO_3^- ,

например ниграты кальция, патрия и калия. В амидной форме азот содержится в составе NH_2 -группы (например, мочевина). Комбинированные удобрения содержат азот в различных формах трех указанных групп, например аммиачная селитра NH_4NO_3 , сульфат-нитрат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ и т. п.

Растворяясь в почвенной влаге, аммиачные удобрения в результате деятельности микроорганизмов почвы нитрифицируются, т. е. окисляются до азотнокислых соединений, или, иначе говоря, переходят в нитратную форму, наиболее быстро усвояемую растениями. Азот мочевины в почве подвергается аналогичному биологическому воздействию микроорганизмов и очень быстро превращается в карбонат аммония



т. е. переходит из амидной в аммиачную форму, которая затем нитрифицируется. В этой связи мочевину можно рассматривать с агрохимической точки зрения как своего рода стабильную форму карбоната аммония. Очевидно, процесс нитрификации азота мочевины проходит тем интенсивнее, чем богаче почва нитрифициирующими бактериями. Следовательно, на таких почвах действие мочевины будет проявляться наилучшим образом. Поэтому ее рекомендуют применять для внесения в почву, например, под садовые культуры. При этом отмечается, что использование мочевины под виноград, корнеплоды, хмель и табак приводит к повышению урожайности данных культур и улучшению их качества.

Вопрос о химическом составе и растворимости в почвенной влаге, помимо прямого отношения к усвояемости азота мочевины растениями, имеет и другие существенные особенности. Известно, что питательной средой, которая снабжает растения всеми необходимыми для их жизни питательными веществами, являются воздух и почва. Поэтому одно из главных требований сельскохозяйственной науки состоит в том, чтобы физиологическая реакция вносимого удобрения соответствовала составу и реакции почвы, к изменениям которых растение весьма чувствительно.

В связи с этим при оценке того или иного удобрения в агрохимии различают, кроме химической, так назы-

Таблица 2

Физиологическая щелочность азотных удобрений

Удобрение	Содержание азота %	Эквивалентная щелочность $t \text{ CaCO}_3$	
		на 1 т удобрения	на 1 т азота
Цианамид кальция	22	0,55	2,5
Нитрат натрия	16,4	0,295	1,8
Нитрат калия	13	0,26	2,0
Нитрат кальция	15	0,202	1,347

Известково-аммиачная селитра, содержащая 20,5% азота, представляет собой практически нейтральное удобрение.

Как видно из табл. 1, мочевина обладает сравнительно малой физиологической кислотностью и довольно близка к физиологически нейтральным тукам, что является ее достоинством.

Известно, что физиологическая кислотность азотных удобрений не отражается на их эффективности, если они используются на почвах, в которых содержится достаточно количество извести. Но на кислых подзолистых почвах применение физиологически кислых удобрений приводит к еще большему подкислению почвы, что всегда вызывает снижение урожайности сельскохозяйственных культур. Поэтому для предотвращения дальнейшего ухудшения почвы при употреблении физиологически кислых форм удобрений должно производиться известкование почвы или самих удобрений.

Из сказанного следует, что необходимость нейтрализации кислых форм удобрений неизбежно связана с их удорожанием, а также с увеличением трудовых затрат.

Кислотный же эквивалент мочевины, т. е. количество углекислого кальция, требуемое для нейтрализации образующейся в почве кислоты, на 1 т внесенного азота составляет 1,78 $t \text{ CaCO}_3$ (аналогично аммиачной селитре), в то время как на 1 т азота других удобрений (сульфат аммония, хлористый аммоний, аммофос, дигидрофоска) количество CaCO_3 примерно в 3 раза больше.

Таблица 1

Физиологическая кислотность азотсодержащих удобрений

Удобрение	Содержание азота %	Эквивалентная кислотность $t \text{ CaCO}_3$	
		на 1 т удобрения	на 1 т азота
Хлористый аммоний	26,1	1,39	5,325
Сульфат аммония	21,1	1,13	5,355
Диаммофос	16	0,892	5,575
Мочевина	46,5	0,828	1,78
Нитрат аммония	35	0,63	1,8
Аммофос	11	0,55	5,0
Нитрофоска	15	0,528	3,52

Подсчитано, что расходы на внесение 1 т CaCO_3 в почву равны приблизительно 6 руб. Поэтому необходимость известкования кислых почв при применении азотных удобрений с большим кислотным эквивалентом значительно удорожает стоимость единицы содержащегося в них азота.

Мочевина как амидная форма удобрения менее подвержена вымыванию из почвы, чем аммиачная селитра, в которой половина всего количества азота находится в нитратной, более подвижной форме. Объясняется это очень быстрым превращением (под влиянием фермента уреазы) азота мочевины из амидной формы в аммиачную (карбонат аммония), которая легко адсорбируется почвой.

Таким образом, содержащийся в мочевине азот более продолжительное время сохраняется в почве около растения.

Это позволяет эффективно использовать азот карбамида в районах поливного земледелия и областях, где выпадают обильные осадки.

Мочевина отличается от нитрата аммония и других азотных удобрений также тем, что не создает очагов повышенного осмотического давления благодаря отмеченной выше способности аммиачной формы легко адсорбироваться почвой.

Поэтому мочевину можно в широких масштабах применять для удобрения ряда овощных, плодовых и других культур.

В качестве примеров можно указать на использование мочевины под такие растения, как хлопчатник и кукуруза, которые на ранних стадиях своего развития весьма чувствительны к повышению осмотического давления почвенного раствора.

Следует отметить высокое содержание азота в мочевине (теоретически 46,65% в амидной форме) и отсутствие ненужных растению балластных составных частей.

Так, теоретическое содержание азота в мочевине на 33,3%, а фактическое (по товарной продукции) — на 36,2% выше, чем в аммиачной селитре, и соответственно в 1,79—1,93; 2,2—2,26 и 2,79—3,56 раза больше, чем в хлористом аммонии, сульфате аммония и нитрате кальция.

Практически это означает, что расходы на тару, транспорт, хранение и внесение этих азотных удобрений в почву будут соответственно выше по сравнению с расходами для мочевины.

Поскольку количество связанного азота в удобрениях, производимых промышленностью Советского Союза, в ближайшие годы достигнет десятков миллионов тонн, то станет очевидной заинтересованность сельского хозяйства в применении удобрений с высоким содержанием питательных веществ.

Любое твердое минеральное удобрение должно обладать хорошими физико-химическими свойствами, т. е. быть сухим, негигроскопичным, стабильным по составу, безопасным в обращении (нетоксичным, непылящим, пожаро- и взрывобезопасным), не слеживаться, хорошо рассеиваться. Мочевина в общем удовлетворяет перечисленным требованиям.

Недостатком мочевины является сравнительно высокая гигроскопичность: примерно такая же, как для сульфата аммония и хлористого аммония, но более низкая, чем для нитратов кальция, аммония и натрия. Гигроскопичность азотных удобрений характеризуется данными Приложения I (гигроскопичность выражена как равновесная влажность воздуха над насыщенными растворами солей, в % от абсолютной влажности воздуха над водой при той же температуре). Известно, что гигроскопичные удобрения могут слеживаться, особенно если они длительное время хранятся в условиях большой относительной влажности воздуха. При этом возможность их рассева при внесении в почву иногда крайне затрудняется. Поэтому для улучшения рассеиваемости мочевину целесообразно выпускать в виде сухого гранулированного удобрения (см. стр. 103).

В условиях правильного хранения мочевина сохраняет стабильный химический состав. Содержание мелочи и пыли в гранулированной мочевине сведено до минимума и не превышает установленных стандартом норм.

Мочевина не ядовита, но применение ее не по назначению и произвольное обращение с ней, как и со всяkim химикатом, недопустимо. Она относится к числу пожаро- и взрывобезопасных удобрений. Однако следует помнить о ее чувствительности к нагреванию и возмож-

ности разложения при определенных температурах с выделением аммиака.

В последние годы в Советском Союзе и за рубежом проводятся исследовательские и опытные работы в области промышленного производства и применения в качестве удобрений продуктов конденсации мочевины с формальдегидом (см. также стр. 27). Особенность мочевино-формальдегидных удобрений (МФУ) заключается в том, что содержащийся в них азот находится в форме, нерастворимой (или слаборастворимой) в воде, но полностью усваиваемой растениями. Вследствие этого введенный в почву азот не вымывается почвенными водами, а сохраняется длительное время возле корней растения в качестве источника его питания.

Здесь необходимо сделать пояснение. Как уже отмечалось, мочевина хорошо растворима в воде и потому растения легко усваивают азот удобрения. Это особенно важно, например, при подкормке, когда растению необходима быстрая подача азотного питания. Однако высокая растворимость и подвижность азотного удобрения в почве не всегда желательны, поскольку в данном случае значительная часть азота может легко вымываться из почвы. Прежде всего это относится к районам с достаточным увлажнением почвы, а также к районам с жарким климатом, где высокая подвижность удобрений служит причиной потерь азота для растений: удобрение выносится на поверхность почвы по капиллярам вместе с восходящими потоками влаги. Такие потери достигают иногда весьма значительных размеров. Например, во влажных субтропических районах СССР коэффициент полезного использования азотных удобрений растениями на чайных плантациях составляет всего 20—25%, причем вымывается из почвы атмосферными осадками (часто ливневого характера) не менее 50—60% внесенного азота. Очевидно, что применение при этом мочевино-формальдегидных удобрений более эффективно, чем использование мочевины.

По мнению агрохимиков, хорошо усваиваемые растениями, но плохо растворимые в воде удобрения ценные не только на сильно увлажненных почвах, но и в любых почвенно-климатических условиях. Поэтому скорейшее внедрение таких удобрений, и, в частности МФУ, приобретает большое народнохозяйственное значение.

Мочевина может употребляться не только как одностороннее азотное удобрение, но и в качестве азотсодержащего компонента при получении твердых смешанных удобрений. Кроме того, мочевина находит в сельском хозяйстве некоторых стран применение в виде водных и водно-аммиачных растворов (аммиакатов), нередко в смеси с другими питательными веществами, необходимыми для растений. В США подобные растворы используются так широко, что для их приготовления расходуется около половины всего количества мочевины, идущей на удобрение. В частности, установлено, что при малом содержании биурета водные растворы мочевины с успехом применяются для внекорневой подкормки растений путем орошения листьев с помощью дождевальных установок.

Рассмотрим агрохимическую эффективность мочевины. Агрохимики считают, что для большей части культур внесение в почву единицы азота мочевины позволяет получить такую же прибавку урожая, как и внесение единицы азота аммиачной селитры. На песчаных же почвах, на долю которых приходится около 13 млн. га посевных площадей в нечерноземных западных, северо-западных и центральных областях, в Приуралье и на Украине (северо-запад) мочевина эффективнее, чем NH_4NO_3 .

По данным Ф. В. Турчина, при правильном использовании мочевины как удобрения достигается следующий прирост основной продукции (в тоннах на 1 т азота, вносимого с мочевиной):

Лен-волокно	2
Хлопок-сырец	10—12
Зерно	15
Сахарная свекла	80
Картофель	100
Кукуруза на силос	200—250

Мочевина в животноводстве

За последнее время мочевина все более интенсивно и эффективно применяется в животноводстве в качестве азотсодержащей (белковой) добавки к кормам для скота.

Одной из первостепенных задач, стоящих перед отечественным сельским хозяйством, является резкое увеличение производства мяса, молока и масла.

Семилетним планом развития народного хозяйства СССР и мартовским Пленумом ЦК КПСС (1962 г.) предусмотрены небывало высокие темпы развития животноводства и определены конкретные пути решения этой исключительно важной проблемы. Главным из этих путей является создание прочной кормовой базы.

Вопросы рациональной организации кормовой базы всегда привлекали внимание специалистов сельского хозяйства во всех странах с развитым животноводством. Связанные с этим проблемы становятся особенно актуальными при переходе от низкопродуктивного к высокопродуктивному животноводству.

Рост и нормальная жизнедеятельность любого животного осуществляются за счет питательных веществ, потребляемых с кормом. Для высокоразвитых животных необходимо, чтобы в состав корма входили в определенном количестве и соотношении полноценные питательные вещества: белки, углеводы (сахар, крахмал, клетчатка), жиры, разнообразные витамины, макро- и микроэлементы (кальций, фосфор, калий, натрий, железо, кобальт, марганец и др.) и вода.

Как известно, белки являются носителями жизни и составляют основу всех организмов. В отличие от растений, синтезирующих белок из некоторых азотсодержащих соединений (азотникислые и аммониевые соли, мочевина и др.), животные могут строить белки своего тела только из белков, входящих в состав корма, перестраивая их в соответствии с потребностями организма. Животные всех видов и возрастов весьма чувствительны к количественному недостатку белковых веществ в составе кормового рациона, а также в той или иной степени и качеству белков, характеризуемому наличием в каждом из них определенного набора аминокислот, особенно так называемых «незаменимых аминокислот».

Для обеспечения жизнедеятельности своего организма животные вынуждены восполнять недостаток белков в составе кормового рациона поеданием большого количества малобелкового корма и переваривать избыточные количества других, менее важных питательных веществ. Таким образом, применение неполнцененных по-

белковому составу кормов ведет к нерациональному их перерасходу (примерно на 30—50%), к бесполезному напряжению организма животного, к повышению стоимости продукции животноводства.

В организации кормовой базы нашего животноводства в последние годы произошли большие изменения, главным из которых является интенсивное развитие производства кукурузы.

Это позволяет не только резко увеличить запасы ценных кормов, но и получить максимальное количество кормовых единиц с каждого гектара посева при минимальных эксплуатационных затратах.

Следует, однако, иметь в виду, что грубые (кроме бобовых) и сочные корма являются неполнценными по количеству содержащегося в них перевариваемого белка (40—60% от нормы). Так, например, в расчете на кормовую единицу силос кукурузы с початками содержит 70 г белка, картофель — 54 г, корни сахарной свеклы — 47 г и т. д., тогда как на кормовую единицу требуется 100—110 г перевариваемого протеина (белка). Поэтому для доведения корма до полноценного необходимо обогатить его белком, иначе неизбежен значительный перерасход корма.

Вот почему в нашей стране, наряду с мероприятиями по повышению урожайности, наиболее продуктивному использованию почвы и т. п., в широком масштабе ведутся работы по организации рационального обеспечения животных белком. К ним относятся, например, увеличение производства кормового протеина путем расширения посевов бобовых культур, использование промышленных отходов, содержащих кормовые белки, и т. д. Для этой же цели применяются различные продукты химической промышленности, и в первую очередь мочевина.

Исследованиями советских и зарубежных ученых, а также практикой ряда наших колхозов и совхозов и животноводов США доказано, что 25—30% белка в кормовом рационе жвачных животных можно заменить мочевиной. Ее оказалось возможным эффективно использовать в качестве добавки к кормам жвачных домашних животных (крупного рогатого скота и овец). Мочевина применяется в данном случае в качестве синтетического заменителя белка. Точнее, азот мочевины

используется в качестве исходного компонента в биологическом процессе создания животного белка.

Сущность этого процесса вкратце заключается в следующем. Известно, что у большей части жвачных животных желудок состоит из четырех отделов: рубца, сетки, книжки (у некоторых жвачных книжка отсутствует) и сечуга.

Было обнаружено, что микробы, содержащиеся в большом количестве в рубце жвачных животных, способны синтезировать белки из азота мочевины и углеводов. Сначала микроорганизмы разлагают всю мочевину, поступившую в рубец вместе с кормом, на двуокись углерода и аммиак



после чего аммиак используется теми же микроорганизмами для синтеза белка, а CO_2 выделяется в воздух.

Поступая затем вместе с кормом из рубца в сечугу, микроорганизмы погибают там в кислой среде желудочного сока; синтезированные ими белки под влиянием ферментов разлагаются до аминокислот и, всасываясь в кровь, расходуются на построение животных белков. Иными словами, белки микроорганизмов перевариваются животными, как обычные кормовые белки. При этом сама мочевина служит только биологически приемлемым источником азота и никакой другой питательной ценности даже для микроорганизмов не представляет.

Следует отметить, что микроорганизмы, содержащиеся в рубце жвачных животных, могут перерабатывать в белки лишь определенное количество аммиака, образующегося в результате разложения мочевины. При скармливании же животному больших порций мочевины микрофлора разлагает $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ на составные компоненты, но не успевает превратить в белок весь выделяющийся аммиак. В этом случае избыток аммиака попадает в кровь и вызывает отравление животного.

Необходимо также отметить, что как белковая подкормка мочевина пригодна только для жвачных животных. Для нежвачных животных (лошадей, свиней) и птицы мочевина является вредным веществом даже в малых дозах, так как они не могут ее использовать из-за

отсутствия значительного количества микроорганизмов в желудке.

Использование мочевины в животноводстве позволяет не только восполнить недостаток белка в кормовом рационе жвачных животных, но и высвободить при этом такие высокобелковые концентраты, как жмых, шроты и белки животного происхождения, для употребления их в свиноводстве и птицеводстве. Кроме того, применение мочевины в животноводстве позволяет рационально использовать запасы низкобелковых грубых кормов (стержни початков кукурузы, солома и т. д.).

Опытами установлено, что 1 г мочевины заменяет по количеству перевариваемого азота 2,6 г протеина корма. По данным Н. А. Шманенкова, 1 кг мочевины по количеству образующегося белка может заменить 22—25 кг овса или 6—7,5 кг жмыхов либо шротов*. Опыты, проведенные в Оренбургском научно-исследовательском институте животноводства, дали следующие результаты: при пастбищном кормлении молочных коров (резкий недостаток протеина в кормах) на каждый добавленный к кормам килограмм мочевины получено дополнительно 17 л молока**.

Опытами Всесоюзного института животноводства (на растущих мясо-шерстных овцах) и Донского научно-исследовательского института животноводства (на тонкорунных баранчиках) установлено, что при скармливании животным 1 кг мочевины достигается привес 1,2—2,6 кг (для взрослых маток 1,2—1,5 кг) и настриг чистой шерсти 90—140 г (для взрослых маток 115—160 г)**.

Все эти цифры наглядно показывают, какой огромный эффект может дать широкое применение мочевины в животноводстве.

В настоящее время азотная промышленность вырабатывает в больших количествах кристаллическую мочевину; развивается также производство гранулированной мочевины, специально предназначеннной для употребления в качестве удобрения и белковой подкормки.

* Газета «Сельское хозяйство», № 288, 1959 г.

** А. В. Модянов, А. Я. Григорьева, А. И. Деяткин, Мочевина в кормлении жвачных животных, Луганское книжн. изд., 1959.

Гранулированная мочевина (белые слабоокрашенные гранулы) должна соответствовать следующим требованиям (ГОСТ 2081—63):

Содержание азота (в пересчете на сухой продукт), %, не менее	46
Содержание биурета, %, не более	1
Содержание нерастворимых в воде веществ, свободного аммиака, сульфатов и железа	Не определяется
Влажность, %, не более	0,3

В форме крупных гранул размером 1—2,5 мм (не менее 90% фракции) выпускается мочевина, используемая в качестве удобрения, а в форме мелких гранул размером 0,2—1 мм (не менее 90% фракции) — мочевина, применяемая как белковая подкормка для скота. Для снижения склонности гранулы кормовой мочевины по согласованию с Всесоюзным научно-исследовательским институтом животноводства можно покрывать специальными веществами.

Гранулированная мочевина упаковывается во влагопрочные пяти- или шестислойные бумажные мешки (ГОСТ 2226—62). В качестве дополнительной влагозащитной упаковки может быть применен мешок из полизиленовой пленки, который помещают в бумажный мешок. Вес нетто 30—50 кг.

С согласия потребителей для нужд сельского хозяйства может поставляться техническая (кристаллическая) мочевина марок А и Б (см. стр. 28). В этих случаях содержание в мочевине свободного аммиака, сульфатов и железа и нерастворимых примесей не допускается.

МОЧЕВИНА В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Применение мочевины в промышленности весьма многообразно. В данном разделе лишь в самых общих чертах рассматриваются важнейшие области ее промышленного использования.

Как и в сельском хозяйстве, масштабы потребления мочевины для технических целей растут из года в год. К настоящему времени на долю промышленности приходится около 1/3 от общего мирового потребления мочевины. В странах же, производящих мало мочевины, ее почти целиком расходуют на промышленные нужды.

Например, в Западной Европе расход мочевины на эти цели составляет более 3/4 от общего ее производства.

Наибольшее количество мочевины, применяемой для технических целей, используется при приготовлении продуктов ее конденсации с формальдегидом. Состав и свойства получаемых мочевино-формальдегидных полимеров (МФП), или карбамидных смол, характеризуются большим разнообразием и зависят от условий синтеза (концентрация водородных ионов, соотношение компонентов, температура процесса и др.). Путем рационального выбора соответствующих условий и параметров процесса можно синтезировать различные продукты, используемые в ряде отраслей промышленности.

Особо широкое применение МФП нашли в промышленности пластических масс для изготовления огромного ассортимента изделий, потребляемых в технике и быту. Наряду с пластмассами в последние годы значительное развитие получило производство высококачественных мочевино-формальдегидных kleев, используемых для получения многослойной фанеры. В лакокрасочной промышленности МФП применяют для изготовления мочевинных лаков, а в текстильной — для обработки тканей с целью придания им эластичности, уменьшения сминаемости и повышения их прочности. В бумажной промышленности продукты конденсации мочевины с формальдегидом используются для увеличения механической прочности бумаги, придания ей прозрачности, а также водонепроницаемости. Некоторые типы МФП употребляются в деревообрабатывающей промышленности для пропитки дерева с целью придания ему большей стойкости, в кожевенной промышленности для дубления белых кож и т. д.

Мочевина нашла применение в фармацевтической промышленности для приготовления успокаивающих (адалин, бромурал), снотворных (веронал, люминал) и очечниковых средств, составов для заживления ран и др. Используют при изготовлении дезинфекционных средств, в качестве мягкителя в производстве косметических кремов, она входит в состав некоторых зубных ват и т. п.

В нефтяной промышленности оказалось возможным эффективно использовать мочевину для разделения неф-

тепродуктов методом экстрактивной кристаллизации. Мочевина, как известно, легко и быстро реагирует с углеводородами нормального строения и их производными (спиртами, альдегидами, кетонами, кислотами, сложными эфирами и др.). При этом образуются достаточно устойчивые кристаллические аддукты, или так называемые соединения включения*. После фильтрования можно количественно выделить каждый компонент, входящий в этот комплекс. Метод экстрактивной кристаллизации с помощью мочевины весьма перспективен, например, при подготовке горючих для реактивных двигателей, очистке растительных и смазочных масел жирных кислот, при повышении октанового числа бензинов и петанового числа горючих для двигателей внутреннего сгорания и т. д.

Для технических целей промышленность выпускает мочевину двух марок (ГОСТ 2081—63): марка А — очищенная кристаллическая или таблетированная мочевина (белые кристаллы); марка Б — кристаллическая и таблетированная мочевина (белые, желтоватые или розовые кристаллы).

Техническая мочевина по составу должна удовлетворять следующим требованиям:

	Марка А	Марка Б
Содержание азота (в пересчете на сухой продукт), %, не менее	46,3	46,3
Содержание биурета, %, не более	0,2	0,8
Содержание железа (в пересчете на Fe_2O_3), %, не более	Не определяется	0,005
Содержание нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,02	0,02
Содержание свободного аммиака, %, не более	0,005	0,015
Содержание сульфатов (в пересчете на SO_4^{2-}), %, не более	0,03	0,02
Влажность, %, не более	0,2	1,0

Требования к упаковке технической мочевины те же, что и требования к упаковке гранулированной мочевины (см. стр. 26).

* Подробнее см. А. Е. Чичибанин, Основные направления органической химии, т. I, изд. 7-е, Госхимиздат, 1963, стр. 844.

Глава II

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЧЕВИНЫ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химически чистая мочевина представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, не имеющее запаха. Из водных или спиртовых растворов мочевина кристаллизуется в виде длинных шелковисто-блестящих игл или ромбических призм. Кристаллы мочевины обладают пьезоэлектрическими свойствами, т. е. на гранях кристаллов при их механических деформациях (сжатии, растяжении и т. д.) возникают электрические заряды.

Плотность кристаллической мочевины при 4—20°C равна 1,335 г/см³. Объемный вес свободно насыпанных кристаллов составляет 0,63—0,71 кг/л, причем его колебания зависят главным образом от степени влажности, а также от вида и размера зерен кристаллов. Аэровзвесь является взрывобезопасной, если содержание мочевины в 1 м³ воздуха не превышает 500 г.

Угол естественного откоса к плоскости горизонта (угол покоя) кристаллической мочевины при 10°C и относительной влажности воздуха 60% равен 37°. Углы естественного откоса гранулированной мочевины при различных температурах и относительной влажности воздуха характеризуются данными Приложения II.

Ниже приведены некоторые константы мочевины*:

Константа диссоциации при 25°C	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Коэффициент преломления при 20°C	1,484
Температура плавления, °C	
при 1 atm	132,6 (разл.)
при 300 atm	150

* Здесь и далее величины в скобках приведены в единицах системы СИ.

Теплоемкость	
молекулярная (при 25 °C), кал/моль·град	22,26 (9,3 кДж/моль·град)
удельная (при 20 °C), кал/г·град	0,32 (1,34 кДж/кг·град)
Теплота образования из простых веществ, ккал/моль	-79,634 (-333,6 кДж/моль)
Теплота плавления, ккал/моль	3,6 (15 кДж/моль)
Теплота растворения, ккал/г	
в воде	57,8 (242 кДж/кг)
в этиловом спирте	50,2 (210 кДж/кг)
в метиловом спирте	46,6 (195 кДж/кг)
Теплота сгорания при 20 °C, ккал/моль	151,6 (635 кДж/моль)

Приложение. В вакууме при 120–130 °C мочевина сублимируется (воздействует) без разложения.

Кристаллическая мочевина обладает довольно высокой гигроскопичностью (см. стр. 19 и Приложение I) и, как уже указывалось, хорошо растворяется в воде. С повышением температуры растворимость ее увеличивается и при температуре плавления (132,6 °C) становится практически неограниченной. Данные о растворимости мочевины в воде и свойствах ее водных растворов приведены в Приложениях III–XIV.

На рис. 1 представлена номограмма Фрежака, позволяющая при помощи несложных приемов быстро определять некоторые необходимые данные для системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$. По номограмме находят растворимость мочевины в воде, плотность ее растворов (по кривым плотности, идущим сверху вниз) и давление насыщенных паров (по кривым давления, нанесенным слева направо) в зависимости от температуры и концентрации. По заданным концентрации и давлению можно найти температуру кипения раствора.

Линия, ограничивающая на номограмме сетку кривых и идущая слева направо сначала вниз, а затем после точки излома — вверх, является кривой растворимости и служит для определения концентрации насыщенных растворов мочевины в воде в зависимости от заданной температуры и, наоборот, для определения температуры насыщения раствора до заданной концентрации.

Кривая растворимости позволяет проследить за ходом кристаллизации и изменением концентрации маточного раствора при понижении температуры. При этом следует отметить, что кривая растворимости в точке, соответствующей температуре -12°C , дает эвтектику, отвечающую составу 32% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 68% H_2O . Следо-

вательно, при охлаждении до -12°C из растворов, концентрация которых превышает 32% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, будут выпадать кристаллы мочевины, из растворов концентрацией ниже 32% — кристаллы льда и в эвтектической точке — одновременно кристаллы мочевины и льда.

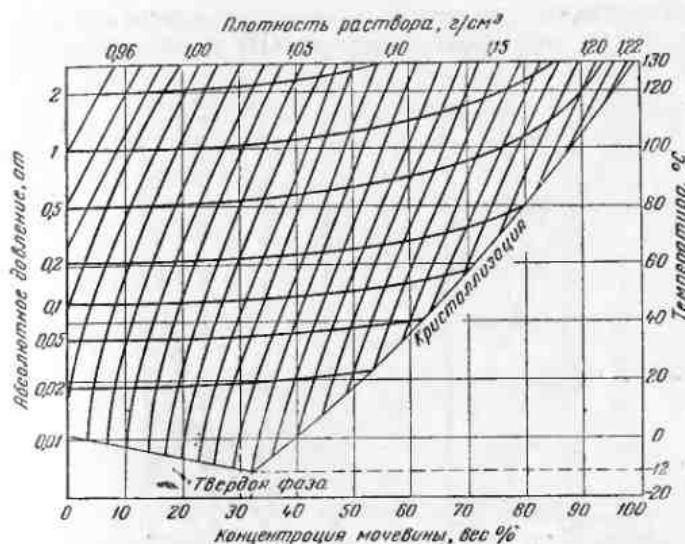


Рис. 1. Номограмма Фрежака для системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{O}$.

Необходимо иметь в виду, что мочевина способна к образованию пересыщенных растворов. Поэтому не следует производить расчеты кристаллизации или обращаться с растворами только исходя из данных, приведенных на диаграмме.

Значительно хуже растворяется мочевина в спиртах (см. Приложение IV). Из ее пересыщенных растворов в метиловом спирте при 0°C и взбалтывании выделяется твердая фаза $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ — соединение, менее растворимое, чем мочевина. В эфире и бензоле мочевина растворяется плохо, а в хлороформе и большей части других органических растворителей она совсем нерастворима.

Мочевина обладает свойством повышать растворимость ряда веществ, поэтому ее используют в фарма-

цевитической промышленности для приготовления инъекционных растворов. Добавление мочевины к некоторым гидратированным солям вызывает их ожигание.

Мочевина хорошо растворяется в жидким аммиаке. Сравнение кривых растворимости карбамида в воде и жидким аммиаке (рис. 2) и данных Приложений III и V показывает, что при пониженных температурах растворимость мочевины в жидким NH_3 несколько меньше,

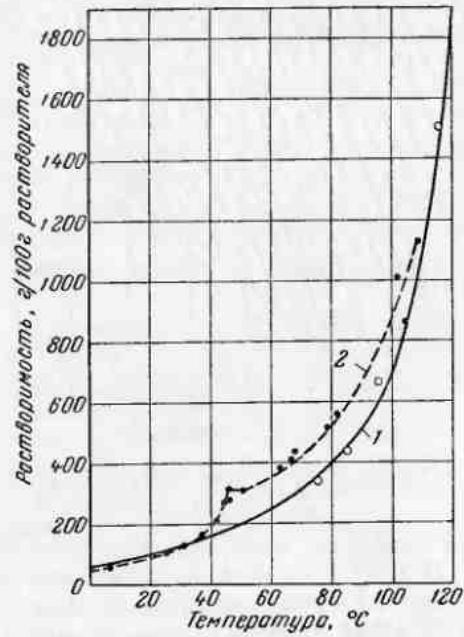


Рис. 2. Кривые растворимости мочевины:
1—в воде; 2—в жидком аммиаке.

чем в воде; при температуре более 30°C растворимость мочевины в жидким аммиаке превышает ее растворимость в воде. В области температур, лежащих ниже 46°C, мочевина образует с аммиаком соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$, состоящее из 77,9% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 22,1% NH_3 ; этот аммиакат может существовать только в растворах, содержащих избыток аммиака.

На рис. 3 приведена диаграмма растворимости мочевины в жидким аммиаке (по данным Иенеке). Из диаграммы видно, что кривая растворимости имеет точку перегиба, которая отвечает указанному выше составу и соответствует температуре плавления (46°C) аммиаката $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$. Участок кривой ниже точки перегиба характеризует растворимость $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$, а участок кривой выше этой точки — растворимость

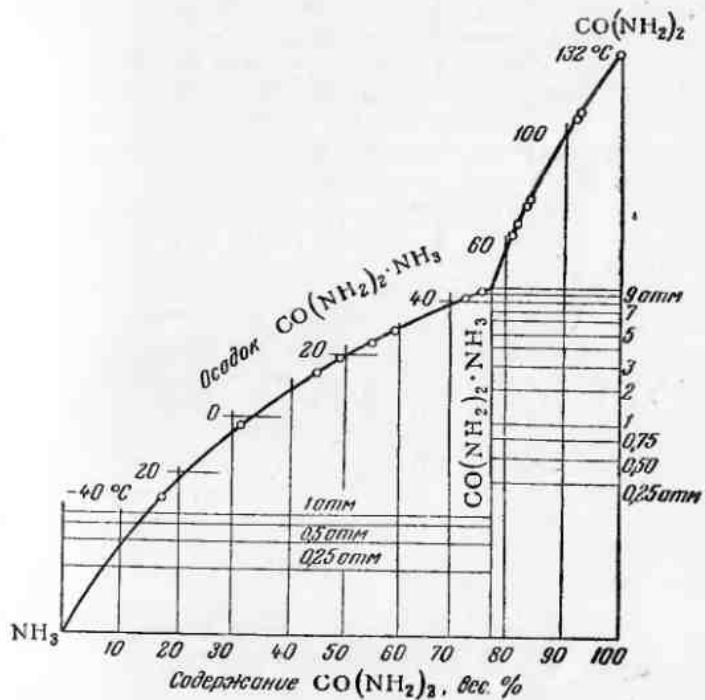


Рис. 3. Растворимость мочевины в жидким аммиаке (диаграмма Иенеке).

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Справа на диаграмме указано давление P насыщенного пара аммиаката при различных температурах. Давление P (в мм рт. ст.) для любой температуры T (в $^{\circ}\text{K}$) можно вычислить по формуле:

$$\lg P = -\frac{7820}{4,57T} + 9,2$$

Способность мочевины хорошо растворяться в жидким аммиаке широко используется при ее промышленном синтезе, а также в производстве аммиакатов.

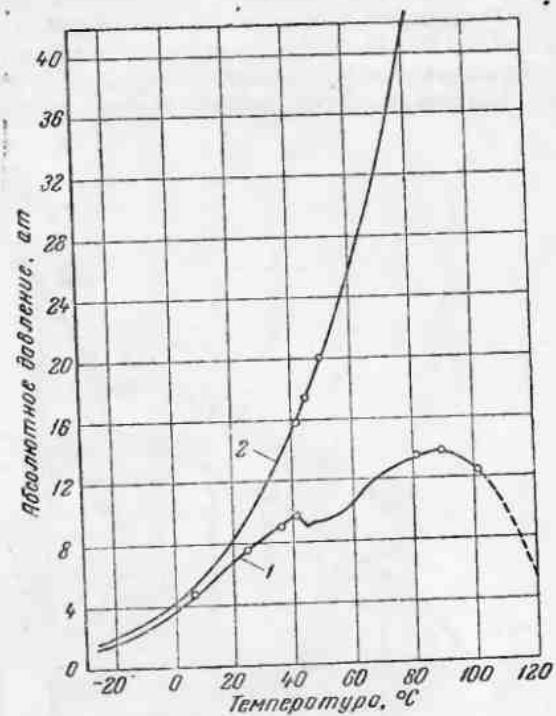


Рис. 4. Давление паров над насыщенными растворами мочевины в жидким аммиаке (1) и над жидким аммиаком (2).

При растворении в жидким аммиаке мочевина, подобно другим растворяемым в нем органическим и неорганическим соединениям, значительно понижает давление паров над раствором. Из данных, приведенных на рис. 4 и в Приложении X, видно, что при 15–20°C снижение давления относительно невелико. При повышенных температурах давление паров над насыщенными растворами мочевины в жидким аммиаке резко сбрасывается, например при 50°C более чем в 2,2 раза, а

81°C более чем в 3,1 раза по сравнению с давлением паров над жидким аммиаком.

Кривая 1 (см. рис. 4) имеет два максимума (при 40 и 90°C), что доказывает существование в растворе двух систем: жидкий NH₃—CO(NH₂)₂·NH₃ при температурах ниже 46°C и жидкий NH₃—CO(NH₂)₂ при температурах выше 46°C.

Посмотрим теперь, как оказывается на повышении и понижении давления паров взаимное влияние температуры раствора и депрессии, вызываемой увеличением концентрации растворенных веществ — аммиаката и мочевины. В области температур до 40°C депрессия, вызываемая повышением концентрации в растворе CO(NH₂)₂·NH₃, меньше влияет на давление, чем температура, поэтому с повышением последней давление паров возрастает. При температуре выше 40°C влияние депрессии оказывается сильнее и давление начинает снижаться, пока температура раствора не достигнет 46°C, т. е. температуры разложения CO(NH₂)₂·NH₃. Начиная с 46°C и до второго максимума давление паров снова непрерывно возрастает, составляя 13,6 atm при 90°C. При температурах выше 90°C кривая падает, пока в точке, соответствующей температуре плавления чистой мочевины (132,6°C), давление не достигнет приблизительно 1 atm (по измерениям Иенеке). Характер падения кривой на участке после второго максимума объясняется тем, что депрессия, вызываемая увеличением в растворе концентрации мочевины, значительно сильнее влияет на величину давления паров, чем повышение температуры.

