

中日化工装置材料技术交流 资料汇编

1982年

中国化工学会
日本化学工学协会

化学工业出版社

中日化工装置材料技术交流 资 料 汇 编

1982年

中国化工学会
日本化学工学协会

化学工业出版社

内 容 提 要

中国化工学会化工机械与自动化学会与日本化学工学协会化工装置材料委员会于一九八二年三月在无锡举行了中日化工装置材料技术交流。本汇编收集了双方交流的技术论文,内容侧重现代大型合成氨、尿素和乙烯装置的材质问题,阐述了这些装置的材料在高温高压和腐蚀环境条件下发生的腐蚀和破坏现象、破坏原因和防护方法等,对化工机械现代维护技术所必需的无损检测和腐蚀监测技术,及非金属耐腐蚀材料的应用状况也作了介绍。

本书可供从事化工机械腐蚀和防护的工程技术人员、科研工作者和有关院校师生参考。

中日化工装置材料技术交流 资料汇编

1982年

中国化工学会
日本化学工学协会

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/16}$ 印张 $17^{7/8}$ 字数440千字 印数1—2,300

1982年8月北京第1版1982年8月北京第1次印刷

统一书号15063·3454 定价1.85元

前 言

日本化学工学协会应中国化学工会的邀请,派出化学装置材料委员会防华代表团一行十三人来华,于1982年3月1日至7日与我国化工机械与自动化学会代表五十人,在江苏省无锡市举行了化工装置材料技术交流会。交流会由中国化工学会副秘书长曾敏行、化工机械与自动化学会副理事长魏立藩、日本化学工学协会化学装置材料委员会委员长、访华代表团团长岗田秀弥,副团长青木茂和篠原孝顺主持。中国方面的代表在会上宣讲了十三篇论文,日本方面宣讲了十二篇论文。之后分四组进行了学术讨论,涉及合成氨、制氢、乙烯等工业用的耐热炉管,尿素装置的材料腐蚀与防护,塑料设备及衬里,涂层粘合剂,设备腐蚀及破损的检测技术等问题。双方代表还进行了个别访问和交谈。交流会收到了预期的良好效果,双方代表均表示满意。

这次交流会是1980年9月日本化学工学协会理事访华团来华期间与我中国化工学会洽谈安排的。之后,双方进行了认真的准备。日方多数报告汇集分析了1955~1973年期间日本的一些化学装置材料技术与经验、得到了我方代表的好评。我国化工机械与自动化学会在有关单位大力支持下,于1981年3月在厦门召开的化工装置技术交流会上,评议选出一批报告,经过认真审查修改补充,提出了十三篇。这些报告包括专题科研论文、科技工作总结及部分综述报告,反映了各有关单位及许多科技工作者长期工作所取得的科技成果、进展及我国化工装置材料科技工作部分领域的水平,也受到了日方代表的重视。双方的报告,对我国有关生产、科研、设计、教学工作有较大的参考价值。根据各方面要求,特汇集成册,出版发行,供我广大科技工作者参阅。由于为写出这些报告出力的单位和人员很多,难以恰如其分地列出作者姓名及单位,仅根据对外交流的情况,列出报告宣讲人姓名及单位,同时在脚注下,参照宣讲人及其所在单位提出的意见,尽可能地注明了一部分参与有关工作的主要单位和人员,特此说明。谨在此向所有支持这次交流会的各单位和同志们表示感谢。

中国化工学会秘书处

1982年5月

目 录

中国方面技术论文

化学工业防腐蚀技术概况·····	1
尿素装置腐蚀与用材的试验研究·····	6
二氧化碳压缩机段间冷却器管束破损原因分析·····	19
化工用耐热部件的破坏实例分析·····	30
ZG4Cr25Ni20 钢离心铸管的物理冶金学评价·····	45
10MoWVNb 钢耐蚀性能研究综述·····	56
高强度钢制乙烯球罐裂纹分析·····	64
异种钢焊缝熔合线超声波探伤·····	74
高压钢管超声波探伤·····	83
大型化工厂中透平机械的故障诊断和预报·····	91
硬聚氯乙烯塑料作硝酸吸收塔的研究·····	102
硬聚氯乙烯的应力腐蚀试验·····	110
无机非金属材料——化工陶瓷在化工生产中的应用·····	122

日本方面技术论文

腐蚀损失和教育·····	129
合成氨装置用低合金钢·····	133
水蒸汽转化炉反应管的蠕变损坏及其防止措施·····	147
大型合成氨、尿素、乙烯装置的材料——耐腐蚀金属材料·····	157
从乙烯制造装置的维修看材料损伤问题·····	172
化工装置无损评价技术·····	183
化工装置的腐蚀监控·····	197
化工装置材料的腐蚀事例及其相应措施·····	208
冲刷腐蚀机理及试验方法·····	222
应力腐蚀破裂机理和破裂敏感性的评价方法·····	235
化工装置用有机材料·····	255
最近化学工业用耐腐蚀砖衬里·····	270

化学工业防腐蚀技术概况

北京化工学院 左景伊

摘 要

本文概述了我国化学工业防腐蚀技术方面的进展:

一、用非金属衬里耐设备内部强酸腐蚀,如:复合橡胶衬里可适用于130℃,石墨板衬里用于传热设备。

二、已生产各种非金属装置,如:各类塑料的泵、阀、管、槽、氟塑料换热器;硬聚氯乙烯制的稀硝酸吸收塔、浓硫酸泡沫塔和盐酸球罐;不透性石墨制的换热器(板室式、管壳式和块式)及盐酸合成炉;化工陶瓷阀、泵、管及塔节;以及耐湿氯和氢氟酸的刚玉(α -氧化铝)和耐高温磨蚀的氮化硅泵,且取得显著效果。

三、用环氧、过氯乙烯、聚氯醚、聚苯硫醚等各类涂层,防止化工大气、水及酸性液体对化工厂房和设备的侵蚀。并介绍了我国特产生漆的优异耐酸性和成功的施工及应用经验,以及生漆衍生物的优越性能。

