

# CO<sub>2</sub> 汽提法尿素生产工艺中设备腐蚀问题分析

马广超

中海石油华鹤煤化有限公司 黑龙江鹤岗 154100

**摘要:** 尿素生产所用的介质有氨、二氧化碳、尿素、甲铵等,它们具有很强的腐蚀性,特别是反应压力为 15-25MPa,温度为 140-200°C 时,对金属的腐蚀十分严重。有关研究表明,尿素和甲铵的腐蚀装置的表面形态可分为选择性腐蚀、晶间腐蚀、缝隙腐蚀、均匀腐蚀等,而设备的腐蚀直接影响到装置的正常使用。因此,本文对 CO<sub>2</sub> 汽提制取尿素过程中的设备腐蚀问题进行了分析和讨论。本文从 CO<sub>2</sub> 汽提制取尿素过程中的设备腐蚀机制入手,详细阐述了晶间腐蚀、均匀腐蚀、缝隙腐蚀、化学腐蚀和选择性腐蚀等几种腐蚀机制,并对影响尿素生产的工艺因素进行了分析,并根据影响因素,提出相应的改进措施。

**关键词:** CO<sub>2</sub> 汽提法; 腐蚀机理; 腐蚀原因

## 1 斯塔米卡邦二氧化碳汽提法尿素工艺概述

斯塔米卡邦二氧化碳汽提法尿素的生产过程,通常可分成以下七个阶段:压缩 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, 液氨升压,合成尿素及 CO<sub>2</sub> 汽提,低压循环,解吸水解,尿液蒸发造粒,产品包装和贮存。合成尿素是以液氨、二氧化碳为主要原料,采用高压氨泵、二氧化碳压缩机进行加压,再将其送入合成车间。

合成工段包括池式反应器、汽提塔、高压洗涤塔三大部分。进入合成工段的氨和二氧化碳要控制在一定的 N/C,保证在池式冷凝器中的 N/C 在 2.85 到 3.00 之间,这是尿素生成的最佳比率。氨和二氧化碳的进料摩尔比为 2:1。

压缩机出口二氧化碳的压力大约 14800kPa,温度 120°C,从汽提塔底部进入,管的出口在汽提塔底部液相的上方但是在管束的下方。离开汽提塔顶部的是一根直径 12" 的气相管,夹带着分离出来的氨、二氧化碳和水蒸气进入池式反应器 R06202 的底部。

液氨在高压洗涤器 C06203 中与高压甲铵泵来的甲铵液混合,一同进入池式反应器 R06202 的冷凝段,混合液同样经过分布管均匀地分布到池式反应器中。池式反应器的壳侧完全充满了氨、二氧化碳、甲铵、尿素、水和已经冷凝了的气相。

足够的停留时间使得甲铵转化成尿素的反应,大约能接近化学反应平衡的 85% 左右。计算显示,由于气、液相分配和尿素的生成同时进行,在池式反应器中形成相对恒定的温度。

反应产生的尿素、未转化的甲铵、过量的氨以及未凝结的氨、二氧化碳一起被送到池式反应器的绝热部分,甲铵在此被转化成尿素。合成段的容积保证了足够的停留时间使得反应达到平衡,氨和二氧化碳的进一步冷凝提供了反应以及溶液升温所需要的热量。

冷凝之后剩余的原料气,聚集在池式反应器的顶部,经过气相管道进入高压洗涤器中进行回收。尿素反应的混合液由下液管流入 E06201 的顶部,二氧化碳气体由列管底部上升,引起氨分压的降低,同时在加热情况下,甲铵分解,分解出的气相随着二氧化碳进入池式反应器,汽提后的尿液经汽提排到精馏塔。尿素再经过精馏、闪蒸、一段蒸发、二段蒸发后,将尿液提纯到 99.7% 左右,然后用熔融尿素泵将尿液送入造粒机中进行造粒,得到成品尿素。

尿素-甲铵混合液从精馏塔的底部进入循环加热器中,在这甲铵几乎完全分解为氨和二氧化碳。蒸馏出的 NH<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub> 和水蒸气经过气相管道进入到低压的甲铵冷凝器中进行回收。再合并解吸水解气相回收的贫甲铵液,这些物质在冷凝器中形成了甲铵盐的浓缩液,然后将其送入合成工段继续参与尿素生成反应。

