

Л. М. Титова (к.т.н., доц.)

РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ СТРИППИНГ-КОЛОННЫ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБАМИДА

Астраханский государственный технический университет,
кафедра «Технологические машины и оборудование»
414056, г. Астрахань, ул. Татищева, стр. 16/1; e-mail: titovalybov@mail.ru

L. M. Titova

SOLVING THE PROBLEM OF STRIPPER CORROSION IN UREA PRODUCTION TECHNOLOGY

Astrakhan State Technical University
16/1, Tatishcheva Str., 414056, Astrakhan, Russia; e-mail: titovalybov@mail.ru

Карбамид получают при повышенной температуре (обычно от 150 до 250 °С) и давлении (обычно от 12 до 40 МПа) при взаимодействии аммиака и диоксида углерода, при этом большую часть непревращенного в процессе синтеза карбамата аммония возвращают в стриппинг-процессе (отпарке). При эксплуатации стриппинг-аппарата основной проблемой является коррозия за счет высокой агрессивности контактирующих веществ. Проанализированы направления ее решения за счет изменения конструкции аппаратов и применения сплавов, устойчивых в условиях производства мочевины и обладающих требуемыми конструкционными свойствами и технологичностью. Показано, что аустенитно-ферритные (двухфазные) стали демонстрируют в бескислородных условиях более низкие скорости пассивной коррозии (не более 0.12 мм/год) при высоких температурах (выше 180 °С) в контакте с жидкостями, содержащими карбамат аммония, и подходят для изготовления труб, разделительных камер и других элементов аппаратов технологии синтеза карбамида.

Ключевые слова: аппаратостроение; аустенитно-ферритная сталь; карбамид; конструкция; коррозия; мочевина; отпарка; стриппинг-аппарат; стриппинг-процесс; теплообменник кожухотрубный; трубная решетка.

В процессе отпарки водного раствора карбамида внутренняя поверхность труб и поверхности трубных решеток находятся в условиях экстремальной коррозии, так как контактируют с высокоагрессивной жидкостью в условиях повышенных температур и давления. Углеродистая сталь не способна противостоять коррозии в этих условиях и подвергается быстрому износу. Известно множество металлов и сплавов, способных выдер-

Carbamide is produced at elevated temperatures (typically 150 to 250 °C) and pressures (typically 12 to 40 MPa) through the reaction of ammonia and carbon dioxide. Most of the ammonium carbamate not converted during synthesis is recycled in the stripping process. The main problem during stripping operation is corrosion due to the highly aggressive nature of the substances in contact. Research areas in the development of new structural materials and the production of alloys resistant to urea production conditions and possessing the required structural properties and processability are analyzed. It has been shown that austenitic-ferritic (two-phase) steels exhibit lower rates of passive corrosion (no more than 0.12 mm/year) in oxygen-free conditions at high temperatures (above 180 °C) in contact with liquids containing ammonium carbamate, and are suitable for the manufacture of pipes, distribution chambers and other elements of equipment for urea synthesis technology.

Key words: carbamide; corrosion; device; duplex steel; mechanical engineering; shell-and-tube heat exchanger; stripping; stripping apparatus; stripping process; tube sheet; urea.

живать в течение длительного времени такие условия. Среди них цирконий и коррозионно-стойкая сталь 03X16H15M3 (аналог AISI316L), специальные аустеноферритные стали и другие¹. Однако изготовление устройства полностью из таких материалов экономически нецелесообразно из-за высокой стоимости материала и сопряжено с технологическими трудностями при изготовлении, так как требует специальных методов сварки. Решение этих проблем особенно сложно из-за осо-

Дата поступления 05.09.25

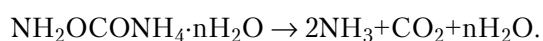
бой геометрии оборудования. Кроме того, в некоторых случаях устойчивые к коррозии конструкционные материалы по своим механическим свойствам уступают качествам углеродистой стали. Известные из уровня техники пути решения проблемы коррозии оборудования в технологии производства карбамида рассмотрены в данной статье, представляющей собой критический научно-аналитический обзор конструкторско-технологических приемов борьбы с коррозией и достижений материаловедения в области технологии конструкционных материалов для данной проблемной отрасли.

Как известно ², карбамид $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ получают при повышенной температуре (обычно от 150 до 250 °С) и давлении (обычно от 12 до 40 МПа) при взаимодействии аммиака и диоксида углерода.

Процессы производства карбамида, в которых используется такой метод, запатентованы ^{3, 4} и широко известны из справочной литературы по производству минеральных удобрений ^{5, 6}.

В процессе синтеза протекают две последовательные стадии реакции ⁷. На первом этапе образуется карбамат аммония, на втором этапе его обезвоживают с получением карбамида. В результате реакций в секции синтеза получают водный раствор, содержащий мочевины, карбамат аммония и свободный аммиак (не связанный с карбаматом аммония), а также смесь газов: аммиак, CO_2 и небольшое количество инертных газов.

Большую часть непревращенного карбамата аммония, содержащегося в плаве синтеза, далее можно удалить и вернуть в виде исходных реагентов в стриппинг-процессе (или отпарке). Для этого водный раствор подвергается нагреву для разложения карбамата аммония на аммиак и диоксид углерода:



Образовавшиеся легколетучие растворенные газы одновременно с разложением карбамата аммония удаляют из раствора за счет контакта с потоком газа отпарки. Выбор в качестве газа продувки CO_2 обусловлен тем, что этот газ является составной частью потоков системы синтеза и мало растворим в плаве. Отпарка в токе CO_2 используется, например, в технологии ОАО «НИИК» UREON 2007, Stamicarbon ⁸. Технология фирмы Snamprogetti предусматривает стриппинг плава карбамида после реактора синтеза в токе аммиака.

В результате получают очищенный раствор карбамида и поток смеси газов, который конденсируют с образованием раствора карбамата аммония в конденсаторе высокого давления. Раствор карбамата аммония из конденсатора высокого давления направляют в зону реакции. Таким обра-

зом, секция синтеза включает реактор, стриппинг-колонну, конденсатор и, предпочтительно, но необязательно скруббер. Промышленные технологии получения карбамида находятся примерно на одном уровне по степени использования сырья, но отличаются решениями по аппаратному оформлению и технологическим связям потоков для минимизации энергопотребления ⁹ или увеличения производительности ¹⁰, условиями эксплуатации ¹¹. Конечным этапом технологических процессов синтеза карбамида является получение гранул товарного карбамида способами прилирования или грануляции, эффективное проведение которых обеспечивает конкурентоспособность продукции ¹².

