

日产千吨合成氨厂

金属材料

大连工学院金相专业编

石油化学工业出版社

金屬材料

王志華著
高等教育出版社

71.222
111

日产千吨合成氨厂

金 属 材 料

大连工学院金相专业编

石油化工工业出版社

出 版 说 明

为了配合日产千吨大型合成氨厂施工、开车和生产操作的需要，大连工学院在办培训班的基础上编写了一套日产千吨合成氨生产用书，其中包括合成氨生产工艺、汽提法尿素生产工艺、离心压缩机、工业汽轮机、合成塔、转化炉、甲铵泵、机械零件、金属材料等，将分册陆续出版。

由于目前生产实践的经验尚不够，因此，在这次编写中对有些问题讨论的还不够深入，个别章节尚不够完整，有待经过生产实践后再版时进行补充。

目 录

绪论.....	1
第一章 化工容器用碳钢及普通低合金钢	4
(一) 压力容器用碳钢	6
一、化学成分对钢性能的影响	7
二、镇静钢和沸腾钢	13
三、碳钢的低温脆性倾向	14
四、压力容器用碳钢的典型钢种	17
(二) 压力容器用普通低合金钢	19
一、对压力容器用普通低合金钢的要求	19
二、压力容器用普低钢合金化特点	20
三、普通低合金钢的焊接性	24
(三) 氨合成塔筒体材料的选择	27
一、氨合成塔外筒对材料的要求	28
二、氨合成塔筒体材料的分析	29
第二章 大型氮肥厂金属材料的腐蚀	35
(一) 金属腐蚀的基本概念	35
一、腐蚀和耐蚀性	36
二、评定金属耐蚀性的方法	36
三、金属腐蚀破坏方式	37
(二) 大型氮肥厂常见的化学腐蚀	38
一、二段甲烷蒸汽转化流程中金属材料的高温氧化及脱碳	39
二、合成氨系统中氢的腐蚀	44
三、合成氨系统中氮的作用	47
四、脱硫设备中硫的腐蚀	48
(三) 大型氮肥厂常见的电化学腐蚀	49

33206

一、双电层及电极电位	49
二、腐蚀电池	50
三、金属材料中常见的微电池	52
四、金属的钝化	54
五、大型氮肥厂化工设备中常见的几种特殊腐蚀形式	55
第三章 大型氮肥厂用耐酸不锈钢	61
(一) 不锈钢的分类和发展	61
(二) 大型氮肥厂用铬不锈钢	61
一、铬在不锈钢中的作用	61
二、碳在铬不锈钢中的作用	69
三、机泵用 Cr 13 型不锈钢	70
四、Cr 17 型及 Cr 17 Ni 2 不锈钢	76
(三) 大型氮肥厂用铬镍奥氏体不锈钢	82
一、奥氏体基体的获得——碳、铬、镍对基体组织的影响	87
二、奥氏体不锈钢的晶间腐蚀	89
三、18-8 型奥氏体不锈钢的热处理及机械性能	94
四、18-8 型奥氏体不锈钢的耐腐蚀性	97
五、尿素设备用含钼奥氏体不锈钢	99
六、我国的尿素用钢——A4 钢(Cr 17 Mn 13 Mo 2 N)	103
七、甲铵泵缸体材料的选择	107
八、高强度的析出硬化型不锈钢(PH 钢)	110
(四) 尿素合成塔纯钛衬里及锆铪合金减压阀	113
一、纯钛衬里	113
二、锆铪合金(Zr-Hf 合金)	115
第四章 大型氮肥厂用耐热钢	117
(一) 大型氮肥厂使用耐热钢举例	117
(二) 钢的高温强度及蠕变现象	121
一、钢的高温强度特性	121
二、蠕变现象	122
三、金相组织对蠕变的影响	123

