

# 尿素设备腐蚀的影响因素分析及防腐措施

李民杰

(河南省中原大化集团有限责任公司, 河南 濮阳 457004)

**摘要:** 针对尿素生产的特点, 分析了尿素设备腐蚀的影响因素: 介质温度、氨碳摩尔比、水碳摩尔比、氨基甲酸铵溶液浓度、氧含量、硫含量、氯离子含量和介质流速等。提出了正常生产和停车封塔 2 种情况下的防腐措施。正常生产期间要严格控制如下指标: 操作温度、系统的加氧量、硫含量、氯离子含量、氨碳比和水碳比; 停车期间要严格控制系统的氨碳比和水碳比, 同时根据不同状况来确定停车封塔时间。

**关键词:** 尿素设备; 腐蚀; 防腐; 对策

中图分类号: TQ441.41; TQ515.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)11-0054-03

## Analysis on equipment corrosion and its measures against it in Urea plant

LI Min-jie

(Zhouyuan Dahua Group Co., Ltd., Puyang 457004, China)

**Abstract:** According to the characters of Urea production, the influence factors on the equipment corrosion in Urea plants are analyzed, which includes medium temperature, the Mol ratio of ammonia to carbon dioxide, the Mol ratio of water to carbon dioxide, the concentration of carbonate solution, the content of oxygen, the content of sulfur, the content of chlorine ion and medium velocity of flow etc. The anticorrosion measures to be taken during the normal production and shut-down period in the urea plant are put forward. For the normal production, some measures as follows must be strictly controlled: medium temperature, the content of oxygen adding to the system, the content of sulfur, the content of chlorine ion, the ratio of ammonia to carbon dioxide, the ratio of water to carbon dioxide. During the urea plant shut-down period, measures must be taken to control as follows: the ratio of ammonia to carbon dioxide and the ratio of water to carbon dioxide strictly, and fix the down time of enveloping the urea reactor according to the different situations.

**Key words:** urea equipment; corrosion; anticorrosion; countermeasure

尿素是由  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$  在高温、高压条件下反应生成的, 在尿素生产过程中, 会产生氨、氨水、 $\text{CO}_2$ 、尿素溶液、蒸汽、蒸汽冷凝液、水、碳铵溶液、氨基甲酸铵溶液(以下简称甲铵液)及其不同浓度的混合液。影响尿素设备腐蚀的因素很多, 笔者重点对各影响因素进行分析, 并提出相应的防范措施。

## 1 影响设备腐蚀的因素

### 1.1 介质温度

介质温度对设备腐蚀的影响十分显著。这是由于温度的升高可以增加金属在其活化态和钝化态的腐蚀速率, 使不锈钢的钝化区范围变窄, 加速了材质的活化——即加速了阴极、阳极的氧化、还原过程, 从而提高了设备的腐蚀速率。

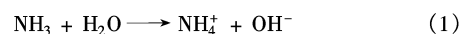
介质温度升高, 化学反应速度加快, 温度低于  $165^\circ\text{C}$  时, 温度的变化对不锈钢腐蚀的影响较小; 但温度在  $165 \sim 200^\circ\text{C}$  时, 腐蚀速率将增加 3~4 倍。尿素工程中对主要材料的使用温度有如下规定:

00Cr17Ni14Mo2、00Cr17Ni14Mo3、00Cr17Ni14Mo2N 等材质使用温度不得超过  $195^\circ\text{C}$ ; 钛的设计温度为  $210^\circ\text{C}$ , 生产中一般控制在  $207^\circ\text{C}$  以下; 锆的使用温度一般不超过  $230^\circ\text{C}$ ; 银和铅的使用温度一般不超过  $175 \sim 180^\circ\text{C}$ ; 双相钢 DP3、DP12、R4、R5 的使用温度为  $190^\circ\text{C}$ 。

操作温度对设备腐蚀的影响很大, 当操作温度超过设计温度时, 即使仅超过  $1 \sim 2^\circ\text{C}$ , 设备腐蚀速率增加得也非常明显。一般根据介质中铁、镍含量的高低判断设备的腐蚀程度, 若介质中的铁、镍含量增高, 则说明设备的腐蚀情况呈加剧趋势, 应及时查找原因, 使其尽快恢复正常值。