Стриппинг-процесс – это массообменный процесс, вызванный нарушением исходного двухфазного равновесия газ-жидкость при добавлении в термодинамическую систему третьего компонента (в данном случае потока углекислого газа). При этом определенные компоненты в растворе (в данном случае аммиак и CO_2) десорбируются за счет снижения парциального давления до равновесного значения. Степень десорбции можно регулировать путем изменения количества потока газа ¹³.

Стриппинг-процесс занимает промежуточное положение между дистилляцией и абсорбцией в классическом понимании. Основное различие между стриппингом и дистилляцией заключается в методе разделения компонентов сырья. При дистилляции летучие вещества с помощью тепла превращаются в пар, а затем конденсируются и удаляются, в то время как при стриппинге молекулы объемной жидкой фазы поглощаются газообразным потоком при одновременном нагреве. Как и при дистилляции, летучие вещества с самыми низкими температурами кипения при контакте с газом в первую очередь десорбируются в газ.

Отличия проявляются и в конструктивном отношении. Для абсорбции, дистилляции и иногда стриппинг-процесса используют однотипное колонное оборудование с контактными устройствами различного вида, но при дистилляции сырье вводится в середине колонны, а при стриппинге – в верхней части стриппинг-аппарата. В технологии производства карбамида стриппинг представляет собой кожухотрубный теплообменник, в трубном процессе которого происходит взаимодействие между газовой и жидкой фазой, движущейся тонкой пленкой по внутренней поверхности трубок. В межтрубное пространство подается теплоноситель (обычно пар среднего давления 1–3 МПа) для обеспечения процесса разложения карбамата аммония и испарения из раствора легколетучих компонентов. Таким образом, произво-

дительность стриппинг-процесса зависит от поверхности теплообмена, а, следовательно, количества трубок. Для увеличения производительности установки приходится устанавливать либо громоздкие стриппинг-аппараты, либо параллельно несколько единиц оборудования.

Проблемой является также сложность распределения жидкости внутри каждой трубки и организация удовлетворительного контакта фаз в ней, а также контролируемого теплообмена по высоте трубки.

Внешняя стенка стриппинг-аппарата, которая выдерживает почти всю нагрузку избыточного внутреннего давления, состоит из толстого корпуса из одного или нескольких слоев углеродистой стали, толщина обычно варьируется от 20 до 350 мм. Трубный пучок длиной от 1 до 10 м закреплен между двумя перфорированными пластинами – трубными решетками. Количество трубок варьируется от 100 до 5000 трубок (может достигать 10000 для более крупного оборудования), их диаметр колеблется от 10 до 100 мм, толщина обычно составляет от 2 до 25 мм в зависимости от нагрузки и диаметра трубы. Промежуточные перегородки для поддержки труб обычно они изготавливаются из углеродистой стали и имеют толщину в несколько мм, поскольку не должны выдерживать никакой нагрузки под давлением.

В процессе эксплуатации основной проблемой является коррозия¹⁴ за счет высокой коррозионной активности контактирующих веществ и в принципе высокого коррозионного износа теплообменных аппаратов, в которых присутствуют процессы испарения. Кроме того, разложение карбамата аммония может вызвать побочную реакцию образования биурета $C_2H_5N_3O_2$, который может образоваться в большом количестве при нарушениях производственной технологии¹⁵ и является нежелательным продуктом.

Решение проблемы коррозии является довольно сложными из-за особой геометрии оборудования, поэтому предприняты попытки предотвратить коррозию с помощью подходящих накладок толщиной от 2 до 30 мм на подверженные коррозии поверхности. Например, известен стриппинг-реактор с трубным пучком из биметаллических трубок, изготовленных из углеродистой стали, изнутри облицованных цирконием (рис. 1), что решает проблемы с коррозией и экономически выгодно, но не решает проблему технологичности такого устройства, так как сталь и цирконий не свариваются друг с другом промышленно доступными методами¹⁶.

Кроме того, даже при условии применения данного способа в определенных областях теплообменника, подверженных воздействию более аг-

рессивных условий, особенно на поверхности трубной решетки и вблизи контактных поверхностей цирконий/сталь, могут возникать явления коррозии.

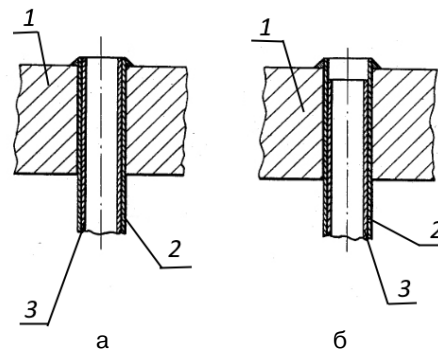


Рис. 1. Способ сварки внешней трубы из нержавеющей стали с антикоррозионной вставкой: а – сварка между внешней трубой и трубной решеткой без снятия внутренней трубы из циркония; б – сварка между внешней трубой и трубной решеткой после удаления внутренней трубы из циркония; 1 – трубная решетка; 2 – труба из нержавеющей стали; 3 – облицовка трубы из циркония

Одно из возможных решений этой проблемы показано в работе¹⁷. На рис. 2 схематически показана часть сечения трубной решетки согласно изобретению, в которую вставлена трубка, состоящая целиком из циркония. Трубная решетка выполнена из углеродистой стали толщиной 100–500 мм, покрыта слоем титана, на поверхности которого лежит облицовка, состоящая из тонкого слоя циркония. Слой циркония заканчивается близко к линии соединения горизонтальной трубной решетки с вертикальной стенкой оборудования, на расстоянии от 30 до 40 мм, удобном для соединения. Граница слоя может быть механически обработана для придания ему большей однородности или может заканчиваться сваркой с нижележащим титановым слоем. Таким образом, можно выполнять сварку взрывом для соединения защитной облицовки, не прибегая к сварке между различными металлами. В соответствии с этой технологией отдельные части трубной решетки после подготовки поверхностей накладываются друг на друга, расстояние между ними поддерживается постоянным с помощью калиброванных прокладок. На одной стороне полученной таким образом конструкции, над слоем циркония, размещается заряд взрывчатого вещества, который детонирует таким образом, что образующаяся ударная волна равномерно распространяется в противоположную сторону. Чрезвычайно высокое давление между поверхностями цирконий/титан и титан/сталь вызывает частичное взаимопроникновение поверхностных молекулярных слоев, а распространение давления с одной стороны на другую позволяет удалить все остаточные пу-

зырьки воздуха, что приводит к формированию соединения, аналогичного сварке. Этот способ проще и эффективнее по сравнению с обычными методами сварки для соединения титана и циркония, поскольку они не требуют использования инертной атмосферы и обеспечивают образование однородной металлургической связи по всей контактной поверхности двух металлических слоев. Таким образом, многослойная трубная решетка может быть изготовлена независимо от корпуса и присоединена к нему сваркой.