四、减低金属材料蠕变增加热强性的途径	124
五、评定金属材料高温强度的指标	126
(三) 锅炉用珠光体耐热钢	129
一、低碳珠光体耐热钢的特点	130
二、珠光体耐热钢的组织稳定性	130
三、珠光体耐热钢的热处理	134
四、合金元素对珠光体耐热钢性能的影响	136
(四) 二段转化流程中所用的奥氏体耐热钢	138
一、奥氏体耐热钢的合金化	138
二、奥氏体耐热钢的时效强化	140
(五) 转化炉管用钢——铸造 Cr 25 Ni 20 耐热钢	141
一、铸造 Cr 25 Ni 20 奥氏体耐热钢的化学成分、组织和性能	141
二、铸造 Cr 25 Ni 20 耐热钢在使用过程中组织和性能的变化	146
三、铸造 Cr 25 Ni 20 钢中合金元素的作用	151
四、Cr 25 Ni 20 钢离心铸造管的制造特点	152
五、Cr 25 Ni 20 钢转化管使用中的一些问题	156
六、新型转化炉管材料	160
七、集气管用合金——因考罗伊-800 合金及超热合金	160
第五章 汽轮机及离心压缩机材料	164
(一) 汽轮机转子和叶轮材料	165
一、主轴和转子的工作条件及使用钢种	165
二、转子热处理	172
三、焊接转子用钢	175
四、叶轮用钢	178
(二) 叶片用钢	180
一、叶片工作条件及材料选用	180
二、叶片用钢	182
三、叶片表面强化方法	185

(三) 汽缸铸造用钢	186
一、汽缸的工作条件及使用钢种	186
二、合金元素对珠光体铸钢热强性的影响	187
三、珠光体铸钢的热处理	191
(四) 紧固件用钢	192
一、紧固件工作条件及使用钢种	192
二、紧固件的热处理	196
(五) 国外汽轮机用钢	197
一、转子用钢	197
二、紧固件用钢	199
三、叶片用钢	200
四、汽缸铸件用钢	201
(六) 离心压缩机材料	202
一、机壳	203
二、主轴	206
三、叶轮	207
附录	217
I 若干国家钢号表示方法	217
II 国外大型氮肥厂常用金属材料化学成分与机械性能	233
III 美国 AISI 不锈钢、耐热钢标准(1974年)	255

绪 论

随着我国社会主义革命和社会主义建设事业的不断发展，石油化工部门遵照伟大领袖毛主席关于独立自主、自力更生的教导，正在新建一批大型氮肥厂。这批大型氮肥厂的建设，对发展我国化肥工业，实现农业现代化都有重要的意义。对于生产设备，我们应当根据工艺特点，分析一下对金属材料的要求，从而进一步了解和掌握材料的特性，这对设备安装、运行和维修工作是十分必要的。

下面我们概括地分析大型氮肥厂的工艺特点对金属材料的要求。

我国是一个天然气、石油资源非常丰富的国家，因此，我国新建的大型氮肥厂都是以天然气、油田气和石油加工气为原料。以天然气和石油为原料制取合成氨的方法中，两段蒸汽转化法成为大型氮肥厂的主要工艺方法，由于它的操作条件较苛刻，因此，对金属材料提出较高的要求。

(一) 两段甲烷蒸汽转化法要求大量耐 高温的金属材料

两段甲烷蒸汽转化法的主要设备是一段转化炉、二段转化炉和第一废热锅炉，它们都是在很高温度和一定压力下工作的。如一段转化炉的炉膛燃烧温度达 1000°C 或更高。转化管、下集气管和上升管等管壁的最高温度也在 950°C 左右，管内又承受30大气压的工作压力。转化管由于数量大，使

用过程中容易损坏，这就成为影响生产的关键问题之一。二段转化炉反应温度更高，在空气混合气附近工作温度可达 1200°C ，为了防止金属材料严重高温氧化，采用耐热钢表面喷涂金属陶瓷和稀有金属锆(Zr)的办法来解决。高温转化气进出口管道都使用耐热合金钢作衬里。热交换器和废热锅炉需用大量的耐热锅炉钢管和钢板。高中压汽轮机中需用不少热强钢。总之，在大型氮肥厂中，需要使用各种温度下的耐热钢材。