Несмотря на существенную депрессию давления паров при растворении мочевины в жидким аммиаке, в области обычных температур (от 0 до 40°C) давление остается довольно высоким (до 9 atm). В условиях производства мочевины и при использовании ее растворов в жидком NH₃ это вызывает определенные неудобства, обусловленные необходимостью применения аппаратуры, рассчитанной на работу под повышенным давлением. Поэтому для снижения давления паров над указанными растворами их разбавляют водой. В связи с этим необходимо рассмотреть вопрос о растворимости мочевины в смесях аммиака и воды, т. е. в аммиачной воде.

Диаграмма состояния системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_3 — H_2O представлена на рис. 5. На диаграмме нанесены изотермы растворимости мочевины в водных растворах аммиака и кривые давления паров насыщенных растворов. Вершины равностороннего треугольника обозначают

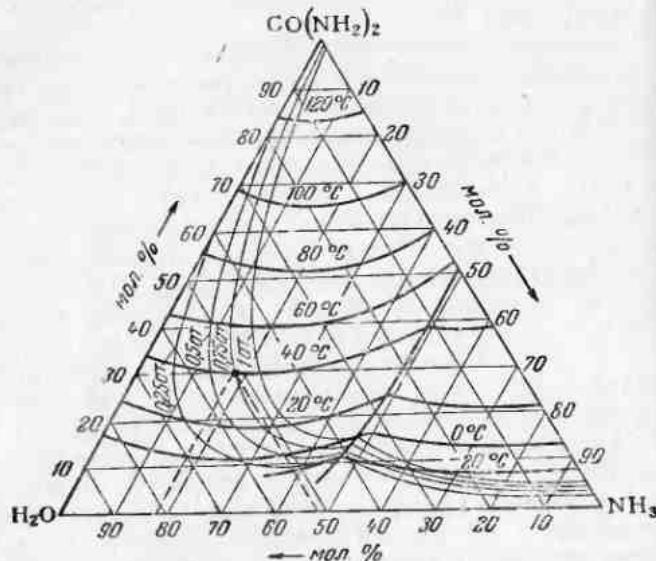


Рис. 5. Диаграмма состояния системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — NH_3 — H_2O .

100%-ное содержание каждого из компонентов системы. На сторонах треугольника отложены значения, выражющие составы смесей двух компонентов системы. Следовательно, точки, расположенные на стороне NH_3 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ треугольника, будут соответствовать растворимости мочевины в жидком аммиаке при различных температурах, а точки, лежащие на стороне H_2O — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ треугольника, — растворимости мочевины в воде. Точки, расположенные внутри треугольника, отвечают растворам мочевины в аммиачной воде.

Таким образом, по этой диаграмме можно быстро определить состояние системы в любой ее точке. Например, точка пересечения изотермы 60°C со стороной NH_3 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ треугольника соответствует раствору NH_3 — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, содержащему 48 мол. % NH_3 и 52 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

или в пересчете на весовую концентрацию (см. для сравнения Приложение V):

$$\frac{52 \cdot 60,06 \cdot 100}{52 \cdot 60,06 + 48 \cdot 17,03} = 79 \% \text{ } \text{CO}(\text{NH}_2)_2$$

Точка пересечения этой же изотермы со стороной H_2O — $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ треугольника соответствует раствору состава: 43,4 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 56,6 мол. % H_2O , что в пересчете на весовую концентрацию составляет (см. для сравнения Приложение III):

$$\frac{43,4 \cdot 60,06 \cdot 100}{43,4 \cdot 60,06 + 56,6 \cdot 18,051} = 71,9 \% \text{ } \text{CO}(\text{NH}_2)_2$$

Давление паров над насыщенным раствором для указанных точек по данной диаграмме определить нельзя, так как на ней нанесены только кривые для растворов, абсолютное давление паров над которыми равно соответственно 0,25; 0,5; 0,75 и 1 at.

Состав раствора мочевины в водном растворе аммиака, характеризуемый любой из точек внутри треугольника, находят следующим образом: через заданную точку проводят линии, параллельные сторонам треугольника; каждая линия, противолежащая определенной вершине треугольника, отсекает на образующих эту вершину сторонах отрезки, величины которых соответствуют содержанию искомых компонентов. Например, точка пересечения изотермы 40°C с кривой давления 0,75 at соответствует раствору состава: 18 мол. % NH_3 , 30 мол. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 52 мол. % H_2O , или в пересчете на весовую концентрацию:

$$\frac{18 \cdot 17,03 \cdot 100}{30 \cdot 60,06 + 18 \cdot 17,03 + 52 \cdot 18,015} = 10,1 \% \text{ } \text{NH}_3$$

$$\frac{30 \cdot 60,06 \cdot 100}{30 \cdot 60,06 + 18 \cdot 17,03 + 52 \cdot 18,015} = 59,1 \% \text{ } \text{CO}(\text{NH}_2)_2$$

$$\frac{52 \cdot 18,015 \cdot 100}{30 \cdot 60,06 + 18 \cdot 17,03 + 52 \cdot 18,015} = 30,8 \% \text{ } \text{H}_2\text{O}$$

Давление паров над этим раствором при 40°C согласно условию равно 0,75 at. Для определения состава раствора с предварительно заданным давлением паров над

Таблица 3

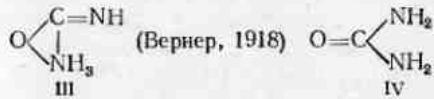
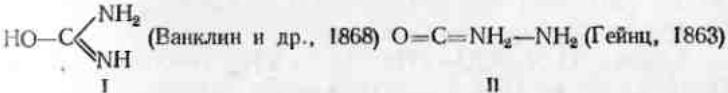
Состав и основные свойства аммиакатов на основе мочевины, применяемых в США

Марка аммиаката	Состав, вес. %				Содержание азота, %		Плотность при 15,5 °C г/мл	Избыточное давление при 40 °C ат	Температура выпадания твердой фазы °C
	CO(NH ₂) ₂	NH ₃	H ₂ O	Общее	моно- мочевина	аммиака			
A	32,5	36,8	24,8	45,5	15,1	30,4	0,99	4,8	-15
B	43,3	30,5	17,6	45,5	20,2	25,3	1,06	3,8	+1
C	26,5	30	38,6	37	12,3	24,7	1	1,54	-14,4
D	35,3	25	32,8	37	16,4	20,6	1,05	1,26	
5	43,1	30,6	26,3	45,3	20,1	25,2	1,05	1,79	+1
37	35,3	25	24,8	37,1	16,5	20,6	1,08	1,6	

* Приимечание. Аммиакаты, за исключением продукта марки 5, содержат также карбамаги.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Различными исследователями для мочевины были предложены следующие структурные формулы:



В настоящее время с помощью точных физических методов исследования (рентгено- и нейтронография, спектроскопия) установлено, что молекула кристаллической мочевины имеет плоскую симметричную конфигурацию, выражаемую формулой IV. Поэтому по химическому строению мочевину можно рассматривать как амид карбаминовой кислоты (H_2NCOOH) или полный амид угольной кислоты (HOOCO). Следовательно, в соответствии с формулой IV весь азот мочевины находится в амидной форме. Молекулярный вес мочевины 60,06.

В растворах сильных кислот мочевина ведет себя как слабое основание ($K = 1,5 \cdot 10^{-14}$). При этом катион мочевины имеет, вероятно, строение, характеризуемое не

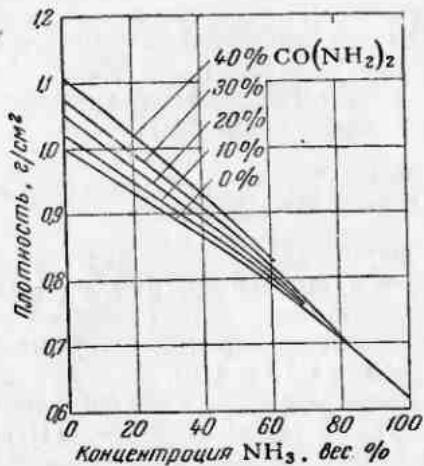


Рис. 6. Изменение плотности системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 15°C в зависимости от концентрации компонентов.

видно из сравнения кривых давления, приведенных на рис. 4 и 5, влияние добавки воды существенно сказывается лишь в области невысоких температур (примерно до 40°C). С повышением температуры (от -40°C) более интенсивно сказывается влияние депрессии давления, вызываемой увеличением концентрации мочевины в растворах.

Для более полной характеристики системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ на рис. 6 показано изменение плотности этой системы при 15°C в зависимости от концентрации компонентов. Кроме того, в табл. 3 приведены данные* о применяемых в США аммиакатах на основе мочевины.

* В. А. Клевке, Н. Н. Поляков, Л. З. Арсеньева, Технология азотных удобрений, Госхимиздат, 1956, стр. 119.

формулой V, а формулой VI (как и для других амидов, аналогичное строение которых было точно установлено).



В растворах сильных оснований мочевина ведет себя как слабая кислота. Предполагают, что строение аниона мочевины в данном случае выражается одной из следующих формул:



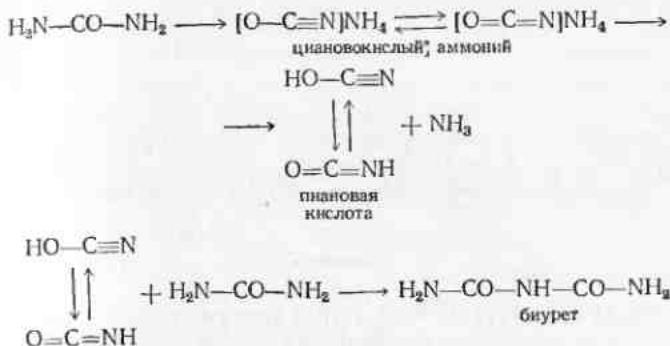
Термическое разложение

Рассмотрим прежде всего превращения, которые мочевина претерпевает при нагревании. Если медленно нагревать мочевину до температуры выше ее точки плавления ($132,6^{\circ}\text{C}$) под атмосферным давлением, образуется биурет и выделяется аммиак.

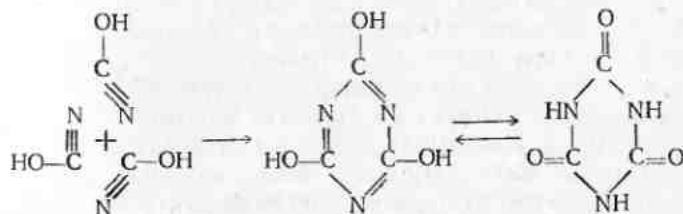
Биурет $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$ (получен впервые Видеманом в 1848 г. нагреванием нитрата мочевины до 150—170 °C) представляет собой гигроскопичное кристаллическое вещество с молекулярным весом 103,13 и температурой плавления 192,5—193 °C. Биурет — амид аллофановой кислоты ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{COOH}$). Растворимость его в воде, из которой он кристаллизуется в виде длинных игл, содержащих кристаллизационную воду, зависит от температуры (1,54 г в 100 мл H_2O при 15 °C и 45,5 г — при 100 °C).

Водный раствор биурета при добавлении в него сернокислой меди и едкого кали окрашивается в красивый красный цвет, переходящий в фиолетовый (*биуретовая реакция*). Эта окраска характерна для данного соединения, поэтому биурет используется как реагент в аналитической химии. Он находит также применение в качестве средства борьбы с сорняками, добавки к смазочным маслам, вспенивающего агента в производстве пенопластов, сырья в производстве меламина и в фармацевтической химии.

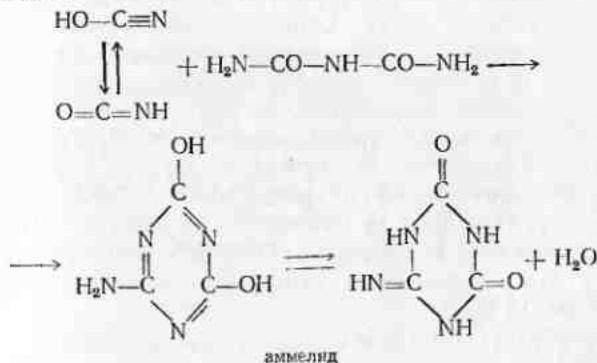
Образование биурета из мочевины протекает по схеме:



В дальнейшем при более сильном нагревании ($>150^{\circ}\text{C}$) образуются циануровая кислота, являющаяся продуктом полимеризации циановой кислоты

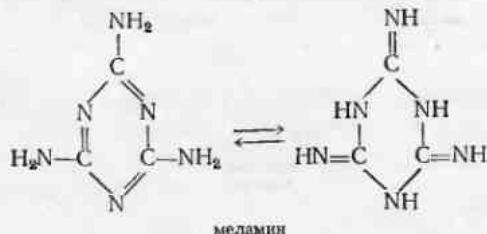


и аммелид:



При нагревании до 150°C и более в замкнутом сосуде под давлением и с добавкой аммиака образуются

также другие продукты аминирования циануровой кислоты, в частности **меламин** — важный сырьевой материал в производстве пластических масс:



Следует отметить, что приведенная схема разложения расплавленной мочевины является лишь одной из возможных. Указанные реакции могут протекать не только последовательно, но и одновременно, что затрудняет изучение кинетики процесса.

Чувствительность мочевины к нагреванию и способность в определенных условиях разлагаться с образованием биурета должны учитываться в процессе ее производства. Это объясняется вредным действием, которое оказывает биурет на качество некоторых веществ, получаемых в промышленности из мочевины, а также на растения. Так, например, было найдено, что если загрязненную биуретом мочевину применять для поверхностного орошения листьев цитрусовых деревьев, то развивается болезнь, характеризуемая пожелтением кончиков цитрусового листа. Общеизвестно также требование агрохимиков, использующих мочевину для удобрения почвы под овощи, цветы и молодые деревья, о строгом ограничении содержания в ней биурета.

По данным В. И. Заграничного и Н. А. Гольдберга, предельно допустимое содержание биурета в различных сортах мочевины, вырабатываемой в СССР и некоторых капиталистических странах, колеблется в следующих пределах: в гранулированной мочевине — от 0,3 до 2,5%, в кристаллической мочевине — от 0,4 до 0,8% и от 0,05 до 0,1%.

Как уже упоминалось, одним из основных условий образования биурета из мочевины является нагревание при атмосферном давлении до температуры, хотя бы незначительно превышающей точку ее плавления. Очевидно,

что при повышении температуры процесс разложения мочевины будет протекать более интенсивно и содержание биурета будет увеличиваться. Поскольку при разложении мочевины наряду с биуретом выделяется аммиак, накопление последнего (т. е. повышение давления его паров) должно препятствовать распаду мочевины. Наоборот, удаление аммиака из сферы реакции или, что аналогично, применение вакуума способствует образованию биурета. Кроме того, содержание биурета в мочевине будет возрастать по мере увеличения про-

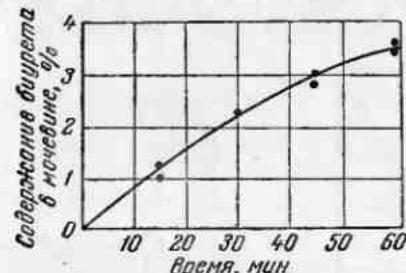


Рис. 7. Скорость образования биурета из сухой мочевины при 140 °С и атмосферном давлении (без перемешивания).

должительности нагревания. С другой стороны, при кратковременных воздействиях высокой температуры на мочевину количество образующегося биурета можно свести к минимуму.

Выше были рассмотрены лишь общие положения, определяющие направление процесса образования биурета при термическом разложении мочевины. В литературе опубликованы весьма немногочисленные данные о скорости указанной реакции. В связи с этим значительный интерес представляют приведенные ниже графики, на которых изображены экспериментальные кривые образования биурета из мочевины в зависимости от различных факторов*.

На рис. 7 показано влияние продолжительности нагревания чистой сухой мочевины при 140 °С и

* C. Rodemapp, E. Riesenfeld, Ind. Eng. Chem., 50, № 4, 633 (1958).

атмосферном давлении на количество образующегося биурета в условиях, когда выделяющийся аммиак не удаляется из сферы реакции. Процесс проводится без перемешивания плава, которое способствует удалению аммиака. Для небольших промежутков времени получена почти прямолинейная зависимость. Тангенс угла среднего наклона этой кривой соответствует скорости образования биурета, равной 0,055% (от количества мочевины) в 1 мин.

На рис. 8 приведена кривая, показывающая влияние температуры на скорость образования биурета в условиях, когда плав чистой сухой мочевины поддерживал-

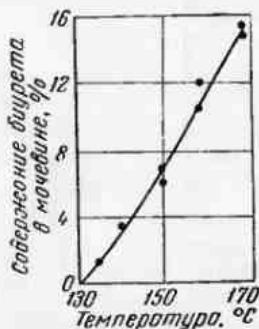


Рис. 8. Скорость образования биурета из сухой мочевины при различной температуре и продолжительности нагревания 1 ч.

ся при заданной температуре в течение 1 ч без перемешивания, т. е. без удаления аммиака из сферы реакции. В результате нагревания мочевины при 140 °C образовалось около 3,4% биурета, при 150 °C — примерно 6,65%, а при 170 °C — около 15%.

Кривые, изображенные на рис. 9, характеризуют влияние добавки небольших количеств (в вес.%) воды к плаву мочевины на образование биурета в условиях различной продолжительности нагревания при 140 °C. При относительно невысоком содержании воды в плаве начальная скорость разложения мало изменяется по сравнению с безводной мочевиной и начинает сильно различаться лишь после нескольких часов нагревания.

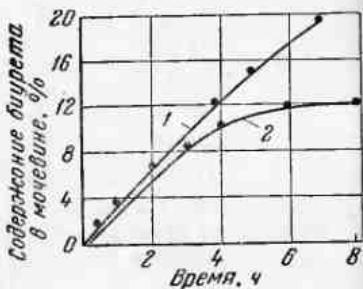


Рис. 9. Скорость образования биурета при 140 °C:
1—из чистой сухой мочевины; 2—из чистой мочевины с добавкой 5% воды.

Например, лишь по истечении 7 ч содержание биурета в мочевине, к которой добавлена вода, составляет 12%, тогда как из безводной мочевины его образуется более 19%. По-видимому, что связано с протеканием побочных реакций в присутствии воды.

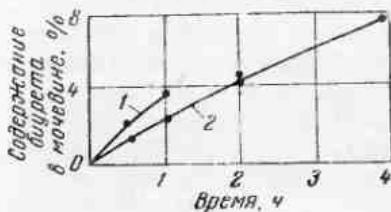


Рис. 10. Скорость образования биурета при 140 °C:

1—мочевина в контакте с воздухом (без перемешивания); 2—мочевина в атмосфере аммиака.

Кривые, приведенные на рис. 10, позволяют сравнить скорости образования биурета из расплава мочевины при 140 °C и нормальному давлению воздуха или в атмосфере аммиака.

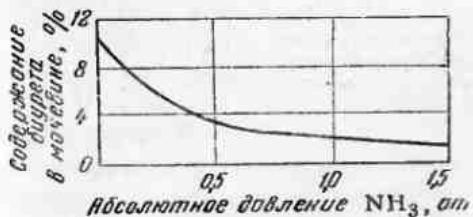


Рис. 11. Скорость образования биурета из чистой сухой мочевины при 140 °C и различном давлении аммиака.

сфере аммиака. В присутствии аммиака, который пропускали через плав в течение 1 ч, образуется примерно 60% биурета от количества, которое образуется в присутствии воздуха.

Влияние парциального давления аммиака над плавом чистой мочевины на образование биурета при 140 °C показано на рис. 11. Через плав пропускали аммиак и азот. Давление аммиака изменяли путем смешения га-

зовых потоков аммиака и азота в необходимых соотношениях. Время реакции составляло 1 ч.

При парциальном давлении аммиака над плавом чистой мочевины, равном 0 ат, т. е. когда через плав пропускался чистый азот, количество образовавшегося биурета составляло 10,8%, при 0,5 ат — 3,4%, при 1 ат — 1,8%, при 1,5 ат — 1,3%.

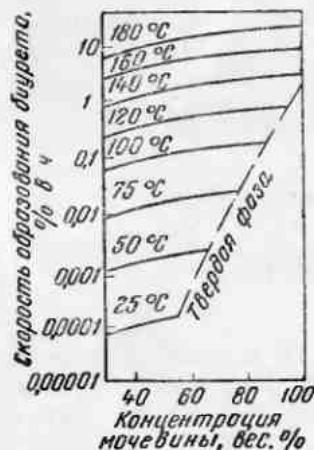
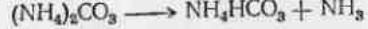
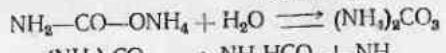


Рис. 12. Скорость образования биурета в водных растворах мочевины при различной температуре.

Мочевина медленно превращается в циановокислый аммоний, разлагающийся на аммиак и двуокись углерода. Это разложение ускоряется при нагревании до 90—100 °C. При длительном кипячении водных растворов мочевины в результате гидролиза образуются NH_3 и CO_2 . Процесс протекает по схеме (подробно о карбамате аммония см. стр. 65 сл.):

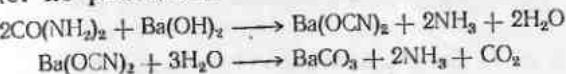


При низких температурах скорость процесса настолько незначительна, что практически растворы мочевины

в воде при температуре до 80 °C можно считать устойчивыми. При температуре выше 80 °C мочевина в водных растворах разлагается по приведенной выше схеме.

Взаимодействие с минеральными кислотами и щелочами

Кислоты и щелочи в водном растворе гидролизуют мочевину. Конечными продуктами кислотного гидролиза являются соответствующая соль аммония и двуокись углерода, а конечными продуктами щелочного гидролиза — соответствующий карбонат и аммиак. Например, гидролиз мочевины в растворах гидроокиси бария протекает по реакциям:



Возможна также следующая реакция:

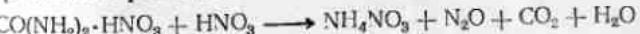


Разбавленные кислоты и щелочи на холода не разлагают растворы мочевины; при нагревании происходит полное разложение.

С кислотами мочевина образует в процессе гидролиза легко диссоциирующие кристаллические солеобразные соединения, имеющие кислую реакцию. Характерными примерами таких солей могут служить нитрат мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$, а также фосфат мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, образующиеся по уравнениям:



Нитрат мочевины представляет собой вещество, кристаллизующееся в виде моноклинных призм с температурой плавления 163 °C. В воде и азотной кислоте он мало растворим. При нагревании нитрат мочевины разлагается со взрывом, поэтому его иногда применяют в качестве компонента взрывчатых смесей. При действии на нитрат мочевины концентрированной азотной кислоты протекает реакция:



При обработке нитрата мочевины охлажденной концентрированной серной кислотой образуется нитромочевина $\text{H}_2\text{NCONHNO}_2$ (или $\text{H}_2\text{NCON=NOH}$, что, ве-

роятно, правильнее, так как она является сильной кислотой).

Фосфат мочевины — кристаллы ромбической формы. Некоторые физико-химические константы его приведены ниже:

Плотность, г/см ³	
при 10°C	1,7645
при 21°C	1,759
Температура плавления, °C	117,5
Теплота образования из простых веществ, ккал/моль	7,28 (30,5 кдж/моль)
Теплота растворения в воде*. ккал/моль	-7,65 (-31 кдж/моль)

* При конечном молярном соотношении $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1650$.

Следует указать на относительную нестойкость кристаллического фосфата мочевины. При температуре ниже 117,5°C он начинает разлагаться. Однако процесс протекает очень медленно, и даже при 117°C требуется несколько часов, чтобы разложение завершилось полностью.

Фосфат мочевины хорошо растворяется в воде. Даны по растворимости и плотности водных растворов фосфата мочевины при различной температуре приведены в табл. 4.

Таблица 4

Растворимость фосфата мочевины в воде
и плотность его водных растворов
при различной температуре

Temperatura °C	Плотность г/см ³	Растворимость	
		вес. %	г/100 г H ₂ O
10	1,18	41,4	71,7
13	1,2	44	78,6
18	1,24	47,9	91,9
34,5	1,26	52,4	110
32	1,29	57,5	135
46	1,32	66,9	202

В водном растворе фосфат мочевины почти полностью диссоциирован. По отношению к метиловому оражевому он ведет себя, как свободная кислота, и в при-

сутствии этого индикатора содержание H₃PO₄ в фосфате мочевины может быть определено простым титрованием.

В метиловом и этиловом спиртах фосфат мочевины растворяется хуже, чем в воде (табл. 5). Он незначительно растворяется в эфире и практически нерастворим в сероуглероде, хлороформе, бензине и ацетоне.

Таблица 5

Растворимость фосфата мочевины в спиртах
при различной температуре

Temperatura °C	Растворимость, г/100 г растворителя	
	метилового спирта	этанола
10	34,2	9
18	43,3	11,6
46	112,3	39

В связи с тем, что в ближайшие годы намечается широкое развитие производства фосфорной кислоты, фосфат мочевины может найти применение для получения сложных удобрений. Сам по себе фосфат мочевины является сложным двойным удобрением с весьма высоким содержанием (62,65%) питательных веществ, хотя соотношение в нем азота (17,71%) и пятиокиси фосфора (44,94%) в агрохимическом отношении несколько «неуравновешенное» (1:2,54), так как P₂O₅ находится в удобрении в избытке по сравнению с количеством содержащегося в нем азота.

При взаимодействии мочевины с азотистой кислотой происходит разложение этих веществ:

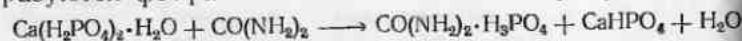


Взаимодействие с солями и другими неорганическими соединениями

Со многими солями мочевина образует комплексные соединения, например NH₄NO₃ · CO(NH₂)₂, а также комплексы 2NH₄NO₃ · CO(NH₂)₂, NaCl · CO(NH₂)₂ · H₂O, NH₄Cl · CO(NH₂)₂ и т. д. Весьма интересным свойством мочевины является ее способность замещать гидратную

воду в некоторых соединениях. Так, тетрагидрат нитрата кальция (водный раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ соответствующей концентрации) образует с мочевиной двойную соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, применяемую в ряде стран в качестве удобрения под названием «калуреа». Для получения такой соли необходимо тщательно смешать при 80—100°C исходные компоненты из расчета 1 кг-экв $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на 4 кг-экв $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Получается малогигроскопичный продукт в виде крупных сухих зерен, содержащий 34,4% азота. Поскольку собственно нитрат кальция является низкопроцентным азотным удобрением, обладающим к тому же недостаточно удовлетворительными физическими свойствами, промышленное использование его и мочевины для производства комплексных солей в виде $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ может представлять практический интерес.

Аналогично нитрату кальция сульфат кальция образует с мочевиной комплекс $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. В связи с тем, что сульфат кальция является одним из основных компонентов таких широко распространенных удобрений, как простой и двойной суперфосфат, также представляет большой интерес реакция взаимодействия мочевины с другим основным компонентом суперфосфата — монокальцийфосфатом. Исследованиями установлено, что при обработке мочевины монокальцийфосфатом образуются фосфат мочевины и дикальцийфосфат:



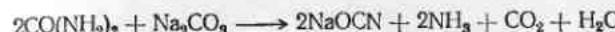
Эта реакция протекает нормально не только в водных растворах, но и при взаимодействии твердых исходных компонентов, а также при любой относительной влажности воздуха, находящегося над реакционной смесью, даже в очень сухой атмосфере.

Таким образом, мочевину можно применять для приготовления смешанных удобрений путем добавления к простому и двойному суперфосфату. Физические свойства получаемых удобрений зависят от количества введенной мочевины, так как реакция между $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ является единственным источником образования свободной влаги в этих смешанных удобрениях. При этом следует также учитывать, что по указанной реакции, наряду с фосфатом мочевины, образуется эквивалентное количество дикаль-

цийфосфата — удобрения, в котором фосфор содержится не в воднорастворимой, а в цитратной, менее доступной при питании растения форме.

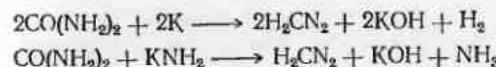
При взаимодействии мочевины с дигидратом дикальцийфосфата $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не получается комплекса, подобного $\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Мочевина лишь ускоряет потерю кристаллизационной воды из дикальцийфосфата.

При сплавлении мочевины с содой протекает следующая реакция:



Если сплавлять мочевину с нитратом аммония в присутствии силикагеля, образуются аммиак, двусульфурокислий углерод и гуанидин $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$.

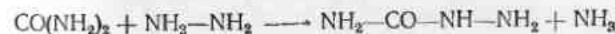
При действии на мочевину щелочных металлов и их амидов получают цианамид:



При взаимодействии на холода с перекисью водорода H_2O_2 мочевина образует комплексное соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, устойчивое при нагревании до 85°C. В состав такого комплекса перекись водорода удобна для применения и транспортировки, особенно в странах с тропическим климатом.

Водные растворы мочевины не реагируют с перекисью водорода даже при температуре кипения. Благодаря этому перекись водорода можно использовать для удаления из мочевины цветных коллоидальных веществ.

Нагреванием мочевины с гидразином получают семикарбазид — реактив на карбонильную группу:



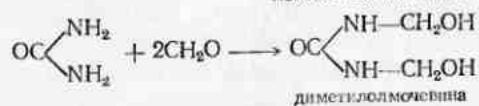
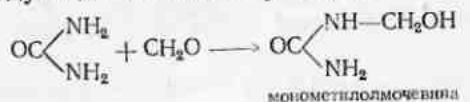
При обработке мочевины хлором на холода образуются хлор- и дихлормочевины:



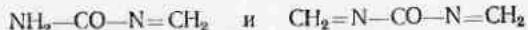
Взаимодействием мочевины с бромом получают циановую кислоту, бромистый аммоний и азот.

Взаимодействие с органическими соединениями

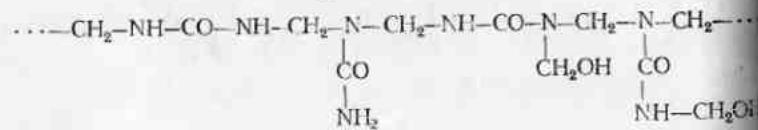
В главе I уже указывалось, что мочевина способна конденсироваться с формальдегидом CH_2O , давая мочевино-формальдегидные полимеры, применяемые в сельском хозяйстве и промышленности. В процессе конденсации в нейтральной или слабощелочной среде протекают следующие основные реакции:



При нагревании в кислой среде метилольные производные, отщепляя элементы воды, превращаются в метилен- и диметиленмочевину:

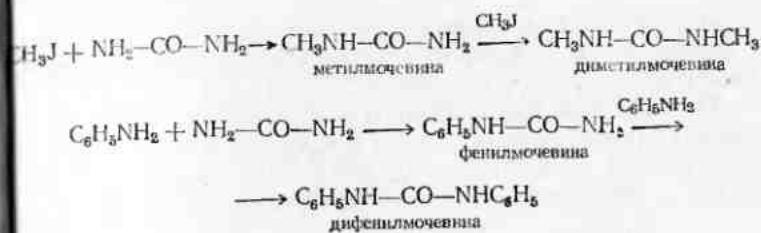


Из указанных ненасыщенных мономеров в результате реакций поликонденсации (разбор которых не входит в задачу настоящей книги) в присутствии соответствующих катализаторов при определенных pH раствора, температуре и т. д. образуются сложные полимерные продукты. Эти полимеры представляют собой остатки молекул мочевины, соединенные при помощи метиленовых мостиков $-\text{CH}_2-$ и содержат некоторое количество метилольных групп $-\text{CH}_2\text{OH}$:

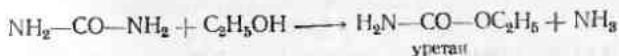


При дальнейшей обработке растворимые и легко плавкие линейные полимеры превращаются в неплавкие и нерастворимые продукты с пространственным строением

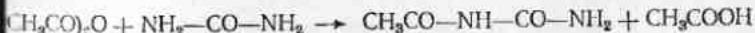
макромолекул. Следует отметить, что точный механизм образования мочевино-формальдегидных полимеров до настоящего времени окончательно не выяснен. Действием на мочевину алкилирующих и арилирующих средств получают соответствующие алкил- и арилмочевины, например:



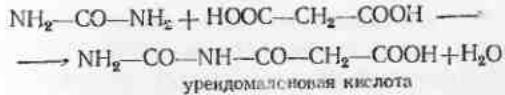
При нагревании мочевины со спиртами образуются сложные эфиры карбаминовой кислоты, или уретаны, многие из которых нашли широкое применение в медицине в качестве снотворных (например, уретан, апонал) и жаропонижающих (например, эйфорин) средств:



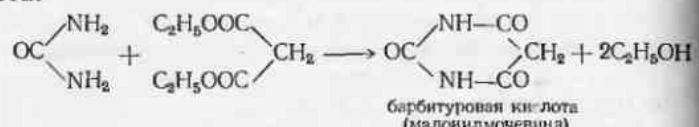
Кислотные производные (ацилпроизводные) мочевины, или уреиды, получают обработкой ее кислотами, ангидридами, хлорангидридами и сложными эфирами. Например, при ацетилировании мочевины уксусным ангидридом при 60°C в присутствии концентрированной серной кислоты с количественным выходом образуется ацетилмочевина:



При взаимодействии мочевины с двухосновными кислотами возможно образование кислых уреидокислот, например

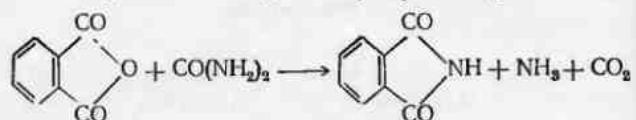


и циклических уреидов, таких, как барбитуровая кислота:



Известные снотворные средства: веронал, люминал, мединал и др. — являются производными барбитуровых кислот.

При нагревании мочевины с некоторыми арилангиридами двухосновных кислот получаются соответствующие имиды. Так, в случае фталевого ангидрида при 150 °C с 90%-ным выходом образуется фталимид:



Обнаружение и количественное определение

Большинство методов обнаружения мочевины основано на ее способности давать с кислотами и солями малорастворимые или совсем нерастворимые осадки $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{HNO}_3$ (нитрат мочевины), $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (оксалат мочевины), $2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{HgO}$ (после обработки нитратом ртути) и т. д. Солянокислые растворы мочевины окрашиваются в фиолетово-пурпурный цвет при добавлении фурфурола. Возможно также использование уже описанной биуретовой реакции (см. стр. 40).

Для количественного определения мочевину гидролизуют ферментом — уреазой соевых бобов; образовавшийся аммиак оттитровывают или определяют колориметрически с помощью реагента Несслера.

На реакции между мочевиной и гипохлоритами (гипобромитами)



основаны другие методы ее определения. По одному из них мочевину титруют слабощелочным раствором гипогалогенида и определяют затем его избыток. По другому

методу, открытому еще А. П. Бородиным (1833—1887), измеряют количество образовавшегося азота.

Весовое определение (чувствительность 0,4 мкг) основано на выделении малорастворимого осадка диксантилмочевины при действии ксантилгидрола (в метаноле) на уксуснокислый раствор мочевины:



Измерение интенсивного желто-зеленого окрашивания, появляющегося при взаимодействии солянокислого раствора мочевины с *n*-диметиламинобензальдегидом, позволяет определять мочевину в концентрациях 50—240 частей на миллион с ошибкой, не превышающей 1%.

Глава III

СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА МОЧЕВИНЫ

Исходным сырьем для промышленного синтеза мочевины служат жидкий аммиак и двуокись углерода. В данной главе приводится краткая характеристика этих веществ и рассматриваются современные методы их получения.

АММИАК

В обычных условиях аммиак NH_3 — бесцветный газ с резким удешливым запахом. Жидкий аммиак — бесцветная жидкость, сильно преломляющая свет. Молекулярный вес (молекулярная масса) аммиака 17,03. Основные физико-химические свойства аммиака приведены ниже:

Вязкость при 0°C, спз	
NH_3 (газ)	$93 \cdot 10^{-8}$ ($93 \cdot 10^{-11}$ н·сек/м ²)
NH_3 (жидк.)	0,244 ($244 \cdot 10^{-6}$ н·сек/м ²)
Критические константы	
давление, atm	111,5
удельный объем, см ³ /г	4,255
плотность, г/см ³	0,235
температура, °C	132,4
Плотность	
NH_3 (газ, при 0°C и 1 atm), г/л	0,77
NH_3 (жидк.), г/см ³	0,6814
Пределы взрываемости, %	
смесей с воздухом	15—28
» с кислородом	13,5—79
Температура, °C	
вспышки (27%-ный вод- ный)	-2
замерзания	-77,7
кипения	-33,35
самовоспламенения	650

Теплоемкость	
NH_3 (газ, C_p), кал/моль·град	8,523 (35,7 дж/моль·град)
NH_3 (газ, идеальное со- стояние), кал/г·град	
при 0°C	0,491 (2 дж/г·град)
» 25°C	0,5 (2,1 дж/г·град)
» 100°C	0,527 (2,2 дж/г·град)
NH_3 (жидк., средн. при 15—30°C), кал/г·град	1,116 (4,7 дж/г·град)
Теплота	
испарения (при -33,43°C), ккал/моль	5,581 (23,4 кдж/моль)
плавления (при -77,76°C), ккал/моль	1,351 (5,7 кдж/моль)
Теплота образования из прос- тых веществ, ккал/моль	
NH_3 (газ)	10,94 (45,8 кдж/моль)
NH_3 (жидк.)	15,84 (66,3 кдж/моль)

Жидкий аммиак в качестве товарного продукта выпускается двух сортов. В соответствии с ГОСТ 6221—52 он должен удовлетворять следующим требованиям:

	1-й сорт	2-й сорт
Содержание NH_3 , %	99,8	99
Содержание влаги, %	0,2	1

Содержание примесей в жидким аммиаке не должно превышать:

Водород, метан и аргон (растворенные газы), %	1
Масло, мг/л	5—20
Катализаторная пыль, мг/л	4—25
Окалина, мг/л	1—3
Карбонат аммония, г/л	5

Современные методы промышленного получения аммиака основаны на взаимодействии водорода и азота, протекающем при высоких давлениях и температурах в присутствии катализатора:



Эта реакция является обратимой. Равновесная концентрация аммиака зависит от условий проведения процесса (температура, давление, соотношение $\text{H}_2 : \text{N}_2$). В ходе реакции, идущей с уменьшением объема (из

3 объемов H_2 и 1 объема N_2 образуются 2 объема NH_3 , выделяется значительное количество тепла.