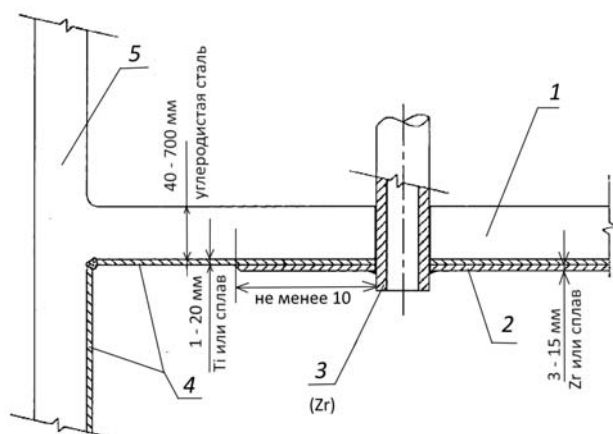


Рис. 2. Внутреннее устройство кожухотрубного теплообменника для работы с агрессивными жидкостями: 1 – трубная решетка; 2 – накладка; 3 – труба; 4 – облицовка; 5 – стенка кожуха

В¹⁸ утверждается, что можно гарантировать безопасность и надежность оборудования, используя в целях экономии трехслойную структуру только в зонах, подверженных серьезному риску коррозии. К таким зонам относится распределительная камера теплообменника и места соединения труб с трубной решеткой. Предлагается выполнять распределительные камеры и трубные решетки со стороны контакта с раствором карбамида из трех слоев материала. Первый слой выполнен из углеродистой стали с высокими механическими свойствами, такими как эластичность, пластичность и твердость. Второй слой толщиной от 1 до 40 мм состоит из нержавеющей стали (например, сталь AISI 316L, стали INOX, особенно 25/22/2 Cr/Ni/Mo, специальные аустенитно-ферритные стали и другие). Внешняя антикоррозионная облицовка выполнена из титана, циркония или одного из их сплавов. Трубки выполняют либо биметаллическими из нержавеющей стали, способной выдерживать разницу в давлении между внутренней и внешней сторонами трубы, со внутренней облицовкой из титана, циркония или сплава одного из них толщиной в диапазоне 1–20 мм, либо целиком из антикоррозионного материала. При производстве карбамида более предпочтительным материалом является цирконий чистотой

выше 97%. Соотношение между толщиной слоя нержавеющей стали и толщиной облицовочного слоя предпочтительно составляет от 1 до 20.

Преимуществом конструкции является ее технологичность (рис. 3). При изготовлении устройства свариваются детали, выполненные из родственных конструкционных материалов (например, непрерывной сваркой соединены наружная трубка и второй слой трубной решетки, циркониевая вкладка трубки и третий антикоррозионный слой).

В соответствии с обычной технологией изготовления накладок для оборудования наладку из нержавеющей стали вырезают и приваривают по краям к нижележащему наплаву из нержавеющей стали, заполняющему ряд канавок глубиной около 3 мм и шириной около 20 мм, предварительно выполненных на поверхности из углеродистой стали. Затем на второй слой устанавливают небольшую циркониевую пластину, действующую в качестве опоры, накладывают циркониевые пластины и приваривают друг к другу и к нижележащей циркониевой опоре. Технология сварки этого металла, а также титана и его сплавов, известна, но, как правило, более сложна, чем технология сварки стали, и должна выполняться в потоке инертного газа, обычно аргона.

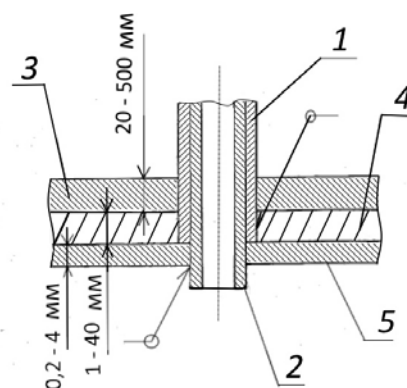


Рис. 3. Соединение биметаллической трубки с трубной решеткой: 1 – труба из нержавеющей стали; 2 – вкладка в трубу из циркония; 3 – трубная решетка из нержавеющей стали; 4 – защитный промежуточный слой из нержавеющей стали; 5 – циркониевая накладка

Этим способом можно также восстановить уже эксплуатируемое устройство, первоначальная облицовка которого нуждается в замене или ремонте из-за наличия значительной коррозии.

Трубки, выполненные из рекомендуемых в отрасли конструкционных материалов, тем не менее, также подвержены коррозии, особенно при температурах раствора карбамида в диапазоне 180–220 °С. Было обнаружено¹⁹, что коррозия происходит преимущественно в определенных вертикальных частях трубы в результате специ-

фического температурного профиля по вертикали и значительных размерах аппарата. Максимальная коррозия труб, например, наблюдается на расстоянии 70–90 % от эффективной длины трубы от верхней трубной решетки, т.к. в нижней части концентрация карбамата аммония низкая.