## 2 斯塔米卡邦二氧化碳汽提法尿素的工艺特点

1) 汽提气是利用与合成同样压力的原料 CO<sub>2</sub>,在汽提塔中对大多数未转化的甲铵进行分解,将剩余的氨进行分离,而剩余的部分则通过低压加热和闪蒸分解。斯塔米卡邦 CO<sub>2</sub> 汽提技术是目前国内唯一采用单次低压回采的尿素工艺。与水溶液全周期法相比,本

工艺节约了 1.8MPa 的中压分解吸收量,避免了一台易造成严重腐蚀、难以进行操作的甲铵泵,不仅节约了设备、维修成本和投入,还简化了生产过程和操作。

2) 由于采用 CO<sub>2</sub> 进行非转化体的汽提分解,所以池式反应器的压力要求较低,这是由于汽提效率高,省去了中压回收过程,减少了压缩机和泵的功率,不需要分离回收液氨,减少了甲铵液的循环量,节省了氨、甲铵所需的能量,同时,还降低了对压缩机和池式反应器的耐压要求,有利于采用蒸汽涡轮驱动的离心 CO<sub>2</sub> 压缩机,提高了设备的热能利用率,提高设备的生产能力。

3) 在 CO<sub>2</sub> 气体提法中,所有的高压段都是通过液面差来驱动液体物料的回流,例如:高压洗涤器的甲铵液利用位差流入到池式反应器中,降低了甲铵的输送,降低了动力损失,降低了系统的波动。但是,要想达到这样的水平差,就必须在不同的位置上形成不同的高度,这样就必然要用到高大的框架来支持这样的大型设备,而这些设备往往都是几十米高,这就给生产和维修带来了很大的麻烦。

4) 池式反应器中的冷凝热用来在低压蒸汽包中产生 440kPa 的低压蒸汽,在本装置中这些低压蒸汽用于加热、解吸及真空喷射器,余下的部分将被送往二氧化碳压缩机透平。降低蒸汽和冷却水的消耗量,提高了系统的能源利用率。

5) 与其他工艺相比,CO<sub>2</sub> 汽提法的转化率较低(约为 59%),但是由于使用了较低的氨碳比(大约 2.9),因此池式反应器出口液体中的尿素含量高于其他工艺(大约 35%),但是,这就造成了与其他工艺相比,该工艺中的高压部分物质对装置的腐蚀更为严重,而且氨碳比较低也不利于抑制副反应,致使尿素中的缩二脲含量较高。

## 3 尿素装置高压设备的腐蚀机理

### 3.1 晶间腐蚀

在尿素装置的高压设备中,钾酸钠液对不锈钢的晶间腐蚀作用更大,同时对焊缝处的刀装也有很大的腐蚀作用,随着甲铵溶液中的水分和硫化物含量的增大,这种溶液可以使不锈钢产生非敏化和敏感的晶间腐蚀。在敏化态过程中,由于不锈钢在晶间发生了碳化铬,从而导致了敏化态的晶间腐蚀。从本质上讲,晶体间腐蚀的特征是由表层逐渐向内腐蚀,而从外表看不出任何腐蚀痕迹。因此,晶间的腐蚀将对化工产品造成很大的威胁。

### 3.2 均匀腐蚀

在高压装置中,均匀腐蚀的特点是整个装置的金属表面都会变得暗淡,而且会变得越来越粗糙。例如,尿素的合成高压环和内衬都是完全腐蚀的。由于这种腐蚀形式是由金属制成的,因此,在设计时应充分考虑到管道和设备的耐蚀性,以防止恶性事故的发生。

### 3.3 缝隙腐蚀

设备间隙的位置,例如螺母和螺栓、法兰连接表面、筒体和踏

板之间, 由于流体的滞留, 以及氧气的损耗, 加速了设备的腐蚀。因此, 在设计设备时, 要尽可能地减少裂缝。另外, 在尿素生产过程中, 也存在着化学腐蚀和选择性腐蚀。从本质上讲, 尿素的生产环境是高温高压环境, 其生产压力为 14~16MPa, 生产温度为 170~210℃。另外, 在尿素生产过程中, 三元体系具有很强的还原能力, 会对净化后的金属表面的保护层造成严重的破坏, 从而造成对金属设备的腐蚀。甲铵溶液对具有铁素体和奥氏体的双重结构的设备和焊缝具有很强的腐蚀性, 既能形成奥氏体选择性腐蚀, 又能产生铁素体选择性腐蚀。这种腐蚀的特点是由铁素体和奥氏体晶粒的界面扩展, 即从复相晶间腐蚀开始, 然后在一定范围内发展。通常, 在加氨水中, 双相钢的腐蚀形式与含氧量有直接关系。