Тепловой эффект реакции зависит от давления и температуры процесса и составляет, например, 12,43 ккал/моль (52 кДж/моль) при $500^\circ C$ и 100 ат, 13,32 ккал/моль (55,8 кДж/моль) при 300 ат.

Константа равновесия реакции также зависит не только от температуры, но и от давления.

Для чистой азото-водородной смеси, взятой в stoхиометрическом отношении H_2 и N_2 , зависимость равновесного выхода амиака от температуры и давления характеризуется данными табл. 6.

Таблица 6

Равновесный выход амиака в зависимости от температуры и давления

Temperatur- ra °C	Содержание амиака, объемн. %				
	Абсолютное давление, ат				
	10	100	300	600	1000
400	3,85	25,12	47,00	65,29	79,82
500	1,21	10,61	26,44	42,15	57,47
600	0,49	4,52	13,77	23,10	31,43

Как видно из приведенной таблицы, равновесный выход амиака возрастает с повышением давления и уменьшением температуры процесса. Однако при этом следует иметь в виду, что с понижением температуры значительно уменьшается скорость реакции. Поэтому для производственных установок выбирают такие условия, при которых возможно достижение высоких выходов амиака при достаточно высокой скорости реакции. Обычно выбор оптимальной температуры зависит от активности применяемого катализатора и чистоты азото-водородной смеси.

Для синтеза амиака было предложено и испытано огромное количество различных катализаторов. Помимо требований к ним требованиям они должны пребывать относительно низкой температуре обладать высокой

активностью в течение длительного времени, быть возможностью мало чувствительными к некоторым примесям (катализитическим ядам), полное удаление которых затруднительно, и дешевы. Особенно часто используются достаточно активные при 500—550°C катализаторы из металлического железа с небольшими примесями активирующих добавок.

Выход амиака в условиях промышленного производства ниже равновесного на 25—30%.

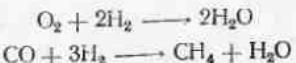
В азотной промышленности активность различных катализаторов оценивается по их производительности, т. е. по весовому количеству амиака, полученного за час с 1 м³ катализатора при данной объемной скорости*. С увеличением объемной скорости производительность катализатора возрастает, поскольку увеличивается объем газа, проходящего в единицу времени через аппаратуру. При этом время контакта газа с катализатором соответственно уменьшается, что обуславливает снижение содержания амиака в газовой смеси; однако концентрация амиака уменьшается медленнее, чем возрастает объемная скорость. Поэтому, если в первые годы промышленного освоения синтеза амиака работали с небольшими объемными скоростями (5000—10000 ч⁻¹), то в настоящее время работают при скоростях 20000—30000 ч⁻¹ и 45000—60000 ч⁻¹.

Для более активного катализатора возможно применение и более низкой температуры, при которой скорость реакции синтеза амиака остается еще достаточно высокой. Но при этом возникает необходимость значительно тщательнее очищать азото-водородную смесь, так как в подобных условиях сильнее оказывается отрицательное действие катализитических ядов: окиси, двуокиси и сероокиси углерода, кислорода, сероводорода, плавиковой воды и т. д.

Для устранения вредного действия ядов на катализатор газовую смесь подвергают специальной предварительной очистке от примесей или превращают их в конечные предкатализа в другие соединения, которые затем удаляются из смеси или остаются в ней (если они не отправляют катализатор). Например, кислород при

* Объемная скорость—объем газовой смеси (в м³), проходящий через 1 м³ контактной массы в 1 ч.

взаимодействии с водородом в процессе предкатализации превращается в воду, а окись углерода — в метан и воду:



Образовавшиеся водяные пары необходимо удалять из смеси путем их конденсации. Метан не является ядом для катализатора, однако наличие его в большом количестве в смеси понижает парциальное давление реагирующих между собой азота и водорода, т. е. уменьшает производительность установки. Поэтому каталитическая очистка от окиси углерода и кислорода применяется обычно при незначительном их содержании в азото-водородной смеси.

Промышленный синтез аммиака проводят в специальных колоннах при различных абсолютных давлениях: высоких (450—600 ат), средних (200—350 ат) и низких (100 ат). Все системы синтеза аммиака работают с инкуляцией азото-водородной смеси. Аммиак, образовавшийся в колонне синтеза, отделяют от не вступивших в реакцию H_2 и N_2 , которые после добавления порции свежей смеси возвращают в цикл. Установки, работающие под средними давлениями, гораздо экономичнее остальных, поэтому они получили наибольшее распространение.

Азот и водород, применяемые в синтезе аммиака, получают в виде азото-водородной смеси или раздельно. Чистый газообразный азот получают из воздуха путем его скжигания при глубоком охлаждении. Основные методы производства водорода: химические — извергия природных газов и газификация твердого и жидкого топлива; физический — низкотемпературное разделение коксового газа. Кроме того, водород получают при электролизе воды, а также как побочный продукт других производств.

Из указанных методов производства водорода интерес представляет конверсионный метод, поскольку он дает возможность одновременно получать на азотном заводе необходимые для синтеза мочевины NH_3 и CO . При этом двуокись углерода является побочным продуктом.

Конверсионный метод производства водорода заключается во взаимодействии водяного пара с мегалом:

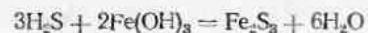


Метан в большом количестве содержится в природном газе (90—93% CH_4). В последние годы благодаря открытию крупнейших месторождений природного газа в различных районах СССР этот вид сырья получил широкое распространение как дешевый источник водорода.

Азото-водородную смесь, полученную методом конверсии, как уже указывалось, необходимо тщательно очистить от примесей сернистых соединений, окиси и двуокиси углерода.

Методы очистки газа от сернистых соединений:

1. Очистка при помощи гидроокиси железа в щелочной среде:

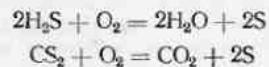


При использовании очистной массы с нейтральной или кислой реакцией образуются другие продукты:

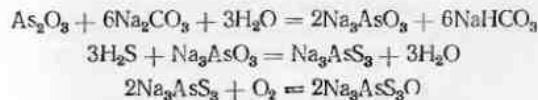


В качестве очистной массы обычно применяют болотную руду, содержащую гидроокись железа.

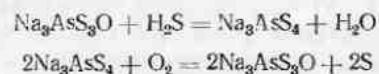
2. Очистка активированным углем, на поверхности которого сероводород и сероуглерод окисляются кислородом, содержащимся в азото-водородной смеси:



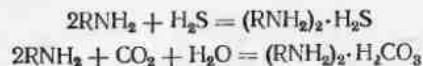
3. Очистка мышьяково-содовым раствором:



Очистка газа от сероводорода происходит при промывании газа раствором окситиомышьяковокислого натрия с последующей регенерацией раствора:

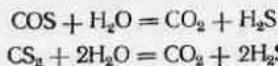


4. Очистка от сероводорода, а также от двуокиси углерода растворами этаноламинов, например 15–20%-ным водным раствором моноэтаноламина RNH_2 ($\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$):



При нагревании до 110–120 °C из образовавшихся соединений выделяются H_2S и CO_2 , а регенерированный таким способом раствор моноэтаноламина возвращается в производственный цикл.

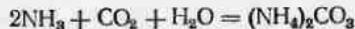
5. Очистка газа от сероорганических соединений обработкой его водяным паром (процесс, сопутствующий конверсии окиси углерода):



Для очистки азото-водородной смеси от окиси углерода используют метод абсорбции CO аммиачным раствором муравьинокислоты или углекислой соли закиси меди:



Процесс ведут при 10–20 °C и абсолютном давлении 120–130 at. При этом газ очищается также от незначительных примесей CO_2 :



В последнее время все более широко применяется очистка газа от окиси углерода (а также от метана и аргона) промывкой жидким азотом.

Для очистки азото-водородной смеси от двуокиси углерода газ промывают водой под давлением, а также водными растворами щелочей (NaOH , NH_4OH и др.) и этаноламинов. После поглощения CO_2 водой в скруббере под абсолютным давлением 16–30 at воду из него направляется в турбину агрегата насос—мотор—турбина. В турбине рекуперируется значительная часть энергии, затрачиваемая на подачу воды насосом. При сбросе давления в турбине большая часть растворенной CO_2 выделяется из воды. Газ и вода из турбины поступают в газоотделитель (экспандер), из которого вода после удаления CO_2 снова подается насосом в скруббер, а CO_2 направляется на использование, например для получения мочевины.

ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Двуокись углерода CO_2 — бесцветный газ со слегка кисловатым запахом и вкусом. Молекулярный вес (молекулярная масса) двуокиси углерода 44. При 0 °C и абсолютном давлении 35,54 at она сгущается в бесцветную жидкость, не смешивающуюся с водой, но рас-

творяющуюся в спирте, эфире и маслах. При сильном охлаждении CO_2 застывает в белую снегообразную массу. Основные физико-химические свойства двуокиси углерода приведены ниже:

Вязкость, спз		
при 20 °C	146 ⋅ 10 ⁻⁸	(146 ⋅ 10 ⁻¹¹ н·сек/м ²)
» 50 °C	16 ⋅ 10 ⁻⁷	(16 ⋅ 10 ⁻¹⁰ н·сек/м ²)
» 100 °C	183 ⋅ 10 ⁻⁸	(183 ⋅ 10 ⁻¹¹ н·сек/м ²)
Критические константы		
давление, атм	72,9	
плотность, г/см ³	0,468	
температура, °C	31	
Плотность		
CO_2 (газ), г/л	1,977	
CO_2 (жидк.), кг/л	0,9248	
Температура, °C		
кипения	−78,48 (возд.)	
плавления	−56,2	
Теплоемкость газа		
молекулярная		
кал/моль·град	8,874 (36,2 дж/моль·град)	
удельная (при 50 °C и 1 ат), кал/г·град	0,2 (0,84 дж/г·град)	
Теплота, ккал/моль		
испарения	6,031 (25,3 кдж/моль)	
образования	−94,052 (−394 кдж/моль)	

По химическому составу и свойствам двуокись углерода представляет собой ангидрид угольной кислоты H_2CO_3 , соединения крайне непрочного и разлагающегося на ангидрид и воду уже в момент выделения. Двуокись углерода растворяется в воде, но определенного гидрата не образует. Кислотные свойства CO_2 проявляются в ее способности непосредственно поглощаться растворами щелочей и образовывать в результате взаимодействия с ними соли. Большая часть углекислых солей не растворяется в воде. Исключение составляют карбонаты натрия, калия и аммония.

В азотной промышленности для многотоннажных установок по производству мочевины применяется двуокись углерода, получаемая в качестве отхода при очистке азото-водородной смеси, направляемой на синтез аммиака.

После водной очистки азото-водородной смеси газ обычно содержит до 90% CO_2 . При двухступенчатой экспансии возможно получение более концентрированного газа. Моноэтаноламиновая очистка позволяет уве-

личить содержание CO_2 в газе до 98—99%, что способствует повышению выхода мочевины.

Для очистки двуокиси углерода от примеси сернистых соединений применяют те же методы, что и для очистки от них азото-водородной смеси (см. стр. 61).

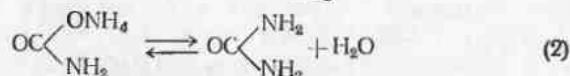
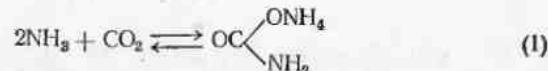
Из сказанного можно сделать вывод, что организация крупнотоннажных производств мочевины целесообразна только в составе азотных заводов,рабатывающих синтетический аммиак по конверсионному методу и располагающих вследствие этого необходимым количеством дешевой двуокиси углерода.

Глава IV

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА МОЧЕВИНЫ ИЗ АММИАКА И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА КАРБАМАТА АММОНИЯ

Как уже указывалось, все современные методы промышленного синтеза мочевины основаны на реакциях А. И. Базарова. Процесс протекает в две стадии: первая стадия — превращение аммиака и двуокиси углерода в карбамат аммония; вторая стадия — дегидратация карбамата аммония и образование мочевины. Обе реакции



являются обратимыми. Следовательно, состояние равновесия каждой из них находится в зависимости от определенных неизменных условий. В настоящее время физико-химические закономерности, которым подчинены эти обратимые процессы, и условия, обеспечивающие оптимальные выходы мочевины, изучены достаточно подробно.

Карбамат аммония, образующийся по реакции (1), представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, сильно пахнущее аммиаком и высоко гигроскопичное. Молекулярный вес карбамата аммония 78,06.

Содержание в нем аммиака составляет 43,6%, содержание двуокиси углерода — 56,4%, содержание связанного азота — 35,87%. Карбамат аммония является аммонийной солью карбаминовой кислоты, которая в свободном состоянии не существует. Карбамат аммония — соединение весьма нестойкое, диссоциирующее при атмосферном давлении на исходные компоненты, аммиак и двуокись углерода, давление паров которых значительно даже при обычной температуре. Давление диссоциации карбамата аммония при различной температуре характеризуется данными табл. 7.

Таблица 7

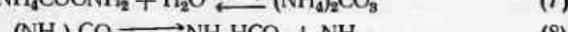
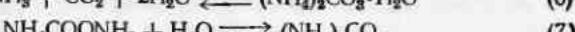
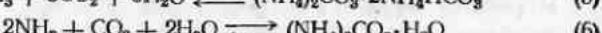
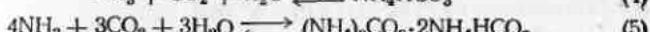
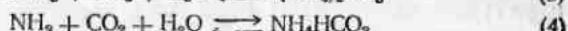
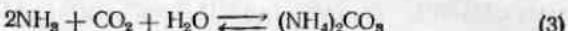
Давление диссоциации карбамата аммония при различной температуре

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление ат
-15	2,6	44,88	331,6	77,2	2,985
-5	7,5	49,6	500,0	98,5	8,42
0	12,4	55,60	684,0	106,0	12,64
6	22,0	60,40	918,0	130,2	38,4
24,91	88,3	67,6	1372,0	167,0	113,4
34,89	174,9			197,0	259,9

Из табл. 7 видно, что давление диссоциации карбамата аммония возрастает с повышением температуры. Уже при 57—59°C оно равно 1 ат. Следовательно, в этих условиях (в открытом сосуде) карбамат аммония должен быть полностью диссоциирован на аммиак и двуокись углерода. При 197°C давление диссоциации возрастает примерно до 260 ат.

При изучении процессов образования и дегидратации карбамата аммония необходимо иметь в виду, что, наряду с основными и определяющими ход синтеза реакциями (1) и (2) могут одновременно протекать побочные реакции. Это в той или иной степени нарушает течение процесса и весьма усложняет состав и свойства системы. При взаимодействии сухих аммиака и двуокиси углерода получается только карбамат аммония независимо от соотношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$. В присут-

ствии воды, кроме карбамата, образуются карбонаты аммония:



Протекают также описанные выше реакции с образованием биурета, циановой и циануровой кислот и амелида.

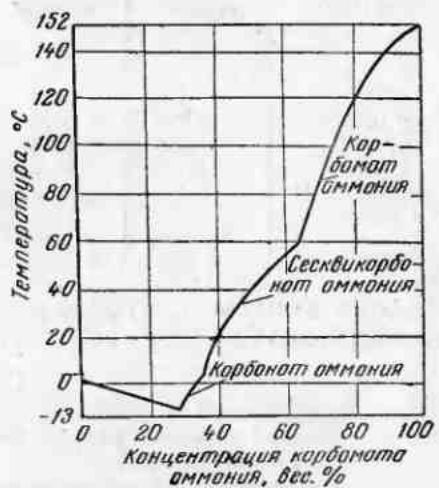


Рис. 13. Диаграмма плавкости системы карбамат аммония—вода.

Подобно другим углекислым аммониевым солям, карбамат аммония растворяется в воде, с которой немедленно реагирует, давая карбонаты. Свойства системы карбамат аммония — вода подробно изучались Иепеке. На рис. 13 представлена диаграмма плавкости этой системы, из которой следует, что водные растворы карбамата насыщены в отношении карбоната аммония, если температура этих растворов составляет от

—13 до +5°C. При 5—60°C карбамат аммония находится в равновесии с полуторным карбонатом аммония, или сесквикарбонатом, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$. При температурах выше 60°C карбамат аммония дает с водой насыщенные растворы (расплавы).

В разбавленных растворах большая часть карбамата гидролизуется в карбонат аммония (табл. 8). При

Таблица 8

Равновесие между карбаматом и карбонатом аммония в разбавленных водных растворах при 25°C
(по данным Берроуса и Льонса)

Общая молярная концентрация	Соотношение солей, мол. %	
	карбамат	карбонат
0,0501	10,1	89,9
0,0500	9,7	90,3
0,1950	19,2	80,8
0,1960	19,2	80,8
1 г карбамата на 1,5 г воды	60,8	39,2

наличии свободного аммиака в водных растворах степень гидролиза карбамата аммония снижается (табл. 9).

Таблица 9

Влияние гидроокиси аммония на равновесие между карбаматом и карбонатом аммония в растворе при 25°C
(по данным Кларка)

Молярная концентрация	Молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$	Соотношение солей, мол. %	
		карбамат	карбонат
0,0506	0,0506	1,0	8,6
0,0974	0,0487	2,0	11,6
0,344	0,0487	7,02	25,8
0,587	0,0487	12,05	31,2
1,318	0,0487	27,1	41,0
2,358	0,0487	48,4	47,0

Следует отметить, что в опытах Кларка результаты равновесия при 0 и 25°C оказались почти одинаковы, тогда как при 50°C наблюдалось определенное смещение равновесия в сторону образования карбамата аммония, что весьма сходно с поведением насыщенных растворов при температуре, близкой к 60°C.

Температура плавления карбамата аммония, по определениям Иенеке и других исследователей, равна 152°C. Фрежак указывает температуру 155°C. Однако в присутствии воды (см. рис. 13) температура плавления снижается. Так, для 90%-ного расплава она составляет примерно 142°C, для 80%-ного — около 120°C.

Температура плавления карбамата аммония уменьшается не только под влиянием воды, но и в присутствии мочевины или бикарбоната аммония. На рис. 14 изображена диаграмма плавкости системы карбамат аммония — мочевина, из которой видно, что при содержании в карбамате 10% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ температура плавления его снижается примерно до 148°C, а при 20% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ приблизительно до 138°C. При 98°C образуется эвтектическая смесь, соответствующая раствору состава 49% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и 51% $\text{NH}_4\text{COONH}_2$.

Температуры плавления системы карбамат аммония — бикарбонат аммония, изученной Иенеке, приведены в табл. 10. Эвтектическая точка соответствует примерно 107°C и отвечает составу, близкому бикарбонату аммония.

Реакция (1) протекает с выделением тепла. Тепловой эффект реакции образования твердого карбамата из газообразных CO_2 и NH_3 при 0—100°C и постоянном объеме $Q_v = 36,3$ ккал/моль (152 кдж/моль), а при постоянном давлении величина $Q_p = 38,06$ ккал/моль

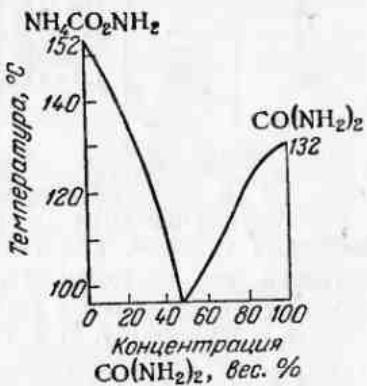


Рис. 14. Диаграмма плавкости системы карбамат аммония — мочевина.

Таблица 10

Температуры плавления системы карбамат аммония—бикарбонат аммония

Концентрация, %		Температура плавления °C	Концентрация, %		Температура плавления °C
NH ₄ COONH ₂	NH ₄ HCO ₃		NH ₄ COONH ₂	NH ₄ HCO ₃	
90	10	132—142	40	60	124
80	20	122—135	30	70	119—124
70	30	118—130	20	80	110—123
60	40	122—126	10	90	115—123
50	50	121—125			

(159,4 кДж/моль). При взаимодействии CO₂ и жидкого аммиака Q_p=28,5 ккал/моль (119,4 кДж/моль).

Экспериментальные определения таких термодинамических величин, как теплота плавления карбамата аммония, его теплоемкость, а также теплота сублимации твердого и теплота испарения расплавленного карбамата, отсутствуют. В книге акад. С. И. Вольфковича и др.* приводятся значения теплот плавления, сублимации и испарения, вычисленные исходя из температуры плавления 145°C. По этим расчетам, теплота сублимации твердого карбамата составляет 41,5 ккал/моль (173,9 кДж/моль), теплота испарения расплавленного равна 23 ккал/моль (96,4 кДж/моль), теплота плавления, равная разности этих величин, составляет 18,5 ккал/моль (76,9 кДж/моль). Те же значения даются и Крейзом. Однако Фрежак считает их неточными и рекомендует принимать теплоту плавления карбамата аммония равной 5—6 ккал/моль (21—25 кДж/моль). Молекулярная теплоемкость карбамата должна, по его мнению, быть несколько ниже 36 кал/моль·град.

Реакция образования карбамата аммония из аммиака и двуокиси углерода при атмосферном давлении и обычной температуре протекает довольно медленно. Скорость этой реакции в очень большой степени зависит от давления, при котором проводится процесс. Соглас-

но измерениям Фрежака скорость (при прочих равных условиях) возрастает примерно пропорционально квадрату давления. Она возрастает также в зависимости от повышения температуры. При абсолютных давлениях около 100 ат и температурах порядка 150°C реакция протекает почти мгновенно.

По данным Иенеке, карбамат аммония в интервале от 0 до 118°C практически почти не растворяется в жидком аммиаке. Достаточно, например, указать, что при 60°C растворимость его составляет менее 0,1%. Однако при 118—119°C образуются две жидкости постоянного состава, смешивающиеся друг с другом в любых соотношениях и одновременно находящиеся в равновесии с твердым карбаматом аммония. Одна жидкость представляет собой жидкий аммиак, содержащий 3% растворенного карбамата аммония, другая — жидкий карбамат аммония, в котором растворено 26% аммиака.

Весьма важным для процесса синтеза мочевины является тот факт, что в присутствии мочевины растворимость карбамата аммония в жидком аммиаке значительно возрастает. На рис. 15 представлена диаграмма состояния системы мочевина—карбамат аммония—аммиак, с помощью которой можно проследить влияние мочевины на растворимость карбамата аммония в жидком аммиаке. Так, например, точка d соответствует раствору, который при 20°C имеет следующий состав: 40% CO(NH₂)₂, 25% NH₄COONH₂ и 35% NH₃; точка b, лежащая на изотерме 80°C, соответствует раствору, содержащему 40% CO(NH₂)₂, 40% NH₄COONH₂ и 20% NH₃.

Приведенная на рис. 15 диаграмма позволяет ориентироваться в направлении процессов, протекающих при получении мочевины, поэтому рассмотрим ее более подробно. Кроме изотерм (тонкие линии), на диаграмме нанесены кривые совместной кристаллизации (пограничные линии), которые делят ее на четыре области. Поле, примыкающее к вершине NH₄COONH₂, соответствует области насыщенных по отношению к карбамату аммония растворов всех трех компонентов системы. К вершине CO(NH₂)₂ примыкает область растворов, насыщенных по отношению к мочевине. Над нею расположена область растворов, насыщенных по отношению

* С. И. Вольфкович, А. М. Дубовицкий, Н. И. Крючков, В. И. Орлов, В. Е. Пестов, Технология азотных удобрений, ОНТИ, Гл. ред. хим. лит., 1935, стр. 276.

к комплексному соединению $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$. Наконец, поле, ограниченное эллипсоидальной кривой, соответствует так называемой области расслоения, в которой система содержит два раствора; каждый из них состоит из трех компонентов. Составы этих растворов отвечают точкам, полученным путем пересечения эллипсоидальной кривой с соответствующими изотермами. На пограничных линиях лежат точки, которые выражают составы растворов, насыщенных по отношению к двум соответствующим солям. Точка пересечения трех погранич-

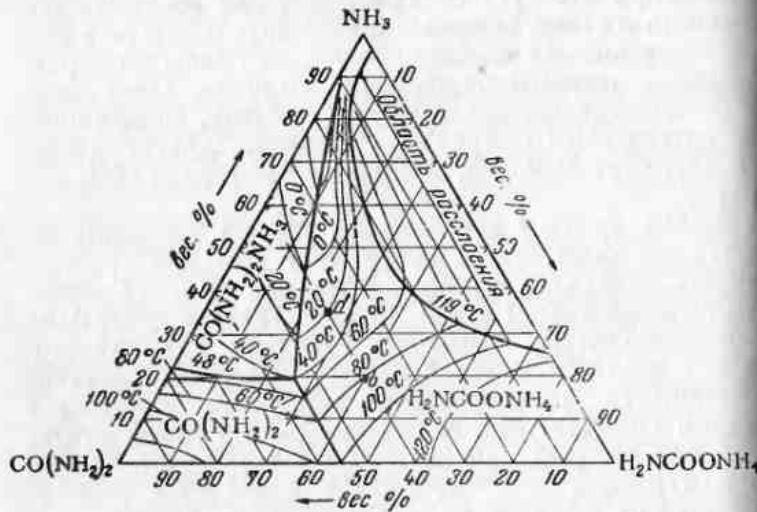


Рис. 15. Диаграмма состояния системы мочевина—карбамат аммония—аммиак.

ных линий характеризует насыщенный раствор, находящийся в равновесии с твердой фазой. Эта фаза состоит из карбамата аммония, мочевины и комплексного соединения $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_3$.

Если карбамат аммония поместить в закрытый сосуд и нагревать под большим давлением, то часть карбамата диссоциирует на исходные компоненты — аммиак и двуокись углерода:



При этом с повышением температуры будет возрастать и давление, что затормаживает диссоциацию другой, не

успевшей разложиться части карбамата, которая, самопроизвольно отщепляя воду, будет превращаться в мочевину по реакции (2). Начиная с температуры 130°C, скорость реакции дегидратации становится заметной.

Следует указать, что реакция дегидратации никогда не протекает полностью, но является равновесной. Поэтому конечные продукты этой реакции представляют собой не раствор мочевины в воде, а смесь, состоящую из мочевины, воды, непрореагированного карбамата аммония, избыточного аммиака и карбонатов аммония, получающихся в результате взаимодействия карбамата с образовавшейся водой.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА МОЧЕВИНЫ

При проведении равновесной реакции дегидратации весьма важно знание основных физико-химических закономерностей, которые были найдены при изучении различных факторов, определяющих ход и направление процесса синтеза мочевины и его технологические параметры.

Роль и значение каждого из этих факторов целесообразно рассмотреть во взаимосвязи с их влиянием на степень превращения карбамата аммония в мочевину, поскольку достижение в короткое время максимальных выходов мочевины — один из самых важных показателей при осуществлении промышленного синтеза этого продукта.

Жидкая фаза карбамата аммония. Для процесса производства мочевины очень существенно то обстоятельство, что реакция дегидратации протекает только в жидкой фазе. При нагревании твердого сухого карбамата аммония мочевина образуется очень медленно и практически в ничтожных количествах. В газовой же фазе она вообще не образуется. Вот почему первым и основным условием образования мочевины из карбамата аммония является наличие последнего в жидким состоянии. Из этого условия вытекает ряд важных следствий.

Влияние степени заполнения, или плотности загрузки, реакционного аппарата. Величина выхода образующейся из карбамата аммония мочевины зависит от степени

заполнения, или плотности загрузки D , аппарата, определяемой как отношение веса введенного в процесс карбамата к единице реакционного объема. Поскольку мочевина образуется только в жидкой фазе, очевидно что при увеличении относительного объема газовой фазы величина превращения карбамата в мочевину стремится к нулю. И наоборот, с повышением степени заполнения аппарата жидкой фазой выход мочевины увеличивается.

В лабораторных условиях исследования процесс синтеза мочевины обычно проводят в закрытых сосудах при постоянном объеме.



Рис. 16. Влияние плотности загрузки на выход мочевины при 170°C .

в мочевину, играет одинаково важную роль. Работы по изучению влияния этого фактора проводились многими исследователями (Фрежак, Кларк, Гэдди и др.).

На рис. 16 приведена зависимость выхода мочевины от степени заполнения реакционного аппарата при 170°C . Как видно из рисунка, при $D=1 \text{ g}/\text{cm}^3$ выход мочевины составляет 49%, а при $D=0,2 \text{ g}/\text{cm}^3$ он снижается до 34,5%. Следовательно, в данном случае при увеличении объема газовой фазы в 5 раз выход мочевины уменьшается примерно на 30%.

Влияние температуры. Поскольку основным условием образования мочевины является наличие карбамата аммония в жидким состоянии, можно предположить, что эта реакция должна протекать только при высоких температурах, по крайней мере не меньших, чем температура плавления карбамата (152 — 155°C). Однако, как уже указывалось, температура плавления карбамата

снижается в присутствии воды, мочевины или карбонатов аммония. Таким образом, карбамат аммония может находиться в расплавленном состоянии, а следовательно, и отщеплять воду с образованием мочевины при температурах более низких, чем точка плавления сухого карбамата. Работы ряда исследователей (Б. А. Болотов, В. Р. Леман, А. Н. Попова и Ю. К. Соколова, Фрежак), изучавших кинетику реакции образования мочевины из карбамата аммония в широком диапазоне

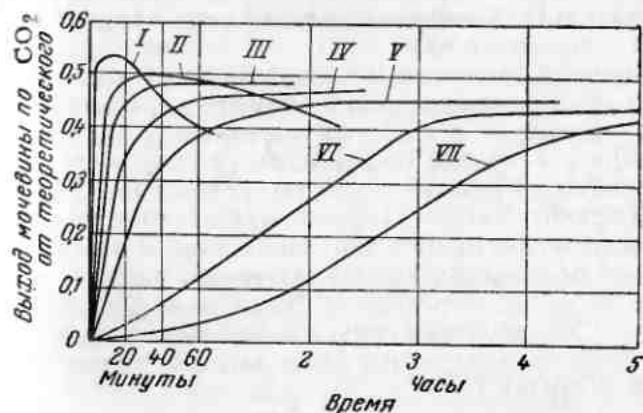


Рис. 17. Кривые скорости реакции дегидратации карбамата аммония ($\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$):
I—при 200°C ; II—при 180°C ; III—при 170°C ; IV—при 160°C ; V—при 155°C ; VI—при 145°C ; VII—при 140°C .

температур (130 — 220°C) и молярных отношений $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ (2—8), показывают, что реакция идет медленно (рис. 17, кривые VI и VII), но с относительно высокими выходами и при температурах ниже температуры плавления сухого карбамата. Такое явление объясняется процессами, протекающими при образовании мочевины. Дело в том, что при нагревании твердого безводного карбамата аммония достаточно начаться процессу дегидратации даже в самой незначительной степени, чтобы образующиеся при этом следы мочевины и воды понизили точку плавления карбамата и тем самым увеличили скорость реакции. Кроме того, небольшая часть карбамата взаимодействует с водой, давая карбонат и бикарбонат аммония, присутствие которых также при-

водит к снижению температуры плавления реакционной массы и возрастанию скорости дегидратации карбамата аммония. Вначале по мере образования жидкого плава степень конверсии карбамата в мочевину будет увеличиваться, затем накапливающаяся вода начнет замедлять реакцию дегидратации, пока не наступит состояние равновесия.

Таким образом, при температуре ниже точки плавления сухого карбамата процесс дегидратации, по мнению некоторых авторов, напоминает аутокаталитическую реакцию, хотя в действительности этот процесс не является катализитическим.

Однако с повышением температуры не только ускоряется процесс превращения твердого карбамата аммония в жидкий, но и начинается реакция его дегидратации. При увеличении температуры прежде всего весьма эффективно возрастает скорость превращения карбамата в мочевину. Кривые скорости, приведенные на рис. 17, наглядно иллюстрируют это положение. В самом деле, если для достижения выхода мочевины, равного, например, 40% при температуре 140°C (кривая VII), требуется около 265 мин, то время, необходимое для достижения такого же выхода при более высоких температурах, сильно сокращается:

Кривая на рис. 17	VI	V	IV	III	II	I
Temperatura, °C	145	155	160	170	180	200
Время, мин	170	70	30	12	7	2

Как видно из приведенного примера, с повышением температуры от 140 до 200°C скорость реакции возрастает более чем в 130 раз.

Из рис. 17 следует также, что при увеличении температуры равновесие реакции дегидратации сдвигается в сторону образования мочевины. Чем выше температура, тем быстрее достигается максимальный выход мочевины. Так, при продолжительности реакции 30 мин выход мочевины составляет (приблизительно):

Кривая на рис. 17	VII	VI	V	IV	III	II
Temperatura, °C	140	145	155	160	170	180
Выход, %	2	5	28	40	47	50

Однако работа при высоких температурах вызывает ряд осложнений. Если проследить за ходом кривых, изо-

бранных на рис. 17, можно заметить, что в интервале от 155 до 180°C расположение их нормальное, выше 180°C кривые проходят через максимум (кривые I и II), а при дальнейшем увеличении времени пребывания реакционного плава степень превращения карбамата в мочевину не только не возрастает, но довольно заметно падает. По-видимому, это связано с протеканием перечисленных выше побочных реакций. Кроме того, с повышением температуры понижается плотность жидкой фазы ($d_{ж}$) и увеличивается плотность паровой фазы ($d_{п}$), что также способствует уменьшению выходов мочевины (рис. 18).

Как будет показано далее, при повышении температуры резко возрастает равновесное давление, что является следствием увеличения плотности паровой фазы.

Проведение процесса в производственных условиях при повышенных температурах связано с резким (и это необходимо постоянно иметь в виду) усиленiem коррозии реакционной аппаратуры. В некоторых случаях коррозия настолько велика, что, несмотря на возможность получения максимальных выходов мочевины, приходится вести синтез в более мягких условиях, т. е. при более низких температурах (подробнее о коррозии аппаратуры см. стр. 89).

Равновесное давление. При рассмотрении свойств карбамата аммония отмечалось, что с повышением температуры давление диссоциации возрастает весьма интенсивно. До 100°C значения давления известны в достаточно хорошем приближении. Однако при нагревании карбамата в закрытом сосуде при температуре выше 130°C, т. е. когда уже с заметной скоростью протекает процесс дегидратации, конечные давления, как указывает Фрежак, не вполне уточнены. Дело в том, что при диссоциации твердого сухого карбамата молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ сохраняется одинаковым как в

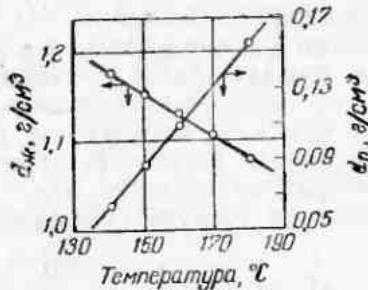


Рис. 18. Влияние температуры на плотность жидкой ($d_{ж}$) и паровой ($d_{п}$) фаз.

тврдой, так и в газовой фазе и давление диссоциации зависит только от температуры. При появлении жидкой фазы, т. е. когда начинается дегидратация карбамата и связанное с этим процессом образование мочевины, воды, карбонатов и т. д., состав реакционного плава будет другой. Изменение состава неизбежно вызывает и изменение свойств. Следовательно, давление процесса уже не будет зависеть только от одной температуры.

