

C02 汽提法成品尿素镍含量产生原因探析

王素荣

(山西兰花煤化工有限责任公司)

摘要: 本文介绍了 C02 汽提法生产尿素过程中, 镍含量产生的原因及从工艺、操作等多方面提出控制措施, 促进尿素生产过程中各工段镍含量达标, 减缓尿素高压设备腐蚀, 保证尿素系统安全生产。

关键词: 镍含量控制; 换热管腐蚀; 组分; 操作; 氧含量达标

一、前言

我公司尿素装置原设计生产能力为 30 万吨/年, 工艺流程采用 CO2 汽提法, 近几年来, 经过不断地挖潜改造年生产能力达 36 万吨以上。从 2004 年 8 月投产以来, 尿素成品中的镍含量一直控制在 0.25ppm 以下。2010 年 11 月大检修开车后, 尿素汽提塔出液镍含量一直在安全指标 0.13ppm 以上, 尿素成品镍含量有升高或偶有超标。兄弟厂家田悦分公司同类型装置成品镍含量高达 0.53ppm (2010 年 11 月 16 日分析数据), 11 月 25 日再测, 仍有 0.33ppm, 汽提塔出口液体镍含量就高达 0.26ppm, 远远高于指标, 这对于尿素系统安全稳定长周期运行给了一个预警信号, 必须引起高度重视。笔者从设备、工艺、操作等多面对汽提法成品尿素镍含量产生原因作一探析, 以利于生产过程逐步控制, 严格保证成品镍含量在指标以内。

1、镍成分来源

主要来自于汽提法中高压四大塔的材质, 合成塔、汽提塔、高压甲铵冷凝器、高压洗涤器, 其具体含镍材质如下表

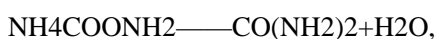
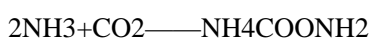
设备	部件	材质
合成塔	出液管、出液管底部异径管、接管、出液管筛板、支架、相关螺母、扁螺母、垫圈等	X ₂ crNiMo18143MOD
		X ₂ crNiMoN17133MOD
汽提塔	汽提管、螺帽、导向块	X ₂ crNiMo25-22-2
		X ₂ crNiMo18143MOD
		X ₂ crNiMoN17133MOD
高压甲铵冷凝器	换热管、螺母	X ₂ crNiMo25-22-2
		X ₂ crNiMo18143MOD
		X ₂ crNiMoN17133MOD

高压洗涤器	换热管、螺母、下部筋板；螺母、膨胀节	X ₂ crNiMo25-22-2
		X ₂ crNiMo18143MOD

从上表可以看出含镍材质主要来源于设备的换热管、与换热管相连的筋板、支架、螺母等，成品镍含量则来源于相应的设备材质受腐蚀所致，因此，成品镍含量的高低，直接反映了高压四塔在运行中受腐蚀的程度和安全状态。

2、腐蚀机理

在尿素合成塔内，主要有两个反应：



其中氨基甲酸根（COONH₂⁻）是一种还原性酸根，能破坏不锈钢等金属表面的钝化膜，使其产生活化腐蚀，它对金属的腐蚀速度随着溶液的温度和甲铵浓度的升高而增加。尿素—甲铵液对不锈钢的腐蚀过程是一个电化学腐蚀，影响这个腐蚀过程的因素很多，其中有不锈金的相组织、热加工工艺、合金成分、金属中的应力等内在因素，还有溶液的组分、系统加氧量、硫化物、操作温度、液体流速等外在因素。其中金相组织、合金成分、热加工工艺随着设备的投运我们已经无法控制，而对溶液的组分、氧含量、硫化物、操作温度、液体流速等我们完全可以通过调节的手段得到合理的控制。