Коррозия труб возможна также за счет накопления конденсата в местах установки поперечных перегородок в межтрубном пространстве, особенно при значительных габаритах устройства. Сегментные перегородки представляют собой пластины с отверстиями для трубок, установленные с определенным шагом. В стриппинг-аппаратах заводов по производству карбамида такие перегородки обычно устанавливаются для улучшения теплообмена между паром и трубками за счет обеспечения желаемого режима течения пара. При соответствующем шаге перегородок сегментные перегородки служат не только для направления потока в полости корпуса, но также защищают трубки от повреждения вибрацией и предотвращают прогиб трубок. Трубки обычно вставляются в отверстия без значительного зазора (не более 2.0 мм). Как следствие, отверстия для труб в перегородках обычно не обеспечивают значительного отвода конденсата. В зоне накопления конденсата нарушается теплообмен, что приводит к локальным изменениям давления и температуры в других частях трубок, может вызывать локальные перегревы и коррозию внутренних поверхностей трубок.

Недостатком сегментных перегородок является также наличие «слепых зон», где скорость потока низкая и теплопередача слабая, в них происходит накопление загрязнений. Сегментные перегородки не обеспечивают защиту труб от вибрации и изгиба в тех случаях, когда имеют небольшой диаметр и тонкие стенки при большом количестве.

Наклон сегментных перегородок помогает предотвратить накопление конденсата. Угол наклона составляет, например, от 5 до 45° от горизонтали. Но наклонные перегородки имеют такой недостаток, как сложность выполнения эллиптических отверстий и монтажа.

Снизить риск локальной коррозии, вызванной такими причинами, возможно за счет использования решетчатой конструкции¹⁹ для предотвращения изгиба и вибрации труб.

Опорная конструкция (рис. 4) содержит полосы 1, расположенные в горизонтальной плоскости между трубами 2. Полосы имеют ширину менее 10 мм и накопление конденсата пара на них не возникает. Длина полос (в горизонтальной плоскости) более 1.0 м, высота полосы (по вертикали) 5–40 мм.

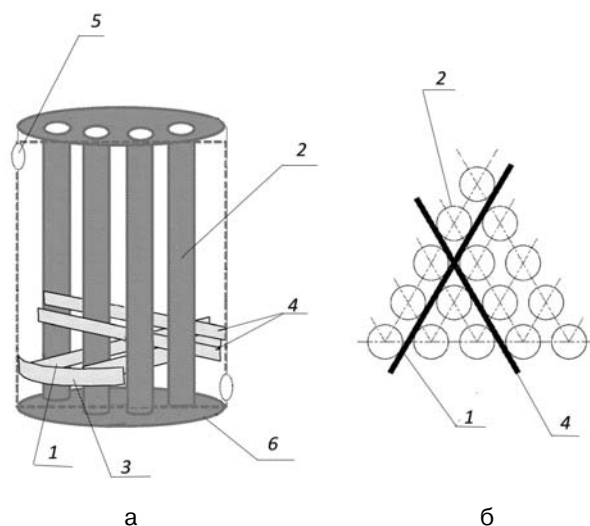


Рис. 4. Опорная конструкция: а – схема; б – сечение пучка труб; 1 – опорная полоса; 2 – труба; 3 – монтажное кольцо; 4 – перекрестные опорные полосы второго ряда; 5 – ввод среды в межтрубное пространство; 6 – трубная решетка

Полосы расположены в виде сетки, закреплены на круглом монтажном кольце, которое может быть снабжено одним или более вертикальным слоем полос, причем полосы в каждом слое параллельны друг другу, имеют разное направление в смежных слоях и точки пересечения. Угол между полосками в смежных слоях обычно соответствует расположению труб (например, 60°) в пучке, чтобы удерживать их. Таким образом, конструкция из полос представляет собой устойчивую горизонтальную решетку, которая снижает риск любых вибраций и изгиба. В процессе эксплуатации в полости кожуха на нижней трубной решетке может скапливаться некоторое количество конденсата. Это не влияет на теплопередачу теплоносителем или коррозию труб.

Известны вспомогательные опоры для пучка труб, представляющие собой стержневую конструкцию. Например, в²⁰ трубки поддерживаются с помощью внешнего кольца и жестко закрепленными в нем круглыми стержнями, каждый из которых проходит вдоль одной из диагональных полос и находится в поддерживающем контакте с трубами в этой полосе (рис. 5).

Для обеспечения условий устойчивости такой опоры требуется большое количество стержневых перегородок, в процессе эксплуатации длинные стержни перегородок легко начинают вибрировать, что может привести к их разрушению. Недостатком является также значительное гидравлическое сопротивление конструкции.

Снизить гидравлическое сопротивление опорной конструкции, исключить образование глухих зон, и, тем самым, ускоренную коррозию в

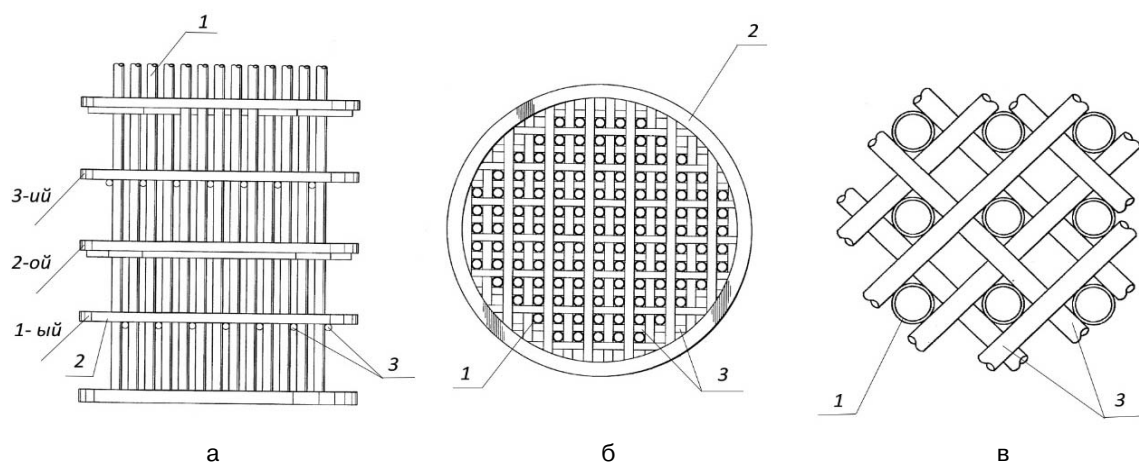


Рис. 5. Стержневая опорная конструкция трубного пучка: а – вид сбоку на трубный пучок; б – разрез; в – взаимное расположение опоры и труб трубного пучка с размещением по вершинам квадрата; 1 – труба; 2 – опорное кольцо; 3 – круглые стержни

них, возможно за счет уменьшения площади поперечного сечения опор по направлению потока. На рис. 6 показана опорная конструкция для трубного пучка из двух наборов крестообразно расположенных в одной плоскости параллельных полос, при этом требуемая поддержка обеспечивается размещением каждой полосы перегородки в наклонном положении под углом α к трубам и контактом в четырех точках. Перегородки закреплены на корпусе теплообменника с помощью кольца. Из рис. 6б видно, что наклон перегородки обеспечивает опору одной полосой двух рядов труб, так как левый нижний край полосы поддерживает один ряд труб, а правый верхний край – соседний. Естественно, что толщина s , ширина l , высота h и угол наклона пластины α подбирается в зависимости от характера расположения труб в трубном пучке и размеров труб.