Изучение этой стороны вопроса различными исследователями показывает, что на величину равновесного давления при одной и той же температуре оказывает влияние степень заполнения D , или плотность загрузки реакционного аппарата. Из сравнения кривых равновесного давления P над плавом мочевины при различных температурах и плотностях загрузки видно (рис. 19), что это давление при одном и том же молярном отношении исходных компонентов ($\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$) тем выше, чем больше плотность загрузки. Например, при 200°C равновесные давления будут возрастать с повышением плотности загрузки следующим образом:

$D, \text{ g/cm}^3$	0,3	0,5	0,676	1,0	1,1
$P, \text{ atm}$	180	200	260	280	325

Эти же кривые дают ясное представление о влиянии температуры на равновесное давление над плавом мочевины. Так, по данным Б. А. Болотова и Н. А. Поповой (кривая 2), при $D=1 \text{ g/cm}^3$ и $\sim 170^\circ\text{C}$ равновесное давление составляет примерно 160 ат, тогда как при $\sim 190^\circ\text{C}$ оно равно 230 ат. По данным Кияма и Киношита (кривая 4), при $D=0,676 \text{ g/cm}^3$ и $\sim 190^\circ\text{C}$ давление $P=200 \text{ atm}$, а при температуре приблизительно 230°C оно составляет около 470 ат.

Из приведенных примеров следует, что равновесное давление над плавом мочевины при прочих равных условиях возрастает весьма резко даже при относительно небольшом повышении температуры.

Необходимо также иметь в виду, что равновесное давление над плавом мочевины зависит не только от плотности загрузки и температуры, но и от величины молярного отношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ в исходной смеси. Это давление сильно возрастает при избытке CO_2 сверх стехиометрического количества; при избытке NH_3 оно значительно ниже. В условиях синтеза мочевины в присут-

ствии избыточного аммиака введение избытка воды резко снижает давление процесса.

Давление оказывает большое влияние на степень превращения карбамата аммония в мочевину. С повы-

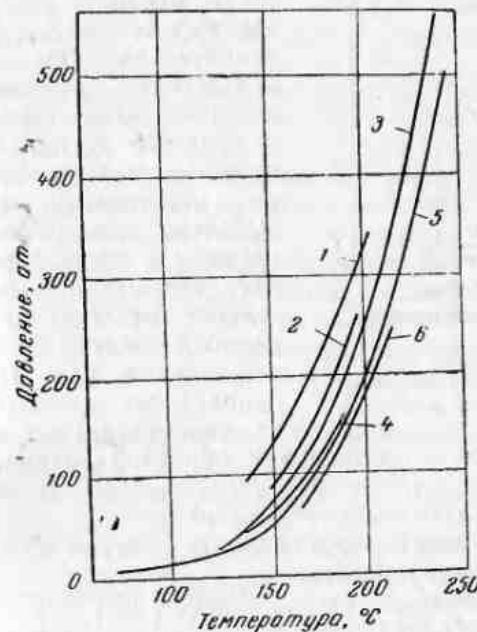


Рис. 19. Равновесное давление над плавом мочевины при различных температурах и плотностях загрузки D ($\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2$):

1—при $D = 0,9-1,1 \text{ g/cm}^3$ (данные Б. А. Болотова и Н. А. Лемана); 2—при $D = 1 \text{ g/cm}^3$ (данные Б. А. Болотова и Н. А. Поповой); 3—при $D = 0,676 \text{ g/cm}^3$ (данные Кияма и Киношита); 4—при $D = 0,6 \text{ g/cm}^3$ (данные Кавасуми); 5—при $D = 0,5 \text{ g/cm}^3$ (данные Кияма и Киношита) и $D = 0,65 \text{ g/cm}^3$ (данные Китанаки); 6—при $D = 0,3 \text{ g/cm}^3$ (данные Кияма и Киношита).

щением давления степень конверсии значительно возрастает. По данным Дж. Ченоуэта* (рис. 20), при $P=154 \text{ atm}$ степень конверсии CO_2 в мочевину составляет всего 35%, в то время как при 210 ат она возрастает примерно до 51%, а при 280 ат — приблизительно до 58%, после чего держится примерно на одном уровне.

* Chem. Eng. Progr., 54, № 4, 55 (1958).

Влияние воды. Процесс дегидратации карбамата аммония относится к равновесным реакциям, продолжительность которых измеряется минутами. Лишь в начале нагревания карбамата скорость реакции, особенно при высоких температурах, весьма значительна (см. рис. 17) вследствие положительного действия воды, образующей в процессе дегидратации. Н

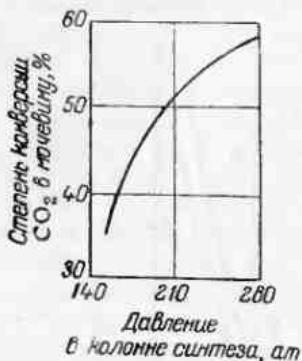


Рис. 20. Влияние давления на степень превращения карбамата аммония в мочевину

ние) в связи с протеканием обратной реакции образования карбамата из мочевины и воды. В результате устанавливается состояние равновесия.

Из сказанного можно сделать следующий вывод: на скопление воды в реакционном плаве в результате дегидратации карбамата аммония, а также введение воды с NH₃ и CO₂ тормозит течение реакции дегидратации карбамата, т. е. приводит к снижению выходов мочевины. Это хорошо видно из приводимых на рис. 21 кривых, начертанных по данным Кавасуми, Крэза и Гэдди.

Необходимо добавить, что поскольку почти вся вода остает-

ся в жидкой фазе, парциальное давление ее в газовой фазе очень невелико, хотя оно и растет с повышением температуры. По подсчетам Клеменса, давление паров воды над плавом мочевины в момент равновесия составляет при 130°C всего 0,74 atm (при 100°C — 0,57 atm). Поэтому при высокой степени заполнения реактора, когда общее равновесное давление в несколько десятков раз превышает парциальное давление водяного пара, влияние последнего на выход мочевины незначительно.

Учитывая отрицательное влияние воды на степень превращения карбамата аммония в мочевину, было сделано немало попыток устранить это влияние путем применения различных водоотнимающих средств (сульфат магния, хлористый кальций, закись железа и др.), а также какого-либо катализатора, сокращающего время установления равновесия реакции образования мочевины. Однако положительных результатов пока добиться не удалось.

Влияние избытка аммиака. Одним из наиболее удачных приемов, позволяющих предотвратить протекание реакции гидролиза мочевины, является введение в систему избытка аммиака сверх стехиометрического количества, вследствие чего равновесная степень превращения карбамата аммония в мочевину резко возрастает.

Если исходить из теоретической смеси аммиака и двуокиси углерода, т. е. из соотношения 2 моль NH₃ на 1 моль CO₂, то, по данным различных исследователей, максимальная степень превращения карбамата аммония в мочевину невелика и в среднем составляет примерно 40—50% (см. рис. 22).

Опытным путем установлено, что гидролиз мочевины в присутствии свободного аммиака не только замедляется, но при этом создаются условия для ускорения реакции дегидратации карбамата. В процессе синтеза избыток аммиака оказывает действие, обратное действию воды; снижая активность H₂O и связывая ее, аммиак как бы выводит воду из сферы реакции, благодаря чему равновесие смещается в сторону образования мочевины.

Влияние избытка аммиака на равновесные выходы мочевины показано на рис. 22, где изображена кривая, полученная Крэзом и Гэдди при 154—155,6°C, а также

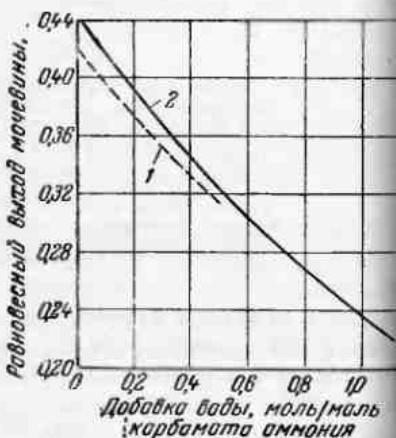


Рис. 21. Влияние добавки воды на равновесный выход мочевины по CO₂: 1 — при 150°C (данные Крэза и Гэдди); 2 — при 160°C (данные Кавасуми).

на рис. 23 и 24, на которых приведены кривые Б. А. Болотова, Г. Д. Ефремовой и других авторов, следовавших процесс с различными избытками аммиака при 185 и 195 °С.

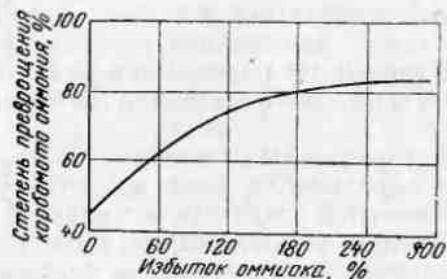


Рис. 22. Влияние избытка аммиака на выход мочевины при 154—155,6°C.

Из рис. 22 видно, что при стехиометрическом соотношении $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ выход мочевины равен около 44%; при избытке аммиака 180%, что соответствует 5,6 моль N на 1 моль CO_2 , равновесный выход мочевины составляет 80%, т. е. возрастает в 1,82 раза.

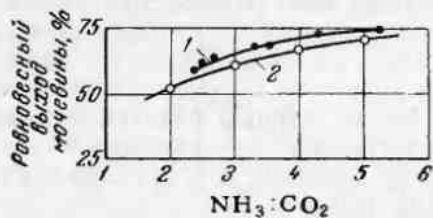


Рис. 23. Влияние избытка аммиака на равновесный выход мочевины при 185°C, $P=185-311$ atm и $D=0,7$ g/cm³:

1—по данным Г. Д. Ефремовой и др.; 2—по данным Б. А. Болотова и др.

Следует также отметить, что при избытке аммиака только увеличивается степень превращения карбамата мочевину, но и уменьшаются, как отмечают Оцука Таники*, коррозия аппаратуры и образование побочных продуктов.

* J. Chem. Soc. Japan and Chem. Sect., 63, № 2, 254 (1960).

Однако при осуществлении промышленного синтеза мочевины, особенно в условиях многотоннажного производства, выбор оптимального соотношения между аммиаком и двуокисью углерода является значительно более сложной задачей, чем это может показаться при простом сопоставлении выходов на основе приведенных кривых. Необходимо иметь в виду, что в производственных условиях не только приходится принимать в расчет величину равновесных выходов под влиянием избыточного аммиака, но и считаться с эксплуатационными

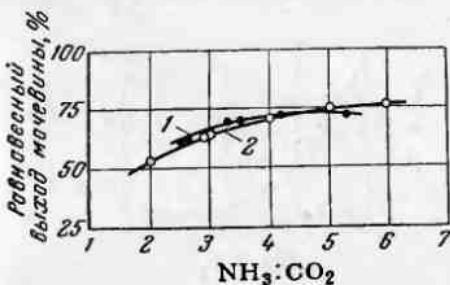


Рис. 24. Влияние избытка аммиака на равновесный выход мочевины при 195°C, $P=248-320$ atm и $D=0,7$ g/cm³:

1—по данным Г. Д. Ефремовой и др.; 2—по данным Б. А. Болотова и др.

расходами и капиталовложениями, необходимыми для обеспечения таких выходов. Дело в том, что введение в систему избыточного аммиака связано прежде всего с уменьшением полезного объема реактора для той части реакционной смеси, которая является продуцирующей. Более того, при увеличении молярного отношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ изменяются не в лучшую сторону (рис. 25) плотности жидкой и паровой фаз и объемные соотношения между ними, что также отрицательно сказывается на удельной производительности реакционного объема. Чаконец, при наличии избыточного аммиака увеличиваются расходы, связанные с необходимостью использования или рециркуляции непрореагированного аммиака. Вот почему, несмотря на широкую известную возможность повышения выходов мочевины путем увеличения избытка аммиака, практически эта воз-

можность не используется однозначно. Достаточно сказать, что в старых и современных схемах производств мочевины избыток аммиака колеблется в диапазоне от 0 до 200% и более. В каждой такой схеме выбор оптимальных параметров процесса, в том числе отношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$, несомненно, диктуется и технико-экономической целесообразностью.

Для того чтобы в каждом конкретном случае можно было легко и быстро количественно оценить совместное влияние температуры и избытков аммиака и воды в исходной смеси на равновесный выход мочевины, рекомендуем

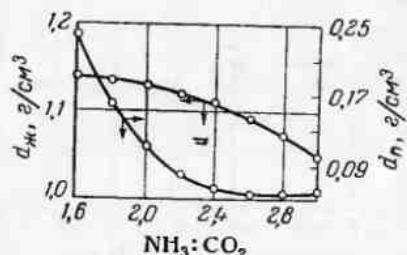


Рис. 25. Влияние молярного отношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ в исходной смеси на плотности паровой (d_p) и жидкой ($d_{\text{ж}}$) фаз.

дется применять номограмму Фрежака (рис. 26).

Для определения по номограмме равновесного выхода мочевины по CO_2 (u_{CO_2}) при заданных значениях L и W достаточно на оси абсцисс и верхней оси ординат из точек, соответствующих значениям L и W , восстановить перпендикуляры и через точку их пересечения провести прямую от точки, соответствующей значению t расположенной на нижней оси ординат. Продолжив эту прямую до пересечения с линией температурного пучка, соответствующей t , найдем искомый выход u_{CO_2} . Примеры, обозначенные на номограмме:

1. При $t = 180^\circ\text{C}$, $L = 4,2$ и $W = 1,55 \dots u_{\text{CO}_2} = 0,50$
2. При $t = 180^\circ\text{C}$, $L = 2$ и $W = 0 \dots u_{\text{CO}_2} = 0,50$
3. При $t = 180^\circ\text{C}$, $L = 4,2$ и $W = 0 \dots u_{\text{CO}_2} = 0,73$

Легко заметить, что при отсутствии воды в исходной смеси достигается более высокий выход при одном и том же

избытке аммиака (см. примеры 1 и 3). Сравнение равновесных выходов в примерах 1 и 2 показывает, что они оказались одинаковыми (несмотря на полное отсутствие избыточного аммиака в примере 2) благодаря полному отсутствию воды в исходной смеси, тогда как в примере 1 количество воды составляет 1,55 моль/моль.

O_2

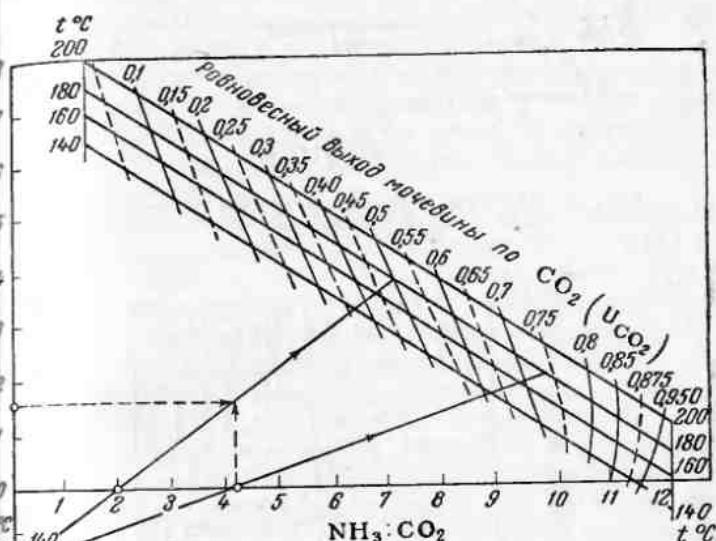


Рис. 26. Номограмма для определения равновесного выхода мочевины в зависимости от температуры, молярного отношения $L = \text{NH}_3 : \text{CO}_2$ и добавки воды (W).

Влияние избытка двуокиси углерода. Избыток CO_2 , водимый сверх стехиометрического количества, не влияет на увеличение выхода мочевины (рис. 27; цифры над осью абсцисс обозначают; n моль CO_2 на 2 моль NH_3). В то же время при наличии избыточной двуокиси углерода резко возрастает равновесное давление (см. две ветви кривых на рис. 28).

Влияние карбонатов аммония. Как уже упоминалось, в процессе синтеза мочевины в результате побочных реакций образуются карбонаты аммония. Более того, по современным схемам с жидкостным рециркулом углекис-

льные соли аммония вводятся непосредственно в колонку синтеза в виде высококонцентрированного водного раствора. Поэтому вопрос о влиянии этих соединений на равновесные выходы мочевины представляет интерес.



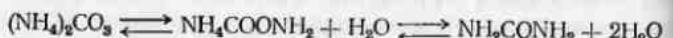
Рис. 27. Влияние избытка двуокиси углерода на выход мочевины.



Рис. 28. Влияние молярного отношения $L = \text{NH}_3 : \text{CO}_2$ в исходной смеси на равновесное давление при плотности загрузки $D = 0,34 \text{ г}/\text{см}^3$ (данные Кавасуми):

I—при 180 °C; II—при 170 °C; III—при 160 °C; IV—при 150 °C; V—при 140 °C; 1—при $L = 2$; 2—при $L = 2,2$; 3—при $L = 2,4$; 4—при $L = 2,6$; 5—при $L = 2,8$; 6—при $L = 3$.

Известно, что мочевина может быть получена не только из карбамата аммония, но и при дегидратации карбонатов аммония:



Нетрудно заметить, что если в результате образования мочевины из карбамата аммония на 1 моль $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ получается 1 моль H_2O , то при дегидратации карбоната аммония на 1 моль образованной мочевины получаются 2 моль воды. Следовательно, зная отрицательное влияние воды на равновесные выходы мочевины, можно сделать вывод, что наличие карбонатных солей в реакционном плаве колонны синтеза должно приводить к меньшим выходам, чем в равных условиях при дегидратации чистого карбамата аммония.

Для того чтобы избежать вредного влияния дополнительных количеств воды, поступающей в процесс с растворами карбонатов аммония, и воды, образующейся в результате дегидратации карбонатов, обычно добавляют избыток аммиака.

Продолжительность процесса. Для получения максимальных выходов мочевины необходимо, чтобы плав находился в аппарате строго определенное время. Поэтому в производственных условиях продолжительность процесса — один из основных технологических параметров. Однако на скорость реакции влияет столько различных факторов (температура, давление, молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$, состав реакционной смеси, плотность загрузки и т. д.), что установить их суммарное воздействие точными количественными показателями не представляется возможным. Поэтому для расчета современных промышленных установок время пребывания плава в аппарате обычно принимается на основе практических данных в пределах от 0,5 до 1 ч. Вместе с тем имеются все основания утверждать, что при подборе соответствующих условий — параметров процесса и конструкции аппарата — время пребывания плава в реакторе можно уменьшить до нескольких минут.

В качестве примера можно привести данные, полученные Н. А. Гольдбергом с сотр.*. На модельной установке специальной конструкции процесс синтеза мочевины был осуществлен под давлением 400 ат при $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 5 : 1$. Степень превращения двуокиси углерода в мочевину составила 63,2%; при этом удалось до-

* Н. А. Гольдберг, Модернизация аппаратуры и интенсификация технологических процессов производства мочевины, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, VI, № 1, 54 (1961).

стигнуть производительности 2150 кг/ч на 1 м³ реакционного объема аппарата. Если сравнить полученные результаты с обычно достигаемой удельной производительностью колонн синтеза на отечественных и зарубежных заводах (350—400 кг/м³·ч), то легко подсчитать, время пребывания реакционного плава в опытном агрегате сокращается в среднем в 5,75 раза, т. е. до 10 мин вместо 0,5—1 ч.

Влияние инертных газовых примесей. Известно, основным источником двуокиси углерода для установки синтеза мочевины обычно служит экспанзерный газ, являющийся отходом производства аммиака по конвекционному способу. Ниже приведен примерный состав такого газа (в объемн. %) при одноступенчатой экспансии:

CO ₂	88—90
H ₂	6—7
N ₂	0,6—2
CO	0,5—1,2
O ₂	0—0,2
H ₂ S	1—2 г/м ³
Органические соединения серы	до 50 мг/м ³

Это значит, что 9—12% от всего количества такого газа состоит из балластных для процесса газовых примесей. Поэтому естественно возникает вопрос о степени влияния таких примесей на процесс синтеза мочевины.

Прежде всего по своему основному химическому составу, если не считать небольших количеств кислорода и сернистых соединений, эти газовые составляющие следует считать инертными для процесса примесями, так как водород, азот и окись углерода не принимают участия в реакциях, протекающих в колонне синтеза. Однако из этого совершенно не следует, что указанные инертные примеси не оказывают влияния на процесс и его технологические параметры.

В присутствии инертных газов увеличивается объем газовой фазы в колонне синтеза и уменьшается степень заполнения, что приводит к снижению удельной производительности реакционного объема и уменьшению степени превращения CO₂ в мочевину.

Совершенно очевидно, что производительность газовых компрессоров для сжатия поступающей в систему двуокиси углерода снижается прямо пропорционально произведению объемной концентрации и степени превращения CO₂ в мочевину, а расход электроэнергии на сжатие соответственно увеличивается.

После колонны синтеза вредное влияние инертных газовых примесей в двуокиси углерода будетказаться в процессе дистилляции плава. В самом деле, присутствие инертных примесей конденсация аммиака, отгоняемого из плава, резко ухудшается, необходимая теплообменная поверхность конденсаторов значительно увеличивается и возрастают потери аммиака при выделении водяных паров. Если к сказанному добавить, что наличие CO₂ примесей сернистых соединений вызывает интенсивную коррозию внутренних деталей аппаратуры и ухудшает качество готовой продукции, становится понятным, почему повсеместно особое внимание уделяется вопросам тщательной очистки и повышения концентрации двуокиси углерода, используемой в синтезе мочевины.

Для повышения концентрации двуокиси углерода применяются различные методы: двухступенчатая экспансия, очистка путем сжижения, с помощью моноэтаноламина (см. стр. 143) и т. д. Оптимальной концентрацией CO₂, используемой в синтезе мочевины, следует считать максимально близкую к 100%. Во всяком случае расходы на очистку CO₂ от инертных газовых примесей и сернистых соединений, безусловно, оправдываются. Так, например, по данным Н. А. Гольдберга (см. сноску на стр. 87), концентрация двуокиси углерода в газе, поступающем в цех по производству мочевины, была повышена с 89—90% до 98%, благодаря чему выработка мочевины при прочих равных условиях увеличилась более чем на 10%.

Коррозия аппаратуры. Весьма серьезное затруднение, которым постоянно приходится сталкиваться в процессе производства мочевины из аммиака и двуокиси углерода, заключается в интенсивной коррозии материалов, из которых выполнены основные аппараты, коммуникации и арматура. Поэтому наряду с разработкой новых схем производства мочевины и аппаратурного оформления, а также совершенствованием техноло-

гических процессов постоянно проводились широкие исследования в области подбора соответствующих материалов, а также средств защиты аппаратов от коррозии.

В литературе опубликовано большое количество данных, характеризующих скорость коррозии разнообразных материалов в условиях синтеза мочевины. Многие из этих данных противоречивы, что, возможно, объясняется влиянием на скорость коррозии значительного числа различных факторов, часть из которых или совсем неизвестна, или недостаточно изучена. Однако, несмотря на серьезные трудности для большинства эксплуатируемых установок синтеза мочевины удалось подобрать более или менее коррозионностойкие материалы (правда, иногда дорогие). К числу материалов обладающих достаточной коррозионной стойкостью относятся: серебро, tantal, целый ряд специально подобранных сплавов некоторые марки нержавеющей стали и др.

Для того чтобы уменьшить влияние коррозии, которая вызывает наибольшие затруднения при осуществлении синтеза мочевины, на современных установках часто пытаются вести процесс в мягких и тщательно регулируемых условиях, например при средних температурах и давлениях. В некоторых схемах для предупреждения коррозии нержавеющей стали (под действием карбамата аммония), из которой выполнены редукционные вентили и внутренние стенки колонн синтеза, предусмотрены устройства для вдувания вместе с двуокисью углерода небольших количеств кислорода, являющегося ингибитором коррозии.

Глава V

ПЕРЕРАБОТКА ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА МОЧЕВИНЫ ДИСТИЛЛЯЦИЯ ПЛАВА МОЧЕВИНЫ

Как уже отмечалось, вследствие невозможности достичнуть 100%-ного выхода мочевины конечные продукты процесса ее синтеза, в дальнейшем для краткости называемые плавом, представляют собой не раствор мочевины в воде, а смесь мочевины, воды, избыточного аммиака и непрореагировавших карбамата и карбонатов аммония. Это важное обстоятельство предопределяет характер последующих технологических стадий процесса и их аппаратурное оформление. Для того чтобы из такой смеси получить водный раствор мочевины, непрореагировавшие аммиак и двуокись углерода возвратить в цикл или использовать каким-либо другим рациональным способом, необходимо прежде всего отделить водный раствор мочевины от остальных соединений.

Этот процесс обычно осуществляется путем термического разложения содержащихся в реакционной смеси карбамата и карбонатов аммония и отгонки аммиака и двуокиси углерода из водных растворов мочевины. В зависимости от количества избыточного аммиака, применяемого в процессе синтеза, и условий дальнейшего использования непревращенных в мочевину аммиака и двуокиси углерода дистилляция плава может быть осуществлена в одну или две ступени.

Одноступенчатая дистилляция плава обычно применяется при однопроходном процессе, т. е. когда NH_3 и CO_2 не возвращаются в цикл, а направляются на переработку в другие продукты. Сущность этого метода состоит в том, что плав, полученный при высоком давлении в колонне синтеза, непрерывно дросселируют с помощью редукционного вентиля до давления, близкого

к атмосферному, и направляют в дистилляционную колонну. При снижении давления из нагретого до высокой температуры плава прежде всего будут выделяться пары растворенного в нем избыточного аммиака и происходит частичная диссоциация карбамата с образованием карбонатов аммония, NH_3 , CO_2 и H_2O . При этом плав охладится. Поэтому для обеспечения полного расположения углекислых солей аммония и отгонки из водных растворов мочевины так называемых газов дистилляции — NH_3 , CO_2 и H_2O — к плаву подводится дополнительное количество тепла в виде глухого или острого пара, поступающего в колонну дистилляции (иногда и другой пар подаются одновременно). Процесс рекомендуется проводить при относительно невысоких температурах (вверху колонны — около 70°C , внизу — примерно 110°C) и минимальной продолжительности нагревания плава и раствора мочевины для предотвращения образования биурета, загрязняющего готовый продукт. Свободный от аммиака и аммонийных солей водный раствор мочевины направляют из колонны дистилляции на переработку в кристаллический или гранулированный продукт, а отгоняемые из колонны газы дистилляции обычно используются в этом случае в качестве исходного сырья для получения различных амmonийных солей: нитрата аммония, сульфата аммония и т. д.

Двухступенчатая дистилляция плава, как правило, применяется в схемах, в которых для синтеза мочевины используется значительный избыток аммиака сверх стехиометрического количества. Сущность данного метода состоит в том, что плав из колонны синтеза сначала дросселируют до такого промежуточного давления (10, 15, 20 ат и др.), при котором в колонне дистилляции первой ступени можно отогнать из плава максимальное количество аммиака. Пары аммиака конденсируют в теплообменнике при помощи охлаждающей воды и возвращают в колонну синтеза, а частично освобожденный от аммиака плав вторично дросселируют до абсолютного давления, близкого к атмосферному (1.5—2 ат), и направляют в колонну дистилляции второй ступени. В этой колонне завершаются процессы расположения аммонийных солей и отгонки аммиака тому же принципу, что и при одноступенчатой дистилляции.

Основным показателем при оценке эффективности двухступенчатой дистилляции является степень отгонки аммиака из плава под давлением, т. е. в первой ступени дистилляции, поскольку именно при повышенном давлении можно, не прибегая к компримированию, сжигать пары аммиака в конденсаторе с помощью обычной охлаждающей воды. Это, по существу, и определяет целесообразность применения метода двухступенчатой

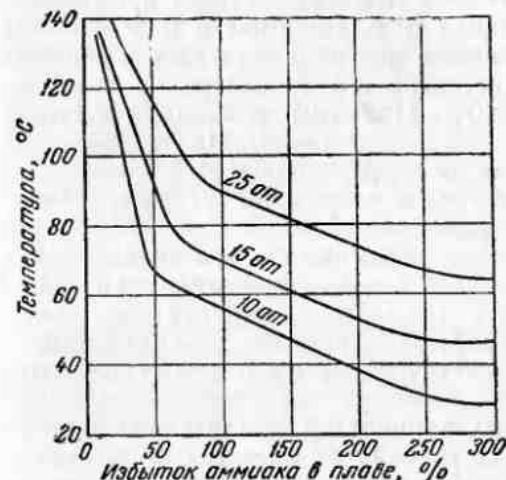


Рис. 29. Температуры кипения плава в зависимости от давления и избытка аммиака.

дистилляции плава (содержащего значительные количества свободного и связанного аммиака) в современных промышленных схемах.

При осуществлении дистилляции плава под давлением необходимо учитывать следующие особенности этого процесса. Температура кипения плава будет тем выше, чем меньше избыточного аммиака содержится в плаве и чем выше давление, при котором проводится дистилляция. Количественную сторону этой зависимости можно проследить по диаграмме Б. А. Болотова и В. Р. Лемана (рис. 29), изучавших процесс дистилляции в широком диапазоне избытка аммиака при давлениях 10, 15 и 25 ат. Например плав, содержащий 100% избыточного аммиака, кипит при 57°C , если давление

равно 10 ат; при 15 ат температура кипения повысится до 70°C, а при 25 ат — до 90°C. Другой пример: при 15 ат плав, содержащий 200%-ный избыток аммиака, кипит примерно при 53°C; после того как в результате отгонки избыток аммиака в плаве снизится на 50%, температура кипения повысится до 93°C. При дальнейшем уменьшении содержания аммиака в плаве температура кипения будет возрастать. Так, при содержании аммиака 10% она составит примерно 135°C.

По данным Б. А. Болотова и В. Р. Лемана, газовая фаза в процессе дистилляции плава в основном состоит из аммиака, пока его концентрация в плаве не понизится до 40%. При этом влажность отгоняемого газа составляет в среднем 1—2%. При содержании аммиака в плаве ниже 40% наблюдается сильное увеличение влажности газа и повышение концентрации в нем двойок углерода.

Выше уже указывалось, что процессу отгонки аммиака из плава в колонне дистилляции первой ступени сопутствуют процессы частичной диссоциации амmonийных солей; это приводит к загрязнению паров аммиака двойником углерода и затрудняет его конденсацию. Кроме того, при проведении процесса в условиях повышенных температур и длительного нагрева плава (что иногда связано не только с необходимостью наибольшей полноты отгонки аммиака, но и с недостаточно рациональным аппаратурным оформлением процесса) неизбежно протекают побочные реакции гидролиза и разложения мочевины, нередко приобретающие заметный характер.

Эти особенности процесса дистилляции первой ступени создают при практической его реализации целый ряд серьезных затруднений, таких как, например, закупорка аппаратов, коммуникаций и арматуры амmonийными солями, наличие этих солей в жидким аммиаком, потеря и загрязнение мочевины продуктами ее гидролиза и разложения и т. д. Поэтому наиболее общие требования при проведении этого процесса сводятся прежде всего к необходимости обеспечения кратковременного нагрева плава и к очистке от CO₂ паров аммиака, направляемых из колонны дистилляции на сжижение конденсатор. Такая задача была решена, например, при организации промышленного производства мочевины в

схеме, разработанной советскими специалистами. Очистка паров аммиака от двойника углерода по этой схеме осуществляется в промывателе, орошаемом высококонцентрированной аммиачной водой или жидким аммиаком. Кратковременность нагрева плава обеспечивается путем применения специальных теплообменников и аппаратов с минимальными объемами, что исключает продолжительное пребывание в них нагретых растворов и плава.

ПЕРЕРАБОТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОЧЕВИНЫ

Процесс переработки водных растворов мочевины, получаемых в результате дистилляции плава, в готовый мелкокристаллический или гранулированный продукт состоит в следующем. Прежде всего раствор необходимо очистить от примесей масла, продуктов коррозии и т. д. Эта операция обычно осуществляется путем отстаивания и последующих декантации и фильтрации раствора.

При получении мочевины, предназначенной для технических целей, очищенный от загрязнений раствор выпариваются до концентрации, при которой в процессе последующего охлаждения в кристаллизаторе можно выделить из перенасыщенного раствора максимальное количество кристаллов мочевины. Образовавшаяся суспензия, представляющая собой двухфазную систему из твердых кристаллов мочевины и жидкого маточного раствора, разделяется на центрифуге. Маточный раствор возвращается в цикл, т. е. присоединяется к поступающему на выпарку раствору, а отжатые и промытые на центрифуге кристаллы после сушки от избыточной влаги направляются в виде готового продукта на расфасовку, а затем на склад.

В СССР разработаны схемы и аппаратура, позволяющие, не прибегая к кристаллизатору, центрифуге и рециркуляции маточника, сразу после выпарки подавать упаренный до более высокой концентрации раствор в шнековую сушилку и получать готовый продукт необходимого качества.

При выработке гранулированной мочевины ее водный раствор упаривают до консистенции плава, содержащего 98—99% CO(NH₂)₂, который затем в виде мелких

сфериодальных капель равномерно разбрызгивается сверху вниз в полой башне в потоке восходящего воздуха и превращается в гранулированный продукт.

Ниже приводится описание основных узловых операций процесса переработки водных растворов мочевины

Очистка от примесей

Необходимость очистки поступающих из дистилляционной колонны водных растворов мочевины от содержащихся в них загрязняющих примесей диктуется главным образом техническими требованиями, предъявляемыми к качеству товарной продукции. Образование и характер загрязнений раствора обусловлены составом исходного сырья, химическими реакциями, протекающими в процессе производства, и конструктивными особенностями технологического оборудования.

Известно, что жидкий аммиак, применяемый в процессе синтеза мочевины, обычно загрязнен примесями минерального масла, катализаторной пыли и продуктов коррозии. Экспанзерный газ, являющийся источником двуокиси углерода, даже после специальной очистки содержит примеси сероводорода и сероорганических соединений. Кроме того, поскольку подача аммиака и двуокиси углерода в колонну синтеза осуществляется с помощью поршневых насосов и компрессоров, в состав реагентов неизбежно вводятся дополнительные примеси в виде машинного масла. Таким образом, еще до начала каких-либо химических реакций в колонну синтеза вместе с исходным сырьем вводится целый ряд веществ, являющихся источником загрязнений товарного продукта.

С другой стороны, в ходе процессов синтеза и дистилляции в результате побочных реакций разложение мочевины образуется биурет и другие соединения. В условиях же воздействия агрессивной среды при высоких температурах и давлениях происходит коррозия внутренних поверхностей реакционных аппаратов и коммуникаций. Следовательно, на этом участке производства продукт загрязняется в результате протекания нежелательных химических реакций.

По современным схемам производства $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, водные растворы мочевины очищают лишь от механиче-

ских загрязнений, таких, как масло и твердые примеси; очистка растворимых примесей, подобных биурету, не проводится. Иногда в случае необходимости прибегают к перекристаллизации готового продукта.

Уже упоминалось, что очистка раствора от механических примесей заключается в его отстаивании, декантации и фильтрации. Поскольку отстаивание обычно связано с длительным пребыванием раствора в сосудах большой емкости, нужно иметь в виду, что осуществлять этот процесс при повышенных температурах,

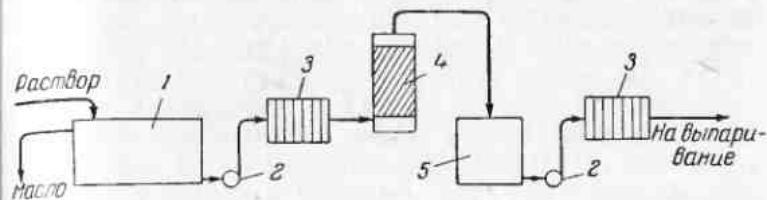


Рис. 30. Схема очистки раствора мочевины от примесей:
1—отстойник; 2—насосы; 3—фильтрпресс; 4—угольный фильтр; 5—сборник.

способствующих образованию биурета и разложению мочевины, не следует. Во всяком случае максимально допустимая температура процесса отстаивания не должна превышать примерно 80°C . Необходимость отстаивания и декантации раствора обусловлена наличием в нем масла, которое проще всего удалить именно путем этих несложных операций. Следует лишь обращать внимание на полноту отстаивания и тщательность проведения декантации во избежание проскока масла в осветленный раствор.

При получении гранулированной мочевины процессы дальнейшей очистки раствора, вызываемые необходимостью удаления из него твердых примесей, обычно ограничиваются простой фильтрацией раствора через хлопчатобумажную ткань фильтрпресса.

При выработке особо чистой мелкокристаллической мочевины, используемой для технических целей, раствор после фильтрации через хлопчатобумажную ткань иногда подвергают второй очистке. Для этого его пропускают через угольный фильтр, с помощью которого осуществляется очистка от примесей железа и сульфа-

тов. Однако при прохождении через угольный фильтр раствор может в свою очередь оказаться загрязненными примесями угольной пыли, поэтому его еще раз проходят через хлопчатобумажную ткань фильтрпрес. Упрощенная схема очистки раствора мочевины представлена на рис. 30.