### 1.2 氨碳比

氨碳比升高, 有利于减缓设备的腐蚀, 这是由于氨碳比较高时, 系统 pH 升高, 使系统的酸性降低, 从而减少了  $\text{COONH}_2^-$  和  $\text{CNO}^-$  在介质中的浓度和停留时间。即发生如下反应:





关于高氨碳比可以减缓设备腐蚀这一观点,在氨汽提和  $\text{CO}_2$  汽提 2 种不同的工艺对比中也可以得到证实。氨汽提工艺设计氨碳比较高,为 3.56;而  $\text{CO}_2$  汽提工艺设计的氨碳比为 2.89,2 种工艺的操作温度相同,塔顶温度都不超过  $188^\circ\text{C}$ 。正常运行时, $\text{CO}_2$  汽提工艺设备的腐蚀速率一般比氨汽提工艺的腐蚀速率高。停车封塔时, $\text{CO}_2$  汽提工艺封塔时间一般要求不超过 24 h,而氨汽提工艺一般可封塔 48 h 以上。

### 1.3 水碳比

水碳比增高,设备腐蚀程度增大。这是由于系统水碳比增高时,系统的水量相对增多,溶液浓度变小,增加了  $\text{NH}_4\text{COONH}_2$  和  $\text{NH}_4\text{CNO}$  的解离度,溶液中的  $\text{COONH}_2^-$  和  $\text{CNO}^-$  数量相对增加,因此增强了介质对金属的腐蚀性。

### 1.4 甲铵液浓度

甲铵液浓度愈高,设备的腐蚀性愈强。这是由于甲铵液浓度较高时,介质中  $\text{COONH}_2^-$  数量相对增多, $\text{COONH}_2^-$  具有强还原性,使金属表面钝化膜不断地被破坏,从而增加了设备的腐蚀程度。

尿素生产过程中,尿素装置的高、中、低压系统设备材质的使用等级从前到后为由高到低排序,材料的选择除受各系统操作温度的影响外,与各系统甲铵液浓度的变化也有较大关系。它们使用的不锈钢材质情况大致为:尿素高压系统中合成塔用 316L MOD 不锈钢,高压甲铵冷凝器为 GrNiMo25-22-2 材料、汽提塔为钛材;尿素中压系统的中压分解塔和中压冷凝器选用 316L 不锈钢;尿素低压系统的低压分解器采用 316L 不锈钢,低压回收槽选材为 304L

不锈钢;蒸发系统中所用分离器材质为 304 不锈钢。

### 1.5 氧含量

系统的氧含量是金属钝化膜形成的关键。如果系统中氧的浓度低于形成钝化膜所需的最低浓度时,氧化膜将被破坏,设备进入活化加速腐蚀阶段。

应用  $\text{CO}_2$  汽提工艺的一些生产厂中,也有一些厂向系统中加入一定量的双氧水( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),以减少  $\text{CO}_2$  压缩机的生产负荷,提高生产能力。双氧水中释放出来的原子氧,可以直接参加电极反应,有利于钝化膜的形成。加双氧水的同时应该加钝化空气,这是由于双氧水稳定性较差,当其进入设备后很快就会分解,使介质中的氧不能均匀地和设备表面接触,达不到预期的目的。

### 1.6 硫含量

硫具有强还原性,原料  $\text{CO}_2$  气体或空气中的硫,无论以有机硫(主要是 COS)还是无机硫( $\text{H}_2\text{S}$ )的形式进入尿素合成系统,在高温、高压下进行水解和一系列氧化还原反应后,最终的结果都是将金属氧化膜破坏,从而使金属表面产生严重的活化腐蚀。

由于硫的强还原性,在硫含量超过一定浓度后,金属表面的氧化膜就无法形成。大型尿素生产装置,设计原料  $\text{CO}_2$  气中的硫质量浓度  $\leq 5 \text{ mg/m}^3$ ,若将指标控制在  $2 \text{ mg/m}^3$  以下,如果使用得当,装置一般可以运行 15 年左右,尿素合成塔的内衬不会有太大问题。在一些以煤为原料的中、小型合成氨、尿素生产厂中,对  $\text{CO}_2$  气中硫含量的控制有一定难度,其质量浓度指标  $\leq 15 \text{ mg/m}^3$ ,实际生产中会经常超标,出现带色尿素。尿素合成塔一般在 10 年之内将会出现不同的故障,严重者要 3~5 年即报废。