四、采用电化学保护技术延长设备寿命,如:碳化塔用阳极或阴极保护;海水冷却器、碱液蒸发器及地下管道用阴极保护;硫酸贮槽用阳极保护。

五、发展了用于酸洗、水处理、炼油和采油等方面的多种缓蚀剂。如兰-5硝酸酸洗缓蚀剂用于清洗设备,效果良好。

六、发展和生产了一些耐蚀性优良的新钢种,如:A4(用于尿素合成),10MoWVNb(耐高温氢、氮,用于氨合成),26Cr1Mo(耐碱、耐应力腐蚀)等。

七、制造了多种防腐蚀测试仪表,完善了生产中的防腐体系,广泛开展了腐蚀与防护的科研工作。

化学工业是腐蚀最严重的经济部门之一。新中国成立后,由于化学工业的迅速发展,遇到大量的腐蚀问题,在腐蚀科技工作者的努力下,目前在化工防腐新技术方面取得了一些成就,现将我国化学工业防腐蚀技术的概貌介绍如下:

一、非金属衬里设备

化学工厂广泛使用盐酸、硫酸、磷酸和各种有机酸等腐蚀性很强的介质,一般金属和合金都不耐这些还原性酸的腐蚀,因此对处理这类腐蚀性液体的设备,广泛采用了各种非金属衬里作为保护层,如天然橡胶和各类合成橡胶衬里的贮槽,槽车,泵、管和阀等,以及各类塑料衬里,包括石棉和玻璃纤维增强塑料衬里,耐酸瓷砖和熔岩石衬里等。还成功地使用了不透性石墨砖衬里代替搪瓷夹套换热设备。橡胶衬里耐温不高,酚醛塑料衬里虽然耐温高,但容易开裂,目前一些工厂使用的丁腈-酚醛复合胶衬里克服了两者的缺点,能耐温125℃左右,在盐酸、稀硫酸、磷酸等介质中使用情况良好,有些设备已使用达十年以上^[1],聚三氟氯乙烯衬里的阀、管和聚四氟乙烯衬里的管伴均已在化工厂使用。

二、整体非金属设备

五十年代开始使用石棉酚醛塑料设备(处理盐酸)和花岗石砌制的硝酸贮槽,目前则

广泛使用玻璃纤维增强塑料作贮槽、塔、反应器等。硬聚氯乙烯设备也用得很多,较大的设备如电除雾器,直径6.3米、高14.6米,全部由硬聚氯乙烯制成。聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯的管和阀广泛用于腐蚀性流体的输送。一个有兴趣的例子是用硬聚氯乙烯作稀硝酸吸收塔和贮槽^[2]的第一批吸收塔已使用15年以上,最早的一座已达19年。此外硬聚氯乙烯300立米立式贮罐和75立米球形贮罐,用来贮存盐酸使用良好。五十年代中期试制成功不透性石墨设备^[3],现在各工厂广泛使用石墨换热器(板室式、管壳式、块式和插入式等),作为盐酸、稀硫酸、磷酸和氢氟酸等换热之用。不透性石墨除树脂浸渍类外,还有压型类。由不透性石墨制成的盐酸合成炉,使用效果良好。由聚全氟乙丙烯加入石墨粉制成的F-46塑料管束式换热器,由于能耐硝酸和多种介质的腐蚀,耐热性也较高,也已制成并推广使用^[4],我国生产陶瓷历史悠久,近年来经过改进配方和工艺,制成的耐酸性优良的化工陶瓷,陶瓷泵的最大能力为60米/时、扬程50米,还有1~4英寸的隔膜阀,截止阀,以及鼓风机、塔节等,在化工厂广泛使用^[5],还制成了刚玉(α -氧化铝)调节阀和泵叶轮,可用于湿氯和氢氟酸中,温度可达450℃,以及耐高温和磨蚀的氮化硅泵部件(轴套、密封环等)。

三、涂 层

涂层是防止化工厂房结构及设备、管道外表大气腐蚀的有效手段,它也可用来防止水、气体和一些腐蚀性较轻微的介质对设备内部的腐蚀。在五十年代中期,我们研究了我国特产的生漆的耐腐蚀性能,发现它耐蚀性非常优良(表1)^[6]。耐温性也很高,长期使用温度可达150℃,由于生漆与金属的粘结性不良($<10\text{kg}/\text{cm}^2$),我们研究成功了一套施工方法,使生漆与钢的粘结力提高到 $80\text{kg}/\text{cm}^2$,使其在化工厂得到广泛应用。为了改善生漆对人体皮肤的刺激性,以及其它性能,还制成几种漆酚树脂,其中一种制成玻璃纤维增强塑料后,其马丁耐热性超过300℃(仪器极限)。现在各化工厂更广泛地使用了过氯乙烯、环氧、聚氨酯、氯化橡胶、及各种复合涂料防止大气腐蚀,还有些工厂采用聚氯醚和聚苯硫醚等作

表 1 生漆的耐腐蚀性^[6]

介 质	浓度%	温度,℃	介 质	浓度, %	温度,℃
HCl	任 意	< 沸点	NH ₄ NO ₃	饱 和	< 沸点
H ₂ SO ₄	< 70	< 100	CaCl ₂	饱 和	< 沸点
H ₂ SO ₄	< 80	室 温	明 矾	饱 和	< 沸点
HNO ₃	< 20	室 温	CuSO ₄	饱 和	< 沸点
H ₃ PO ₄	< 40	沸 点	酒 精	工业纯	室 温
H ₃ PO ₄	< 70	80	汽 油	工 业	室 温
硅氟酸	9	80	苯	工 业	室 温
NaOH	1	室 温	苯 胺	工 业	室 温
NH ₄ OH	< 28	室 温	甲 酸	80	室 温
Na ₂ CO ₃	任 意	100	乙 酸	15	80
NH ₄ Cl	任 意	< 120	乙 酸	80	室 温
NaCl	饱 和	< 沸点	柠檬酸	20	80
Mg(NO ₃) ₂	饱 和	< 沸点	水	工 业	沸 点
漂 粉	饱 和	< 沸点	湿氯气	浓	室 温
NiSO ₄	饱 和	< 沸点	H ₂ S	混合水汽	80

注: 在表内所列的环境中生漆涂层均耐腐蚀。

设备部件涂层, 均取得良好效果。^[7, 8]

四、电 化 学 保 护

化工厂采用电化学保护技术并不普遍, 但在一些特殊情况下效果良好。以下举一些例子。

1. 用阴极保护法防止碳钢海水冷却器外表面被海水腐蚀, 取得良好效果^[9]。黄铜冷凝器受海水腐蚀严重, 采用阴极保护和硫酸亚铁镀膜联合保护, 效果良好^[10]。