Выпаривание

Еще недавно при производстве мелкокристаллической мочевины на старых установках небольшой мощности выпаривание растворов осуществлялось в периодически действующих вакуум-выпарных аппаратах с выносными или встроенным греющим камераами. В таких аппаратах при выпаривании под разрежением (остаточное давление 100—110 мм рт. ст.) и температуре не более 80°C конечная концентрация раствора по истечении продолжительного времени достигала 80%. Это позволяло при последующем охлаждении в кристаллизаторе до 35—40°C выделять из раствора часть продукта в виде кристаллов, а маточный раствор после центрифугирования возвращать на выпарку.

Несовершенство организации таких процессов — периодичность, длительное соприкосновение раствора с греющими поверхностями, что способствует образованию биурета, необходимость рециркуляции маточника и связанные с этим потери тепла и т. д. — является очевидным, особенно в свете требований, которые предъявляются к современным установкам большой мощности. Поэтому неслучайно, что в современных схемах этого стадии процесса уделяется серьезное внимание. В качестве примеров можно указать на высокопроизводительные выпарные аппараты, разработанные в СССР и за рубежом.

В Советском Союзе испытаны в промышленных условиях и широко используются в проектах цехов мочевины большой мощности непрерывнодействующие вертикальные выпарные аппараты с всползающей пленкой кипящего раствора. Процесс выпаривания осуществляется при разрежении (остаточное давление 250 мм рт. ст.) температуре 115—118°C и избыточном давлении греющего пара 3,5 ат. При начальной концентрации раствора 54—58% и конечной концентрации 90—93% производительность аппарата (в расчете на сухую мочевину)

составляет около 120 кг/м²·ч. Для растворов с начальной концентрацией 75—77% производительность по сухой мочевине равна 180 кг/м²·ч. Вследствие непродолжительного пребывания раствора в зоне горячих поверхностей степень превращения мочевины в биурет относительно невелика. При содержании биурета в исходном растворе 0,35—0,45% (в расчете на сухую мочевину) примесь его в товарном продукте не превышает 0,7%.

Для получения гранулированной мочевины раствор необходимо упаривать до консистенции плава, концентрация которого близка к 100%. Поэтому выпаривание одного раствора мочевины до концентрации более 98—99% должно проводиться в условиях, исключающих, насколько это возможно, вредное влияние температуры, чрезмерное повышение которой ускоряет процесс разложения мочевины и образование биурета.

В главе III было показано, что при температуре, близкой к температуре плавления мочевины (132,3—132,65°C), одним из решающих условий, способствующих ее разложению и образованию биурета, является фактор времени. Поэтому при осуществлении процесса выпаривания раствора до состояния плава необходимо иметь в виду, что время, в течение которого раствор мочевины будет находиться при температуре выше 110°C, должно быть сокращено до минимума. Это позволит не только уменьшить содержание биурета в плаве, поступающем после выпарного аппарата на грануляцию, но также снизить степень образования биурета во время прохождения плава через грануляционную башню. Весьма важно отметить, что после выпарного аппарата расплавленную мочевину нельзя долго оставлять в трубопроводе или в какой-либо емкости при высокой температуре в течение длительного времени. Несоблюдение этого условия может свести на нет все преимущества, которые достигаются за счет максимального сокращения времени пребывания раствора в выпарном аппарате.

Учитывая это, в новых промышленных установках иногда размещают выпарные аппараты непосредственно на грануляционной башне, хотя это и связано с известными конструктивными и эксплуатационными трудностями.

В современных выпарных аппаратах время пребывания раствора составляет несколько секунд, коэффициент теплопередачи равен $700-1000 \text{ ккал}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{град}$ ($812-1160 \text{ вт}/\text{м}^2 \cdot \text{град}$), поэтому при достаточно высоком разете температур между теплоносителем и раствором производительность таких аппаратов равна более $200 \text{ кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ (считая на безводную мочевину).

За рубежом для производства гранулированной мочевины широко используется непрерывнодействующий пленочный выпарной аппарат системы «Люва», специально сконструированный для быстрого и равномерного упаривания чувствительных к теплу продуктов. Это вертикальный однотрубный с падающей пленкой аппарат, снабженный наружной паровой рубашкой и сепаратором, размещенным в верхней части. Для образования в секции испарения тонкой высокотурбулентной пленки кипящего раствора по вертикальной оси испарительной трубы установлена мешалка с лопастями, которые очень близко проходят от теплонаправляющей стены трубы. В секции сепарации с помощью этой мешалки под действием центробежной силы удаляются капли пена. Готовый плав выводится из нижней части аппарата, соковый пар — из верхней части.

На зарубежных заводах при получении гранулированной мочевины аппарат системы «Люва» применяется в качестве второй ступени двухступенчатой выпарки. В СССР в цехах по производству гранулированной мочевины применяется схема одноступенчатой упарки растворов. Для проведения этого процесса устанавливают непрерывнодействующие вертикальные прямоточные вакуум-выпарные аппараты с всползающей пленкой кипящего раствора. Конечная концентрация плава в таких аппаратах достигает 98%, однако при этом концентрация биурета в упаренном растворе увеличивается в 0,6%. Поэтому работы по дальнейшему усовершенствованию указанных аппаратов продолжаются.

Кристаллизация и гранулирование мочевины

При получении мелкокристаллической порошковой мочевины, предназначаемой для технических целей, раствор перед кристаллизацией не упаривают, а охлаждают до состояния плава. Конечная концентрация раствора должна быть такой, чтобы в процессе последующей

окончательной кристаллизации можно было выделить из перенасыщенного раствора как можно большее количество кристаллов. При этом необходимо строго соблюдать условия кратковременности нагрева раствора и выпаривания его при возможно низких температурах.

Уже упоминалось, что при выпаривании раствора до состояния плава температуру процесса приходится поддерживать близкой к температуре плавления мочевины, что неизбежно приводит к ускорению реакции образования биурета. При выпаривании раствора до более низкой конечной концентрации, например до 80—90%, можно значительно снизить температуру и тем самым улучшить условия для получения мочевины с меньшим содержанием биурета.

Способы выделения кристаллов из упаренных растворов довольно разнообразны. Не останавливаясь подробно на описании конструктивных особенностей, укажем некоторые типы применяемых для этой цели аппаратов. Широко, например, известны одновальные или двухвальные шнеки-кристаллизаторы с охлаждающей водяной рубашкой. В таких аппаратах путем медленного охлаждения выделяют достаточно крупные кристаллы мочевины, которые в основной своей массе могут задерживаться на фильтрующей сетке центрифуги. Следует также отметить, что кристаллизации в этих шнеках подвергаются растворы относительно небольшой концентрации (75—80%), упарка которых благодаря применению разрежения (остаточное давление 100—110 мм рт. ст.) ведется при довольно низкой температуре (около 80°C). Если к тому же, наряду с мягкими условиями процесса выпаривания, соблюдается принцип кратковременности пребывания раствора в зоне горячих поверхностей, кристаллическая мочевина может быть получена с минимальным содержанием биурета. Однако применение шнековых кристаллизаторов ограничивается установками небольшой мощности ввиду громоздкости этих аппаратов, недостаточной поверхности охлаждения, весьма низкого коэффициента теплопередачи и невысокой производительности.

На установках большой мощности для получения кристаллической мочевины применяют так называемый вакуум-кристаллизатор. Это — полый цилиндрический аппарат с коническим днищем, снабженный мешалкой.

Через штуцер на крышке он соединен с конденсатором и пароэжекционным вакуум-насосом, с помощью которых в системе создается глубокий вакуум. Нижняя коническая часть аппарата соединена через гидрозатвор с декантатором, откуда сгущенная пульпа передается через эрлифт на центрифугу.

Из колонны дистилляции второй ступени в вакуум-кристаллизатор непрерывно подается предварительно отфильтрованный раствор, имеющий концентрацию в рядка 65% и температуру около 85°C. В вакуум-кристаллизаторе поддерживается остаточное давление 26 мм рт. ст., вследствие чего поступающий раствор частично упаривается и кристаллизуется. При этом температура его понижается до 36°C. Образующуюся пульпу с соотношением между твердой и жидкой фазами T : Ж = 1 : 2 направляют по барометрической трубе в декантатор, в нижней части которого пульпа сгущается в соотношении T : Ж = 1 : 1 и эрлифтом подается на разделение в центрифугу. Маточный раствор из декантатора и центрифуги присоединяется к свежему раствору, направляемому в вакуум-кристаллизатор.

На действующих и некоторых вновь созданных отечественных установках для получения технической мочевины применяют шнековые сушилки. Они оказались довольно эффективными при выработке сухой порошкообразной мочевины из 90—93%-ного раствора. Такой раствор из выпарного аппарата непрерывно поступает на вход закрытого шнека, противоточно продуваемого теплым (50—60°C) или даже холодным воздухом из помещения. Из шнека непрерывно выгружается готовая мочевина с влажностью около 0,3%.

Применение шнековых сушилок позволяет отказаться от кристаллизаторов и центрифуг и не прибегать к рециркуляции маточных растворов. В результате значительно упрощается аппаратурное оформление процесса и сокращается расход тепла на выпаривание. Однако при этом приходится производить довольно глубокую упарку растворов (до концентрации 90—93%), что неизбежно связано с применением высоких температур (115—118°C), обуславливающих увеличение содержания биурета в мочевине.

В настоящее время проводятся исследования процесса получения сухой порошкообразной мочевины путем

выпаривания водных растворов в распылительных аппаратах. Конечным результатом этих работ должно явиться внедрение в промышленность более совершенных процессов и аппаратов для получения технической мочевины.

Мочевина, используемая в сельском хозяйстве в качестве удобрения и белковой подкормки крупному рогатому скоту, должна обладать хорошими физическими свойствами: не слеживаться, хорошо рассыпаться и рассыпаться, быть однородной по составу. Этим требованиям в наибольшей степени отвечает мочевина, выпускаемая промышленностью в виде гранулированного продукта.

Для получения гранулированной мочевины широко применяют грануляционные башни, представляющие собой высокие цилиндрические или прямоугольные аппараты. Размеры площади поперечного сечения башни зависят от ее максимальной производительности и определяются величиной скорости потока протягиваемого через нее охлаждающего воздуха. Эта скорость не должна быть больше предела, выше которого начинается усиленный унос пылевидной мочевины с отходящим воздухом. Обычно линейная скорость воздуха в грануляционных башнях принимается в пределах 0,2—0,5 м/сек. Высота башни зависит от таких факторов, как концентрация плава, величина и форма гранул, температура воздуха, его влажность и т. д. В промышленной практике используют башни высотой 16—40 м и более.

В верхней части башни помещен разбрзгиватель плава (гранулятор). Воздух для охлаждения поступает в нижнюю часть башни и выводится через выхлопные трубы. Готовый гранулированный продукт поступает на транспортер из днища башни, которое выполняется или в виде конического бункера, или плоским (при этом оно снабжается вращающимся скребком-крайцером).

Для получения гранулированного продукта плав мочевины равномерно разбрзгивают с помощью гранулятора по сечению башни в виде капель определенного размера. Падая навстречу потоку восходящего воздуха, капли охлаждаются и затвердевают. Размеры гранул определяются конструкцией гранулятора и обычно колеблются в пределах 1—2,5 мм, форма гранул — в боль-

шинстве случаев сферическая, конечная влажность ставляет не более 1%.

Основные условия успешного осуществления процесса гранулирования и получения гранул высокого качества следующие:

1. Выпаривание раствора мочевины перед подачей грануляционную башню необходимо вести до состояния плава, концентрация которого должна быть возможно ближе к 100%.

2. Время соприкосновения раствора и плава мочевины с горячими поверхностями в процессе выпаривания и время транспортирования плава от выпарного аппарата до гранулятора в башне должно измеряться нескользкими секундами.

3. Конструкция гранулятора должна обеспечивать однородность размеров и формы гранул, а также равномерное распределение капель плава по сечению башни.

Интересно отметить, что одна голландская фирма, разработавшая свою схему производства мочевины, рекомендует осуществлять сушку гранул, так как это уменьшает их прочность. Для уменьшения слеживаемости гранулированной мочевины при хранении предложены разнообразные припудривающие добавки (например, каолин), вещества, создающие обволакивающую пленку, и т. п. Слеживаемость можно снизить также охлаждением гранулированной мочевины сразу по выходе ее из башни.

Сушка и охлаждение мочевины

Процесс сушки применяется в большинстве случаев при производстве мелкокристаллической мочевины, то время как при получении гранулированной мочевины сушка не всегда обязательна. Эти особенности обусловлены различием технологий переработки водных растворов мочевины в ту или иную форму товарного продукта.

Как уже было показано, в процессе получения мелкокристаллической мочевины водный раствор ее упаривают не до состояния плава, а лишь до концентрации, при которой из маточного раствора выделяется (при охлаждении) значительное количество кристаллов; затем кристаллы отделяют на центрифуге. Поскольку

кристаллическая мочевина после центрифуги обычно влажна выше допустимой нормы, ее приходится подвергать сушке.

При производстве гранулированного продукта процесс сушки, естественно, становится излишним, так как перед гранулированием раствор мочевины упаривают почти до консистенции 100%-ного плава. Однако если на гранулирование подается плав, содержащий повышенное количество неупаренной воды, для получения гранул высокого качества их необходимо направлять на сушку для удаления избыточной влаги.

Процесс сушки мочевины обычно проводится с помощью воздуха, нагреветого до 80—90°C. Для сушки используют аппараты различных конструкций, чаще всего вращающиеся барабаны, иногда шнековые сушилки, полочные аппараты, аппараты с кипящим слоем и т. д. Основное внимание при сушке должно быть обращено на недопустимость перегрева мочевины, поскольку это связано с ее разложением и образованием биурета.

Охлаждение сухой мочевины, имеющей после гранулирования или сушки температуру 60—70°C, производится для того, чтобы она не слеживалась при хранении и была рассыпчатой. Это важно как для гранулированной мочевины при хранении ее навалом, так и при хранении мелкокристаллического и гранулированного продукта в мешках. Дело в том, что остаточная влага содержится в мочевине в виде раствора, насыщенного при данной температуре. В процессе медленного охлаждения мочевины в условиях хранения на складе уменьшается ее растворимость и из насыщенного раствора выделяются кристаллы, способствующие сцеплению частиц $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ друг с другом и превращению ее в монолитную массу. Поэтому охлаждение мочевины перед отправкой на склад или упаковку, безусловно, способствует улучшению ее физических свойств и качества, независимо от того, в какой форме она выпускается — в виде гранулированного или мелкокристаллического продукта.

Для охлаждения мочевины применяются примерно такие же аппараты, что и для сушки, т. е. вращающиеся барабаны, аппараты с кипящим слоем, шнековые охладители и др. Охлаждающим агентом обычно служит воздух.

УПАКОВКА, ХРАНЕНИЕ И ПЕРЕВОЗКА МОЧЕВИНЫ

Необходимость упаковки мочевины в бумажную другую тару обусловлена требованиями потребителей промышленности и сельского хозяйства — и физическими свойствами, а также поведением этого продукта в различных условиях хранения, перевозки и применение. К кристаллической мочевине, предназначеннной для технических целей, предъявляются жесткие требования части обеспечения требуемого состава и чистоты продукта.

Совершенно очевидно, что бестарные хранение и перевозка технической мочевины недопустимы. Для упаковки применяются пяти- или шестислойные бумажные мешки (ГОСТ 2226—62).

Гранулированная мочевина, используемая в животноводстве в качестве белковой подкормки для рогатого скота, должна соответствовать ГОСТ по химическому составу основного вещества и допустимых примесей, кроме того, в кормовой мочевине не должно содержаться металлических и других посторонних включений, так как это может причинить вред животным. Грануляционный состав кормовой мочевины также должен быть строго определенным. Например, содержание гранул размером более 3 мм допускается лишь в количестве в выше 5% и не менее 90% должна составлять фракция с размером гранул от 0,2 до 1 мм.

Следовательно, слипание гранул и комкование готового продукта в результате слеживания или других причин может привести к порче мочевины и невозможности использования ее по назначению. Перед отправкой потребителю кормовую мочевину упаковывают во влагонепроницаемые мешки.

К гранулированной мочевине, предназначенной для использования в сельском хозяйстве в качестве удобрения, предъявляются в основном те же требования, что и к кормовой мочевине.

Известно, что мочевина относится к числу удобрений обладающих довольно высокой гигроскопичностью. Поэтому для уменьшения слеживаемости, сохранения рассыпчатости, хорошей рассеиваемости и возможности легкого и быстрого внесения в почву с помощью механических средств удобительная мочевина перед отправкой

потребителю упаковывается в бумажные битумированные мешки.

Таким образом, кристаллическая и гранулированная мочевина отправляется потребителям только в упакованном виде. В качестве тары в настоящее время применяются бумажные мешки (раньше техническая мочевина упаковывалась в деревянные бочки). Мешки для упаковки могут быть двух типов: открытые — с зашивкой и закрытые — клапанные. Открытые мешки являются менее совершенным видом бумажной тары, так как на операциях упаковки занято значительное число рабочих, обслуживающих зашивочные машины. Для упаковки продукта в мешки открытого типа устанавливают агрегаты, состоящие из двух полуавтоматических весов и зашивочной машины; для упаковки мочевины в клапанные мешки применяют специальные высокопроизводительные машины-полуавтоматы. Следовательно, тип бумажных мешков для упаковки мочевины определяется выбранной конструкцией упаковочных агрегатов.

Уже упоминалось, что кристаллическая мочевина может храниться на складах только в упакованном виде. Гранулированную мочевину можно хранить на складах в мешках, а также навалом. Емкость складов для хранения мочевины, в отличие, например, от аммиачной селитры, не ограничивается какими-либо предельными нормами. Расположение штабелей с упакованной в мешки мочевиной и их вес могут быть любыми. Это создает благоприятные предпосылки для более совершенной механизации складских погрузочно-разгрузочных операций (с применением мостовых штабелеукладчиков, а также специальных машин для погрузки мешков в железнодорожные вагоны). Следует отметить, что благодаря возможности укладки мешков с мочевиной в штабеля без разрывов между ними и без ограничения по высоте (лишь бы не рвались нижние слои мешков под давлением верхних) степень использования полезной площади и кубатуры складов гораздо выше, чем в складах аммиачной селитры.

При хранении гранулированной мочевины навалом в закрытых напольных складах применяются обычные в этих случаях весьма эффективные и надежные средства механизации. Загрузка такого склада осуществляется с помощью ленточного конвейера, проходящего

под крышей склада. Разгрузка склада и подача продукта в упаковочное отделение производятся кранцер-краном (иногда грейферным краном) в сочетании с ленточными конвейерами и элеваторами.

Необходимо помнить, что при длительном хранении мочевины в складах навалом она при повышенных температурах может слеживаться и подвергаться частичному разложению с образованием биурета и выделением газообразного аммиака. Это обстоятельство следует иметь в виду при проектировании и строительстве таких складов, особенно в районах с жарким климатом. В этом случае, по-видимому, нужно будет не только позаботиться об условиях хорошего проветривания, но и об устройстве приточно-вытяжной вентиляции или каких-либо других систем, обеспечивающих поддержание нормальной температуры воздуха в складских помещениях.

Перевозка упакованной в мешки кристаллической и гранулированной мочевины осуществляется любым видом дорожного и водного транспорта. Мочевина должна перевозиться только в сухих, чистых крытых вагонах, автомашинах и трюмах судов.

Глава VI

ПРОМЫШЛЕННЫЕ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА МОЧЕВИНЫ ИЗ АММИАКА И ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА

Вследствие быстрого роста выработки мочевины за последние 15 лет было разработано и внедрено большое число технологических схем ее производства. Однако, несмотря на значительное различие технологических параметров отдельных стадий процесса и конструктивные особенности аппаратурного оформления, известные в настоящее время схемы принципиально сходны между собой, так как производство мочевины по этим схемам основано на реакции Базарова.

Исходным сырьем для синтеза мочевины по всем схемам служат аммиак и двуокись углерода. Последние могут подвергаться различным операциям предварительной очистки, их соотношение при подаче в производственный цикл может выбираться в широком диапазоне от 1:1 до 6:1 и выше, давление может составлять 120—400 ат, температура — от 160 до 210°C или более и т. д. Тем не менее реакция всегда протекает через образование одного и того же промежуточного продукта — карбамата аммония — с последующей его дегидратацией в мочевину, что предопределяет основной состав реакционной массы, содержащей мочевину, воду, карбамат аммония и непрореагировавший аммиак.

Степень превращения карбамата в мочевину и количественный состав плава, выходящего из колонны синтеза, могут быть неодинаковыми при реализации той или иной схемы. Однако при производстве мочевины по любой схеме плав подвергается дистилляции для выделения аммиака и разложения карбамата аммония.

И только в зависимости от применяемого при синтезе избытка аммиака, а также от способа его дальнейшего использования дистилляция проводится в одну или две ступени.

Водный раствор мочевины, полученной в результате дистилляции плава, направляют на переработку в мелкокристаллический или в гранулированный продукт. При необходимости получения мочевины, предназначенной для технических целей, т. е. сухого мелкокристаллического продукта с незначительным содержанием биурета и других примесей, водный раствор фильтруют в вакууме и направляют на кристаллизацию. Кристаллы отделяют на центрифугах от маточника, сушат и охлаждают, после чего готовый продукт поступает на расфасовку, а затем на склад. При производстве гранулированной (кормовой и удобрительной) мочевины ее водный раствор после фильтрации упаривают до состояния плава, который поступает на гранулирование. Готовый продукт охлаждается и направляется на расфасовку и хранение.

Таким образом, физико-химические основы производства мочевины по всем известным схемам в основном принципиально сходны. Главное отличие современных схем друг от друга (позволяющее классифицировать их наиболее целесообразно) состоит по существу в методах использования газов дистилляции — аммиака и двуокиси углерода — непрореагировавших за один проход через колонку синтеза мочевины. Проблема использования газов дистилляции является настолько важной, что то или иное ее решение в значительной мере определяет экономику производства и характер технологического процесса.

По методам использования непрореагировавших NH_3 и CO_2 все современные схемы производства мочевины можно разделить на следующие группы:

1. Схемы однопроходные, т. е. без рециркуляции непрореагировавших в мочевину газов, или разомкнутые.
2. Схемы полностью замкнутые, или с полным рециклом. Здесь в свою очередь можно выделить:

- а) схемы с прямым рекомпримированием смеси непрореагировавших газов (схемы с обогреваемыми газовыми компрессорами);

- б) схемы с предварительным разделением возвращаемых в процесс NH_3 и CO_2 ;
 - в) схемы с жидкостным рециклом NH_3 и CO_2 в виде суспензии карбамата аммония в масле;
 - г) схемы с жидкостным рециклом NH_3 и CO_2 в виде водных растворов аммонийных солей.
3. Схемы с частичным рециклом, или полузамкнутые.

СХЕМЫ ОДНОПРОХОДНЫЕ, ИЛИ РАЗОМКНУТЫЕ

Основная особенность этих схем состоит в том, что непрореагировавшие в мочевину аммиак и двуокись углерода после их выделения из плава в процессе дистилляции не возвращаются на повторное использование для получения мочевины, а направляются в виде отхода производства на переработку в другие продукты. Упрощенная однопроходная схема показана на рис. 31.

Для выделения непрореагировавших аммиака и двуокиси углерода из плава целесообразно применять одноступенчатую дистилляцию под минимальным давлением, достаточным лишь для преодоления сопротивления проходу газов при подаче их на переработку в другие продукты.

Из газов дистилляции используют главным образом аммиак, как наиболее дорогой. Обычно его направляют на абсорбцию азотной, серной или фосфорной кислотами для получения соответственно нитрата, сульфата или фосфата аммония. Известны также случаи использования обоих компонентов газов дистилляции, NH_3 и CO_2 , например, в производстве бикарбоната аммония, при обработке гипса, конвертируемого в сульфат аммония и карбонат кальция.

На тех заводах, где можно использовать газы дистилляции для получения других аммонийных солей, разомкнутые схемы производства мочевины являются

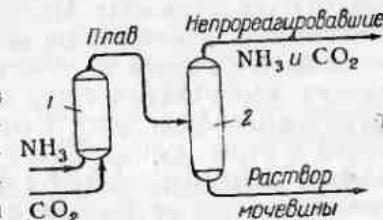


Рис. 31. Однопроходная (разомкнутая) схема производства мочевины:
1 — колонна синтеза; 2 — колонна разложения и дистилляции.

наиболее целесообразными. Они просты по аппаратурному оформлению и требуют наименьших капитальных затрат по сравнению со всеми другими схемами.

Однако указанные преимущества однопроходных схем справедливы лишь применительно к установкам сравнительно небольшой мощности. При крупных масштабах производства недостатки этих схем более существенны, чем их достоинства. Дело в том, что при применении избыточного NH_3 в однопроходном процессе синтеза мочевины количество непрореагировавшего аммиака настолько значительно, что при использовании его в других производственных мощностях последних неизбежно должна быть в несколько раз выше мощности производства мочевины. Известно, например, несколько действующих установок, на которых при выработке 1 т мочевины получается в качестве отхода от 1 до 1,4 т аммиака, перерабатываемого в аммиачную селитру или другие аммонийные соли. Выработка нитрата аммония должна в этом случае составлять 4,6–6,5 т, выработка сульфата аммония — 3,8–5,4 т и т. п. Следовательно, разомкнутые схемы вызывают необходимость принудительной взаимосвязи производства мочевины с другими производствами, перерабатывающими аммиак. При строительстве на азотных заводах цехов синтеза мочевины большой мощности такая взаимосвязь становится весьма громоздкой, что затрудняет условия эксплуатации и снижает экономический эффект от применения разомкнутой схемы. Вот почему в последние годы ведутся интенсивные работы по созданию наиболее совершенных, полностью замкнутых и полузамкнутых схем производства мочевины.

СХЕМЫ ПОЛНОСТЬЮ ЗАМКНУТЫЕ, ИЛИ С ПОЛНЫМ РЕЦИКЛОМ

Схемы с прямым рекомпримированием смеси непрореагировавших газов

Этот метод использования непрореагировавших газов был разработан около 40 лет назад в Германии фирмой BASF и реализован на заводе в г. Оппау. Сущность его (см. упрощенную схему на рис. 32) состоит в том, что аммиак и двуокись углерода, непревращенные в

мочевину, направляются после их выделения из плава в колонне дистилляции непосредственно в газовый компрессор и возвращаются в производственный цикл.

Выше были подробно рассмотрены условия взаимодействия NH_3 и CO_2 , поэтому легко представить, какие затруднения могут возникнуть при прямом рекомпримировании смеси этих газов. Прежде всего температурные параметры процесса сжатия газовой смеси в компрессоре должны быть подобраны таким образом, чтобы полностью исключалась возможность образования твердого и жидкого карбамата аммония. Детали компрессора, соприкасающиеся с горячей газовой смесью, даже при отсутствии какой-либо конденсации будут подвергаться сильной коррозии и поэтому должны быть выполнены из соответствующих сертов специальной стали.

Кроме того, поскольку исходные компоненты вводятся в колонну синтеза в газообразном виде и нагретыми до высокой температуры, возникает необходимость отвода избыточного тепла, в связи с чем перед колонной нужно предусмотреть установку специальных холодильников. При заданном давлении процесса температура в холодильниках должна поддерживаться выше температуры плавления карбамата аммония. В этих условиях коррозия будет прямо пропорциональна величине теплообменных поверхностей. Наконец, наличие инертных примесей, всегда имеющихся в промышленных газах, вызывает необходимость частых продувок.

Нельзя также не учитывать, что в связи с необходимостью подачи газообразных исходных компонентов в колонну синтеза через обогреваемый компрессор соотношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ должно поддерживаться близким к стехиометрическому. Поэтому степень превращения карбамата аммония в мочевину за один проход составляет

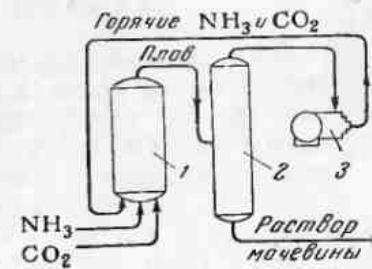


Рис. 32. Схема производства мочевины с прямым рекомпримированием смеси непрореагировавших NH_3 и CO_2 :
1—колония синтеза; 2—колония разложения и дистилляции; 3—обогреваемый газовый компрессор.

всего 25—30%, хотя аммиак в результате рециркуляции используется на 93%.

Метод прямого рекомпримирования смеси непрореагировавших газов был использован лишь на одной установке и вследствие указанных весьма существенных недостатков не получил распространения в промышленности.

Схемы с предварительным разделением возвращаемых в цикл NH_3 и CO_2

По этим схемам непревращенные в мочевину аммиак и двуокись углерода после их выделения из плава в процессе дистилляции подвергаются разделению путем избирательной абсорбции одного из компонентов и затем раздельно возвращаются в колонны синтеза.

Особенность данных методов разделения смеси NH_3 и CO_2 состоит в подборе таких условий процесса и свойств абсорбента, благодаря которым из этой газовой смеси оказывается возможным поглощать в основном только аммиак или только двуокись углерода. Не поглощенный абсорбентом газ в зависимости от степени чистоты или сразу направляется в производственный цикл, или предварительно подвергается дополнительной очистке. То же относится и к газу, выделенному при регенерации абсорбционного раствора.

Ниже приведена краткая характеристика полностью замкнутых промышленных схем производства мочевины с предварительным разделением возвращаемых в цикл NH_3 и CO_2 .

Схема «Инвента». В основу схемы (рис. 33) положен способ, разработанный швейцарской фирмой «Хозар», по которому аммиак из смеси газов избирательно поглощается растворителем.

В качестве исходного сырья для производства мочевины применяются жидкий аммиак и 99,7%-ная газообразная двуокись углерода, направляемые под давлением 169—211 at в колонну синтеза (внутренняя поверхность колонны плакирована специальным сплавом). Температура процесса 160—190 °C. Молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ при подаче в колонну обычно составляет 2,3 : 1, но в зависимости от условий может изменяться. Поскольку избыток аммиака очень мал, в процессе

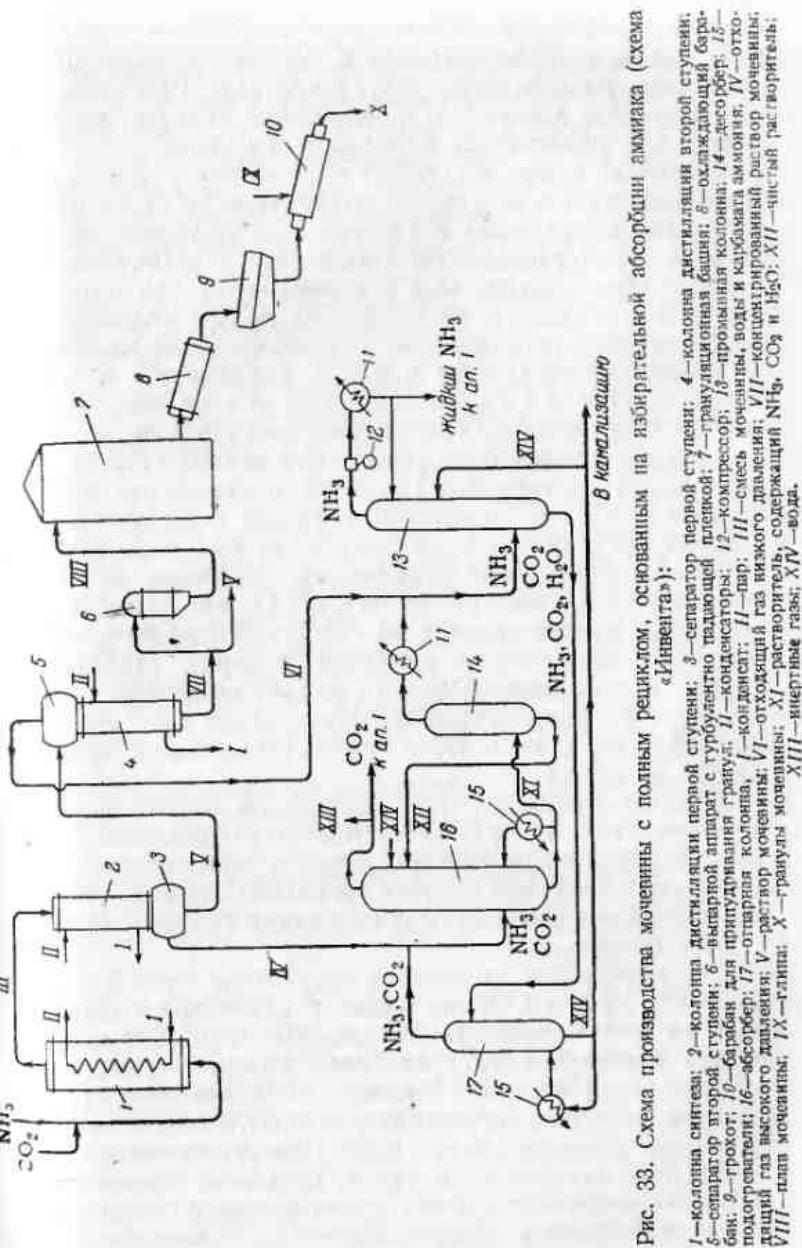


Рис. 33. Схема производства мочевины с полным рециркулом, основанным на избирательной абсорбции аммиака (схема «Инвента»):

I—колонна синтеза; II—студень; III—дистилляция первой ступени; IV—сепаратор первой ступени; V—трубчатый аппарат с турбулентно-падающей пленкой; VI—грануляционная башня; VII—околодвижущий барабан; VIII—сепаратор вторичной дистилляции; IX—трубчатый аппарат с турбулентно-падающей пленкой; X—десорбер; XI—компрессор; XII—примыкания колонии; XIII—газовая смесь мочевины, воды и кальбамида аммония; XIV—пар; XV—пар конденсатора; XVI—пар; XVII—околодвижущий газ никакого дымления; XVIII—концентрированный раствор мочевины; XVIII—растворитель мочевины; XIX—растворитель аммиака; XX—вода; XXI—чистый растворитель мочевины; XXII—чистый растворитель мочевины; XXIII—растворитель мочевины; XXIV—газы; XXV—граница; XXVI—плиты мочевины.

синтеза выделяется значительное количество избыточного тепла, которое отводится водой, подаваемой в трубчатку, размещенную внутри колонны. При этом образуется пар, который используется в колонне дистillation для разложения карбамата аммония.

Давление плава на выходе из колонны синтеза снижают с помощью редукционного вентиля до 21 ат, после чего плав направляют в колонну дистillation первой ступени, представляющую собой кожухотрубчатый теплообменник, соединенный с сепаратором для разделения газа и жидкости. Под действием пара, подаваемого в межтрубное пространство теплообменника, карбамат аммония, содержащийся в плаве, разлагается в трубчатке на NH_3 и CO_2 , которые вместе с раствором мочевины поступают в сепаратор первой ступени.

Раствор мочевины из сепаратора первой ступени подают через редукционный вентиль и сепаратор второй ступени в колонну дистillation второй ступени, в которой под абсолютным давлением 3,5 ат происходит окончательное разложение карбамата аммония, частично оставшегося в растворе, на NH_3 и CO_2 . Из колонны дистillation второй ступени 80—90%-ный водный раствор мочевины поступает в выпарной аппарат, где упаривается до состояния 99%-ного плава; последний гранулируется в грануляционной башне, после чего продукт охлаждается, просеняется, припудривается и направляется на склад.

Следует отметить, что выпаривание осуществляется в специальном аппарате с турбулентно падающей пленкой. Время пребывания раствора в зоне горячих поверхностей составляет всего несколько секунд, что позволяет резко уменьшить образование биурета на этой стадии процесса.

Выделившаяся из плава в сепараторе первой ступени смесь NH_3 и CO_2 поступает в абсорбер, в котором аммиак поглощается растворителем (неизвестного состава), а двуокись углерода, освобожденная от аммиака, возвращается в цикл. Раствор, содержащий главным образом поглощенный аммиак, подают насосом из нижней части абсорбера в десорбер. При регенерации в нем раствора выделяющийся газ с большим содержанием аммиака поступает в промывную колонну, а регенерированный раствор возвращается на использование в

абсорбер. К газу из десорбера присоединяется отходящий газ низкого давления из сепаратора колонны дистillation второй ступени. Промывка газа производится водой. Выходящий из промывной колонны практически чистый аммиак компримируется и после конденсации возвращается в цикл. Образовавшийся в промывной колонне раствор аммонийных солей направляют в отпарную колонну, где его освобождают от NH_3 и CO_2 .