3、致腐各环节原因分析及控制

3.1 氧含量的控制

为了防止合成尿素设备的腐蚀，原料气中需加入空气或氧气，使不锈钢表面钝化，生成一层不溶性的氧化膜，降低腐蚀率。在尿素开车前夕，高压系统的升温钝化尤为重要，随着开车后合成塔内尿素—甲铵液反应的不断进行为了维持不锈钢处于钝态，能一直保持着—层致密的保护膜，尽可能减少 COONH₂⁻对金属的腐蚀，就得不断地往溶液中加入氧，并要求溶液中保持一定的氧含量，这就要求原料 CO₂ 气中氧含量的加入要严格控制。在 CO₂ 汽提法中，进汽提塔原料 CO₂ 气中要保持 0.8%（体积）的氧含量，要有不低于 94.5%（体积）CO₂ 的纯度。若加氧量低于 0.7%（体积），系统就要遭受腐蚀，这是实践得出的经验。而在实际生产中，常常有加氧量不足或加氧波动等情况发生，由于氧含量不稳造成缺氧腐蚀是造成镍含量升高的一个主要原因。

3.2 原料气中硫化物的控制

在尿素系统中，为防止系统腐蚀，对原料气中硫化物要严格控制。硫化物中的 HS⁻以及硫化物生成的硫酸根，均能破坏不锈钢或钛表面的钝化膜，使其产生活化腐蚀。当硫化物大于 10mg/m³ 为系统封塔指标。在我公司的工艺设计中，由于净化脱硫系统的正常运行和原料气脱氢前要进行脱硫处理，使得原料气中硫化物含量一般保持在低限，目前不是系统腐蚀

原因，但也不能掉以轻心。

3.3 溶液的组分

系统氨碳比、水碳比的组分是影响合成转化率的一个重要因素，也是系统防腐的一个重要因素。水碳比增加，可降低溶液的氧含量，易生成氰酸或氰酸铵，同时降低溶液的 PH 值，增加溶液对不锈钢的腐蚀性，而提高溶液的氨碳比，可降低不锈钢的腐蚀速度。因此在操作中控制合适的氨碳比、水碳比也是系统防腐的一个重要环节。

3.4 Cl-的成分

Cl⁻产生于脱盐水或来尿素蒸汽中，Cl⁻的存在是引起不锈钢在尿素——甲铵溶液或者水和蒸汽介质中应力腐蚀、破裂和点蚀的主要原因，因此，在运行过程中要严格控制各冷凝液 Cl⁻含量在 0.5ppm 以下。

3.5 操作温度的影响

在尿素系统中，尿素——甲铵溶液对金属的腐蚀率随温度的升高而增加，因此要严格控制各塔温度在指标以内，合成塔 180—183℃,汽提塔出液温度 160—175℃，高于此值 5℃以上，腐蚀危险增加。

3.6 液体的流速的控制

液体的流速主要由合成塔出液阀、汽提塔出液阀等高压圈几个主要的阀来控制，通过设备的材质表可以看出，合成塔底部的异径管和出液管、高洗器、高压甲铵冷凝器以及汽提塔各换热管是各塔液体的必经之路，也是冲刷腐蚀、电化学腐蚀、应力腐蚀的主要对象，因此高压系统各阀操作要稳、调节要微调，不能大开大关，也不要频繁调节（尤其是汽提塔）。如果合成液在汽提塔内不能均匀分配而在内壁形成液膜下降，汽提管将遭到腐蚀。

3.7 封塔期间的防腐

系统封塔期间的腐蚀危害比较大，在此期间腐蚀一般是低氧腐蚀，为减轻封塔期间的腐蚀，除严格控制封塔不能超过规定时间外，日常封塔防腐用降温降压（维持系统压力为 8.0Mpa）方法，因系统压力低温度低合成液的腐蚀性随之减小，另外为有效降低封塔期间因介质静止不动和不锈钢表面接触液膜缺氧的引起的腐蚀，要采取适当打开排液阀的方法，使塔内液体定期搅动。但当封塔后再开车时，成品 Ni 含量会有明显升高，这在大多数情况下是腐蚀产物的积累，不一定是腐蚀率的增加，随着溶液的置换 Ni 含量会趋于正常。

二、结束语

尿素系统设备的防腐是一个长期的工作，我们只能尽可能应用精心操作和准确的判断，来减缓腐蚀而不能消除腐蚀，我们只有在操作、工艺指标达标、设备重点监控等方面狠下功夫，严把各个环节，保证汽提塔出液 Ni 含量在 0.13 ppm 以下，成品 Ni 含量就会有效控制指标以内，从而有效保证尿素系统安全稳定长周期运行。