2. 在次氯酸钠生产过程中, 不锈钢冷却盘管受氯和次氯酸的腐蚀, 只能使用数月之久, 采用阴极保护后, 设备寿命可延长四倍以上等^[11]。

3. 某染料厂的碱液蒸发锅为碳钢制, 处理23~40%氢氧化钠, 温度110~150℃, 使用约一个半月即腐蚀破裂。采用阴极保护后, 使用了数年尚完好^[12]。

4. 某冶炼厂的硫酸锌浓缩锅, 利用外加电流阴极保护, 提高了产品质量, 效果好^[12]。

阴极保护还广泛用于石油化工厂的地下输油、气管道、码头钢桩等^[13]。

阳极保护是五十年代发展的技术, 我国在六十年代初已应用它保护碳钢制的浓硫酸贮槽^[14]。六十年代中期用于保护生产碳酸氢(铵)的碳化塔冷却水管(与环氧涂料联合保护), 原来冷却管的腐蚀率高达7 mm/年, 保护后降至0.05 mm/年, 未保护前约半年水管陆续穿孔, 二、三年后, 设备全部报废, 保护后已使用十余年, 破损率大为下降, 效果良好^[15]。

国内还曾用阳极保护技术保护高温(>200℃)三氧化硫发生器和氨水贮槽^[16], 均有一定效果。

五、缓 蚀 剂

在化工厂中缓蚀剂主要用于水处理、设备内部清洗(酸洗), 及少数生产流程中。我国于五十年代初期, 制成硫酸缓蚀剂若丁(主成分为邻甲基苯基硫脲)^[17], 五十年代末期又制成盐酸缓蚀剂沈1-D^{[18][19]}, 均已在酸洗中推广使用。在含硫化氢的盐水及盐酸溶液的油、气田各项设备中使用了仿制的和自制的各种缓蚀剂, 如咪唑啉、页氮、粗吡啶、兰4-A、1901、1011等, 缓蚀效果均在95%以上^[19]。炼油厂的常压塔顶馏出系统, 减压塔顶抽出系统及空冷器管束弯头腐蚀严重, 加入缓蚀剂4502(烷基吡啶衍生物)后, 保护效果良好, 对油品质量无影响^[19]。

七十年代我国制成了高效硝酸缓蚀剂兰-5^[20], 这类产品国外很少见。由于硝酸酸洗去垢(不锈钢及碳钢设备)效率高, 加入兰-5缓蚀剂后设备安全, 所以现在国内工厂广泛使用硝酸加兰-5的酸洗法清理设备管道内部的锈垢。

在水处理方面, 使用过硅酸盐, 聚磷酸盐, 钼酸盐^[19]以及它们与不同有机酸盐的复合水质稳定剂等^[21]。

六、金 属 和 合 金

化工厂设备用得最多的材料依然是碳钢, 因为它价格低廉, 而且具有良好的物理、机

械性能,虽然耐蚀性不是太好,但可采用上述各种防护方法,使它保持合理的寿命。前面还介绍了在一些特殊环境中可以使用各种非金属来代替钢铁。但在化学工业中我们还需要相当广泛地使用各种合金钢材和有色金属及合金,例如低合金钢、各类不锈钢、铝合金、铜和铜合金、镍和镍合金、钛合金、锆合金等。这里简单介绍几种我国自己发展的新钢种及其在化工中的用途。

1. OCr17Mn13Mo2N (A4) 用作尿素生产中的合成塔、一段加热器、一段分离器和汽提塔等的材料,耐蚀性良好,已使用多年^[22]。

2. 10MoWVNb 钢 对高温、高压的氢、氮和氨有良好耐蚀性,现主要用于合成氨生产中的高压管、管件和阀等,在 400°C 和 320kg/cm^2 压力下应用情况良好,已达七、八年之久^[23]。

3. 26Cr1Mo 这一类超纯铁素体不锈钢对室温下的孔蚀、晶间腐蚀和含氯离子溶液中的应力腐蚀破裂,都有较良好的耐蚀性。对氧化性酸(如硝酸)、有机酸、强碱等耐蚀性也很好,我国已冶炼成功。

七、腐蚀监测、控制和管理

除了采用常规的挂片试验和失重技术外,我们在五十年代就开始研究电阻探针法^[24],以便随时监测实验室和工厂腐蚀情况的变化,七十年代生产了几种利用极化阻原理的腐蚀测试仪,如FC型腐蚀快速测试仪和HXJ型腐蚀仪等,为了开展阳极保护技术和实验研究工作,已生产了几种型号的恒电位仪,可适应小型实验直到工厂生产的要求。利用超声波测设备壁厚的仪器也已有几种型号的产品,并发展了一种测高温管壁厚度的超声测厚仪,温度可达 550°C 。我们还生产了研究薄膜性能的椭圆测厚仪(如JT75-1型)、以及各类常规仪器和电子显微镜、光镜等。

从五十年代起我们在重要化工、炼油等工厂中建立了防腐车间,担负厂内各项设备部件的选材,防腐施工和维修、事故分析,腐蚀试验等工作。有些工厂建立了较健全的设备腐蚀卡片体系,对加强腐蚀管理起了良好作用。

1980年由国家科委腐蚀学科组第三分组针对化工、纺织、冶金、轻工、石油、建工等工业部门的几百家工厂进行了腐蚀损失调查,结果表明各工厂每年的腐蚀损失约占全年总产值的1~5%。这个比例与国际上公认的比例符合。从调查中不仅了解到各工厂由于腐蚀造成的材料和设备的严重损失,还发现由于设备破坏造成停产多日和引起火灾及人身事故等情况,这项调查已经引起了管理和技术工作者的普遍重视。今后还准备进行范围更广泛和内容更具体的调查。

我国化学工业的防腐蚀工作在建国初期即已开始,发展也比较快,解决了不少工厂中的腐蚀问题,也推动了其它行业的防腐蚀工作。现在我们正以更加迅速的步伐前进,我们不仅需要自己的艰苦努力,还需要国际间的经常交流,切磋,使生产中的防腐蚀技术日臻完善。