如果原料  $\text{CO}_2$  气中的硫质量浓度超过  $15 \text{ mg/m}^3$ ,即使已经形成的氧化钝化膜也会逐渐被破坏掉;若

(上接第 53 页)

分别为 7.58、0.20  $\text{mg/L}$  和 2.50  $\text{mg/L}$ ,出水水质优于地表 IV 类水环境质量标准,完全可回用于生产。

(4) 循环式生物曝气滤池是一种高效的处理方法。该工艺具有停留时间短、处理效率高、出水水质好、反冲洗周期长等优点,适合炼油厂轻度污染废水的净化回用处理。

### 参考文献

- [1] 张德义. 炼化企业必须高度重视节水工作[J]. 炼油, 2001, 6(3): 1-5.  
[2] Stephenson T, Mann A, Upton J. The small footprint wastewater treatment

process[J]. Chem Ind, 1993, 14: 533-536.

- [3] Mac C W S. Compact system reportedly produces effluent comparable to conventional activated sludge process[J]. Water Environmental Technology, 1997(2): 39-42.  
[4] 钟理, 彭少洪, 陈建军. 曝气生物氧化法预处理炼油厂高浓度污水[J]. 化工进展, 2005, 24(9): 1050-1053.  
[5] 陈建军, 钟理. 炼油碱渣生物氧化预处理工业化试验研究[J]. 现代化工, 2006, 26(4): 49-52.  
[6] 万平, 陈建军, 钟理. 新型污水处理工艺: 曝气生物滤池[J]. 工业水处理, 2004, 24(5): 1-4.  
[7] Moore R, Quarmby J, Stephenson T. The effects of media size on the performance of biological aerated filters[J]. Wat Res, 2001, 35(10): 2514-2522. ■

原料  $\text{CO}_2$  气中的硫质量浓度超过  $100 \text{ mg/m}^3$ , 在 1 ~ 2 h 内, 氧化膜就会完全被破坏掉, 使设备严重腐蚀; 如果硫含量增加, 氧化膜被破坏所需的时间则更短。当金属表面的钝化膜被破坏之后, 设备的腐蚀速率将是正常生产时的几百倍甚至上千倍, 此时设备每运行 1 h, 对设备腐蚀的损坏程度可能比正常运行几个月还要严重。所以, 一旦出现严重腐蚀, 应立即停车, 否则, 对设备造成的损害将是惨重的。

### 1.7 氯离子含量

氯离子是导致应力腐蚀的主要因素, 当大量的氯离子聚集在金属表面时, 很容易产生应力腐蚀, 从而导致设备裂纹破裂或断管。运行中要严格控制尿素甲铵液、蒸汽、冲洗水等介质中氯离子的含量, 尽量防止和避免应力腐蚀现象的发生。停产时, 系统严禁使用生水(包括生活水、消防水、雨水、循环水等)冲洗尿素高压设备, 并要求尿素合成塔试压用水中氯离子质量分数  $\leq 5 \times 10^{-5}$ ; 高压换热器试压用水中氯离子质量分数  $\leq 3 \times 10^{-5}$ ; 蒸汽中氯离子质量分数  $\leq 5 \times 10^{-7}$ ; 冷却水中氯离子质量浓度  $\leq 100 \text{ mg/L}$  (无缓蚀剂)。

### 1.8 介质流速

介质流速是导致冲刷腐蚀的一个主要因素, 为减缓冲刷腐蚀, 设计时应适当增大管径, 以减缓介质在设备内的流速, 以高负荷状态下不使金属表面的钝化膜受到破坏为原则, 在气(汽)液共存的列管或管道内, 由于介质对管壁的冲蚀更为严重, 设计中需要充分考虑这些因素。

## 2 正常生产中的防腐蚀控制

### 2.1 严格控制操作温度

超温对设备的加速腐蚀是比较明显的, 超温幅度愈大, 设备腐蚀速率增加愈快; 超温时间愈长, 设备腐蚀愈严重。所以, 正常生产中, 要严格控制设备的运行温度, 尽量避免超温现象的发生。如尿素合成塔的最高温度一般不宜超过  $188^\circ\text{C}$ , 钛材尿素汽提塔的温度一般不宜超过  $207^\circ\text{C}$ 。若发现系统在运行时出现超温, 要及时进行调整, 将温度控制在正常的指标范围。