#### 4 对设备腐蚀产生影响的工艺因素

上文对上述尿素装置的腐蚀机制进行了分析, 结果表明: 在该装置中, 甲铵与尿素的腐蚀主要是由化学反应和电化学作用引起的。根据尿素装置的生产特点, 分析了介质配比、介质温度和原材料杂质对设备腐蚀的影响。

##### 4.1 介质温度影响高压设备的腐蚀

根据化学反应速率、温度和化学动力学之间的关系, 提高温度可以促进介质化学反应, 在甲铵溶液中产生两种不同的还原介质, 从而加速装置的电化学腐蚀。

##### 4.2 介质物料配比影响高压设备的腐蚀

通过对其化学腐蚀机制的分析, 认为尿素高压装置的腐蚀是由化学腐蚀引起的, 氧的存在使高压尿素装置产生了电化学反应, 使正电极与负极发生了反应, 即氧从阳极吸收了氧, 再将氧还原为  $O^{2-}$ 。根据化学反应动力学的理论, 得出了尿素生产体系中  $NH_3/CO_2$  的比例增大, 即随着氨气浓度的升高, 介质的酸度将大幅降低, 从而使尿素装置的吸氧反应速度降低, 从而降低尿素装置的耐腐蚀性。

##### 4.3 原料杂质影响高压设备的腐蚀

由于尿素的原料介质中含有大量的氢气, 氢气会对设备进行腐蚀, 从而加速设备的腐蚀。从反应动力学的角度来看, 提高氢气浓度可以提高氢化腐蚀速度, 提高尿素装置的腐蚀速度。在尿素生产中, 应尽量减少原料中的氢气, 以进一步减少装置的腐蚀。

#### 5 尿素生产设备腐蚀的改善方法

##### 5.1 选择 Safurex 管道材料

在尿素生产中, 新型原料 Safurex 的奥氏体结构与奥氏体铁素体的显微组织比较均匀, 铁素体完全包裹着奥氏体, 铁素体占 50% 左右, 使得铁素体内部相互连接, 没有明显的晶间间隙, 减少了奥氏体与甲铵溶液的接触概率, 从而减少了选择性腐蚀的可能性, 提高了装置在氧气浓度较低的情况下的耐腐蚀性, 从而延长了装置的封闭时间。由于各种原因, 在尿素生产过程中, 由于各种原因, 必须停机, 而在此过程中, 高压系统的温度和压力可以有效地保持, 因此, 在封闭过程中, 高压体系溶液的含氧量会缓慢地降低。当氧气浓度较低时, 其他物质只能保持 24 小时左右, 如果 24 小时内不能加料, 则需再次注入抗腐蚀气体, 因此, 高压系统必须进行排气。另外, 在氧气不足的情况下, Safurex 的耐蚀性更好, 将这种材料用于尿管路和高压装置后, 可以将高压封塔的停机时间延长到 72 小时, 从而缩短设备的检修和修理周期, 减少系统的停车排塔效率, 有效地防止因尿素高压系统的排放造成的环境问题和物料的损失。

##### 5.2 正确使用脱氢反应器

采用脱氢反应器进行尿素生产, 其主要目标是减少原料  $CO_2$  中的氢气, 并能有效地防止装置氢化, 从而大幅度地减少尿素装置的腐蚀速度。在尿素生产中采用脱氢反应器的另一个目标是, 可以有效地防止生产过程中产生的诸如  $H_2$ 、 $NH_3$  和甲烷等混合成的爆炸性气体。因此, 为了防止易燃气体的生成, 必须采取相应的措施, 有效地减少  $CO_2$  中的易燃气体, 而采用脱氢反应器, 则是为了减少  $CO_2$  中的易燃气体。另外, 对尿素装置的封闭压力和封闭时间也要