参 考 文 献

- [1] 温德荣,“金属设备衬丁腈—酚醛塑料的施工与应用”,化工机械自动化学会1981年学术交流会议资料。

- [2] 姜培孚、唐福培等,“硬聚氯乙烯塑料作硝酸吸收塔的研究”,化工机械自动化学会1981年学术交流会议资料。
- [3] 左景伊、曾繁荣、钟同圻、倪浩华、秦园浩,“不透性石墨”,化学工业,1957年4-5期,8-14、18-23页。
- [4] 乔肇庆,“F-46塑料换热器及其在化工中的应用”,化工机械自动化学会1981年学术交流会议资料。
- [5] 宜兴非金属化工机械厂,“化工陶瓷在化工生产中的应用”,化工机械自动化学会1981年学术交流会议资料。
- [6] 左景伊、黎廷枢、张盈增,“生漆作为耐腐蚀材料的研究”,化学工业,1956年第3期1~21页。
- [7] 鲁开伦,“聚苯硫醚的喷涂”,化工过程腐蚀与防护委员会1980年学术交流会议资料。
- [8] 李涵泉,“聚苯硫醚在四川化工厂的应用”,化工过程腐蚀与防护1980年学术交流会议资料。
- [9] 孙镛等,“海水冷却器的阴极保护”,沈阳化工研究院资料,1961年。
- [10] 费凯,“海水热交换器应用牺牲阳极保护”,化工过程腐蚀与防护,1980年学术交流会议资料。
- [11] 鲁本国、周传祯、孙晓峰,“不锈钢冷却盘管在次氯酸钠生产中外加电流阴极保护”,化工过程腐蚀与防护1980年学术交流会议资料。
- [12] 兰州化学工业公司化工机械研究所组织编写,“电化学保护及缓蚀剂”,第2~52页,燃化出版社,1973年。
- [13] 上海石油化工总厂,“码头钢桩阴极保护技术应用概况”。
- [14] 沈行素、黄裕兰、邹中坚、华保定,“低碳钢在热浓硫酸中的阳极保护实验”,“腐蚀与防腐”,第89~97页,中国工业出版社,1965年。
- [15] 刘小光、李挺芳,“大型复杂结构的化学反应器的阳极保护”,第八届国际金属腐蚀会议论文集,第2卷,1139~1146页,1981年。
- [16] 兰州化工机械研究院资料。
- [17] 魏文德等,沈阳化工研究院资料。
- [18] 左景伊、姜淑芳,沈阳化工研究院资料。
- [19] 兰州化学工业公司化工机械研究所组织编写“电化学保护及缓蚀剂”第53~290页,燃化出版社 1973。
- [20] 聂世凯等,兰州化工机械研究院资料。
- [21] 陆柱等,“钼酸盐—有机酸盐复合水质稳定剂的研究”,第八届国际金属腐蚀会议论文集,第2卷,第1182~1188页。
- [22] 黄嘉晓,“尿素装置腐蚀与用材的试验研究”,化工机械自动化学会1981年学术交流会议资料。
- [23] 化工机械研究院,“10Mo WVNb 钢耐蚀性能研究综述”,化工机械自动化学会1981年学术交流会议资料。
- [24] 刘淑琴等,沈阳化工研究院资料。

尿素装置腐蚀与用材的试验研究*

通用机械研究所 黄嘉琰

摘 要

本文系统研究了尿素装置常用材料和新型材料在高、中压的尿素——氨基甲酸铵介质中的均匀腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、应力腐蚀、腐蚀疲劳、冲刷腐蚀、氢脆等腐蚀行为,以及耐蚀性的特点,材料侧与介质侧影响腐蚀的因素,腐蚀机理,腐蚀控制与检验方法,尤其采用高温、高压、电化学等方法对氧对腐蚀的作用进行了定量的研究。

在腐蚀研究的基础上,对一些尿素装置用的新型材料如:0Cr17Mn13Mo2N、Cr19Ni5Mo3Si2.000Cr26Mo、钛、锆等进行了试验研究,并制造尿素装置在生产中使用,取得了很好的效果。如我国独特的无镍不锈钢0Cr17Mn13Mo2N制造的多台合成塔、一段加热器、一段分离器、汽提塔等使用多年性能良好,其中最长的已使用了十多年,尚在继续使用。

本文介绍对尿素装置的腐蚀与用材问题进行试验研究的一些结果,以及国内尿素装置应用新材料的情况。

一、尿 素 腐 蚀 研 究

1. 氧的作用

经测定,在水溶液全循环流程正常加氧生产中,合成塔液相氧含量约在80~200PPm范围;一段分离器中液相氧含量约在0.1~3PPm左右;一段吸收塔液相氧含量约为1.5~6PPm左右。合成塔液相中氧的饱和溶解度低于0.1PPm(图1),在正常加氧生产中液相中的氧是大量过饱和溶解的。金属在合成液中的电极电位随液相中氧含量的增加而增加(图2),氧含量在达到一定程度以后继续再增加,则对电极电位的影响很小,因此加氧过多是没有必要的。从几种不锈钢和钛在不同氧含量的合成液中的阳极极化曲线(图3、4、5、6)可见,在正常加氧生产以及氧含量超过一定值时,上述材料均处于钝化。低于一定值时,材料产生活化腐蚀。氧含量越低,临界钝化电流密度就越大,亦即活化腐蚀速度越大。0Cr17Mn13Mo2N和钛的表面钝化膜比00Cr17Ni14Mo2的表面钝化膜在低氧条件下的合成液中耐腐蚀性为优。各种金属由活化转为钝化的临界氧含量是不同的(图7),00Cr17Ni14Mo2约为10PPm以上;由同图可以看出,0Cr25Ni22Mo2稍低;钛更低,约为3PPm;0Cr17Mn13Mo2N仅为2PPm左右;0Cr25Ni5Mo2也较低。总之,0Cr17Mn13Mo2N钢和钛的临界氧含量要比00Cr17Ni14Mo2低得多,即对低氧条件的适应性大得多,这是0Cr17Mn13Mo2N和钛的耐蚀性的可贵优点,因而对于氧含量低的中压分解设备使用0Cr17Mn13Mo2N和钛,要比使用00Cr17Ni14Mo2耐蚀得多。合成塔停车保压时,由于液相中过饱和的氧逸向气相,使液相中氧含量接近饱和溶解度(0.1PPm左右),当降到衬里材料的临界氧含量以下时,就会产生活化腐蚀,因此停车保压时间不宜过长。当合成塔气相层中因温度低等原因而产生冷凝液时,冷凝液中的溶氧量不会超过饱和溶解度,必然因