Благодаря таким перегородкам может быть достигнут равномерный поток со стороны корпуса и хорошая теплопередача по всей длине труб с поверхностью нагрева, низкий уровень загрязнения. Потери давления невелики, поскольку только 10–20 % площади поперечного сечения со стороны корпуса покрыто перегородками.

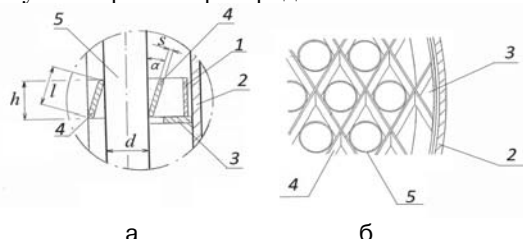


Рис. 6. Опорная конструкция: а – установка перегородки внутри корпуса; б – расположение опорных полос в случае размещения труб по вершинам треугольника; 1 – кольцо; 2 – корпус; 3 – опорное кольцо для крепления к корпусу; 4 – наклонные полосы; 5 – труба

Условием интенсивного протекания реакции и массообмена внутри трубки в процессе отпарки является развитая поверхность контакта фаз, а, значит, важно, чтобы пленка жидкости была равномерно распределена по внутренней поверхности труб без застойных и турбулентных зон, вызывающих значительный перепад давления по высоте трубы. В качестве устройств для равномерного распределения пленки жидкости используют различного вида наконечники на трубы.

Так, наконечник на рис. 7 может иметь открытый вверх конец для выпуска паров и газов или наглухо закрыт на верхнем конце с помощью головки, тогда газы выпускаются через одно или несколько боковых отверстий.

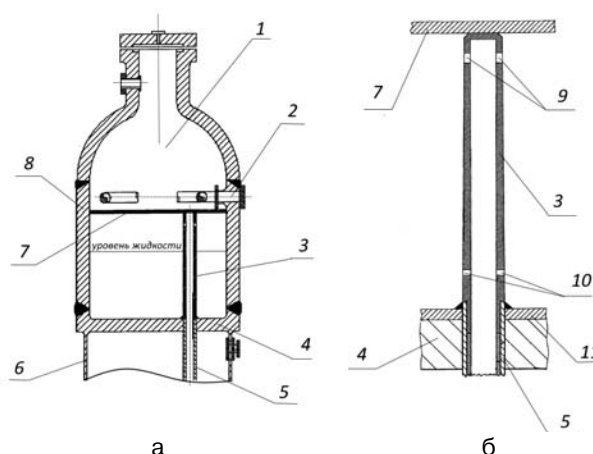


Рис. 7. Наконечник для распределения жидкости, используемый в установках высокого и среднего давления синтеза карбамида: а – схема установки; б – крепление к трубной решетке; 1 – верхняя распределительная камера; 2 – патрубок подачи жидкости; 3 – наконечник; 4 – трубная решетка; 5 – труба; 6 – кожух трубного пучка; 7 – опорная сетка; 8 – корпус распределительной камеры; 9 – отверстия для выпуска пара; 10 – отверстия для входа жидкости; 11 – антикоррозионная накладка на трубную решетку

Экспериментально было установлено, что коррозия труб протекает быстрее, если наконечники открыты сверху, так как высота столба жидкости при таких условиях постоянно изменяется²¹. В стенке наконечника расположены одно или несколько отверстий, чтобы обеспечить впуск и равномерное распределение жидкости по внутренним стенкам. Нижним концом наконечник крепится к трубе, иногда все наконечники фиксируют решеткой сверху для противодействия силе поднимающихся паров. Такие устройства применяются в промышленности на теплообменниках с вертикальным падением жидкости в различных областях. Вид в разрезе типичного наконечника, используемого в стрипперах высокого давления для синтеза мочевины, представлен на рис. 7 (показана одна труба).

Предложены различные усовершенствования данной конструкции, так как она обладает определенными недостатками. Главным из них остается коррозия, вызванная просачиванием жидкости. Исходя из своего назначения съемного устройства, наконечник не приварен к трубе, а просто опирается на нее. Из-за вибрации оборудования во время использования и под воздействием высокотемпературных жидкостей постепенная коррозия вызывает серьезные деформации верхнего конца труб и значительные потери жидкости, которая поступает в трубу не в заданном направлении, тем самым препятствуя равномерному образованию падающей пленки внутри трубы и создавая дополнительные риски коррозии.

В работе²² на наконечник дополнительно приварен по внешней стороне металлический отрезок трубы (рис. 8).

Между ним и цилиндрическим участком наконечника, выступающим вниз, имеется отверстие с прокладкой, которая выполняет функцию опоры между круглым основанием наконечника и верхним концом трубы. Точное позиционирование наконечника в трубе осуществляется за счет его посадки с натягом во внутреннюю полость трубы. Нижняя часть наконечника имеет усеченно-конический профиль длиной от 5 до 50 мм и обеспечивает равномерное растекание пленки жидкости по внутренней поверхности трубы в ламинарном режиме.

Круглая прокладка изготовлена из термостойкого и химически инертного материала (например, из политетрафторэтилена, фторированных эластомеров и др.), обеспечивает герметизацию наконечника по отношению к возможному просачиванию жидкости, придавая ему большую стабильность и устойчивость к механическим нагрузкам.

Наконечник содержит в верхней части одно или несколько отверстий для выхода паров, ниже – одно или более отверстий для входа жидкости.