(二) 复杂的工艺介质要求大量的耐 腐蚀金属材料

合成氨生产的工艺流程中，介质是很复杂的，因此，对设备会引起各种性质的腐蚀作用。例如金属材料的高温氧化；原料气脱硫系统中，硫化氢及有机硫对金属材料的腐蚀；脱碳系统中，脱碳碱溶液和二氧化碳对金属材料的腐蚀；高温高压下氮氢混合气对金属材料的腐蚀等等。

但是，在大型氮肥厂中，腐蚀问题最严重的是在尿素车间的高压系统中。尿素的合成过程，因介质含有氨基甲酸铵溶液，其中氰酸根(GNO^-)对金属材料有极强烈的腐蚀作用，并且随着操作温度的提高而使腐蚀加剧。因此，无论是二氧化碳汽提法中的高压热交换器、高压冷凝器、合成塔、高压洗涤器等设备；或者是全循环改良C法中的合成塔、高压分解塔热交换器等设备，均有强烈的腐蚀作用。

为了解决上述各种腐蚀问题，一方面要采取防腐蚀措施，另一方面则要使用大量耐腐蚀的金属材料。

(三) 装置的大型化要求采用大量高强度的 金属结构材料

大型装置的出现是与设备、仪表及金属材料等方面的发展分不开的。在大型厂中，由于单机设备增大了，设备的体积和重量增加了。如瓶式合成塔高 27 米左右，外径 3.2 米，总重量 300 多吨。二氧化碳吸收塔和再生塔均高达 50 多米，总重量 300 吨左右。这样重大的设备，将给设备的运输和安装造成极大的困难。如果采用高强度金属材料，就可减轻设备的重量，节省金属材料。另外，采用高强度金属材料还能保证设备运行的可靠性和安全性。

下面各章就分别介绍大型氮肥用低合金高强度钢、不锈钢和耐热钢等。在讨论引进设备的金属材料时，我们主要以美国凯洛格公司选用的材料为例，其它国家所用材料，均与此相似。

第一章 化工容器用碳钢及普通 低合金钢

大型氮肥厂从原料到成品，需要经过很多工序。以油田气为原料的工厂为例。为了最后生产出尿素，中间先要将油田气脱硫净制、转化、变换、脱碳、甲烷化、氨的合成，然后再将合成氨和二氧化碳送到尿素车间进行尿素合成。在尿素合成中还要在尿素熔融物中回收未反应的氨和二氧化碳，尿素溶液再经蒸发、结晶与造粒工序，最后得到颗粒状的尿素成品。

为了适应上述生产过程的各种需要，整个大型氮肥厂所需要的各种化工机械有很多，这通常是指两大类即化工用机器和化工设备。化工机器一般都有一个传动系统，在大型氮肥厂中如离心压缩机、蒸汽透平、各种泵类等。化工设备主要是指静置的如容器、塔、热交换器、反应器等。据统计，在一个大型氮肥厂中所有机器和设备中静置的化工设备约占总数的 60~70%，化工机器约占 30% 左右。

由此可见，一个大型氮肥厂中各种容器、塔、反应器、热交换器等设备都是常用的基本设备，它们绝大多数是由各种钢材制成的。根据要求不同 分别用碳钢、普通低合金钢（简称普低钢）和不锈钢制成。为了节省贵重的不锈钢，在设备中尽量采用碳钢和普通低合金钢，就是在非用不锈钢不可的地方，也尽量利用衬里、复合钢板的办法，发挥碳钢、普低钢强度高、刚性好的优点，同时也节约贵重的不锈钢材