* 参加工作的还有南化公司氮肥厂、上海材料研究所、沈阳金属研究所、上海化工研究院、泸州天然气化工厂、宝鸡有色金属研究所、大隆机器厂等单位。

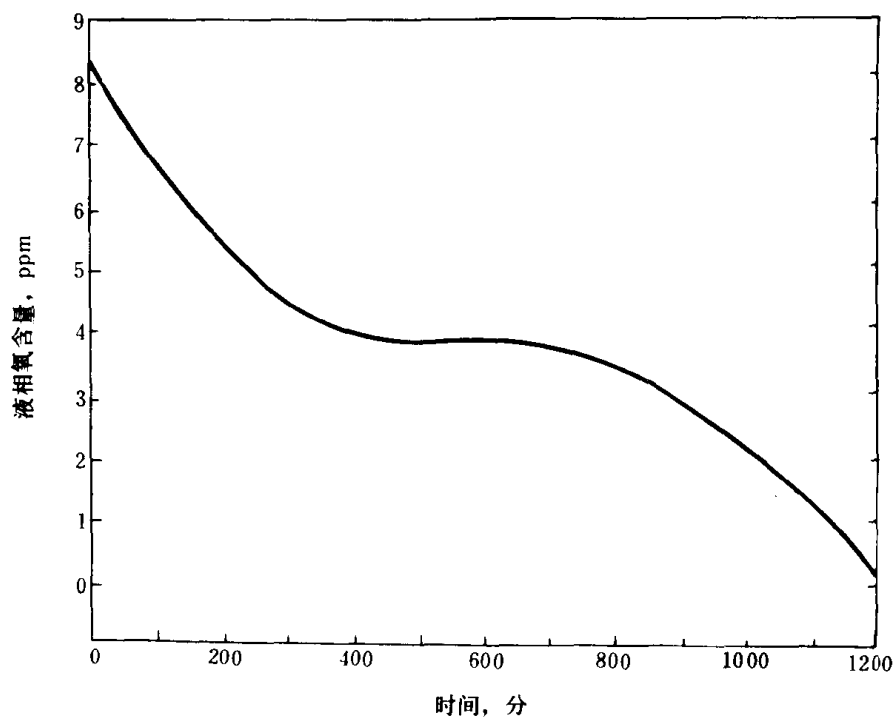


图 1 合成塔中停止通氧后, 液相中氧含量随时间的变化 (190℃, 200大气压)

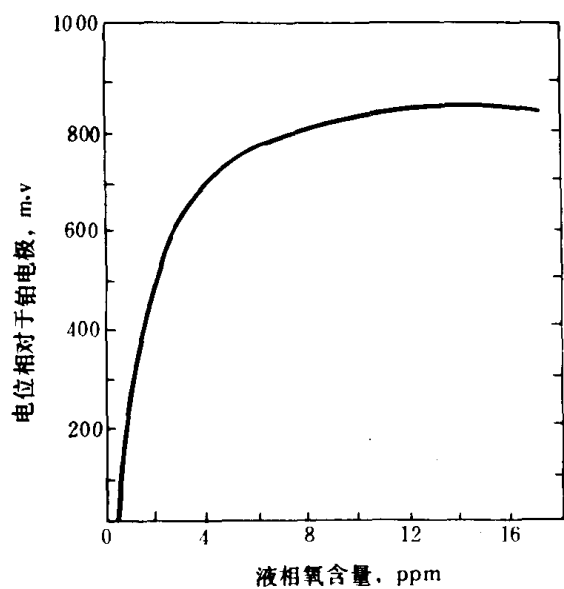


图 2 0Cr17Mn13Mo2N 在合成塔液相中电极电位与氧含量的关系 (190℃、200大气压)

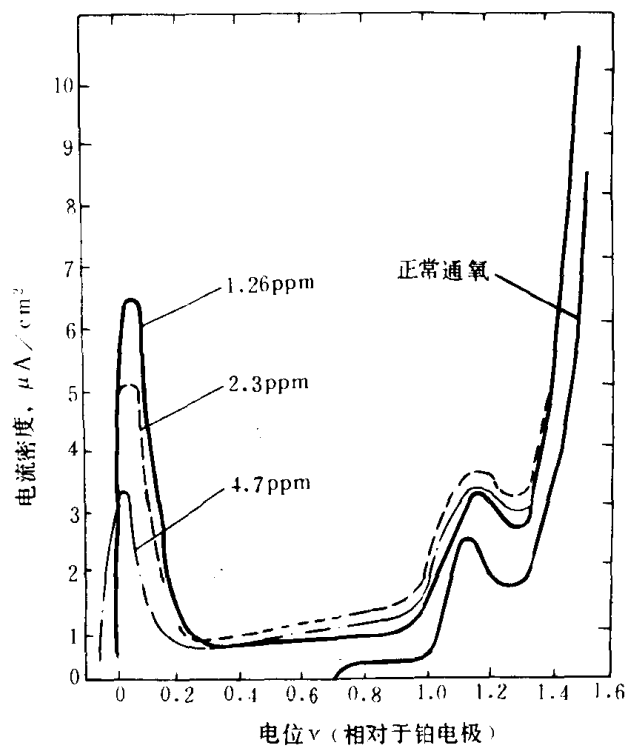


图 3 合成塔中不同氧含量对00Cr17Ni14Mo2 的阳极极化曲线 (进行与未进行阴极极化处理二者结果类似)