### 2.2 严格控制系统的加氧量

系统的加氧量是金属表面形成钝化膜的关键。系统加氧量不足, 会导致钝化膜防腐效果不好, 出现缺氧腐蚀; 系统加氧量过大, 尾气放空量增多, 系统的氨损失增加。因此, 正常生产中以控制正常指标的中等偏上为宜。停车期间, 由于钝化膜会受到不

同程度的破坏; 系统开车初期, 金属表面呈现活化状态, 是钝化膜处于重新形成和逐渐恢复的过渡时期, 在此期间, 系统的耗氧量相对增加。因此, 设备运转初期, 系统加氧量以控制指标的上限为宜, 待设备运行几个小时以后, 再逐渐适当降低系统的加氧量。系统在运行过程中若出现钝化空气中断, 而且在短时间内(一般不超过 10 min)不能恢复时, 应做紧急停车处理。

### 2.3 系统硫含量及氯离子含量的控制

系统硫含量的控制, 主要是注意监测原料  $\text{CO}_2$  气中硫含量是否超标, 尤其是以煤为原料的合成氨-尿素生产厂, 更应注意监测这一指标。硫和氯离子对设备造成的腐蚀非常严重, 只要有上述 2 种元素存在, 设备腐蚀现象就会发生, 其含量愈高, 对设备造成的腐蚀愈严重。当原料  $\text{CO}_2$  气中硫质量分数超过  $1.5 \times 10^{-5}$  时, 系统的钝化膜就无法形成, 设备将进入加速活化腐蚀状态。

### 2.4 氨碳比、水碳比的控制

系统在高氨碳比、低水碳比的状况下运行, 有利于减缓设备的腐蚀, 因此, 在生产控制中, 从保护设备的角度而言, 系统的氨碳比应尽可能控制在指标的上限运行, 系统的水碳比应尽可能控制在指标的下线运行。

## 3 停车封塔期间的防腐蚀控制

停车封塔期间的设备防腐蚀控制也比较重要, 如果操作和维护不当, 一次停车给设备造成的腐蚀有可能比正常运行几个月产生的腐蚀都严重。因此, 掌握好停车期间减缓设备腐蚀的方法和措施, 对保护尿素高压设备而言也是非常重要的。停车时, 为减缓设备的腐蚀, 一般需要注意以下几个方面。

### 3.1 系统氨碳比的控制

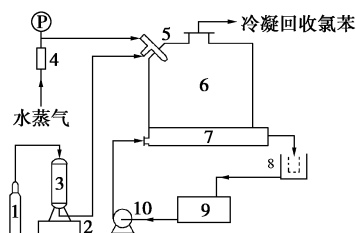
在停车前或停车时, 适当增加系统氨的加入量, 提高系统氨碳比, 有利于停车封塔期间设备的防腐。计划停车时, 可以在停车之前适当提高送入系统的氨量, 以提高系统停车期间的氨碳比; 紧急停车时, 只要不是因高压氨泵发生故障引起的系统停车, 可以在停车封塔时, 适当延长氨泵向系统的送氨时间, 提高停车封塔期间系统的氨碳比。

### 3.2 系统水碳比的控制

停车期间应尽量减少系统的用水量, 以降低系统的水碳比。具体在操作中可以从 2 个方面注意: 一是停车前, 如果是计划停车, 可以适当减少系统

(下转第 58 页)

水蒸气。喷嘴由 316L 不锈钢加工而成,水蒸气进口与氯化液进口管直径均为 5 mm,气、液两相进管夹角为 90°,喷嘴出口管直径为 10 mm。雾化室横截面为长方形,长 1.6 m,宽 0.6 m,高 1.7 m。试验装置流程如图 1 所示。水蒸气经金属转子流量计后与氯化液在喷嘴中混合,然后进入雾化室,氯化液通过氮气压力输送到喷嘴;循环热水经水泵输送进入雾化室底部流道,将雾化脱挥后形成的固化 CPVC 树脂带出雾化室。树脂通过收集桶的滤网过滤后收集,热水流回储罐循环使用。