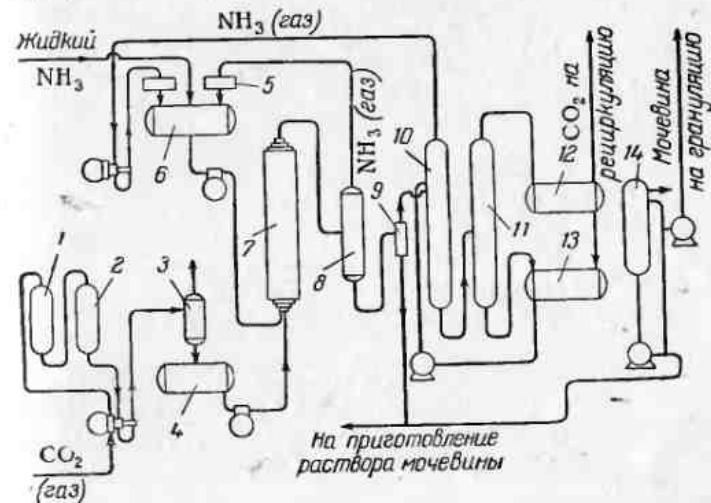


Рис. 34. Схема производства мочевины с полным рециклом, основанным на избирательной абсорбции двуокиси углерода (схема «Хемико»):

1—установка для очистки от серы; 2—установка для очистки от кислорода; 3—конденсатор CO_2 ; 4—сборник жидкой CO_2 ; 5—конденсатор NH_3 ; 6—сборник жидкого аммиака; 7—колонна синтеза; 8—колонна дистилляции первой ступени; 9—абсорбер CO_2 ; 10—десорбер CO_2 ; 11—конденсатор CO_2 ; 12—холодильник; 13—сборник растворителя; 14—выпарной аппарат.

Схема «Хемико». В основу схемы (рис. 34) положен метод отделения NH_3 от CO_2 , разработанный вскоре после второй мировой войны в США. По этому методу двуокись углерода из газовой смеси избирательно поглощается растворомmonoэтаноламина. Следовательно, данный метод прямо противоположен тому, который использован в схеме «Инвента».

В качестве исходного сырья для производства мочевины применяются жидкий аммиак и жидкую двуокись

углерода, направляемые под давлением до 289 ат в колонну синтеза (внутренняя поверхность колонн пластирована серебром или легированной сталью, иногда применяется пластировка монель-металлом с электроосажденным серебряным покрытием).

На установках «Хемико» обращено особое внимание на необходимость тщательной очистки от примесей и обеспечение высоких концентраций исходных веществ. Так, концентрация аммиака, применяемого для синтеза, составляет 99,5%, а допустимое содержание в нем масла — менее 0,001%. Для получения чистой двуокиси углерода высокой концентрации поступающая на установку газообразная CO_2 , содержащая инертные газы, компримируется и перед конденсацией подвергается очистке от примесей сернистых соединений и кислорода. Сжижение двуокиси углерода из смеси с инертными газами позволяет в значительной мере освободиться от последних и повысить концентрацию CO_2 в жидкой фазе. Благодаря этому содержание CO_2 в жидкой двуокиси углерода, подаваемой в колонну синтеза, поддерживается около 99%.

Молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 6 : 1$, температура в колонне 180 °C. Процесс протекает аутотермично. Вследствие большого избытка аммиака достигается высокая степень превращения карбамата аммония в мочевину (76—78%).

Давление плава на выходе из колонны синтеза снижают примерно до 18,6 ат и направляют плав в колонну дистилляции первой ступени, в которой отгоняется, а затем конденсируется и возвращается в процесс свыше 80% избыточного аммиака.

Из колонны дистилляции первой ступени плав, освобожденный от большей части избыточного аммиака, вновь дросселируется и направляется в колонну дистилляции второй ступени. Здесь с помощью пара производится окончательная отгонка аммиака и разложение карбамата аммония на NH_3 и CO_2 . Водный раствор мочевины подают на переработку в готовый продукт, а смесь аммиака и двуокиси углерода отводят в абсорбер, орошающий раствором моноэтаноламина. Этим раствором избирательно поглощают CO_2 ; непоглощенный аммиак, выходящий из абсорбера, компримируют, конденсируют и возвращают в цикл.

Насыщенный двуокисью углерода раствор моноэтаноламина поступает из абсорбера в десорбер, где подвергается регенерации; в результате десорбированная двуокись углерода возвращается в производственный цикл, а освобожденный от CO_2 раствор моноэтаноламина снова направляют в абсорбер для поглощения двуокиси углерода из смеси газов.

Водный раствор мочевины из колонны дистилляции второй ступени упаривается до состояния 99,5%-ного плава в специальном выпарном аппарате с падающей лопаткой и поступает на гранулирование. По схеме «Хемико» выпускается гранулированная мочевина с содержанием биурета менее 1% и влажностью менее 0,5% без применения сушки. Для хранения готового продукта навалом производить предварительное припудривание гранул не требуется. Низкая влажность и относительно небольшое содержание биурета обусловлены глубокой упаркой раствора при минимальном времени пребывания его в выпарном аппарате.

Оценивая полностью замкнутые схемы производства мочевины с предварительным разделением возвращаемых в процесс NH_3 и CO_2 по весьма кратким описаниям и упрощенным рисункам, обычно приводимым в литературе, можно составить неправильное представление о кажущейся простоте этих схем и технологии производства. В действительности процесс протекает гораздо сложнее. В качестве иллюстрации несколько подробнее рассмотрим узел избирательной абсорбции двуокиси углерода из смесей NH_3 и CO_2 водными растворами моноэтаноламина.

Вопросы совместной растворимости и кинетики растворения газовых смесей двуокиси углерода и аммиака водными растворами моноэтаноламина и другие связанные с этими проблемами в течение ряда лет изучались советскими исследователями (Н. А. Гольдберг, М. А. Людковская, С. Д. Фридман, Л. И. Савельева и др.). Весьма важным является тот факт, что водные растворы моноэтаноламина не только целиком поглощают CO_2 из газовой смеси, но при этом происходит одновременное растворение значительных количеств аммиака. Поэтому возникает необходимость в выборе режима, при котором возможно при 100%-ной абсорбции CO_2 поглощать NH_3 лишь в минимальной степени.

Как показали исследования*, в случае практического поглощения CO_2 степень поглощения амиака уменьшается с повышением температуры абсорбции при 1) увеличении молярного отношения $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$ в исходной газовой смеси, 2) повышении концентрацииmonoэтаноламина в растворе и 3) понижении интенсивности орошения. Было также найдено, что путем использования только кинетических факторов, без применения специальных приемов, нельзя при абсорбции смеси NH_3 и CO_2 водным раствором monoэтаноламина добиться полного разделения этих газов. Даже в условиях оптимального режима при практически полном поглощении CO_2 минимальная степень поглощения NH_3 все же составляет 20%.

Для полного разделения газовых смесей NH_3 и CO_2 был разработан и экспериментально проверен способ поглощения CO_2 раствором monoэтаноламина, который предварительно насыщается амиаком, что позволяет осуществлять 100%-ное поглощение CO_2 . После промывки газов дистилляции таким раствором при 70°C выходящий из абсорбера амиак охлаждается, компримируется и после конденсации возвращается в цикл; вытекающий из абсорбера водно-аммиачный раствор monoэтаноламина, насыщенный CO_2 , поступает на регенерацию. Последняя проводится в две ступени: в первой — отгонка NH_3 в токе азота (при 80°C) или водяного пара, а также в вакууме; во второй — выделение CO_2 из раствора monoэтаноламина (при 140°C под давлением). Двуокись углерода компримируется и возвращается в производственный цикл, а освобожденный от CO_2 раствор насыщается амиаком, отогнанным в первой ступени регенерации.

Если к сказанному добавить, что для осуществления избирательной абсорбции требуется установка различных теплообменников, насосов, газодувок, сборников и т. д., то становится очевидной сложность процесса и громоздкость аппаратурного оформления этого узла схемы. То же, по-видимому, относится и к другим схемам производства мочевины, в которых используются иные методы разделения газов дистилляции, возвращающие-

* М. А. Людковская, С. Д. Фридман, Л. И. Савельева, Разделение смесей двуокиси углерода и амиака водными растворами monoэтаноламина, Хим. пром., № 7, 35 (1958).

мых в производственный цикл. Следует также учитывать, что процессы избирательной абсорбции газов и регенерации растворов, а также дополнительное компримирование связаны с увеличением капитальных и энергетических затрат.

Указанные недостатки схем с предварительным разделением возвращаемых в процесс NH_3 и CO_2 находят свое отражение в технико-экономических показателях, которые значительно уступают показателям более совершенных современных схем с жидкостным рециклом NH_3 и CO_2 в виде водных растворов аммонийных солей. Вероятно, в этой связи и следует рассматривать наметившуюся в последние годы тенденцию к отказу от принципов, на которых основаны методы рециркуляции газов в схемах «Инвента» и «Хемико».

Схемы с жидкостным рециклом NH_3 и CO_2 в виде суспензии карбамата аммония в масле

Схема «Пешине» (рис. 35). В основу схемы положен метод, разработанный французской фирмой «Пешине». По этому методу газы дистилляции, содержащие амиак и двуокись углерода, обрабатываются легким парафиновым маслом. Образующаяся суспензия карбамата аммония в масле направляется в колонну синтеза.

Исходным сырьем для процесса служит жидкий амиак и газообразная CO_2 , компримируемые до давления 225 at. Из двуокиси углерода под этим давлением удаляют следы сернистых соединений в колонне, заполненной активированным углем. Очищенная от серы двуокись углерода проходит теплообменник, обогреваемый топочными газами, и при температуре 260°C поступает для удаления кислорода в колонну, заполненную медным катализатором, после чего направляется в колонну синтеза. Жидкий амиак перед подачей в колонну синтеза также нагревают до 260°C в теплообменнике, обогреваемом паром.

Таким образом, в колонну синтеза поступают: жидкий амиак, газообразная двуокись углерода и суспензия карбамата аммония в минеральном масле. Процесс проводится при 210 at и 180°C.

Смесь масла с реакционным плавом, выходящим из колонны синтеза, дросселируется до 4,2—5,6 at и на-

правляется в колонну дистилляции, в которой с помощью пара осуществляются разложение непрореагировавшего в мочевину карбамата аммония и отгонка NH_3 и CO_2 . Жидкая фаза, состоящая из смеси масла с водным раствором мочевины, поступает из колонны дистилляции в испарительный холодильник, охлаждается в нем

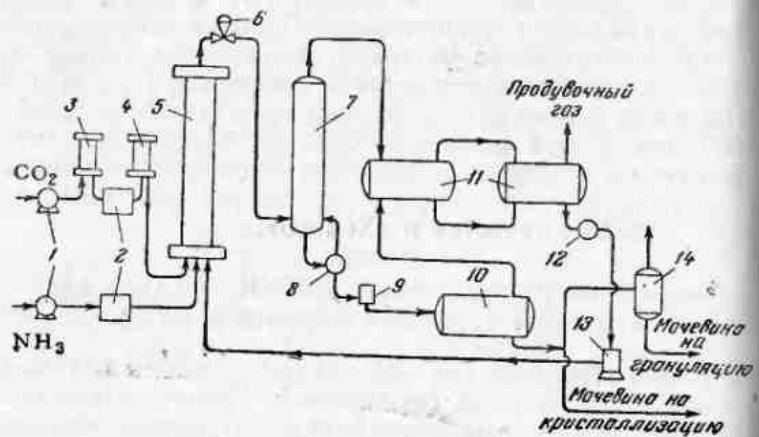


Рис. 35. Схема производства мочевины с полным жидкостным рециркулом NH_3 и CO_2 в виде суспензии карбамата аммония в масле (схема «Пешине»):

1—компрессоры; 2—подогреватели; 3—колонна для очистки от серы; 4—колонна для очистки от кислорода; 5—колонна синтеза; 6—редукционный вентиль; 7—колонна дистилляции; 8—испарительный холодильник; 9—отстойник; 10—отстойник; II—реакторы для приготовления суспензии карбамата аммония в масле; 12—центробежный насос; 13—поршневой насос; 14—вакуум-выпарной аппарат.

и передается в отстойник. Из верхнего слоя жидкости в отстойнике производится непрерывный отвод масла, направляемого в реактор для приготовления суспензии карбамата аммония в масле. Нижний слой жидкости, отстоявшейся в отстойнике, представляет собой водный раствор мочевины. Дальнейшая его переработка в готовый продукт проводится по обычной схеме: он поступает в выпарной аппарат, из которого плав направляется или на кристаллизацию, или на грануляцию.

Выходящие из верхней части дистилляционной колонны газы — аммиак, двухокись углерода и водяные пары — и декантированное в отстойнике масло поступают в реакторы для приготовления масляной суспензии.

В этих реакторах NH_3 и CO_2 , реагируя между собой в среде минерального масла, образуют тонкодисперсную суспензию карбамата аммония в масле. Реакторы представляют собой горизонтальные цилиндрические аппараты, снабженные специальными устройствами для распыливания и охлаждения масла. Температура процесса поддерживается в пределах 24—40°C, что позволяет получать карбамат аммония в тонкодисперсном состоянии. Из реакторов суспензия карбамата в масле центробежным и поршневым насосами подается в колонну синтеза мочевины.

Содержание карбамата аммония в суспензии составляет 35—50%. Вязкость получаемой суспензии такова, что последняя может перекачиваться по трубопроводам с помощью насосов. Состав масла не приводится; известно лишь, что это — легкое парафиновое масло, которое нерастворимо в воде, не реагирует с компонентами реакций синтеза и при температуре процесса обладает малым давлением паров. Следует отметить, что в схеме «Пешине» проблема жидкостного рециркула непрореагировавших NH_3 и CO_2 решена весьма оригинально.

Достоинства этой схемы: высокая степень конечного превращения аммиака и двухокиси углерода в мочевину, возможность в присутствии масла регулировать температуру в колонне синтеза и сравнительно небольшая коррозия аппаратуры (колонны синтеза, работающие по схеме «Пешине», покрыты свинцом).

Однако схема «Пешине» не получила широкого распространения. По данной схеме построены всего лишь две крупные установки в США. Это объясняется тем, что технико-экономические показатели, характеризующие схему «Пешине», значительно уступают показателям более совершенных схем, в которых рециркуляция NH_3 и CO_2 осуществляется в виде растворов аммонийных солей. Поясним сказанное.

Главный недостаток схемы «Пешине», — по-видимому, присутствие в реакционной смеси балластного компонента — масла. Хорошо известно, что колонны синтеза представляют собой не только весьма ответственное и трудно изготавливаемое, но и наиболее дорогое (примерно $1/4$ от общей стоимости) оборудование. Вот почему рациональное использование реакционного объема колонн синтеза — одна из основных задач исследовате-

лей, проектировщиков и эксплуатационников. В схеме «Пешине» эта проблема решена неудовлетворительно, так как введение в колонну синтеза наряду с карбаматом такого инертного вещества, как масло, уменьшает полезный реакционный объем колонны на величину, соответствующую объему масла.

Таким образом, один из важнейших принципов оптимального осуществления процесса синтеза — обеспечение наибольшей плотности загрузки по карбамату — в схеме «Пешине» не соблюдается. Поскольку для синтеза используются стехиометрические (или близкие к ним) соотношения NH_3 и CO_2 , степень конверсии карбамата аммония в мочевину за один проход, по имеющимся данным, составляет всего 40—50%. При прочих равных условиях это также указывает на низкое использование реакционных объемов в данном процессе. К тому же недостаточная степень конверсии карбамата в мочевину в схемах с полным рециркулом неизбежно связана с большими капитальными затратами и повышенным расходом энергии.

По данным Н. А. Гольдберга (см. сноску на стр. 144), например, капитальные затраты на сооружение установки мощностью 90 т/сутки мочевины по схеме «Пешине» в 2 раза больше, чем по схеме «Монтекатини» (с полной рециркуляцией). Энергетические затраты на 1 т гранулированной мочевины также оказываются более высокими при работе по схеме «Пешине» (см. стр. 144).

Таким образом, применение значительных количеств масла в процессе синтеза мочевины по схеме «Пешине» обуславливает невысокие технико-экономические показатели этой схемы, что делает ее мало перспективной по сравнению с другими, более совершенными схемами.

Схемы с жидкостным рециркулом NH_3 и CO_2 в виде водных растворов аммонийных солей

Основной технологический принцип, положенный в основу этих схем, состоит в том, что не превращенные в мочевину аммиак и двуокись углерода после их выделения из плава в процессе двухступенчатой дистилляции абсорбируются водой и возвращаются в цикл в виде водно-аммиачных растворов аммонийных солей. Для того чтобы избежать вредного влияния воды на

выход мочевины, процесс проводят в присутствии большого избытка аммиака. Часть избыточного аммиака отделяется от плава в сепараторе аммиака, находящемся перед колонной дистилляции первой ступени, конденсируется и направляется в колонну синтеза вместе со свежим жидким аммиаком.

Промышленные схемы, основанные на этом способе, разработаны в СССР, Италии, Японии и Голландии. Различаются они между собой главным образом технологическими параметрами процесса производства и особенностями аппаратурного оформления. Ниже приведены описания схем, принятых в Советском Союзе, и краткие характеристики зарубежных схем.

Схемы, принятые в СССР. На рис. 3б представлена схема получения гранулированной мочевины с возвратом непрореагировавших NH_3 и CO_2 в виде водного раствора аммонийных солей.

В качестве исходного сырья для процесса применяются подаваемый с заводского склада жидкий аммиак и направляемая из аммиачного производства газообразная двуокись углерода, входящая в состав экспандерного газа или газа из отделения регенерации раствораmonoэтаноламина. Поступающий на переработку в мочевину газ подвергается в случае необходимости предварительной очистке от сероводорода и сероорганических соединений.

Для предохранения аппаратуры из нержавеющей стали от интенсивной коррозии (особенно это относится к внутренней поверхности стенок колонн синтеза мочевины) в трубопровод для двуокиси углерода перед подачей ее в компрессор вводится небольшое количество кислорода. Используемая в процессе синтеза двуокись углерода должна содержать не менее 97% CO_2 , не более 2—3 $\text{mg/m}^3 \text{H}_2\text{S}$ и сероорганических соединений и не более 1% O_2 .

Очищенная двуокись углерода собирается в газогольдере, из которого через влагоотделитель 2 направляется в компрессор 3. Подача кислорода в трубопровод CO_2 осуществляется газодувкой 1. В компрессоре газ сжимается до 200 ат и направляется в смеситель 4. Температура газа до и после компрессора 35—40°C.

Жидкий аммиак (давление до 16 ат, температура 25—40°C, содержание воды не более 1%), предвари-

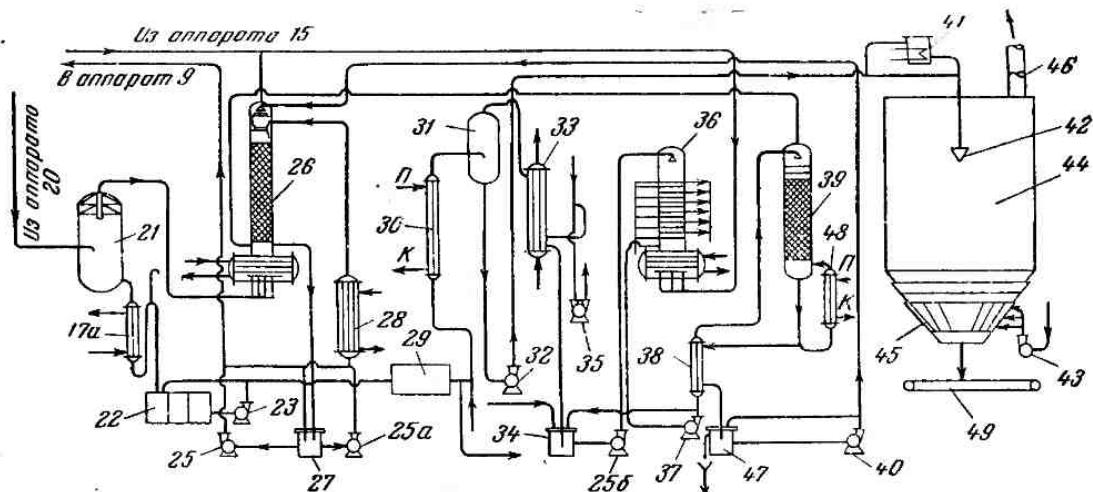
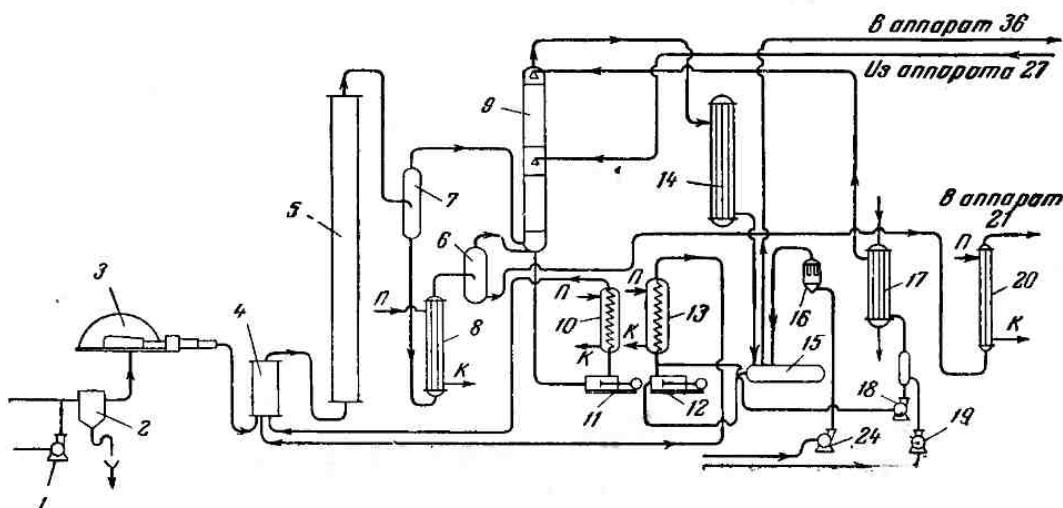


Рис. 36. Схема производства гранулированной мочевины с возвратом непрореагировавших NH_3 и CO_2 в виде водного раствора аммонийных солей:

1—газодувка O_2 ; 2—влагоотделитель; 3—компрессор; 4—смеситель; 5—колония синтеза; 6—сепаратор к подогревателю первой ступени; 7—сепаратор первой ступени; 8—подогреватель первой ступени; 9—абсорбер первой ступени; 10—подогреватель раствора; 11—плунжерный насос высокого давления для жидкого аммиака; 12—плунжерный насос высокого давления для жидкого аммиака; 13—подогреватель аммиака; 14—конденсатор аммиака; 15—буферный сборник жидкого аммиака; 16—фильтр аммиака; 17, 17а—холодильники; 18—центробежный насос для жидкого аммиака; 19—центробежный насос для аммиачной воды; 20—подогреватель второй ступени; 21—сепаратор второй ступени; 22—сборник раствора мочевины; 23—центробежный насос для раствора мочевины; 24—центробежный насос сепаратора второго ступени; 25, 25а, 25б—центробежные насосы; 26—абсорбер второй ступени; 27—сборник раствора аммонийных солей; 28—для жидкого аммиака; 29—фильтр раствора мочевины; 30—выпарной аппарат плоского типа; 31—сепаратор; 32—центробежный насос холода для раствора; 33—поверхностный конденсатор; 34—сборник конденсата; 35—вакуум-насос; 36—колония для поглощения аммиака; 37—центробежный насос для разбавленного раствора аммонийных солей; 38—теплообменник; 39—десорбер; 40—центробежный насос для воды; 41—напорный бак; 42—гранулятор; 43—вентилятор высокого давления; 44—грануляционная башня; 45—аппарат для охлаждения гранулированной мочевины; 46—осевой вентилятор; 47—сборник воды; 48—подогреватель к десорберу; 49—транспортер; 50—пар; 51—конденсат.

тельно очищенный в керамическом фильтре 16 от механических загрязнений, через центробежный насос 24 поступает в буферный сборник 15. В этом сборнике свежий аммиак смешивается с возвратным аммиаком из конденсатора 14 и плунжерным насосом 12 под давлением 200 ат подается в смеситель 4. Перед смесителем аммиак предварительно нагревается насыщенным паром (давлением 6 ат) до 100°C в подогревателе 13. Вместе с газообразной двуокисью углерода и жидким аммиаком в смеситель 4 направляются непревращенные в мочевину NH₃ и CO₂, возвращаемые в систему в виде водного раствора аммонийных солей.

Этот раствор непосредственно из нижней части абсорбера 9 (температура 60°C, давление 21 ат) поступает сначала в подогреватель 10, где с помощью насыщенного пара (давлением 6 ат) нагревается до 100°C, а затем плунжерным насосом 11 под давлением 200 ат нагнетается в смеситель.

В аппарате 4 исходные компоненты тщательно перемешиваются для получения однородной смеси. Кроме того, здесь образуется карбамат аммония, поскольку превращение аммиака и двуокиси углерода в это соединение в данных условиях (190—200°C и 200 ат) происходит почти мгновенно. Смесь из аппарата 4 поступает в колонну синтеза 5.

Синтез мочевины в колонне 5 протекает при молярном отношении NH₃:CO₂=5:1, температуре 190—200°C и давлении 190—200 ат. Удельный реакционный объем колонны 2,52 м³ на 1 т/ч готовой продукции, время пребывания плава в колонне 30 мин. Процесс протекает аутотермично, при этом степень конверсии карбамата аммония в мочевину составляет около 66%. С учетом разложения мочевины на последующих стадиях выделения ее из плава и переработки в товарный продукт общая степень превращения CO₂ в CO(NH₂)₂ равна примерно 60% от суммарной разовой подачи двуокиси углерода в колонну синтеза.

Выходящий из колонны синтеза плав, состоящий из мочевины, непрореагированного карбамата аммония, избыточного аммиака и воды, дросселируется до давления 21 ат и поступает в сепаратор первой ступени 7. В этом аппарате выделяется часть избыточного аммиака, вследствие чего температура газа и плава снижает-

ся до 100°C. Газообразный аммиак из сепаратора направляется в абсорбер первой ступени 9, а плав — в подогреватель первой ступени 8.

В аппарате 8 плав нагревается с помощью насыщенного пара давлением 6 ат до 125°C. При этой температуре и давлении 21 ат можно довести степень отгонки избыточного аммиака из плава до 95%. Кроме того, в подогревателе разлагается на двуокись углерода и аммиак примерно 30% не превращенного в мочевину карбамата аммония. Из подогревателя парожидкостная эмульсия поступает на разделение в сепаратор 6, из которого газ направляется в нижнюю часть абсорбера 9, а жидкость дросселируется до давления 2 ат и подается на разделительную установку второй ступени для окончательного выделения аммиака и разложения карбамата аммония.

Таким образом, в абсорбер первой ступени 9 направляется газ, выделившийся из плава в сепараторах 6 и 7. Он состоит в основном из аммиака и относительно небольших количеств двуокиси углерода и водяных паров. В аппарате 9, работающем под давлением 21 ат, аммиак очищается от CO₂ с помощью водного раствора аммонийных солей, поступающего на орошение насадки из абсорбера второй ступени 26. Температура абсорбции поддерживается около 60°C, что позволяет избежать кристаллизации аммонийных солей. Для обеспечения указанной температуры процесса абсорбции, а также для более полной очистки аммиака от CO₂ и отгонки газа с минимальной влажностью (не более 0,2%) верхняя часть абсорбера 9 орошается жидким аммиаком, который подается центробежным насосом 18. В схеме предусматривается также возможность орошения насадки (в верхней части абсорбера 9) 67%-ным раствором аммиачной воды вместо жидкого аммиака. Для получения раствора такой концентрации используется поступающая с заводского склада 25%-ная аммиачная вода, которая донасыщается жидким аммиаком и затем охлаждается в холодильнике 17.

Газообразный аммиак из абсорбера 9 направляется на скижение в конденсатор 14. Температура конденсации поддерживается около 50°C. Жидкий аммиак из конденсатора поступает в буферный сборник 15 и после смешения со свежим аммиаком из склада возвращается

в цикл, а неконденсирующиеся инертные газы, содержащие по весу около 65% аммиака, подаются в колонну 36.

Направляемый из сепаратора 6 плав, состоящий из мочевины, воды, неотогнанного аммиака и карбамата аммония, поступает под давлением 2 ат в подогреватель 20 разделительной установки второй ступени, обогреваемый насыщенным паром давлением 6 ат. В подогревателе при 110°C происходит разложение карбамата аммония и выделение аммиака из раствора. Парожидкостная эмульсия из подогревателя 20 подается на разделение в сепаратор второй ступени 21, из которого выделившиеся аммиак, двуокись углерода и водяные пары поступают в абсорбер второй ступени 26 (туда же подаются газы из десорбера 39). Водный раствор мочевины (65–66% NH_2CONH_2) с температурой 110°C после охлаждения до 85°C в холодильнике 17а подается с сборник 22 для отстаивания и отделения от масла.

В абсорбере 26 под давлением 2 ат осуществляется процесс взаимодействия NH_3 , CO_2 и H_2O с образованием водного раствора аммонийных солей. Находящийся в абсорбере циркуляционный раствор подается на орошение насадки с помощью центробежного насоса 25а. Вода в необходимом количестве поступает в верхнюю часть абсорбера из десорбера 39. Температура процесса абсорбции поддерживается в пределах 50–55°C, что позволяет избежать выпадения кристаллов солей из раствора. Реакционное тепло отводится циркуляционным раствором, который перед подачей в абсорбер охлаждается водой в холодильнике 28 с 55 до 45°C; для этой же цели устанавливается охлаждающая поверхность в нижней части абсорбера. Раствор из абсорбера стекает в сборник 27, откуда основная его часть (постоянно количество) возвращается на орошение насадки аппарата 26. Избыток раствора, получаемый в результате взаимодействия NH_3 , CO_2 и H_2O , отводится из этого сборника центробежным насосом 25 на орошение насадки абсорбера первой ступени 9.

Непоглощенные в абсорбере второй ступени инертные газы, двуокись углерода и аммиак поступают в колонну 36, предназначенную для очистки от аммиака всех отходящих газов производства. Для поглощения амми-

ка в колонне используется конденсат сокового пара, получающийся при упарке растворов мочевины. Примерное содержание аммиака в газе, направляемом в колонну, составляет около 65%. Очищенные от аммиака инертные газы выбрасываются в атмосферу. Образующийся водный раствор аммонийных солей, содержащий около 8% NH_3 и до 1,5% CO_2 , подается центробежным насосом 37 через теплообменник 38 в десорбер 39. В этом аппарате при температуре 143°C и давлении 4 ат осуществляется разложение аммонийных солей и отгонка аммиака и двуокиси углерода, которые дросселируются до давления 2 ат и направляются в абсорбер второй ступени 26. Вода из десорбера, свободная от NH_3 и CO_2 , поступает через теплообменник 38 в сборник 47, из которого небольшая ее часть подается центробежным насосом 40 на орошение абсорбера 26, а остальное количество сбрасывается в канализацию. Температура процесса в десорбере поддерживается за счет нагрева раствора насыщенным паром в подогревателе 48.

Раствор мочевины после отстаивания и отделения от масла в сборнике 22 пропускается с помощью центробежного насоса 23 через фильтр 29 и разделяется на два потока: один поток направляется на переработку в гранулированный продукт, другой — в кристаллический продукт (см. рис. 37).

При переработке в гранулированный продукт 65–66%-ный раствор мочевины поступает в выпарной аппарат 30 пленочного типа, обогреваемый насыщенным паром давлением 10 ат. Аппарат рассчитан на кратковременное пребывание раствора в зоне обогреваемой поверхности, что позволяет свести к минимуму количество образующегося биурета. При разрежении 400–500 мм рт. ст. раствор упаривается до состояния 99%-ного плава. Из трубчатки парожидкостная эмульсия, имеющая температуру 140–145°C, подается в сепаратор 31, из которого отделившийся плав непрерывно перекачивается центробежным насосом 32 в напорный бак 41, установленный на грануляционной башне, а соковый пар направляется в охлаждаемый водой поверхностный конденсатор 33. Конденсат сокового пара через гидрозатвор стекает из конденсатора в сборник 34 и насосом 25б подается в колонну 36 для погло-

щения аммиака. Неконденсирующиеся газы из системы выпарной аппарат — сепаратор — конденсатор отсыпаются вакуум-насосом 35 и выбрасываются в атмосферу.

Плав из напорного бака 41 направляется в центробежный гранулятор 42, с помощью которого равномерно разбрызгивается по сечению полой грануляционной башни 44. Падающие капли плава охлаждаются встречным потоком холодного воздуха и кристаллизуются в виде гранул. Воздух поступает в башню через специальные кольцевые проемы, расположенные в нижней конической ее части. Тяга осуществляется осевым вентилятором 46, установленным в верхней части башни в вытяжных трубах, через которые воздух выбрасывается в атмосферу. Для снижения температуры гранул мочевины предусматривается их охлаждение. Для этого в нижней части конуса башни устанавливается аппарат 45 для охлаждения гранул в кипящем слое. Гранулы попадают на перфорированную решетку, под которую центробежным вентилятором 43 подается атмосферный воздух. Благодаря большой скорости воздуха в отверстиях решетки слой гранул на ней находится во взвешенном состоянии, как бы в состоянии кипения. При этом гранулы охлаждаются, передвигаясь от периферии к центру решетки, где расположено разгрузочное устройство. Охлажденные до 40—50°C гранулы мочевины поступают на транспортер 49 и направляются в упаковочное отделение или на склад. Воздух после аппарата 45 смешивается с основной массой воздуха, поступающего в башню через кольцевые проемы конуса.

Расходные коэффициенты на 1 т гранулированной мочевины, получаемой по описанной схеме:

Жидкий аммиак, т	0,58
Двуокись углерода, т	0,75
Кислород, кг	5,5
Электроэнергия, квт·ч	
при 6000 в	126,5 (455,4 дж)
» 380 в	56 (201,6 дж)
Пар, т	
при 6 ат	1,8
» 10 ат	0,75
Вода (28°C), м ³	207
Сжатый воздух (3—10 атм), м ³	14
Паровой конденсат (отход производства), т	2,27

На рис. 37 показана схема переработки раствора мочевины в кристаллический продукт с помощью вакуум-кристаллизатора. Поступающий при 85°C раствор пропускается через угольный фильтр 1, в котором очищается от примесей железа и сульфатов, и направляется в сборник 2, снабженный для поддержания постоянной температуры паровым змеевиковым подогревателем. Из сборника раствор насосом 3 подается через матерчатый рамный фильтрпресс 4 в вакуум-кристаллизатор 5. Повторная фильтрация раствора вызывается необходимостью очистки его от механических примесей, которыми он может быть загрязнен при прохождении через угольный фильтр.

В вакуум-кристаллизаторе 5 поддерживается достаточное давление 26 мм рт. ст., вследствие чего поступающий раствор частично упаривается и кристаллизуется. При этом температура его снижается до 36°C. Образующаяся пульпа с соотношением Т:Ж=1:2 направляется по барометрической трубе в декантатор 6. Для обеспечения в пульпе постоянного соотношения Т:Ж в вакуум-кристаллизатор непрерывно подкачивается насосом 9 маточный раствор мочевины из сборника 8.

Образующийся при кипении раствора соковый пар отводится из вакуум-кристаллизатора в конденсатор 23, куда подается артезианская вода или рассол. Конденсат стекает через затвор в сборник 26, из которого насосом 27 нагнетается в колонну для получения аммиачной воды. Разрежение в вакуум-кристаллизационной системе создается с помощью парожекционной установки 25. Неконденсирующиеся газы из конденсатора поступают в брызгоотделитель 24 и, пройдя через установку 25, сбрасываются в атмосферу.

После отстаивания суспензии, поступившей в декантатор 6, маточный раствор мочевины с концентрацией 60% перетекает в сборник 8, снабженный паровым змеевиком, а суспензия кристаллов с соотношением Т:Ж=1:1 из декантатора направляется эрлифтом на разделение в автоматическую непрерывнодействующую центрифугу 7. Огделляющийся в ней маточный раствор стекает в сборник 8, а кристаллическая мочевина с влажностью 2,0—2,5% элеватором 12 подается в сушильный барабан 13.

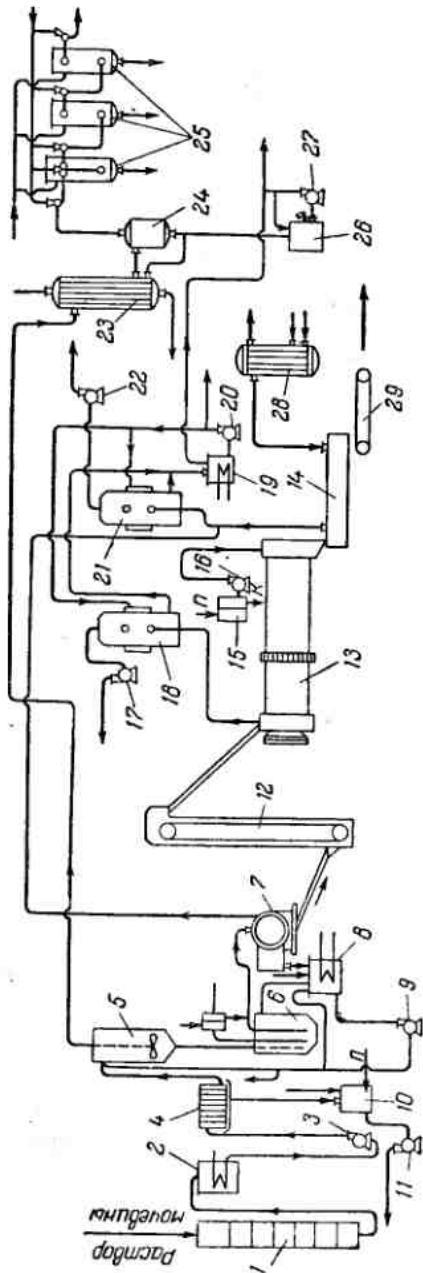


Рис. 37. Схема переработки раствора мочевины в кристаллический продукт:
 1—угольный фильтр; 2, 19—сборники раствора мочевины; 3—центробежные насосы; 4—матерчатый рамный фильтр-пресс; 5—охлаждающий барабан; 6—декантатор; 7—сушильный барабан; 8—сборник маточного раствора мочевины; 10—дренажный сборник; 12—вентилятор высокого давления; 13—конденсатор; 14—шнек; 15—калорифер; 16—вентилятор высокого давления; 17, 22—вентиляторы высокого давления; 18, 21—скруббера; 23—лотушка; 24—лотушка; 25—парожидкостный конденсатор; 26—сборник; 27—вихревой насос; 28—аммиачный холодильник; 29—транспортер.