进行严格的控制。通过对尿素装置的改造, 提出了封闭时间不能超过 48 小时的要求。但是, 国内的生产企业一般都把封闭装置控制在 24 小时以内。

从本质上讲, 高压系统设备内的氧化薄膜腐蚀是影响封闭时间的关键因素。在封闭塔中, 由于液相氧的不断消耗和挥发, 使其处于汽化状态, 含氧量不断降低, 特别是在温度较高时, 更是如此。因此, 暂时中止封闭塔中的压力, 其主要目标是持续地降低塔内温度, 从而减少装置内的腐蚀速度。封塔时间与设备的腐蚀情况有显著的关系, 所以封塔压力应大于 8.0MPa。

##### 5.3 加强定期检验、分析

(1) 针对改进型  $CO_2$  蒸馏法尿素池式反应器的运行情况, 进行定期的腐蚀试验, 收集大量的数据和信息, 利用大数据的方法, 对其进行深入地研究, 以达到防止腐蚀的目的。

(2) 在腐蚀分析中, 需要将其与以往的情况进行比较, 以确定是否会以后的工作带来严重的隐患, 以及在以后的工作中不会出现什么问题。因此, 有些因素会重复发生腐蚀。

(3) 强化对工艺的监测, 特别是改进后的尿素池式反应器中的一些小问题, 必须进行改进。

##### 5.4 加强材料控制

要按照科学合理的方法进行物料的控制, 对原料气的含硫量和  $CO_2$  的纯度进行严格的控制, 当硫磺含量超过 15mg/kg 时, 系统的钝化膜将不能生成, 装置会处于加速腐蚀的状态, 必须马上停车排放。

尿素合成塔中采用 316L 的尿素级不锈钢衬层, 其表面的钝化膜稳定性差, 所以在实际生产中, 要根据原料的气相组成适时调节进气量。在溶液中, 氧可以通过分子或原子的方式被吸附到金属表面, 从而形成一种吸附型的氧化膜。

##### 5.5 封塔停车期间的控制

加强封塔停车期间的控制有其特殊性, 应坚持严格按照精细控制原则进行。停车保压时, 随着高压压力逐渐降低, 液相中的氧会逸出, 当液相的氧含量低于钝化膜时, 池式反应器衬里会受到活化腐蚀, 随着封塔停机时间的延长, 腐蚀程度会越来越严重。

为了减少设备的腐蚀, 要求在 24 小时内关闭, 并保证压力在 8MPa 以上。为了防止管道结晶, 在高压管道的各个部位, 在排出后要用清水冲洗, 冲洗液必须经过有效的处理, Cl 含量必须在  $0.5 \times 10^{-6}$  之间, 禁止长期冲刷三种材料管道。

#### 6 结束语

本文对  $CO_2$  汽提法尿素生产过程中的腐蚀问题进行了探讨, 并对其进行了晶间腐蚀、均匀腐蚀、缝隙腐蚀、化学腐蚀和选择性腐蚀等方面进行了分析。同时, 本文还对各种腐蚀机制进行了系统地阐述, 指出了影响装置腐蚀的工艺因素, 其中主要的技术因素有介质配比、介质温度、物料中的杂质等, 并提出了改进措施。尿素汽提塔、池式反应器等是尿素装置的关键部件, 因此, 设备难免会出现腐蚀的情况, 腐蚀是绝对的, 但是腐蚀的速度也是有相关性的, 因此, 必须在设备的制造过程中, 对压力和温度进行严格的控制, 从而达到降低设备腐蚀的目的, 从而提高设备的寿命。

##### 参考文献:

- [1]张聪.CO<sub>2</sub> 汽提法尿素生产工艺中设备腐蚀问题分析[J].化工设计通讯, 2019, 45 (05): 10+13.
- [2]张磊.改进型 CO<sub>2</sub> 汽提法尿素装置尿素池式反应器腐蚀与控制[J].设备管理与维修, 2018 (16): 103-104.DOI: 10.16621/j.cnki.i.issn1001-0599.2018.08D.58.
- [3]王耀.CO<sub>2</sub> 汽提法尿素生产工艺中设备腐蚀问题探讨[J].中国新技术新产品, 2016 (05): 61.DOI: 10.13612/j.cnki.cntp.2016.05.050.
- [4]许昆岭.CO<sub>2</sub> 汽提法尿素装置高压设备的腐蚀与防范措施[J].化肥设计, 2015, 53 (01): 8-10.