料。因此，在大型氮肥厂的常用基本设备中，大多数化工设备是由碳钢和普低钢制造的，尤其是各种受压容器和塔的外壳（见表 1-1, 1-2）。为了适应大型氮肥厂的要求，有的设备高达 50 米以上，重量达 300~400 吨左右，为了解决设备在运输和吊装中的困难，就要求钢材提高强度，因此近十年来在设计中愈来愈多的选用高强度的普通低合金钢。这里，我们主要分析各种化工容器和塔类外壳选用的碳钢、普低钢以及影响碳钢、普低钢性能的各种因素。

表 1-1 我国自行设计大型合成氨厂
部分设备使用碳钢和普低钢情况

设备名称	部位	选用材料牌号	钢种
钴钼加氢转化炉	筒体、封头	外壳 18 MnMoNb, 内衬 18-8 不锈钢	50公斤级普低钢
	裙座	A3F	普通碳素钢（沸腾钢）
二段转化炉	筒体、上下锥体	16 MnR	35公斤级普低钢
	筒、水夹套	A3F	普通碳素钢（沸腾钢）
低变炉	筒体、封头	16 MnR	
甲烷化炉	筒体、封头	18 MnMoNb	
贫液锅炉给水换热器	筒体、封头	A3	
CO ₂ 吸收塔	外壳 液体出口管法兰	16 MnR 20	
氨合成塔	大筒体、上下 封头	15 MnV	40公斤级普低钢

表 1-2 国外设计大型合成氨厂部分
设备使用碳钢及普低钢情况

设备名称	部位	选用材料牌号 ASTM	钢种
低变炉	筒体、封头	A 516-70	30公斤级普低钢
	裙座	A 285-C	碳钢
甲烷化炉 CO ₂ 吸收塔	筒体、封头	A 240-B	C- $\frac{1}{2}$ Mo钢
	壳体、封头	A 516-70	30公斤级普低钢
	裙座	A 283-C	碳钢
二段转化炉	壳体、锥体	A 516-70	
	水夹套	A 283-C	
氨合成塔	大筒体	K-Teu62M	
	上下封头	A 516-70	

(一) 压力容器用碳钢

碳钢是较便宜的结构材料。在大型氮肥厂中使用很广泛，这不仅是由于碳钢的良好性能，能满足工程上很多场合的需要，而且是因大量生产、供应方便。

碳钢是含碳量小于2.0%的铁碳合金。碳是碳钢中影响钢材性能的重要元素。除碳以外，还含有少量的锰、硅、硫、磷、氧、氢、氮等元素。这些元素往往并非为了改善钢材质量而有意加入的，而是在原矿石中就含有或在冶炼过程中进入钢中的，所以称为杂质元素。当然，它们对钢的性能是有一定影响的。因此，为了控制钢材的质量，必须对这些杂质元素的影响，也要有一定的了解。

一、化学成分对钢性能的影响

1. 碳的影响

无碳纯铁在常温下是体心立方晶格的所谓 α -Fe，在 α -Fe 中能溶解的碳量很少，在723°C时为最多也仅为0.02% C，在 α -Fe 中溶解少量碳的固熔体就是铁素体，铁素体的显微组织如图 1-1 所示。铁素体固溶碳甚少，其机械性能与纯铁差不多大致如表 1-3。