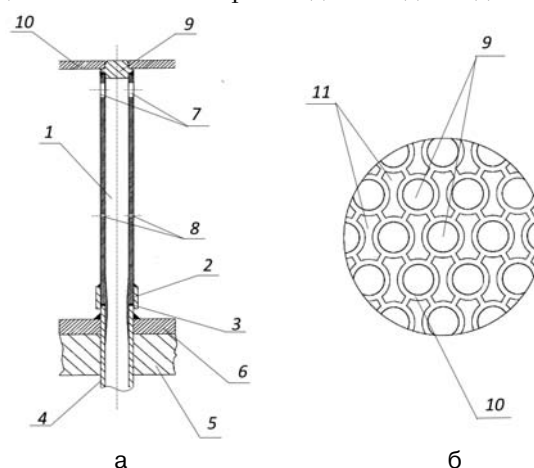


Рис. 8. Наконечник для распределения жидкости: а – разрез и крепление к трубной решетке; б – вид сверху опорной сетки: 1 – наконечник; 2 – отрезок трубы; 3 – прокладка; 4 – труба; 5 – трубная решетка; 6 – противокоррозионная накладка на трубную решетку; 7 – отверстия для выхода паров; 8 – отверстия для входа жидкости; 9 – пробка; 10 – сетка; 11 – пустоты для прохода паров

Верхняя часть наконечника закрывается пробкой, имеющей форму усеченного конуса, положение которой фиксируется с помощью сетки. Сетка препятствует просачиванию жидкости в зону соединения наконечника с трубой.

Как уже отмечалось, нарушения в условиях теплообмена приводят к снижению эффективности разложения карбамата аммония. В этом случае его избыточное количество проходит из стриппинг-аппарата в секцию извлечения, что приводит к ограничению производительности установки и чрезмерным выбросам аммиака. Эту проблему можно решить введением в верхнюю распределительную камеру газожидкостного сепаратора предпочтительно циклонного типа с тангенциальным вводом²³, который отделяет газовую фазу от жидкой фазы перед распределением жидкости по трубам теплообменника. Трубки теплообменника снабжены наконечником-распределителем жидкости. В результате жидкость равномерно распределяется по трубкам теплообменника, что позволяет избежать чрезмерной коррозии трубок и обеспечивает оптимальную эффективность аппарата.

В стриппинг-аппарате при отпаривании раствора карбамата аммония верхняя часть наиболее труб трубного пучка является наиболее подверженной коррозии, так как в ней более выражено испарение с образованием коррозионноактивных паров NH_3 , CO_2 и воды. Из-за коррозии трубок средний срок службы устройства составляет около 10–12 лет, тогда как в большинстве

случаев многие другие части устройства, в частности, корпус, все еще пригодны для использования. Трубный пучок подвергается полной или частичной замене, которая обычно предусматривает удаление корродированной части трубы.

Увеличить срок службы устройства можно, если предусмотреть возможность его поворота на 180° таким образом, чтобы опустить поврежденную верхнюю часть в нижнюю часть устройства, и поднять противоположную, еще не поврежденную соответствующую область вверх. Идея является рабочей в случае полной симметрии аппарата, ее реализация описана в работе ²⁴. Таким образом, срок службы устройства для удаления практически удваивается.

В целях промышленной безопасности необходимо постоянно контролировать уровень коррозии. При повреждении футеровки из-за высокого давления внутренняя коррозионная жидкость диффундирует в нижележащую промежуточную область и, если ее не обнаружить, вызывает быструю коррозию углеродистой стали, из которой изготовлен устойчивый к давлению корпус или трубная решетка. Для этого в определенных точках стенки корпуса выполняют небольшие дренажные отверстия. Обычно дренаж представляет собой небольшую трубку диаметром 8–15 мм, изготовленную из нержавеющей стали, титана или другого материала, устойчивого к коррозии, которая вставляется в слой углеродистой стали до тех пор, пока не достигнет поверхности под антикоррозийной футеровкой (или одним из ее слоев в случае многослойной футеровки). Количество сливных отверстий составляет от 2 до 4. Таким образом возможен контроль коррозии в случае использования многослойной стенки распределительной камеры.

Условия работы стриппинг-аппарата при производстве карбамида являются высококоррозионными из-за циркуляции и испарения в нем горячего и концентрированного раствора карбамата аммония ²⁵. При таких условиях наблюдается как язвенная коррозия (pitting corrosion), начинающаяся на поверхности и приводящая к образованию язв и полостей в металле, так и щелевая коррозия (crevice corrosion) в зазорах и трещинах, между двумя поверхностями в местах застоя раствора. Для предотвращения коррозии в процесс производства мочевины в качестве пассивирующего агента добавляют кислород ²⁶, обычно в составе потока воздуха, т.е. часть кислорода вместе с хромом в стали образует защитный слой оксида хрома на поверхностях из нержавеющей стали. Этот эффект используется в технологии, описанной, например, в ²⁷, и в настоящий момент исполь-

зуется на заводах по производстве карбамида по всему миру.

Технология имеет недостатки: опасность взрыва из-за использования кислорода, неравномерное распределение кислорода по объему аппарата из-за наличия двухфазной системы, а значит, снижение антикоррозионного эффекта в зонах с недостаточной концентрацией кислорода.

Известны различные аустенитные нержавеющие сплавы для эксплуатации изделий из них в высококоррозионных условиях, например, ²⁸. Обязательными компонентами в составе сплава являются никель (29–37 % мас.), хром (26–30 % мас.) и молибден (6.1–7.1 % мас.) или вольфрам (до 3.0% мас.). Никель повышает устойчивость к коррозионному растрескиванию и является одним из стабилизирующих аустенит элементов, уменьшая количество межкристаллитной фазы. Хром обеспечивает стойкость к точечной коррозии, но при содержании более 30% мас. образуются его соединения, которые отрицательно влияют на коррозионную стойкость. Молибден и вольфрам эффективно стабилизируют пассивирующую пленку, образующуюся на поверхности сплава, а также эффективно повышают устойчивость к точечной коррозии. Однако чрезмерно высокое содержание молибдена способствует образованию интерметаллических фаз и ухудшает обрабатываемость в горячем состоянии. Нежелательными примесями являются сера, фосфор, углерод, медь. Сплав обладает стойкостью к точечной коррозии, прочностью, сравнимой со сплавами на основе никеля, структурной стабильностью, высокой прочностью на растяжение и пластичностью, но при этом стойкость к коррозии подтверждена при температуре не выше 108°C , что недостаточно.