1—氮气钢瓶;2—电子计量称;3—氯化液储罐;4—流量计;  
5—喷嘴;6—雾化室;7—热水流道;8—滤网;9—热水储罐;  
10—水泵

图 1 试验装置流程图

## 1.2 试验条件及测试方法

试验用氯化液来自氯化反应工段,氯化液中的氯苯质量分数为 85%,氯化液的物性及试验条件见表 1。

表 1 氯化液的物性及试验条件

雾化室 温度/℃	水蒸气流量/ kg·h <sup>-1</sup>	氯化液流量/ kg·h <sup>-1</sup>	氯化液密度/ kg·m <sup>-3</sup>	氯化液黏度/ Pa·s
98~99	19.1~31.1	11.9~18.5	1226	0.696

(上接第 56 页)

的加水量,从而达到降低系统水碳比的目的;其次是停车期间设备和管道冲洗时,应尽量减少冲洗时间和冲洗频率,以减少封塔期间系统的外加水量。

## 3.3 封塔时间的确定

由于每次停车时系统所处的状况不同,严格讲,停车后的最长封塔时间也应该不尽相同。每次停车后的最长封塔时间要根据停车时的具体情况来确定,一般为 12~48 h 不等。具体情况如下:

(1) 系统因断氨而出现紧急停车,若停车前系统氨碳比一直控制在指标的下限运行,停车时又不能向系统多加氨,这种状况下,封塔时间一般不宜超过 12 h。

(2) 紧急停车,若封塔时可以向系统加入一定量的氨,且停车前系统的氨碳比控制正常,此时,封塔

## 1.3 测试方法

树脂颗粒直径采用 Malvern 公司的 Mastersizer 2000 型测粒仪测定。测定前先将树脂在无水乙醇中搅拌浸泡,再经超声波分散以消除颗粒粘连对粒径测定的影响。为减小测定的随机误差,每个样品重复测量 3 次,最后取其算术平均值。

循环热水中的氯苯含量采用气相色谱法测定。树脂中的氯苯无法直接通过气相色谱测定,由于氯苯和乙醇互溶,而 CPVC 树脂不溶于乙醇,因此先用乙醇将树脂中的氯苯浸出,再用气相色谱法测定氯苯含量,根据物料衡算,得出树脂中的氯苯含量。为确保树脂中氯苯被完全浸出,用乙醇分 3 次对树脂进行搅拌浸泡,每次搅拌浸泡 8 h,最后将 3 次浸泡树脂后的乙醇滤液合并,进行气相色谱分析。经 3 次浸泡后的树脂再用乙醇进行搅拌浸泡 24 h,滤液经气相色谱分析,谱图结果表明滤液已无氯苯峰,因此树脂中氯苯在 3 次浸泡过程中已被完全浸出。

## 2 试验结果与讨论

### 2.1 氯苯的脱除效果

由于雾化室中充满了水蒸气,温度超过了水与氯苯的共沸点(90.2℃),而低于氯苯的沸点(131.7℃),喷嘴雾化形成的氯化液液滴外表面首先形成固化外壳。随着氯苯的脱除,液滴逐步固化形成多孔的树脂颗粒<sup>[16]</sup>。氯化液中的氯苯脱除效果与形成的树脂颗粒的干基氯苯含量直接相关,干基

时间以不超过 24 h 为宜。

(3) 如果计划停车,停车前 2~3 h 内,逐渐将系统氨碳比、加空气量控制在指标的上限,将水碳比控制在指标的下限运行,停车封塔时再保持向系统多送一定时间的氨,这种情况下,系统封塔时间一般可保持 48 h 左右。

(4) 若因钝化空气中断而停车,一般不宜封塔,应立即做排塔处理,查明原因,重新升温后钝化开车。

(5) 若系统在运行中,设备出现不明原因的严重腐蚀,在这种情况下的停车,高压系统不宜封塔。

尿素设备腐蚀是长期存在的,但腐蚀速率是相对的,因此需要我们不断探索、不断总结,在操作中注意控制,在停车封塔时注意保护,尿素设备的腐蚀就会减轻,尿素设备的使用寿命就能延长。■