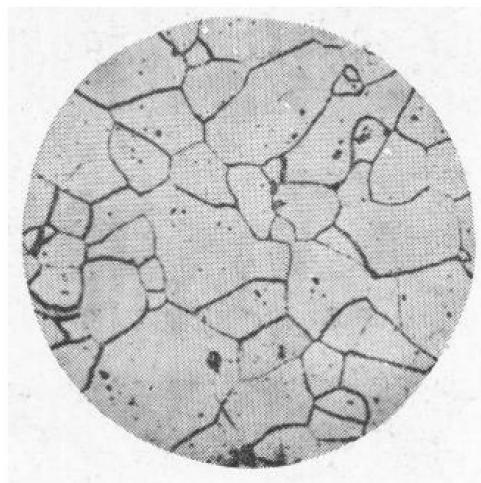


图 1-1 铁素体的显微组织

表1-3 铁素体的机械性能

σ_s 公斤/毫米 ²	σ_u 公斤/毫米 ²	δ %	ψ %	α_h 公斤·米/厘米 ²	H B
25	12	50	85	30	80

由此可见，无碳的或含碳极低的铁素体的强度，硬度很低，但塑性和韧性都很好。

钢中含碳量增加如 08 及 10 钢，其金相组织如图 1-2 所示，图中可以看出：组织中除了有铁素体组织外，还有少量的珠光体组织①。含碳量再增加如 20 及 30 钢，其金相组织如图 1-3 及 1-4 所示。图中可以看出，随着含碳量的增加，钢中珠光体的量也增加。随之钢的强度、硬度增加，塑性和韧性下降。退火钢碳含量对机械性能的影响见图 1-5 所示。

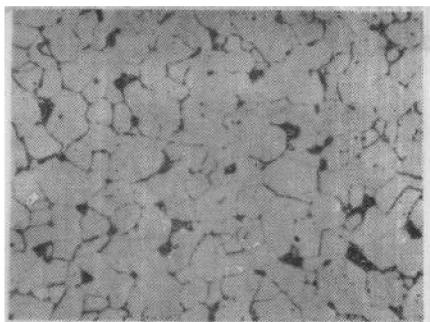


图 1-2 10 钢的显微组织

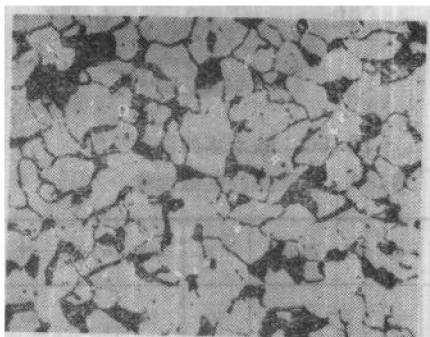


图 1-3 20 钢的显微组织

① 铁素体片和渗碳体片交替排列的层状显微组织，是过冷 奥氏体进行共析反应的直接产物。

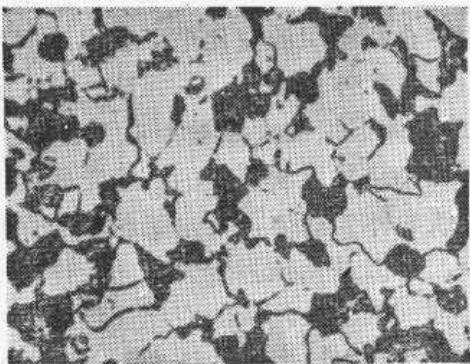


图 1-4 30 钢的显微组织

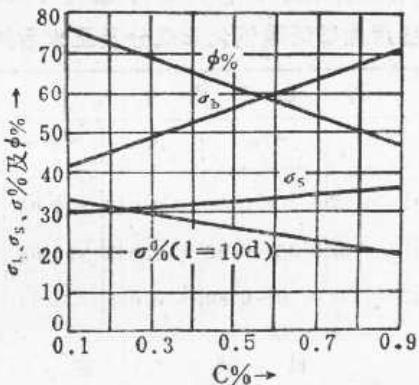


图 1-5 钢中含碳量与机械性能的关系

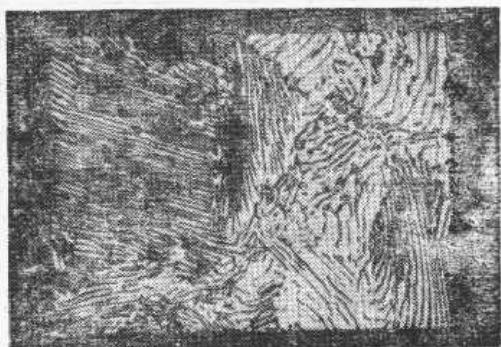


图 1-6 珠光体的显微组织