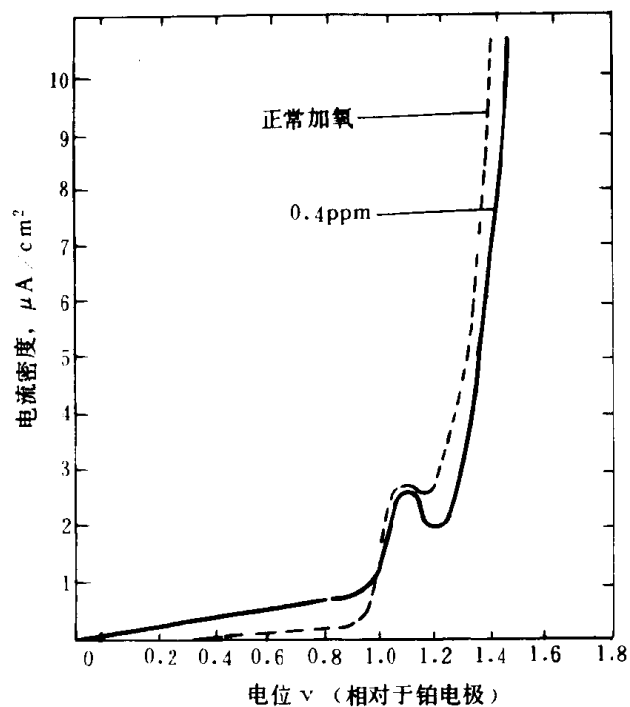


图 4 合成塔中不同氧含量时0Cr17Mn13Mo2N的阳极极化曲线 (试样表面未经阴极极化处理)

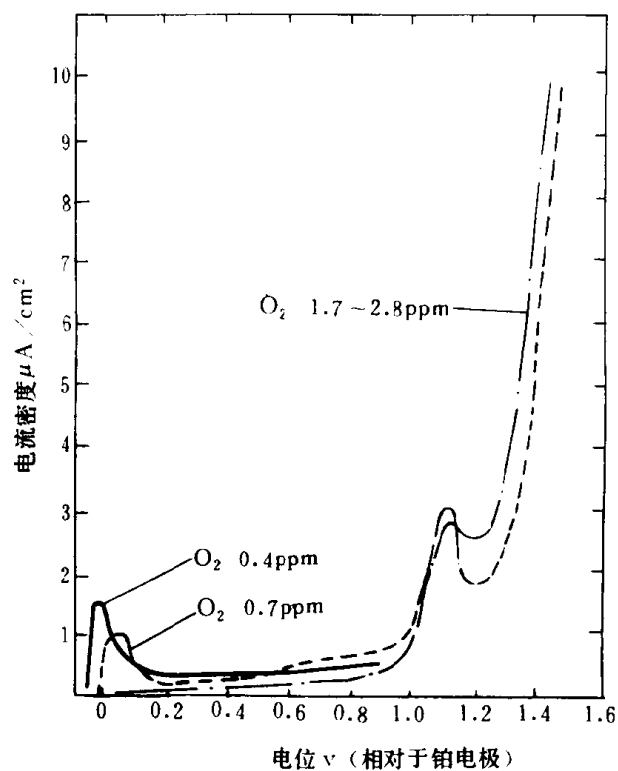


图 5 0Cr17Mn13Mo2N的阳极极化曲线 (试样经阴极极化处理)

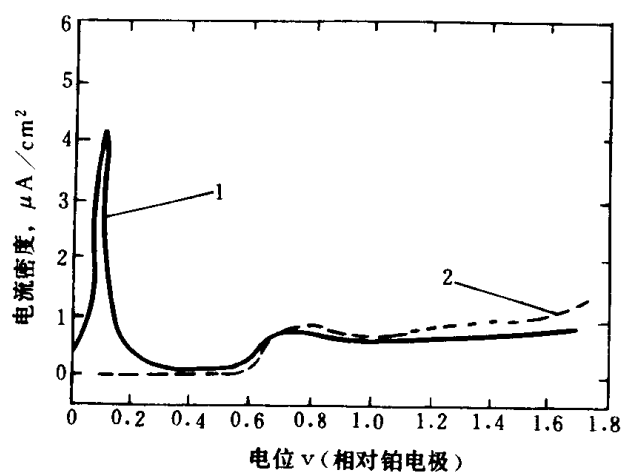


图 6 TA2钛的阳极极化曲线 (氧含量0.2ppm)

曲线1 —— 试样经阴极极化处理

曲线2 —— 试样未经阴极极化处理

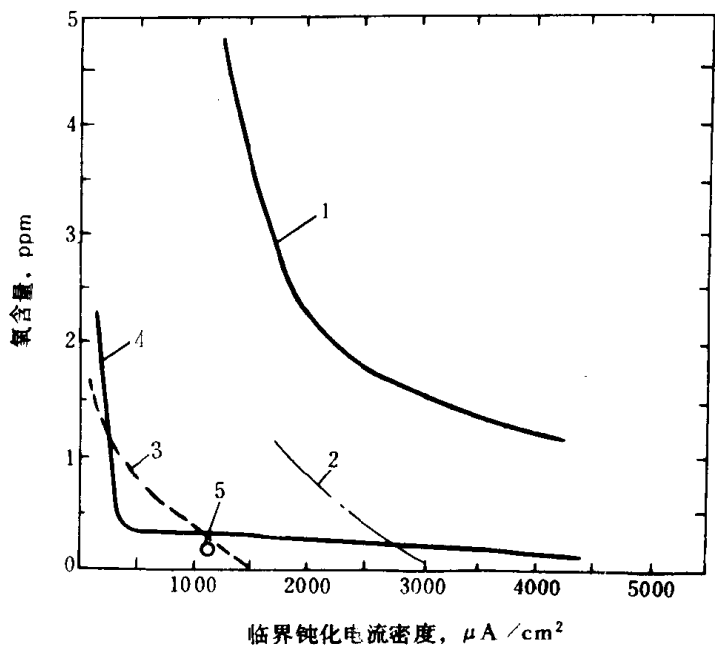


图 7 临界钝化电流密度与氧含量关系

1—00Cr17Ni14Mo2; 2—0Cr25Ni22Mo2; 3—0Cr17Mn13Mo2N;
4—TA2钛; 5—0Cr25Ni5Mo2

低于维持钝化的临界氧含量而产生活化腐蚀，因此冷凝液必须竭力避免。

为了进一步验证0Cr17Mn13Mo2N在低氧条件下的耐蚀性，我们在生产现场进行了不通氧试验。将合成塔和一段加热分解设备均用0Cr17Mn13Mo2N制造，在切断二氧化碳原料气中的外加氧后，由于原料二氧化碳和液氨中本身含有少量氧，能使合成液中的氧含量仍然超过0Cr17Mn13Mo2N维持钝化的临界氧含量，因而生产仍能正常进行。这时要求控制含硫量、温度等工艺参数更为严格。