Проблема коррозии в условиях работы установки синтеза карбамида может быть решена за счет использования конструкционных материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью к карбамату аммония, в частности. Известные материалы (такие как цирконий, ниобий, титан) в чистом виде не обладают требуемыми конструктивными свойствами или уступают в них углеродистой стали. В настоящее время активно развивается направление создания двухфазных сталей (duplex steel) ^{29–31} для решения проблемы пассивной коррозии в технологии карбамида высокого давления, хотя известны из уровня техники ферритные сплавы, которые могут работать в условиях синтеза мочевины аналогично вышеупомянутым двухфазным сталям, но значительно дешевле их ³².

Двухфазной или аустенитно-ферритной маркой называют сталь, потому что ее структура состоит из двух фаз: аустенита (гранецентрирован-

ная кубическая решетка) и феррита (объемноцентрированная кубическая решетка) примерно в равных пропорциях, но имеющих разный состав. Эти марки нержавеющей стали имеют повышенное содержание хрома и легированы различными компонентами, которые распределены неравномерно между фазами.

Наличие проблемы увеличения срока службы специального оборудования установок по производству карбамида объясняет причину множества разработок двухфазных сплавов для него. Проблемы, решаемые при создании таких сталей, состоят не только в подборе состава, обеспечивающего химическую устойчивость в среде карбамата аммония при температурах выше 200 °С, но и обеспечении стабильности микроструктуры стали при обработке, например, сваркой.

Аустенитно-ферритная сталь, известная под торговой маркой Safurex®³³, обладает пониженной скоростью коррозии и требует меньшего содержания кислорода для пассивации. Эта сталь содержит, помимо прочих ингредиентов, следующие элементы: Mn (0.3–4 % мас.), Cr (28–35 % мас.), Ni (3–10 % мас.), Mo (1.0–4.0 % мас.), N (0.2–0.6 % мас.), Cu (до 1.0 % мас.), W (до 2.0 % мас.). Сталь коррозионноустойчива в среде карбамата аммония в присутствии кислорода, но если его содержание опускается ниже предельного уровня, начинается коррозия, особенно при повышенной температуре.

Каждый легирующий компонент несет свою функцию в составе сплава, причем содержание его влияет на достигаемый эффект.

В этих сталях помимо железа, составляющего небольшой процент по массе, всегда присутствует хром, с целью получения высокой коррозионной стойкости в состав вводят молибден и вольфрам. При синтезе мочевины содержание Cr имеет большое значение для коррозионной стойкости, и поэтому оно должно быть как можно более высоким. Однако существует баланс между высоким содержанием хрома и хорошей стабильностью микроструктуры. Аустенитобразующим является никель, его количество определяет равновесие между фазами, однако никель может образовывать сильный комплекс с аммонием, что нежелательно. Марганец стабилизирует аустенит, добавляется для повышения растворимости азота и взаимозаменяем с никелем. Кобальт взаимозаменяем с никелем в составе двухфазных сплавов, но обладает и собственными уникальными эффектами: укрепляет ферритовую матрицу и уменьшает образование и выпадения кристаллов интерметаллидов³⁴.

Азот также входит в состав аустенита и повышает стабильность его микроструктуры, задер-

живая образование интерметаллических фаз и увеличивая прочность металлической матрицы, влияя на распределение Cr, Mo и Ni в аустенитной и ферритной фазах. Более высокое содержание N увеличивает относительную долю Cr и Mo в аустенитной фазе, что означает, что аустенит становится более устойчивым к коррозии при сохранении стабильности структуры. Однако растворимость азота ограничена, его слишком высокое содержание увеличивает риск образования нитридов хрома, что, в свою очередь, отрицательно влияет на коррозионную стойкость.

Высокое содержание хрома и азота приводит к ухудшению обрабатываемости сплава в горячем состоянии, поэтому максимальное значение этих компонентов ограничено³⁵.

Нежелательными компонентами в аустенитно-ферритных сплавах являются: углерод из-за риска образования карбидов и, как следствие, снижения коррозионной стойкости; сера – из-за образования легкорастворимых сульфидов; фосфор может оказывать неблагоприятное воздействие, например, на пластичность при горячей обработке, свариваемость и коррозионную стойкость. В качестве раскисляющей добавки при производстве стали используется кремний, но его применение также нежелательно при получении двухфазных сплавов, так как он снижает растворимость азота.

Содержание ферритной фазы в дуплексной нержавеющей стали имеет значение для коррозионной стойкости. Двухфазные нержавеющие стали изготавливают различными способами, в зависимости от состава, как традиционными – литьем с последующей горячей и / или холодной обработкой и необязательной дополнительной термообработкой, так и, например, методом горячего изостатического прессования.

Некоторые исследователи³⁶ предлагают расчетные формулы определения соотношения между образующими сплав компонентами, облегчающие подбор состава, обеспечивающего заявленные свойства сплава.

Таким образом, аустенитно-ферритные стали демонстрируют более низкие скорости пассивной коррозии (не более 0.12 мм/год) при высоких температурах (выше 180 °С) в контакте с жидкостями, содержащими карбамат аммония, в бескислородных условиях и подходят для изготовления труб, распределительных камер и других элементов аппаратов технологии синтеза карбамида. В особо тяжелых условиях эксплуатации коррозионную стойкость двухфазных нержавеющих сталей можно дополнительно повысить за счет соединения со слоем из циркония или циркониевого сплава.