Сушка мочевины до конечной влажности 0,3% осуществляется нагретым в калорифере 15 до 90°C воздухом, подаваемым вентилятором 16. Из сушильного барабана кристаллическая мочевина с температурой 60°C поступает в шнек 14, через который пропускается предварительно охлажденный до 10°C в аммиачном холодильнике 28 воздух. Из шнека кристаллическая мочевина транспортером 29 направляется на упаковку.

Воздух, выходящий из сушильного барабана и охлаждающего шнека, перед выбросом в атмосферу очищается от пыли мочевины путем промывки паровым конденсатом в пенных скрубберах 18 и 21. Образующийся в них раствор мочевины поступает в обогреваемый сборник 19, из которого насосом вновь возвращается на орошение скрубберов. По достижении концентрации циркуляционного раствора 40—60% он передается в сборник 8, а в скрубберах вводится свежий конденсат. Очищенный от пыли воздух выбрасывается в атмосферу вентиляторами 17 и 22.

Схема «Монтекатини». В основу схемы (рис. 38) положен процесс полного жидкостного рецикла NH₃ и CO₂ в виде водных растворов аммонийных солей, разработанный итальянской фирмой «Монтекатини».

В качестве исходных компонентов для процесса синтеза мочевины применяются жидкий аммиак и газообразная двуокись углерода, содержащая не менее 97% CO₂ и не более 1 части на миллион примеси серы. Жидкий аммиак перед поступлением в колонну синтеза пропускается через паровой подогреватель. Сжатие двуокиси углерода до давления, при котором проводится синтез, осуществляется в пятиступенчатом компрессоре.

Молярное отношение NH₃:CO₂ при подаче в колонну составляет 3:1. Давление в колонне поддерживается в пределах 160—183 at (по последним данным, до 190 at), температура регулируется в интервале 160—182°C. Для обеспечения возможности такого регулирования температуры колонна синтеза оборудована охлаждающим кожухом, через который циркулирует горячая вода (образующийся пар отводится потребителю). Таким образом, процесс синтеза по схеме «Монтекатини» не проводится аутотермично. Ограничения рабочей температуры процесса обусловлены необходимостью

мостью уменьшения интенсивности коррозии нержавеющей стали, которая применяется для футеровки внутренних поверхностей колонны, а также для изготовления арматуры и т. д.

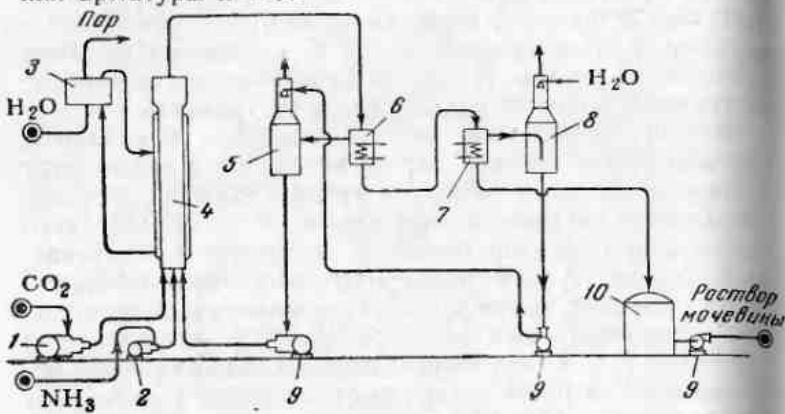


Рис. 38. Схема производства гранулированной мочевины с полным жидкостным рециркулом NH₃ и CO₂ в виде раствора аммонийных солей (схема «Монтекатини»):

1—компрессор CO₂; 2—насос NH₃; 3—паровой котел; 4—колонна синтеза мочевины; 5—сепаратор первой ступени; 6—испаритель первой ступени; 7—испаритель второй ступени; 8—сепаратор второй ступени; 9—насосы; 10—сборник раствора мочевины

Выходящий из колонны плав дросселируется в испаритель первой ступени, работающий под давлением примерно 20 ат (в более ранних схемах давление составляло 28 ат), в котором карбамат аммония при нагревании частично разлагается на NH₃ и CO₂. Паро-жидкостная смесь входит затем в сепаратор первой ступени, где газы отделяются от жидкости и поглощаются водным раствором аммонийных солей, подаваемым с помощью насоса из сепаратора второй ступени.

Из испарителя первой ступени раствор мочевины, содержащий остаточный карбамат аммония и неотогнанный аммиак, поступает в испаритель и сепаратор второй ступени, работающие под давлением, близким к атмосферному. В этих аппаратах осуществляется окончательное разложение карбамата и отгонка NH₃ и CO₂. Для поглощения газов в сепаратор подается необходимое количество воды. Образующийся водный раствор аммонийных солей направляют, как уже упоминалось, в

поглощение NH₃ и CO₂ в сепаратор первой ступени. Высококонцентрированный водный раствор аммонийных солей из сепаратора первой ступени нагнетается насосом в колонну синтеза. Таким образом осуществляется возврат в цикл не превращенных в мочевину аммиака и двуокиси углерода.

Водный раствор мочевины, практически свободный от непрореагировавших продуктов, из испарителя первой ступени стекает в сборник, в котором специально поддерживается низкий уровень раствора, что обеспечивает минимальное время пребывания в нем горячего раствора мочевины (во избежание образования биурета). Из этой буферной емкости раствор направляется в вакуум-выпарной аппарат специальной конструкции, откуда высококонцентрированный плав поступает в грануляционную башню. Готовый гранулированный продукт (размер гранул в основном 1—2 мм) по выходе из башни охлаждается и направляется на расфасовку или на склад. Товарный продукт содержит 46% азота, 0,6% влаги и до 1% биурета. Метод «Монтекатини» характеризуется весьма небольшими эксплуатационными расходами.

Схема «Тоекоацу». В основу данной схемы положен процесс полного жидкостного рецикла NH₃ и CO₂ в виде водных растворов аммонийных солей, разработанный японской фирмой «Тоекоацу» (рис. 39).

В качестве исходных компонентов для процесса синтеза мочевины применяются жидкий аммиак (20 ат) и газообразная двуокись углерода, содержащая более 99% CO₂, менее 10 мг/м³ H₂S и следы сероорганических соединений. Двуокись углерода перед использованием подвергается очистке от серы с помощью активированного угля, компримируется до 160 ат, сжижается в конденсаторе и поршневым насосом нагнетается в колонну под давлением 250 ат. Под таким же давлением подается в нее жидкий аммиак (предварительно нагретый) и возвращается в цикл высококонцентрированный раствор аммонийных солей. Рабочая температура в колонне синтеза 180—190°C, молярное отношение NH₃:CO₂=3,7:1. Благодаря подаче избыточного аммиака процесс осуществляется аутотермично. Степень конверсии двуокиси углерода в мочевину за один проход составляет около 58%.

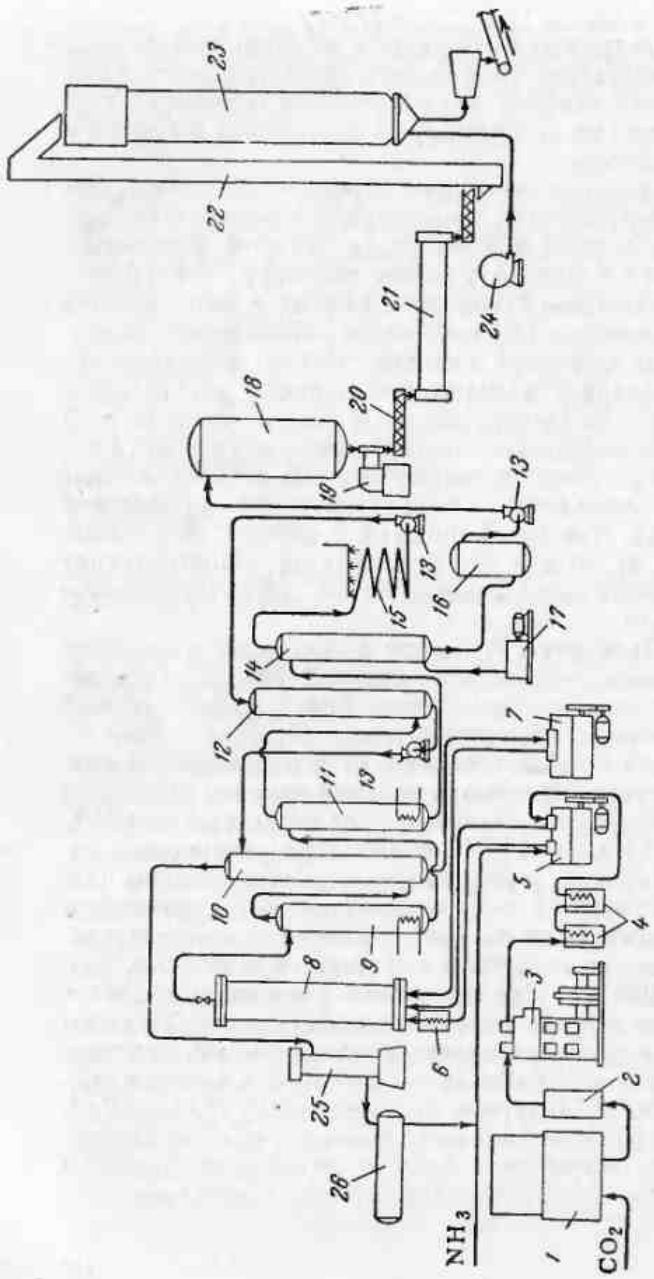


Рис. 39. Схема производства кристаллической и гранулированной мочевины с полным жидкостным рециркулом

1—газоиздател CO₂; 2—подогреватель жидкого NH₃; 3—компрессор CO₂; 4—конденсатор CO₂; 5—никос высокого давления для растворов аммонийных солей; 6—никос высокого давления для растворов аммонийных солей; 7—колонна синтеза; 8—колонна дистillationи первой ступени; 9—абсорбер второй ступени; 10—абсорбер первого ступени; 11—газовый сепаратор; 12—газовый сепаратор; 13—газовый сепаратор; 14—газовый сепаратор; 15—газовый сепаратор; 16—газовый сепаратор; 17—газовый сепаратор; 18—газовый сепаратор; 19—компенсатор; 20—швейц; 21—транспаратор; 22—транспаратор; 23—сборник жидкого NH₃; 24—конденсатор; 25—вентилятор; 26—грануляционная башня с плавильником.

Выходящий из колонны синтеза плав поступает сначала в агрегат дистилляции первой ступени, работающий под повышенным давлением, достаточным для конденсации аммиака без дополнительного компримирования путем охлаждения обычной водой (25 °C). После отгонки некоторого количества избыточного аммиака и частичного разложения карбамата аммония раствор направляют в агрегат дистилляции второй ступени, работающий под низким давлением.

В процессе дистилляции в агрегате первой ступени отгоняемые аммиак и двуокись углерода промываются раствором аммонийных солей, поступающим из агрегата дистилляции второй ступени. Образующийся в результате высококонцентрированный раствор этих солей подают в колонну синтеза мочевины, а промытый от CO₂ чистый аммиак направляется в конденсатор, сжижается и используется в процессе вместе со свежим жидким аммиаком.

Поглощение NH₃ и CO₂, отгоняемых в агрегате дистилляции второй ступени, производится водой, содержащей небольшое количество аммонийных солей. Этот разбавленный раствор получается в газовом сепараторе, в котором с помощью воздуха из 70%-ных растворов мочевины, направляемых после агрегата дистилляции второй ступени на выпаривание, отдуваются и конденсируются остатки аммиака и двуокиси углерода. Концентрация водных растворов мочевины в сепараторе повышается до 80%.

После фильтрации (в том же сепараторе) раствор подвергается кристаллизации, центрифугированию и сушке. Готовый продукт выпускается в виде кристаллической мочевины, предназначенный для технических целей.

В случае необходимости выпуска гранулированного продукта кристаллическая мочевина подается в плавильник расположенный на грануляционной башне. Расплав пропускается через грубый фильтр и направляется в грануляционную башню. Затем гранулированный продукт сушится, охлаждается и поступает на склад для хранения на валом. Содержание биурета в мочевине составляет всего 0,3%.

Схема «Стамикарбон». В основу схемы положен процесс полного жидкостного рецикла NH₃ и CO₂ в виде

водных растворов аммонийных солей, разработанный голландской фирмой «Стамикарбон».

В качестве исходных компонентов для процесса синтеза мочевины применяются жидкий аммиак и газообразная двуокись углерода. Перед подачей в производственный цикл жидкий аммиак фильтруют от примесей масла и катализаторной пыли на специальных фильтрах, а двуокись углерода подвергают очистке от H_2S .

Очищенные NH_3 и CO_2 и возвращаемый в цикл высококонцентрированный раствор аммонийных солей компримируют раздельно до 200 ат и направляют в колонну получения карбамата аммония. Избыточное тепло, выделяющееся в результате реакции, отводится водой и используется для получения небольших количеств пара. Образовавшийся карбамат аммония непрерывно поступает во вторую колонну, в которой осуществляется реакция его дегидратации в мочевину. Мольное соотношение $NH_3 : CO_2$ составляет 4:1—5:1, рабочая температура во второй колонне 175—190 °C.

Выходящий из колонны синтеза плав дросселируется до давления 15—25 ат и направляется в агрегат дистилляции первой ступени, где осуществляется отгонка некоторого количества избыточного аммиака и частичное разложение карбамата аммония. Отгоняемые газы промываются раствором аммонийных солей, подаваемых из агрегата дистилляции второй ступени. После такой промывки свободный от CO_2 аммиак конденсируется и смешивается со свежим жидким аммиаком, поступающим в производственный цикл; высококонцентрированный раствор аммонийных солей также направляется на использование в процессе синтеза.

Раствор мочевины, содержащий неразложившийся карбамат аммония и неотогнанный аммиак, после агрегата дистилляции первой ступени дросселируется до давления 2 ат и направляется в агрегат дистилляции первой ступени. Образующиеся в результате разложения и отгонки аммиак, двуокись углерода и водяные пары конденсируются и в виде раствора аммонийных солей поступают в агрегат дистилляции первой ступени.

Полученный в процессе дистилляции водный раствор мочевины подвергается двухступенчатой упарке в специальных аппаратах до состояния 99,7%-ного плава. Время пребывания плава в зоне горячих поверхностей

выпарных аппаратов невелико, что позволяет предотвратить образование значительных количеств биурета. Для получения гранулированной мочевины плав направляют в грануляционную башню, после которой продукт рассеивают на вибрационном сите. Крупную фракцию растворяют в воде и подают обратно в выпарные аппараты. Основную массу продукта разделяют на две фракции на другом сите; более крупные гранулы транспортируют после охлаждения на склад как удобрение, а мелкие гранулы обрабатывают специальным составом для предохранения от слеживания и направляют на склад продукции, предназначеною в качестве белковой подкормки для рогатого скота.

Готовый гранулированный продукт, выпускаемый как удобрение, содержит 46% азота, не более 1% биурета и не более 0,3% влаги. Размеры гранул: от 1 до 2,4 мм (не менее 90%), крупнее 2,4 мм (не более 5%) и мельче 1 мм (не более 5%). Насыпной вес продукта 0,74 кг/л.

Кормовая мочевина имеет ту же характеристику, что и удобрительная мочевина, за исключением размеров гранул: 0,5—0,6 мм (не менее 90%) и крупнее 1 мм и мельче 0,2 мм (не более чем по 5%).

СХЕМЫ С ЧАСТИЧНЫМ РЕЦИКЛОМ, ИЛИ ПОЛУЗАМКНУТЫЕ

Для уменьшения количества неиспользуемого в производстве мочевины отходящего газа применяют схемы с частичной рециркуляцией. Основная особенность таких полузамкнутых схем состоит в том, что аммиак и двуокись углерода, не превращенные за один проход в мочевину, после их выделения из плава в процессе дистилляции выводятся из цикла производства не полностью, как в однопроходных схемах, а лишь частично. Другая их часть возвращается в колонну синтеза и, следовательно, остается в цикле производства.

Рационально разработанные полузамкнутые схемы позволяют сохранить основные преимущества и значительно уменьшить недостатки разомкнутых (однопроходных) схем. В то же время эти схемы дают возможность использовать основные преимущества полностью замкнутых процессов и избежать сооружения технологически мало совершенных узлов.

В полузамкнутых схемах исключен целый комплекс процессов и аппаратов, связанных с переработкой и возвратом в цикл неотогнанных под давлением на первой ступени дистилляции аммиака и двуокиси углерода. Эти газы, из которых основную ценность представляет аммиак, направляются на переработку в другие продукты и, таким образом, выводятся из производственного цикла. Однако, поскольку в процессе дистилляции плава под давлением можно отогнать и сконденсировать без дополнительного компримирования большую часть аммиака, его количество, используемое в других производственных схемах, будет относительно невелико. Вот почему в последние годы наряду с полностью замкнутыми схемами разрабатывались и внедрялись в промышленность высокоэффективные полузамкнутые схемы с жидкостным рециклиром как в СССР, так и за рубежом (схемы «Тоекоацу», «Монтекатини», «Стамикарбон»). В этих схемах количество аммиака, направляемого на переработку в другие продукты, сокращено до 0,3—0,4 т на 1 т мочевины.

Полузамкнутые схемы в большинстве случаев представляют собой своеобразные варианты полностью замкнутых схем, из которых исключен ряд процессов и аппаратов, поэтому их описание не приводится.

В табл. 11 дана сравнительная характеристика процесса производства мочевины из аммиака и двуокиси углерода по различным схемам, а в табл. 12 представлены их технико-экономические показатели.

ОСНОВНЫЕ АППАРАТЫ

В данном разделе приведена (применительно к схеме, изображенной на рис. 36) краткая характеристика основных аппаратов производства мочевины.

Смеситель устанавливается в непосредственной близости от колонны синтеза мочевины и по своему технологическому назначению является ее первой ступенью. В нем происходит не только тщательное перемешивание поступающих в процесс компонентов — жидкого аммиака, газообразной двуокиси углерода и водного раствора аммонийных солей, — но и реакция их взаимодействия с образованием карбамата аммония, а также начинается его дегидратация в мочевину. При установив-

Таблица 11
Сравнительная характеристика процесса производства мочевины из аммиака и двуокиси углерода
по различным схемам

Схема	Характеристика	Параметры			
		температура, °C	давление atm	NH ₃ : CO ₂	степень концентрации CO ₂ в мочевину за один проход %
Однопроходная с обогреваемым компрессором «Инвента»	Рециркуляция непрореагировавших NH ₃ и CO ₂ отсутствует. Непрореагировавшие NH ₃ и CO ₂ возвращаются в колонну синтеза в виде газовой смеси.	160—200	120—210	2—3	30—60
«Хемико»	Из газовой смеси аммиак избирательно абсорбируется растворителем, после чего NH ₃ и CO ₂ раздельно возвращаются в колонну синтеза.	160—190	169—210	2—3	25—30
«Пеннине»	Из газовой смеси двуокиси углерода избирательно абсорбируется водным раствором моногексаноламина, после чего NH ₃ и CO ₂ раздельно возвращаются в колонну синтеза.	175—185	175—289	6 или 2,5	50
«Монтекатини»	Непрореагировавшие NH ₃ и CO ₂ возвращаются в колонну синтеза в виде сусpenзии карбамата аммония в масле.	180	210	2	50
«Тоекоацу», «Стамикарбон»	Непрореагировавшие NH ₃ и CO ₂ возвращаются в колонну синтеза в виде водных растворов аммонийных солей. То же	160—182	160—190	3	68
		180—190	250	3,7	58
		175—190	200	4—5	—

Таблица 12

Технико-экономические показатели различных схем производства мочевины⁺

Схема	Стоймость установки** установленные единицы	Расходные коэффициенты на 1 т гранулированной мочевины					
		аммиак т	двуокись углерода т	электроэнергия квт·ч (дж)	вода (29 °C) м3	пар, кг ат	пар, кг 3,2 ат
«Монтекатин» с частичной рециркуляцией	1,0 1,11	0,88 0,60	0,91 0,77	182 (655) 160 (576)	75 113,7	2053 2403	—
«Стамикарбон» без рециркуляции	1,63 —	1,28 0,82	1,75 1,10	343 (1235) 254 (914)	125,4 133,7	450 651	1151 1352
«Пензенне» с полной рециркуляцией	2,28	0,58	0,76	210 (656)	122	590	1877
«Хемико» без рециркуляции (NH ₃ :CO ₂ =6:1)	1,82 1,63	0,56 0,60	1,06 0,81	188 (677) 210 (656)	108,6 83,6	1752 1877	—
с полной рециркуляцией (NH ₃ :CO ₂ =6:1)	2,28	0,59	0,78	237 (853)	201	2454	—
«Инвент» без рециркуляции	—	—	—	—	—	—	—
с полной рециркуляцией	—	1,14 0,57	1,47 0,81	—	—	—	—

⁺ ЖБХО им. Д. И. Менделеева, VI, № 1, 51 (1961).^{**} При мощности 90 т мочевины в сутки.

шемся режиме температура и давление в этом аппарате примерно те же, что и в колонне синтеза (190—200°C и 200 at). В ряде промышленных схем смеситель не предусматривается в виде отдельного аппарата, так как конструктивные элементы для перемешивания исходных компонентов помещаются внутри колонны синтеза.

Смеситель представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, рассчитанный на работу в условиях сильнокоррозионной среды при температуре 200°C и давлении 200 at. Он состоит из толстостенного корпуса с навернутыми фланцами и двумя (верхней и нижней) крышками, которые крепятся к фланцам с помощью шпилек. В нижней части смесителя предусматривается установка перемешивающих устройств.

Верхняя крышка имеет два штуцера: для выхода плава и для кармана термопары. Нижняя крышка оборудована тремя штуцерами, через которые в смеситель подводятся жидкий аммиак, газообразная двуокись углерода и раствор аммонийных солей. Внутренние поверхности корпуса и крышек смесителя, соприкасающиеся с реакционной массой, футеруются специальным сплавом или нержавеющей сталью, стойкой в плаве мочевины.

Колонна синтеза (рис. 40) предназначена для получения мочевины из карбамата аммония путем его дегидратации под давлением 200 at при 190—200°C. Эта реакция является эндотермической, равновесной и для своего завершения требует довольно длительного времени. Конечный продукт — плав представляет собой паро-жидкостную смесь мочевины, воды и непрореагировавших

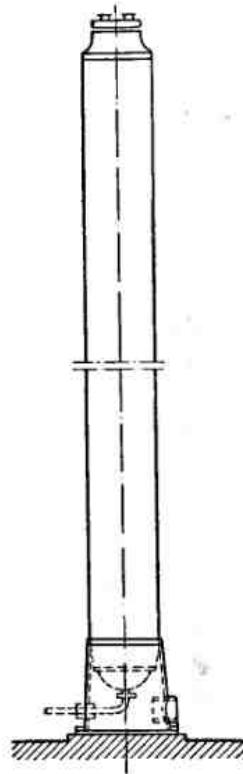


Рис. 40. Колонна синтеза.

амиака и карбамата аммония. Присутствие примесей железа и других металлов не допускается. Температура процесса регулируется путем большего или меньшего подогрева жидкого амиака перед подачей его в смеситель.

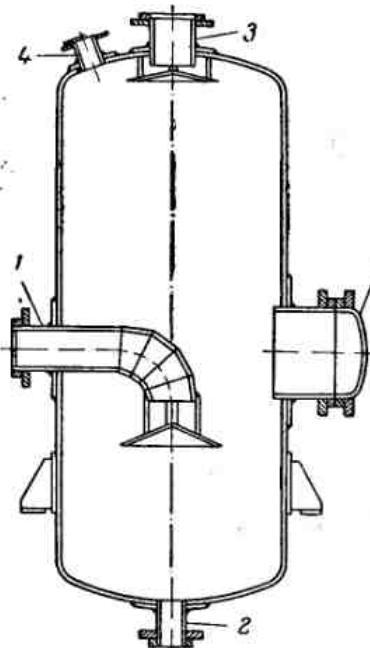


Рис. 41. Сепаратор первой ступени:

1—штуцер для входа плава; 2—штуцер для вывода плава; 3—штуцер для выхода газообразного амиака; 4—штуцер для предохранительного клапана; 5—лаз.

ботающим при указанных выше условиях.

Сепаратор первой ступени (рис. 41) предназначен для отделения газообразного амиака от плава, поступающего из колонны синтеза мочевины. Перед поступлением в сепаратор плав дросселируется до давления 21 ат, вследствие чего из него выделяется часть избыточного амиака с примесью небольших количеств двуокиси углерода. При этом температура снижается с 200 до 100 °C.

Сепаратор первой ступени представляет собой вертикальный (цилиндрической формы), полый, сварной аппарат. Верхнее и нижнее днища — сферические, приварные. Сепаратор снабжен штуцерами для входа (1) и вывода (2) плава, для выхода газообразного амиака (3) и предохранительного клапана (4). На случай необходимости внутреннего осмотра или ремонта аппарата предусматривается лаз 5.

Для изготовления аппарата применяется двухслойная сталь: основной слой — из углеродистой стали, плакирующий слой — из специальной нержавеющей стали.

Подогреватель первой ступени (рис. 42) предназначен для дополнительного выделения газообразного амиака из плава и разложения на составные части (NH_3 и CO_2) карбамата аммония, непрореагировавшего в мочевину в колонне синтеза. Процесс осуществляется путем нагревания до 125 °C плава, поступающего при 100 °C из сепаратора первой ступени. Теплоносителем служит подаваемый в подогреватель насыщенный пар давлением 6 ат.

Для успешного ведения процесса в этом аппарате необходимо обеспечить максимальное выделение амиака из плава и разложение карбамата аммония при минимальном термическом разложении мочевины, ведущем к образованию биурета. При рассмотрении химических свойств мочевины указывалось, что образование биурета при нагревании можно свести к минимуму, если пребывание мочевины в зоне высоких температур будет кратковременным. Поэтому основным технологическим требованием, предъявляемым при разработке конструкции подогревателя первой ступени, является

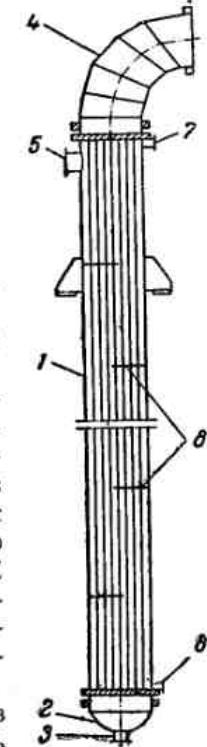


Рис. 42. Подогреватель первой ступени:
1—корпус; 2—крышка; 3—штуцер;
4—сварное кольцо; 5—штуцер для входа пара;
6—штуцер для вывода конденсата;
7—штуцер для выхода воздуха; 8—направляющая перегородка.

прежде всего обеспечение минимального времени пребывания в нем плава, особенно в зоне нагрева.

Подогреватель первой ступени представляет собой вертикальный кожухотрубный одноходовой теплообменник скоростного типа. Нижний конец снабжен крышкой 2 со штуцером 3 для ввода плава. Для обеспечения кратковременности соприкосновения плава с горячими стенками, создания большой скорости его передвижения по трубкам, обуславливающей высокие коэффициенты теплопередачи, и для возможности размещения при этих условиях необходимой поверхности нагрева трубы подогревателя выбираются из расчета минимального диаметра и наибольшей длины. На рис. 42 показан подогреватель, в котором отношение диаметра кожуха к его высоте составляет 1:12. Верхний конец подогревателя вместо крышки снабжен коленом 4, по которому горячая паро-жидкостная эмульсия непосредственно поступает в сепаратор. Греющий пар подается в аппарат через штуцер 5; паровой конденсат удаляется через штуцер 6, инертные газы из парового пространства — через штуцер 7. По высоте трубчатка снабжена направляющими перегородками 8. Теплообменные трубы и все детали, соприкасающиеся с плавом, выполняются из специальной нержавеющей стали, кожух — из углеродистой стали. Поверхность теплообмена определяется заданной производительностью.

Абсорбер первой ступени (рис. 43) предназначен для очистки газообразного аммиака от двуокиси углерода и последующей осушки от водяных паров. Процесс очистки от CO_2 осуществляется под давлением 21 ат при температуре около 60°C путем промывки поступающей в абсорбер газовой смеси водным раствором аммонийных солей. Осушка свободного от CO_2 газа ведется жидким аммиаком или 67%-ной аммиачной водой.

Показанный на рис. 43 абсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический, непрерывнодействующий противоточный аппарат скрубберного типа. Его основные размеры — диаметр и высота — выбираются в зависимости от заданной производительности. Величина диаметра определяется из расчета допустимой линейной скорости прохождения газа, которая в аппаратах подобного типа обычно принимается равной 0,2—0,4 м/сек (считая на полное сечение). Высота в основном опреде-

ляется объемом загружаемой в аппарат насадки, а также объемом, необходимым для размещения других конструктивных элементов. Для обеспечения раздельного ведения процесса очистки газообразного аммиака от CO_2 и процесса последующей осушки от влаги насадка 2 укладывается в абсорбере в два яруса. В качестве насадки применяются фарфоровые или полуфарфоровые кольца размером $50 \times 50 \times 5$ мм, укладываляемые правильными рядами. Насадка каждого слоя размещается на колосниковой решетке 3. Для равномерного орошения насадки устроены распределительные тарелки 4.

Смесь газообразного аммиака, двуокиси углерода и водяных паров поступает в абсорбер по боковому штуцеру 5 под насадку нижнего яруса, орошающую водным раствором аммонийных солей, который подается на распределительную тарелку 4 через штуцер 6. В результате реакций, протекающих в этой части абсорбера, двуокись углерода взаимодействует с аммиаком и водой. Образующиеся карбонат и бикарбонат аммония насыщают поступающий на орошение насадки раствор. Стекая с нее, он собирается в нижней части аппарата (представляющей собой небольшую буферную емкость) и выводится через боковой штуцер 7. Эта часть абсорбера снабжена штуцерами: для термометра сопротивления, манометра и указателя уровня. Кроме того, в сферическом днище имеется штуцер для спуска раствора.

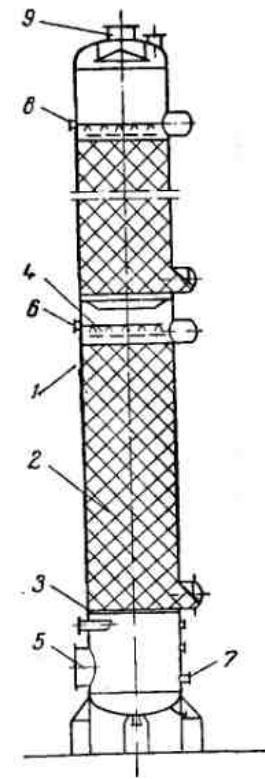


Рис. 43. Абсорбер первой ступени:

1 — корпус; 2 — насадка; 3 — колосниковая решетка; 4 — распределительная тарелка; 5 — штуцер для ввода смеси NH_3 и CO_2 и водяных паров; 6 — штуцер для ввода раствора аммонийных солей; 7 — штуцер для вывода высококонцентрированного раствора аммонийных солей; 8 — штуцер для ввода жидкого аммиака или 67%-ной аммиачной воды; 9 — штуцер для вывода газообразного аммиака.

Очищенный от CO_2 влажный аммиак направляется под насадку верхнего яруса, орошающую жидким аммиаком (или 67%-ной аммиачной водой), который подается на распределительную тарелку через штуцер 8. Газообразный аммиак после поглощения остатков CO_2 и осушки от паров воды выводится из абсорбера через штуцер 9, расположенный в сферической приварной крышке. В верхней части аппарата над насадкой предусмотрены штуцера для термометра сопротивления, манометра и предохранительного клапана. Жидкий аммиак, стекающий с насадки верхнего яруса, направляется на распределительную тарелку и вместе с раствором аммонийных солей поступает на орошение насадки нижнего яруса.

Конструкция аппарата сварная. Материалом для изготовления корпуса и крышек служит двухслойная сталь: основной слой — из углеродистой стали, плакирующий слой — из нержавеющей стали.

Аппарат для охлаждения гранулированной мочевины в кипящем слое (рис. 44) устанавливается в нижней части конуса грануляционной башни и является как бы конструктивной ее деталью, составляя с ней одно целое. Это — вертикальный конический формы, непрерывнодействующий противоточный аппарат. Хладоагентом служит атмосферный воздух, подаваемый в нижнюю часть корпуса по двум тангенциально расположенным штуцерам.

Внутри корпуса 1 размещены две перфорированные решетки: нижняя (2) — для равномерного распределения воздуха по сечению аппарата, верхняя (3) — для обеспечения процесса псевдоожижения охлаждаемого гранулированного продукта. По вертикальной оси через решетки проходит переточный патрубок 4, соединенный с течкой 5, по которой охлажденные до 40—50 °C гранулы мочевины выводятся из аппарата. Корпус аппарата и все его детали выполняются из углеродистой стали, верхняя решетка — из нержавеющей стали.

Процесс псевдоожижения гранулированного продукта и охлаждения его во взвешенном состоянии осуществляется под действием охлаждающего воздуха, проходящего с большой скоростью через отверстия верхней решетки. Диаметры этой решетки и верхней части аппарата выбираются из расчета прохождения воздуха над

кипящим слоем с линейной скоростью, равной примерно 1 м/сек (для полного сечения). Диаметр отверстий верхней решетки составляет 3 мм, расстояние между отверстиями и их число определяются из расчета обеспечения живого сечения решетки в пределах 5—7% от ее общей площади. Таким образом, скорость прохождения воздуха в отверстиях решетки составляет около

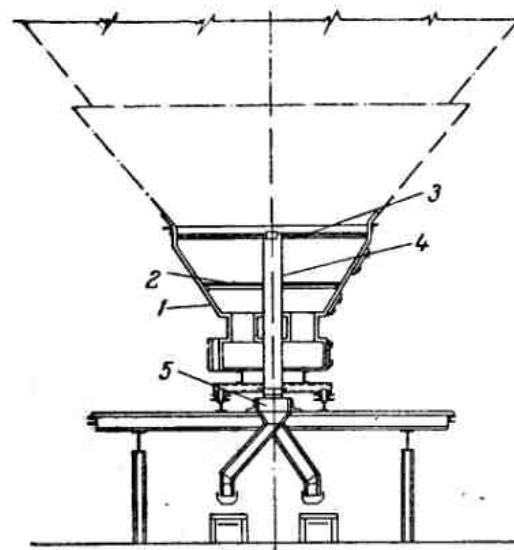


Рис. 44. Аппарат для охлаждения гранулированной мочевины в кипящем слое:

1 — корпус; 2 — решетка для равномерного распределения воздуха; 3 — решетка для псевдоожижения гранул; 4 — переточный патрубок; 5 — течка для вывода охлажденного продукта.

20 м/сек. Нижняя решетка, предназначенная для распределения поступающего воздуха, имеет крупные отверстия диаметром 32 мм, расстояние между которыми составляет 70 мм.

На верхнюю решетку аппарата горячие гранулы мочевины (с температурой 80—90 °C) поступают непосредственно из грануляционной башни. Охлаждающий атмосферный воздух подается вентилятором (напор 200—250 мм вод. ст.) в нижнюю часть аппарата под распределительную решетку. Высота слоя гранул в со-

стоянии их «кипения» на решетке составляет примерно 100 мм. Благодаря большим скоростям, создаваемым в свободном сечении решетки, гранулы отталкиваются от нее воздухом и находятся во взвешенном состоянии. Двигаясь от периферии к центру, они направляются в переточный патрубок и выводятся из аппарата. Воздух после прохождения через кипящий слой поступает в грануляционную башню.

Глава VII.

ЭКСПЛУАТАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ УСТАНОВОК

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕЖИМ

Главными требованиями, предъявляемыми к эксплуатации современных установок промышленного синтеза мочевины, являются: обеспечение непрерывности процесса во всех без исключения звеньях схемы производства, высокие технико-экономические показатели, отличное качество готовой продукции и стабильность режима при заданных технологических параметрах.

Нормальный технологический режим в условиях непрерывного процесса характеризуется следующими показателями:

- а) режим материальных потоков;
- б) режим давлений;
- в) режим концентраций и степеней превращения;
- г) температурный режим.

Режим материальных потоков должен поддерживаться по заданной нагрузке производства. Количественные показатели и их стабильность необходимо проверять и поддерживать, ориентируясь на специально составленные расчетные таблицы материального баланса на 1 т продукции с учетом оптимальных расходных коэффициентов.

При работе по любой схеме в режиме давлений должны быть регламентированы:

давление поступающих в цех жидкого аммиака, двуокиси углерода, пара, воды;

давление CO_2 после компрессоров и давление жидкого аммиака после плунжерных насосов;

давление в колонне синтеза, аппаратах дистилляции, конденсаторах, выпарных аппаратах и др.

По режиму концентраций и степеней превращения необходимо регламентировать:

состав исходной двуокиси углерода (содержание CO_2 , влаги, H_2S и сероорганических соединений);

молярное отношение $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ на входе в колонну синтеза;

степень превращения карбамата аммония в мочевину;

степень разложения карбамата аммония в аппарате дистилляции первой ступени;

степень отгонки свободного аммиака в процессе дистилляции первой ступени;

содержание водяных паров в газовой фазе после аппарата дистилляции первой ступени;

состав раствора аммонийных солей, возвращаемых в колонну;

содержание аммиака в растворе мочевины после аппарата дистилляции второй ступени и концентрации раствора;

концентрация растворов мочевины после выпарных аппаратов;

химический и гранулометрический состав получаемого продукта.

По температурному режиму должны быть регламентированы:

температуры направляемых в колонну синтеза жидкого аммиака (до и после подогревателя), а также CO_2 и растворов аммонийных солей;

температура в колонне синтеза;

температуры плава и раствора после дросселирования, после колонн дистилляции первой и второй ступеней, подогревателей и др.; то же — для газовой фазы;

температуры конденсации, абсорбции и десорбции, выпаривания, охлаждения, гранулирования и т. п.

Технологическим регламентом должны быть определены все необходимые точки аналитического и другого контроля и частота замеров. В регламент нужно включить также перечень аварий и неполадок, которые могут возникнуть в результате нарушений режима. Вместе с тем в регламенте должны быть изложены меры предупреждения и даны рекомендации по своевременному устранению причин, ведущих к возникновению таких аварий и неполадок.

КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Любая современная технологическая схема производства мочевины представляет собой сложный комплекс отдельных процессов, жестко связанных друг с другом благодаря непрерывности и взаимозависимости материальных и энергетических потоков. Такая взаимосвязь требует, чтобы режим каждого из процессов был подчинен условиям оптимального режима всего производства в целом. Нельзя, например, соблюдать нормальный технологический режим процесса синтеза, не заботясь об остальных стадиях производства, так как в конечном счете это приведет к недопустимым расстройствам системы в целом, в том числе и процесса синтеза. Поэтому для крупнотоннажных установок целесообразно, чтобы весь контроль и регулирование основных процессов производства осуществлялись через центральный пункт управления. При этом предполагается, что все основные средства контроля и регулирования полностью автоматизированы.

Решение рациональной схемы автоматизации зависит прежде всего от правильного выбора и оценки основных факторов, которые определяют оптимальный и стабильный ход процесса на том или ином участке производства. Для процесса синтеза мочевины такими определяющими факторами являются: подача исходных компонентов реакции в колонну синтеза в определенном соотношении и ведение процесса при определенных (заданных) значениях давления и температуры.

В этой связи в схеме автоматизации колонны должны быть предусмотрены:

регулирование соотношения исходных компонентов на входе;

регулирование давления;

регулирование температуры.

В данной книге не представляется возможным подробно рассмотреть специфические вопросы автоматизации контроля и регулирования каждого узла процесса той или иной схемы. Укажем лишь, что в условиях эксплуатации крупнотоннажных производств, когда тонкие и сложные технологические процессы осуществляются в аппаратах, размещаемых главным образом вне

зданий на открытых площадках, нельзя ориентироваться на местное ручное регулирование и упрощенный контроль. Это неизбежно привело бы к существенным осложнениям организации управления процессом, нарушениям режима, ухудшению технологических показателей и снижению качества продукции. Вот почему степень автоматизации основных операций контроля и регулирования процессов является одним из основных показателей технической оснащенности любой современной схемы производства мочевины.

При автоматизации контроля и регулирования особенно важен такой элемент автоматики, как автоблокировка основных узлов технологического потока. В современном агрегате остановка, например, таких аппаратов, как колонна дистилляции первой ступени или конденсатор аммиака, без немедленного изменения или прекращения подачи и выдачи соответствующих материальных потоков невозможна, поскольку это привело бы к резким нарушениям режима в каждом аппарате в отдельности и всей системы в целом.

Кроме автоматического контроля и регулирования процессов, при производстве мочевины необходим обычный аналитический контроль. Он осуществляется персоналом цеховой лаборатории или центральной заводской лабораторией. Цеховая лаборатория ведет систематическую проверку установленных химических показателей технологического режима и производит дополнительные анализы, необходимость которых определяется инженерно-техническими работниками цеха. На лабораторию возлагается аналитический контроль сырья, поступающего в производство, полупродуктов на всех стадиях процесса, а также контроль соответствия выпускаемой готовой продукции требованиям ГОСТ.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

Специфичность требований по охране труда обслуживающего персонала и обеспечению надежных условий безопасного ведения технологического процесса во всех без исключения звеньях производства мочевины обусловлена наличием следующих факторов. В качестве исходного сырья для процесса синтеза мочевины применяются жидкий аммиак и газообразная двуокись угле-

рода, готовым продуктом производства является гранулированная или мелкокристаллическая мочевина. Промежуточными продуктами процесса являются плав, растворы и расплавы мочевины, газообразные NH_3 и CO_2 , растворы аммонийных солей и др. Процесс ведется в широком диапазоне температур и давлений. В качестве энергетических средств используются пар и электрический ток высокого и низкого напряжения. Прорыв аммиака из аппаратов и коммуникаций может создать условия, опасные для обслуживающего персонала.

Аммиак — бесцветный газ с резким запахом (порог восприятия 0,037 мг/л). Его физико-химические свойства рассмотрены в главе III (см. стр. 56). Аммиак вызывает раздражение слизистых оболочек и слезотечение, а в больших концентрациях — удушье. Раздражение ощущается уже при концентрации 0,1 мг/л. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе рабочей зоны производственных помещений не должна превышать 0,02 мг/л. Средства индивидуальной защиты: промышленный фильтрующий противогаз (марка К), а для защиты тела от действия аммиака при высоких концентрациях — резиновые перчатки, сапоги и костюм. Производственные здания, в которых может происходить выделение свободного аммиака (отделения синтеза, дистилляции, помещения под насосы жидкого аммиака и т. п.), в соответствии с «Противопожарными требованиями. Основными положениями проектирования» СН и П (II-А, 5-62) относятся к категории Б.

Двуокись углерода — бесцветный газ, с слабым запахом, слегка кисловатый на вкус. Физико-химические свойства CO_2 рассмотрены в главе III (см. стр. 62). Двуокись углерода вызывает раздражение кожи и слизистых оболочек. При определенных концентрациях обладает наркотическим свойством. В больших концентрациях двуокись углерода опасна для жизни: люди, попавшие в атмосферу с высоким содержанием CO_2 , задыхаются. Предельно допустимая концентрация CO_2 в воздухе производственных помещений составляет 0,1 объемн. %. В связи с тем что двуокись углерода более чем в 1,5 раза тяжелее воздуха, при размещении соответствующего оборудования следует избегать непроветриваемых подвалных помещений и приемников.

Наряду с наличием взрывоопасных и токсичных веществ в производстве мочевины возможны и другие причины взрывов, пожаров и несчастных случаев:

химические и термические ожоги жидким аммиаком, плавом, водяным паром, растворами и расплавами мочевины;

разрывы коммуникаций, арматуры и аппаратов высокого давления;

механические травмы от движущихся частей машин; выделения пыли мочевины в зону рабочих помещений при нарушениях герметичности оборудования (предельно допустимое содержание пыли $10 \text{ мг}/\text{м}^3$);

поражение электрическим током при неисправном состоянии электросилового и электроосветительного оборудования;

накопление электрических зарядов в трубопроводах и аппаратах, в которых движется и находится аммиак.

Для обеспечения полной безопасности обслуживающего персонала, исключения тяжелого физического труда рабочих и создания нормальных санитарных условий эксплуатации производства при проектировании и строительстве цехов мочевины должен предусматриваться следующий минимум мероприятий:

термоизоляция горячих поверхностей аппаратов и коммуникаций;

оснащение аппаратов высокого и повышенного давления предохранительными клапанами;

дистанционное управление и регулирование процессов (желательно автоматизированное) со щитов, расположенных в специально отведенных операторных помещениях;

ограждение движущихся частей механизмов; полная механизация трудоемких работ;

полная герметизация аппаратов и коммуникаций;

приточно-вытяжная вентиляция с отсосами от мест наибольшего выделения газов и пыли и подачей свежего воздуха в зоны рабочих мест;

минимальное количество фланцевых соединений на коммуникациях с жидким аммиаком и двуокисью углерода;

автоматический контроль за содержанием NH_3 и CO_2 в помещениях отделений синтеза, дистилляции, компрессии и насосной;

заземление электродвигателей, выполнение электрооборудования и освещения во взрывобезопасном исполнении в помещениях, относящихся в соответствии с СНиП (II-А, 5-62) к категории Б;

заземление аппаратов и коммуникаций, где возможно накопление электрических зарядов (буферные сборники, фильтры, конденсаторы, смесители аммиака, а также аммиачные коммуникации);

практически полная очистка выхлопных газов от аммиака и пыли мочевины, а также полная очистка сточных вод для ликвидации вредных выбросов в атмосферу и предотвращения загрязнения водоемов.

Основные требования по обеспечению безопасной эксплуатации производства мочевины сводятся к следующему:

соблюдение норм технологического режима, производственных инструкций и инструкций по технике безопасности;

производство работы только при полной герметизации оборудования и коммуникаций, на исправных аппаратах и машинах, оснащенных всеми необходимыми контрольно-измерительными приборами и системой автоматической защиты (автоблокировка);

соответствие показателей работы каждого аппарата и машины утвержденному технологическому режиму;

регулирование того или иного процесса необходимо производить согласно рабочей инструкции;

аппараты, работающие под давлением, должны эксплуатироваться в соответствии со специальными правилами устройства установки и освидетельствования судов, работающих под давлением;

пуск производства или отдельных агрегатов не должен производиться при замеченных нарушениях или неточностях в показаниях основных контрольно-измерительных приборов;

остановку производства или отдельных агрегатов следует производить в полном соответствии с рабочими инструкциями;

к работе в производстве мочевины следует допускать только лиц, прошедших учебно-испытательную практику, изучивших инструкцию на рабочем месте и общечеховую инструкцию по технике безопасности и сдавших техминимум;

работающие должны иметь при себе исправные противогазы и другие необходимые защитные средства;

перед началом ремонтных работ все коммуникации и аппаратура, в которых имеется аммиак, необходимо освободить: продуть сначала инертным газом (азотом) до содержания в продувочном газе менее 0,02 мг/л NH_3 , а затем — воздухом; находящиеся в аппаратах, насосах и трубопроводах растворы должны быть спущены в баки и промыты водой;

перед началом ремонта машин и аппаратов, имеющих приводы от электродвигателей, последние нужно отключить от источника питания путем снятия предохранителей (плавких вставок);

подлежащие ремонту аппараты, машины и участки коммуникаций перед началом ремонта должны быть отключены посредством вентилей и заглушек;

работы с огнем (сварочные, паяльные работы и др.) в отделениях производства мочевины, категорируемых по группе Б, воспрещаются; в отдельных случаях они могут производиться при наличии письменного разрешения главного инженера завода и органов пожарной охраны.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Гигроскопичность азотных удобрений

Соли	Температура, °C						
	10	15	20	25	30	40	50
Равновесная влажность воздуха над насыщенными растворами солей, %							
Нитрат кальция (тетрагидрат) . . .	—	55,9	55,4	50,5	46,7	35,5	—
Нитрат аммония	75,3	69,8	66,9	62,7	59,4	52,5	48,4
Нитрат натрия	78,0	76,8	77,1	74,4	72,4	70,1	67,3
Хлористый аммоний	79,5	79,2	79,3	76,0	77,2	73,7	71,3
Сульфат аммония	79,8	79,3	81,0	81,8	79,2	78,2	77,8
Мочевина	81,8	79,9	80,0	75,8	72,5	68,0	62,5
Нитрат калия	97,0	95,6	92,3	92,0	90,5	87,9	85,0
Моноаммонийфосфат	97,8	97,0	91,7	91,9	91,6	90,3	88,2

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Углы естественного откоса гранулированной мочевины

Temperatura °C	Относительная влажность воздуха, %				
	30	40	50	60	70
Угол откоса, градусы					
10	—	—	36	36	38,5
20	—	36	36,5	37	45
30	34	35	37	37	—

ПРИЛОЖЕНИЕ III

Растворимость мочевины в воде

Temperatura °C	Растворимость		Temperatura °C	Растворимость	
	мол. доли	вес. %		мол. доли	вес. %
0	0,167	40	65	0,462	74,11
5	0,184	42,85	70	0,491	76,28
10	0,202	45,71	75	0,509	77,56
15	0,222	48,8	80	0,539	79,61
20	0,241	51,14	85	0,572	81,66
25	0,265	54,58	90	0,654	84,33
30	0,286	57,18	95	0,668	87
35	0,309	59,85	100	0,685	87,89
40	0,325	62,3	105	0,704	88,78
45	0,355	64,72	110	0,771	91,82
50	0,381	67,23	115	0,821	93,66
55	0,407	69,58	120	0,851	95
60	0,429	71,1			

ПРИЛОЖЕНИЕ IV

Сравнительные данные о растворимости мочевины в воде и различных спиртах

Растворитель	Temperatura, °C								
	0	20	30	40	50	60	70	80	90
Растворимость, г/100 г растворителя									
Вода	67	104,7	135,3	165,3	205	246	321,6	400	—
Метиловый спирт	14	22	27	35	46	63	—	—	—
Этиловый спирт	2,6	5,4	7,2	9,3	11,7	15,1	20,2	—	—
n-Пропиловый спирт	1,6	2,6	3,6	4,8	6,2	7,7	9,8	12,3	17
Изопропиловый спирт	—	6,2	—	—	—	—	—	23	—
Изобутиловый спирт	1	1,7	2,3	3,1	3,7	4,4	5,3	6,3	8,2
Изоамиловый спирт	—	1,2	1,6	2,1	2,7	3,4	4,1	4,9	5,5

ПРИЛОЖЕНИЕ V

Растворимость мочевины в жидкком аммиаке

Температура, °C	Растворимость			Температура, °C	Растворимость		
	вес. %	g/100 g NH ₃	мол. доли		вес. %	g/100 g NH ₃	мол. доли
-30	17,9	21,8	0,058	44,7	73,2	273,1	0,438
-26,4	20,8	26,2	0,066	44,9	73,2	273,1	0,438
-5	31,8	46,6	0,113	45,0	75,6	309,8	0,469
+5,8	38,8	63,4	0,154	50,0	75,9	310,8	0,473
14,5	45,1	82,2	0,189	61,8	79,3	383,1	0,522
20,5	49,2	96,9	0,217	66,0	80,7	418,1	0,543
23,9	51,8	107,5	0,234	66,5	81,4	437,6	0,555
26,0	54,3	118,8	0,254	78,0	83,6	509,8	0,592
31,5	58,1	138,7	0,284	81,0	84,8	557,9	0,614
35,9	62,8	168,8	0,324	82,0	85,0	566,7	0,617
40,9	68,0	212,5	0,377	101,0	91,1	1023,6	0,744
43,0	72,3	261,0	0,418	108,5	91,9	1134,6	0,764

Продолжение прилож. VI

Температура, °C	Концентрация мочевины, вес. %					
	0	10	20	30	40	50
Плотность, g/cm ³						
60	0,9832	1,0078	1,0340	1,0616	1,0875	1,1162
65	0,9800	1,0050	1,0310	1,0580	1,0850	1,1125
70	0,9777	1,0030	1,0287	1,0557	1,0820	1,1103
75	0,9740	1,0000	1,0250	1,0525	1,0820	1,1070
80	0,9718	0,9980	1,0231	1,0498	1,0770	1,1044
85	0,9680	0,9950	1,0200	1,0470	1,0750	1,1010
90	0,9653	0,9924	1,0173	1,0438	1,0710	1,0985
95	0,9610	0,9890	1,0145	1,0410	1,0680	1,0950
100	0,9583	0,9867	1,0114	1,0377	1,0650	1,0927
105	—	—	—	—	—	1,0900

Температура, °C	Концентрация мочевины, вес. %					
	60	70	80	85	90	100
Плотность, g/cm ³						
35	1,1575	—	—	—	—	—
40	1,1550	—	—	—	—	—
45	1,1530	—	—	—	—	—
50	1,1500	—	—	—	—	—
55	1,1475	—	—	—	—	—
60	1,1445	1,1745	—	—	—	—
65	1,1425	1,1710	—	—	—	—
70	1,1385	1,1683	—	—	—	—
75	1,1356	1,1650	—	—	—	—
80	1,1330	1,1621	1,1915	—	—	—
85	1,1300	1,1585	1,1885	—	—	—
90	1,1270	1,1560	1,1850	—	—	—
95	1,1245	1,1525	1,1820	1,1995	—	—
100	1,1210	1,1500	1,1790	1,1960	—	—
105	1,1180	1,1470	1,1750	1,1925	1,2095	—
110	1,1140	1,1439	1,1720	1,1890	1,2050	—
115	—	1,1405	1,1690	1,1860	1,2000	—
120	—	—	1,1660	1,1810	1,1970	1,2190
125	—	—	—	1,1770	1,1930	1,2140
130	—	—	—	—	1,1890	1,2090
135	—	—	—	—	—	1,2050
140	—	—	—	—	—	1,2070
145	—	—	—	—	—	1,2255
150	—	—	—	—	—	1,2160
155	—	—	—	—	—	1,2130

ПРИЛОЖЕНИЕ VI

Плотность водных растворов и расплавов мочевины при атмосферном давлении
(данные И. Ф. Голубева)

Температура, °C	Концентрация мочевины, вес. %					
	0	10	20	30	40	50
Плотность, g/cm ³						
-10	—	—	—	1,0940	—	—
-5	—	—	1,0600	1,0920	—	—
0	0,9998	1,0320	1,0589	1,0897	1,1220	—
+5	1,0000	1,0300	1,0570	1,0875	1,1190	—
10	0,9996	1,0290	1,0556	1,0855	1,1150	—
15	0,9990	1,0270	1,0535	1,0830	1,1120	—
20	0,9986	1,0255	1,0520	1,0810	1,1085	1,1397
25	0,9970	1,0230	1,0500	1,0780	1,1060	1,1370
30	0,9956	1,0215	1,0481	1,0755	1,1035	1,1337
35	0,9940	1,0190	1,0460	1,0740	1,1015	1,1305
40	0,9922	1,0173	1,0437	1,0720	1,0985	1,1281
45	0,9900	1,0140	1,0410	1,0687	1,0960	1,1245
50	0,9880	1,0127	1,0390	1,0670	1,0940	1,1222
55	0,9860	1,0100	1,0360	1,0635	1,0900	1,1190

ПРИЛОЖЕНИЕ VII

**Плотность насыщенных водных растворов мочевины
(данные И. Ф. Голубева)**

Температура °C	Концентрация мочевины вес. %	Плотность г/см³	Температура °C	Концентрация мочевины вес. %	Плотность г/см³
-11,5	32,5	1,103	78	80	1,193
0	40	1,122	91,5	85	1,202
+17	50	1,141	104	90	1,21
35	60	1,1575	119	95	1,22
56	70	1,176	132,6	100	1,227

ПРИЛОЖЕНИЕ VIII

**Температуры кипения водных растворов мочевины
при различных давлениях
(данные Н. В. Мещерякова)**

Концентрация мочевины вес. %	Давление, мм рт. ст.							
	100	200	300	400	500	600	700	760
Температура кипения, °C								
5	52,0	66,6	76,4	83,5	89,0	93,8	98,0	100,4
10	52,3	66,8	76,8	83,8	89,6	94,3	98,5	100,8
20	52,9	67,9	77,7	85,0	90,8	95,6	99,8	102,2
30	54,0	68,6	78,9	86,1	92,1	96,9	101,2	103,7
40	55,3	70,2	80,3	87,7	93,6	98,7	103,0	105,4
50	57,2	72,5	82,4	89,8	95,8	101,0	105,4	107,7
60	60,1	75,5	85,0	92,8	98,7	104,0	108,3	110,8
70	64,9	79,8	89,5	97,2	103,3	108,5	112,7	115,2
75	—	83,0	92,6	100,5	106,5	111,6	115,7	118,0
80	—	86,6	96,9	104,5	110,6	115,4	119,4	121,5
85	—	91,6	102,5	109,9	115,7	120,4	124,2	126,0
90	—	—	110,6	117,4	122,9	127,3	130,7	132,5
95	—	—	121,3	127,7	132,4	136,3	139,6	141,2

ПРИЛОЖЕНИЕ IX

Давление паров над насыщенными водными растворами мочевины

Температура °C	Давление мм рт. ст.	Температура °C	Давление мм рт. ст.
10	7,48	30	23,09
15	10,24	40	37,66
20	14,05	50	57,77
25	18,06		

ПРИЛОЖЕНИЕ X

**Давление паров над насыщенными растворами мочевины
в жидком аммиаке и над жидким аммиаком**

Температура °C	Концентрация мочевины вес. %	Давление, атм	
		над насыщенными растворами мочевины в жидком NH₃	над жидким NH₃
-26,4	20,8	1,3	1,4
+5,8	38,8	4,7	5,23
23,9	51,8	7,6	9,56
35,9	62,8	9,2	13,67
40,9	68	9,4	15,73
44,7	73,2	9	17,44
44,9	73,2	9,1	17,53
50	75,9	9,4	20,06
61,8	79,3	11,1	26,95
81	84,8	13,4	41,8
82	85	13,5	42,71
101	91,1	5,12	63,04

ПРИЛОЖЕНИЕ XI

Вязкость водных растворов мочевины

Коэффициент пересчета в систему СИ: $c\text{лз} \times 10^{-3} = n \cdot \text{сек} / \text{м}^2$

Концентрация мочевины вес. %	Температура, °C							
	0	10	20	30	40	50	60	70
Вязкость, слз								
0	1,789	1,306	1,005	0,802	0,653	0,55	0,47	0,406
10	1,83	1,39	1,08	0,88	0,72	0,61	0,53	0,46
20	1,97	1,51	1,185	0,96	0,805	0,69	0,595	0,51
30	2,18	1,7	1,325	1,08	0,905	0,78	0,67	0,59
40	2,52	1,975	1,57	1,275	1,065	0,91	0,785	0,685
50	—	—	1,93	1,55	1,29	1,09	0,94	0,83
60	—	—	—	—	1,64	1,39	1,18	1,035
70	—	—	—	—	—	—	1,62	1,375

Продолжение

Концентрация мочевины вес. %	Температура, °C						
	80	90	100	110	120	130	140
Вязкость, слз							
0	0,354	0,315	0,282	—	—	—	—
10	0,395	0,355	0,32	—	—	—	—
20	0,45	0,41	0,365	—	—	—	—
30	0,52	0,47	0,42	—	—	—	—
40	0,615	0,55	0,5	—	—	—	—
50	0,74	0,67	0,595	—	—	—	—
60	0,925	0,83	0,74	0,65	—	—	—
70	1,2	1,065	0,95	0,855	—	—	—
80	1,775	1,49	1,32	1,196	1,09	—	—
85	—	—	1,685	1,485	1,335	—	—
90	—	—	—	2,1	1,8	1,605	—
95	—	—	—	—	2,58	2,135	1,875
100	—	—	—	—	—	—	2,33

ПРИЛОЖЕНИЕ XII

Поверхностное напряжение водных растворов мочевины

(данные И. Ф. Голубева)

Коэффициент пересчета в систему СИ: $\text{дин}/\text{см} \times 10^{-3} = \text{n}/\text{м}$

Концентрация мочевины вес. %	Температура, °C							
	20	40	60	90	100	110	120	130
Поверхностное напряжение, дин/см								
10	73,1	69,4	65,7	61,8	58,6	—	—	—
20	73,3	69,3	65,5	61,5	57,8	—	—	—
30	73,5	69,2	65,4	61,3	57,4	—	—	—
40	73,5	69,2	65,3	61,1	57,0	—	—	—
50	73,5	69,2	65,2	60,9	56,8	—	—	—
60	—	69,2	65,1	60,7	56,5	54,2	—	—
70	—	—	65,0	60,6	56,3	53,9	—	—
80	—	—	—	60,4	56,0	53,9	—	—
90	—	—	—	—	—	53,4	51,2	—
95	—	—	—	—	—	—	50,8	48,5
							46,0	

ПРИЛОЖЕНИЕ XIII

Теплопроводность водных растворов мочевины

(данные И. Ф. Голубева)

Коэффициент пересчета в систему СИ: $\text{кал}/\text{м} \cdot \text{ч} \cdot \text{град} \times 1,16 = \text{вт}/\text{м} \cdot \text{град}$

Температура, °C	Концентрация мочевины, вес. %							
	0 (вода)	20	40	60	80	90	95	100
Теплопроводность, ккал/м·ч·град								
20	0,515	0,48	0,45	—	—	—	—	—
30	0,528	0,492	0,461	—	—	—	—	—
40	0,539	0,504	0,471	0,445	—	—	—	—
50	0,55	0,514	0,479	0,45	—	—	—	—
60	0,56	0,521	0,487	0,455	—	—	—	—
70	0,568	0,526	0,493	0,46	—	—	—	—
80	0,575	0,535	0,499	0,465	0,433	—	—	—
90	0,581	0,541	0,505	0,469	0,433	—	—	—
100	0,586	0,547	0,512	0,473	0,432	—	—	—
105	—	—	0,515	0,476	0,431	0,416	—	—
110	—	—	—	0,477	0,429	0,413	—	—
115	—	—	—	—	0,427	0,41	—	—
120	—	—	—	—	0,424	0,405	0,393	—
125	—	—	—	—	—	0,401	0,388	—
130	—	—	—	—	—	0,395	0,381	—
135	—	—	—	—	—	—	0,374	0,362
140	—	—	—	—	—	—	0,368	0,355

ПРИЛОЖЕНИЕ XIV

Удельная теплоемкость водных растворов мочевины
Коэффициент пересчета в систему СИ: ккал/кг·град $\times 4190 = \text{дж}/\text{кг} \cdot \text{град}$

Концентрация мочевины вес. %	Температура, °С					
	e/100 г H ₂ O	моль/1000 г H ₂ O	2	5	10	20
			Теплоемкость, ккал/кг·град			
0,558	0,561	0,093	0,9954	0,9957	0,9959	0,9963
0,974	0,984	0,164	0,992	0,9923	0,9928	0,9935
1,788	1,814	0,302	0,985	0,986	0,987	0,988
2,944	3,033	0,506	0,976	0,977	0,979	0,982
4,42	4,62	0,77	0,965	0,966	0,968	0,971
5,89	6,26	1,043	0,954	0,956	0,958	0,962
10,56	11,81	1,969	0,922	0,925	0,928	0,933
12,15	13,71	2,284	0,913	0,916	0,919	0,924
17,29	20,9	3,483	0,88	0,883	0,888	0,894
22,34	28,76	4,793	0,851	0,854	0,859	0,866
27,87	38,5	6,417	0,822	0,825	0,83	0,837
52,63	48,44	8,074	0,796	0,8	0,805	0,813
38,72	63,19	10,532	—	0,771	0,776	0,783
44,78	81,11	13,519	—	—	—	0,755
51,33	105,46	17,577	—	—	—	0,761
			—	—	—	0,732
			—	—	—	0,738

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорберы 148 сл.
- Абсорбция газов дистилляции водная 124 сл., 129, 130, 139
- избирательная 114 сл.
- моноэтаноламином 117 сл
- кислотная 111
- Автоматизация и контроль производства 155, 156
- Азото-водородная смесь, очистка 59 сл.
- Алкил- и арилмочевины 53
- Аммелид 8, 41
- Аммиак
 - в синтезе мочевины 81 сл., 109 сл.
 - нитрата и сульфата аммония 112
 - получение и свойства 32 сл., 56 сл., 71, 72, 157, 167
- Аммиакаты 21, 32 сл., 39, 71, 72
- Аммиачная селитра
 - получение 112
 - свойства 16 сл., 21, 162
 - стоимость азота 10, 14
- Аммоний
 - карбамат см. Карбамат аммония
 - карбонаты см. Карбонаты аммония
 - нитрат см. Аммиачная селитра
 - сульфат 16 сл., 111, 112, 163
 - сульфат-нитрат 15
 - тиокарбамат 8
 - циановокислый 7, 41, 45
- Ацетилмочевина 53
- Базарова синтез мочевины 9, 10, 65, 109
- Барбитуровая кислота 54
- Башни грануляционные 99, 103, 104, 132, 137, 139, 141, 150 сл.
- Биурет 8, 40 сл., 99, 101, 108
- Буржуа синтезы мочевины 10
- Вёлера синтез мочевины 7, 8
- Выпаривание растворов мочевины 95, 96, 98 сл., 104, 116
- Вязкость
 - двуокиси углерода 63
 - растворов мочевины 168
- Газ(ы)
 - дистилляция, абсорбция см.
 - Абсорбция газов дистилляции
 - экспланзерный 88, 96
- Гигроскопичность
 - азотных удобрений 19, 30, 106, 162
 - карбамата аммония 65
- Гидролиз
 - карбамата аммония 46, 68
 - мочевины 9, 47, 80, 81, 82, 94
- Гранулирование мочевины 95, 96, 99, 100, 125 сл., 150 сл.
- Гуанидин 51
- Давление
 - диссоциации карбамата аммония 66, 77 сл.
 - паров над растворами мочевины 33 сл., 167
- Двуокись углерода
 - в синтезе мочевины 85, 88, 89, 109 сл.
 - очистка 89

Двуокись углерода
 получение и свойства 60 сл.,
 157
 Дегидратация
 карбамата аммония 9, 10, 65,
 66, 73 сл.
 карбоната аммония 86, 87
 Диаграмма(ы)
 Иенеке 32 сл., 67, 69, 70
 плавкости системы
 $\text{NH}_4\text{COONH}_2 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2$
 69
 состояния системы
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 36
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{COONH}_2 -$
 — NH_3 71, 72
 температура кипения плава
 мочевины 93
 Диксантитмочевина 55
 Дистилляция плава мочевины
 91 сл., 109 сл.

 Иенеке диаграммы 32 сл., 67,
 69, 70

 Кальция цианамид 8, 9, 17
 Карбамат аммония
 в синтезе мочевины 121 сл.,
 143
 получение и свойства 9, 10,
 46, 65 сл.
 растворы с добавками
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ и NH_3 69, 72
 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 68
 NH_4HCO_3 70
 Карбамил см. Мочевина
 Карбонаты аммония
 в синтезе мочевины 85 сл.,
 124 сл., 143
 получение и свойства 10, 15,
 18, 46, 67 сл.
 Клеменса синтез мочевины 8
 Колонны
 дистилляционные 91, 92
 синтеза мочевины 87, 88,
 114, 118, 123, 145, 146
 Компрессоры 113
 Коррозия аппаратуры 77, 82
 Кристаллизация мочевины
 100 сл., 133 сл.

 Малонилмочевина 54
 Меламин 40, 42

Метилен- в метилолмочевине
 52
 Моноэтаноламин, применение
 в синтезе мочевины 117,
 118 сл.
 для очистки азото-водород-
 ной смеси 62 сл.
 Мочевина
 комплексы
 с кислотами 40, 47 сл., 54,
 111
 с солями 15, 49, 50, 54
 с углеводородами 27
 с CH_3OH 32
 с H_2O_2 51
 с NH_3 32, 33, 72
 методы получения 7 сл., 86,
 87 см. также Синтез мо-
 чевины
 объем производства 10 сл.
 переработка растворов 95 сл.
 применение 13 сл., 47, 49, 50
 свойства 14 сл., 24, 28, 29 сл.,
 162 сл.
 стоимость азота 10, 13, 14
 Мочевино-формальдегидные по-
 лимеры
 получение 52, 53
 применение 20, 21, 27

 Нитрат аммония см. Аммиач-
 ная селитра
 Нитрат мочевины 40, 47, 54
 Нитрификация 15
 Нитромочевина 47
 Номограммы Фрежака
 для определения выхода мо-
 чевины 84, 85
 — системы $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$
 30 сл.

 Оксалат мочевины 54
 Охлаждение мочевины 105,
 150 сл.
 Очистка
 азото-водородной смеси
 59 сл.
 двуокиси углерода 89
 растворов мочевины 96, 97,
 98

 Поверхностное натяжение рас-
 творов мочевины 169
 Подогреватели 147, 148

Плотность
 двуокиси углерода 63
 загрузки аппаратов 73, 74,
 78, 124
 мочевины
 криSTALLической 29
 растворов 38, 164 сл.
 фосфата 48

 Растворимость
 биурета 40
 двуокиси углерода 62, 63
 карбамата аммония 67, 71
 мочевины 14, 20, 30, 32 сл.,
 105, 132, 144, 163, 164
 нитрата и фосфата 47 сл.
 Расходные коэффициенты в
 производстве мочевины
 132, 144

 Семикарбазид 51
 Сепараторы 146, 147
 Сименса синтез мочевины 8
 Синтез мочевины
 автоматизация и контроль
 производства 155, 156
 аппаратурное оформление 89,
 90, 98 сл., 142 сл.
 переработка плава 91 сл.
 схемы
 замкнутые 112 сл.
 «Инвента» 114 сл., 121
 «Монтекатини» 124, 135 сл.
 «Пешине» 121 сл.
 полузамкнутые 141, 142
 разомкнутые 111, 112
 «Стамикарбон» 140, 141
 «Тоекоацу» 137 сл.
 «Хемикоз» 117 сл.
 теория процесса 65 сл.
 техника безопасности 156,
 157 сл.
 технологический режим 153,
 154
 Скорость
 образования и легиратации
 карбамата аммония
 70 сл., 75 сл.
 — биурета 43 сл.
 объемная 59
 Слеживаемость мочевины 103,
 104, 106
 Смесители 142, 145

Степень
 отгонки NH_3 из плава моче-
 вины 93
 превращения $\text{NH}_4\text{COONH}_2$ в
 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 76, 79 сл., 87,
 113, 114, 118, 123, 124,
 143
 Сульфат аммония 16 сл., 111,
 112, 163
 Сульфат-нитрат аммония 15
 Сушка мочевины 95, 102, 104,
 105, 135

 Температуры кипения и плав-
 ления
 аммиака 56
 биурета 40
 двуокиси углерода 63
 карбамата аммония 69, 70,
 74, 75
 мочевины 69
 плава 93, 94
 растворов 166
 фосфата 48
 Теплоемкость
 двуокиси углерода 63
 карбамата аммония 70
 мочевины 30
 Теплопроводность растворов
 мочевины 169
 Теплоты образования и плав-
 ления
 аммиака 58
 двуокиси углерода 63
 карбамата аммония 70
 мочевины 30
 фосфата 48
 Термическое разложение
 карбамата и карбонатов
 аммония 91 сл.
 мочевины 40 сл.
 Тиокарбамат аммония 8

 Углы откоса мочевины 162
 Упаковка, хранение и перевоз-
 ка мочевины 19, 26, 29,
 105 сл., 119
 Уредомалоновая кислота и
 уретаны 53

 Физиологическая кислотность
 и щелочность удобрений
 16 сл.
 Фосфат мочевины 48 сл.

Фрежака номограммы см. Номограммы Фрежака

Фталimid 54

Хлор- и дихлормочевины 51

Циамелид 8

Цианамид кальция 8, 9, 17
Циановокислый аммоний 7, 41,
45
Циановая кислота 41
Циануровая кислота 8, 41, 52
Экспандерный газ 88, 96

Алексей Тимофеевич Зотов
Мочевина. М. Госхимиздат, 1963
175 с.
УДК 661.717.5

Редактор И. С. Чулкова
Техн. редактор Е. Г. Шпак

Т 12229 Подписано к печати 4/XI 1963 г.
Бумага 84 × 108 1/2 = 2,75 бум. л. = 9,02 печ. л.
Уч.-изд л. 8,3. Тираж 5500 экз. Цена 42 к. Зак. № 963
Типография Госхимиздата. Москва, 88, Угличская