正常加氧生产中合成塔液本身的氧化性相当强，其本身对不锈钢和钛就是很好的钝化剂。生产现场的一些试验证实，开车前装置是否进行预钝化处理对腐蚀并无影响，因此尿素装置的预钝化处理是没有必要的，我国有一些尿素厂就不进行预钝化处理。

2. 均匀腐蚀

在尿素合成塔和一段分离器中挂片试验的平均数据列于表1、2、3。一段分离器的试验结果用不锈钢中的含镍量与腐蚀速度的关系曲线表示见图8。由试验结果可知，在正常加氧生产的合成塔条件下，00Cr17Ni14Mo2、00Cr17Ni14Mo3、1Cr18Mn10Ni5Mo3N、0Cr17Mn13Mo2N、00Cr19Ni5Mo3Si2、0Cr25Ni5Mo2等均具有互相接近的较好的耐蚀性，而000Cr26Mo及钛耐蚀性要比上述不锈钢好一个数量级。复相组织的瑞典Avesta P5焊条和0Cr17Mn13Mo2N焊条（奥707）焊接的焊缝耐蚀性较好。镍对耐蚀性起明显的不利作用，尤其是在低氧条件下更是如此，镍含量超过6%时耐蚀性明显下降。低氧的加热分解设备用无镍或低镍不锈钢尤为适宜。

3. 晶间腐蚀

试验与生产实践证明，尿素合成液对不锈钢具有很强的晶间腐蚀和刀状腐蚀能力，必须用足够严格的检验方法来检验不锈钢设备的晶间腐蚀倾向。将试验室中硫酸—硫酸

表 1 正常生产的合成塔挂片试验结果

挂 片 地 点	材 料	平均腐蚀速度, 毫米/年
某 厂 甲	00Cr17Ni14Mo2	0.12
	00Cr17Ni14Mo3	0.18
	1Cr18Mn10Ni5Mo3N	0.16
	0Cr17Mn13Mo2N	0.14
	1Cr15Ni5Mo2Al (15 - 7 pH)	0.21
	00Cr22Ni14Mo2 (P5) 堆焊	0.11
	1Cr25Mn5N	0.18
某 厂 乙	00Cr17Ni14Mo2	0.12
	1Cr18Mn10Ni5Mo3N	0.09
	0Cr17Mn13Mo2N	0.10
	钛 T A I	0.01

表 2 正常生产的一段分离器挂片结果

材 料	平均腐蚀速度, 毫米/年	材 料	平均腐蚀速度, 毫米/年
1Cr18Ni12Mo2Ti	0.146	0Cr17Mn13Mo2CuN	0.017
1Cr18Mn10Ni5Mo3N	0.036	1Cr25Mn5N	0.001
1Cr17Mn9Ni4Mo3N	0.037	钛 T A I	0.001
1Cr17Mn13Mo2CuN	0.022		

表 3 通氧并断氧时合成塔与一段分离器的挂片结果 (毫米/年)

材 料	合 成 塔	一段分离器
T A 2 (工业纯钛) 焊接接头		0.001
T A 6 (Ti - 5Al)	0.012	0.012
T C 4 (Ti - 6Al - 4V)	0.001	0.001
00Cr17Ni14Mo2	1.218	0.455
00Cr17Ni14Mo2焊接接头 (焊条P5)	0.872	0.399
1Cr18Ni12Mo2Ti	0.614	1.304
0Cr25Ni22Mo2	0.164	1.120
0Cr17Mn13Mo2N	0.470	0.013
0Cr17Mn13Mo2N焊接接头	0.191	0.017
1Cr18Mn10Ni5Mo3N	0.155	0.001
00Cr19Ni5Mo3Si2	0.149	0.017
0Cr25Ni5Mo2	0.135	0.017
1Cr17Mo2Ti	1.271	0.010
00Cr26Mo	0.015	0.018

铜—铜屑法 (GB1223—75, T 法)、硝酸法 (GB1223—75, X 法, 腐蚀速度不大于2毫米/年为合格)、硫酸—硫酸铁法 (ASTM A262, B 法) 的检验结果与生产现场挂片的晶间腐蚀情况进行了对照 (见表4、5、6、7), 结果认为: 对00Cr17Ni14Mo2和00Cr17Ni14Mo3可用X法检验 (≤ 2 毫米/年为合格); 对0Cr17Mn13Mo2N可用T法检验。

4. 选择性腐蚀

对各种不锈钢的挂片进行了观察分析, 可以证实, 尿素甲铵介质对不锈钢具有较强的选择性腐蚀能力, 既能产生铁素体选择性腐蚀, 又能产生奥氏体选择性腐蚀, 这与介质的氧化还原性有关, 例如富氧的合成液容易产生铁素体选择性腐蚀 (图9、10); 低氧的一段分解设备中容易产生奥氏体选择性腐蚀 (图11)。在合成液中是否产生铁素体选择性腐蚀并不取决于铁素体含量的多少, 由图10可见, 即使铁素体含量很低时也能产生严重的铁素体选择性腐蚀。从表8可明显发现, 对于同一焊接材料, 铁素体含量越低, 则铁素体选择性腐蚀越严重。因此减轻铁素体选择性腐蚀的有效措施并不是减少铁素体含量, 而是提高铁素体本身的耐蚀性, 如提高含铬量、降低含碳量、减少铁素体的分解等。含较多铁素体含量的0Cr17Mn13Mo2N不锈钢及其焊条奥707和Avesta P5焊条显示了良好的抗铁素体选择性腐蚀性能。减轻奥氏体选择性腐蚀的有效措施是采用无镍或低镍不锈钢如0Cr17Mn13Mo2N、00Cr25Ni5Mo2、E-Brite26-1等。检验合成液中不锈钢选择性腐蚀倾向的方法和晶间腐蚀倾向检验方法相同 (表7、9)。

5. 腐蚀疲劳

往复式高压甲铵泵缸体的开裂是典型的腐蚀疲劳开裂, σ 相、碳化物等析出相会大大降低腐蚀疲劳寿命 (图12)。用不同材料制成不同壁厚的管状试样在生产现场的甲铵泵缸体上进行了腐蚀疲劳试验, 筛选出000Cr26Mo、00Cr19Ni5Mo3Si2及00Cr17Ni14Mo2N的腐蚀疲劳寿命较长。

6. 冲刷腐蚀

合成塔出口减压阀的阀芯 阀座因腐蚀与冲刷的联合作用, 一般铬镍不锈钢使用寿命很低。现场试验证明, 锆合金耐冲刷腐蚀性能最佳, 0Cr17Mn13Mo2N次之。从日本三井东压引进的尿素合成塔出口管介质流速达8米/秒, 00Cr17Ni14Mo2管和钛管均遭严重冲刷腐

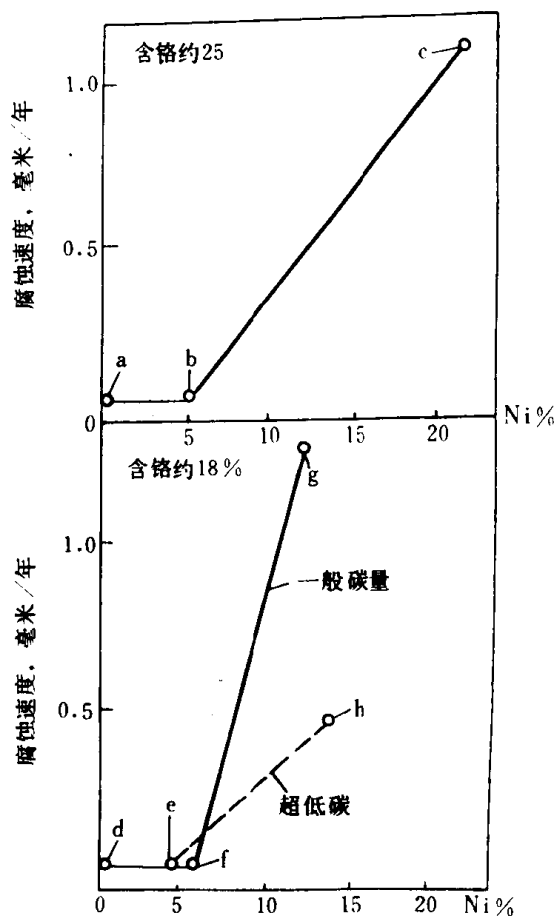


图8 一段分离器中不锈钢的含Ni量与腐蚀速度的关系

- a — 00Cr26Mo;
- b — 0Cr25Ni5Mo2
- c — 0Cr25Ni22Mo2;
- d — 1Cr17Mo2Ti, 0Cr17Mn13Mo2v;
- e — 00Cr19Ni5Mo3Si2;
- f — 1Cr18Mn10Ni5Mo3N;
- g — 1Cr18Ni12Mo2Ti;
- h — 00Cr17Ni14Mo2

表 4 晶 间 腐 蚀 对 照 试 验 (一)

材 料	热 处 理	X法, 毫米/年				挂片晶间腐蚀情况
		I 周期	II 周期	III 周期	结 果	
00Cr17Ni14Mo2	固 溶	0.361	0.317	0.337	通 过	无 无 晶粒大量脱落 无
	固溶, 720°C, 15分	0.370	0.312	0.503	通 过	
	固溶, 720°C, 60分	0.327	1.271	11.308	不通过	
	固溶, 650°C, 60分	0.347	0.373	0.424	通 过	
00Cr17Ni14Mo2焊接接头 (焊条832SKER)	焊 后	0.439	0.876	1.884	通 过	焊缝 轻微晶粒脱落 焊缝大量晶粒脱落 焊缝大量晶粒脱落
	焊后, 720°C, 15分	2.393	8.718		不通过	
	焊后, 720°C, 60分	3.405	3.278		不通过	
00Cr17Ni14Mo2焊接接头 (焊条NC36L)	焊 后	0.692	0.355	0.378	通 过	焊缝无晶粒脱落 焊缝大量晶粒脱落 焊缝大量晶粒脱落 焊缝无晶粒脱落
	焊后, 720°C, 15分	3.553	11.924		不通过	
	焊后, 720°C, 60分	7.013	27.049		不通过	
	焊后, 720°C, 120分	0.383	0.364	0.378	通 过	
00Cr17Ni14Mo2焊接接头 (焊条P5)	焊 后	0.376	0.354	0.374	通 过	焊缝无晶粒脱落 焊缝大量晶粒脱落 焊缝大量晶粒脱落
	焊后, 720°C, 15分	0.710	5.605		不通过	
	焊后, 720°C, 60分	2.279	25.080		不通过	

表 5 晶 间 腐 蚀 对 照 试 验 (二)

材 料	热 处 理	T 法	腐蚀速度, 毫米/年					挂片晶间腐蚀情况
			硫酸铁法	X 法				
				I 周期	II 周期	III 周期	结 果	
00Cr17Ni14Mo2	供 货	通过	1.015	0.418	0.447	0.519	通 过	无 晶粒大量脱落 轻 轻 很 轻 很 轻
	720℃, 5 分	通过	1.175	0.614	1.293	5.417	不通过	
	720℃, 15分	通过	1.548	0.517	0.492	0.683	通 过	
	720℃, 30分	通过	2.618	0.492	0.448	0.685	通 过	
	720℃, 1 小时		2.719	0.381	0.356	0.442	通 过	
	720℃, 15小时			0.454	0.320	0.328	通 过	
00Cr17Ni14Mo2	供 货	通过	0.58	0.28	0.24	0.28	通 过	很 轻 很 轻 晶粒脱落多 晶粒大量脱落 晶粒大量脱落
	720℃, 15分		0.90	0.32	0.42	1.17	通 过	
	720℃, 30分		1.90	1.33	3.40	11.08	不通过	
	720℃, 1 小时		0.80	2.51	37.90		不通过	
	720℃, 3 小时		1.20					
00Cr17Ni14Mo3	供 货	通过		0.408	2.780	8.289	不通过	晶粒大量脱落 晶粒大量脱落 晶粒大量脱落 晶粒大量脱落 晶粒大量脱落 部分晶粒脱落
	720℃, 5 分	通过		0.970	6.449	10.833	不通过	
	720℃, 15分	通过		0.543	2.077	6.949	不通过	
	720℃, 30分	通过	2.251	0.400	1.245	2.455	不通过	
	720℃, 1 小时	通过	2.834	0.395	1.283	6.041	不通过	
	720℃, 15小时			0.359	0.745	2.108	不通过	