Литература

1. Patent WO2019123354. Duplex stainless steels and uses thereof / Paci G., Quattrocchi M., Carlessi L., Serrafiero A. // 2018.
2. Maxwell G. Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2017. – 411 p.
3. Patent №3984469 USA. Process for production of urea / Guadalupi M., Zardi U., Milanese S. D., Lagana V. // 1976.
4. Patent DE3228594A1 Germany. Method for producing urea / Umberto Zardi // 1983.
5. Сергеев Ю.А., Кузнецов Н.М., Чирков А.В. Карбамид: свойства, производство, применение. – Нижний Новгород: Кварц, 2015. – 544 с.
6. Green Don W., Southard Marylee Z. Perry's Chemical Engineers' Handbook. – McGraw-Hill, 2018. – 2352 p.
7. Kirk R.E. Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley-Interscience, 1983. – V.23. – 1330 p.
8. Петров В.И., Мадьяров Р.Р., Хайруллин Р.Р., Аюпов И.М. Анализ технологических схем производства карбамида // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – №8. – С.148-150.
9. Li H.-M., Wei P. Study on technology development of CO₂ stripping urea. Xiandai Huagong // Modern Chemical Industry. – 2018. – №38. – Pp.200-203.
10. Сергеев Ю.А. Реконструкция агрегатов карбамида с целью увеличения производительности и снижения затрат // Химическая техника. – 2011. – №3. – С.17-21.
11. Солдатов А.В., Шестаков Н.А. Строительство агрегата карбамида с использованием существующего резервного оборудования // Химическая техника. – 2017. – №7. – С.24-27.
12. Таран Ю.А., Таран А.В. Модернизация действующих производств азотосодержащих минеральных удобрений и пористой аммиачной селитры под выпуск ресурсо-энергосберегающих, экологически безопасных продуктов повышенного качества // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – №1. – С.5-18.
13. Lu X., Zhang X., Gao N., Zhang B., Xiang X., Xu H. Experimental Study on Urea Hydrolysis for Ammonia With Steam Stripping. Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao // Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering. – 2018. – №38. – Pp.6616-6622.
14. Baboo P. Urea Stripper Tube Leakage // International Journal of Engineering Research & Technology. – 2018. – №7. – Pp.108-116.
15. Nurisman E., Putri M., Bidari M. Analisis Performa Persentase Stripping dan Efisiensi Panas Stripper (DA-101) pada Unit Sintesa Urea PUSRI-II B // Journal of Chemical Process Engineering. – 2022. – №7. – Pp.109-116.
16. Patent №S4899813A USA. Process and apparatus for the synthesis of urea and material used in it / Menicatti S., Miola C., Milanese S. D., Granelli F. // 1990.
17. Patent №2730393A1 Canada. Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids/ Sanfilippo D., Mairano L., Gianazza A., Carlessi L. // 2009.
18. Patent №1503837B1 EP. Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids/ Gandolfi G., Merelli G., Scotto A., Testa G.P. // 2005.

References

1. Paci G., Quattrocchi M., Carlessi L., Serrafiero A. [Duplex stainless steels and uses thereof]. Patent no.WO2019123354, 2018.
2. Maxwell G. [Synthetic Nitrogen Products: A Practical Guide to the Products and Processes]. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2017. 411 p.
3. Guadalupi M., Zardi U., Milanese S. D., Lagana V. [Process for production of urea]. Patent USA no.3984469, 1976.
4. Zardi U. [Method for producing urea]. Patent Germany no.DE3228594A1, 1983.
5. Sergeev Yu. A., Kuznetsov N.M., Chirkov A.V. *Karbamid: svoystva, proizvodstvo, primeneniye* [Urea: properties, production, application]. Nizhniy Novgorod, Kvarts Publ., 2015, 544 p.
6. Green Don W., Southard Marylee Z. [Perry's Chemical Engineers' Handbook]. McGraw-Hill, 2018, 2352 p.
7. Kirk R.E. [Encyclopedia of Chemical Technology]. Wiley-Interscience, 1983, vol.23, 1330 p.
8. Petrov V.I., Mad'yarov R.R., Khairullin R.R., Ayupov I.M. *Analiz tekhnologicheskikh skhem proizvodstva karbamida* [Analysis of technological schemes for the production of urea]. *Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2015, no.8. pp.148-150.
9. Li H.-M., Wei P. [Study on technology development of CO₂ stripping urea. Xiandai Huagong]. *Modern Chemical Industry*, 2018, no.38(10), pp.200-203.
10. Sergeev Yu. A. *Rekonstruktsiya agregatov karbamida s tsel'yu uvelicheniya proizvoditel'nosti i snizheniya zatrat* [Reconstruction of urea units to increase productivity and reduce costs]. *Khimicheskaya tekhnika* [Chemical engineering], 2011, no.3, pp.17-21.
11. Soldatov A.V., Shestakov N.A. *Stroitel'stvo agregata karbamida s ispol'zovaniem sushchestvuyushchego rezervnogo oborudovaniya* [Construction of a urea plant using existing backup equipment] *Khimicheskaya tekhnika* [Chemical engineering], 2017, no.7, pp.24-27.
12. Taran Yu.A., Taran A.V. *Modernizatsiya deistvuyushchikh proizvodstv azotosoderzhashchikh mineral'nykh udobreniy i poristoy ammiachnoi selitry pod vypusk resurso-energoberegayushchikh, ekologicheskii bezopasnykh produktov povyshennogo kachestva* [Modernization of existing production facilities of nitrogen-containing mineral fertilizers and porous ammonium nitrate for the production of resource- and energy-saving, environmentally friendly products of high quality]. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya* [The chemical industry today], 2015, no.1, pp.5-18.
13. Lu X., Zhang X., Gao N., Zhang B., Xiang X., Xu H. [Experimental study on urea hydrolysis for ammonia with steam stripping. Zhongguo Dianji Gongcheng Xuebao]. *Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering*, 2018, no.38. pp.6616-6622.
14. Baboo P. [Urea Stripper Tube Leakage]. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2018, no.7, pp.108-116.
15. Nurisman E., Putri M., Bidari M. [Analisis Performa Persentase Stripping dan Efisiensi Panas Stripper (DA-101) pada Unit Sintesa Urea PUSRI-II B]. *Journal of Chemical Process Engineering*, 2022, no.7, pp.109-116.
16. Menicatti S., Miola C., Milanese S. D., Granelli F. [Process and apparatus for the synthesis of urea and material used in it]. Patent USA no.US4899813A, 1990.

19. Patent №2020/ 246886 A1, WO. Urea plant with stripper and stripping method / Gevers L. W., Gonzalez J. C. // 2020.
20. Patent №5642778A USA. Rod baffle heat exchangers / Cecil C. Gentry // 1996.
21. Patent №83365A1 Luxembourg. Device for dispensing a liquid in the form of a thin film in vertical heat exchangers / V Lagana // 1982.
22. Patent №2010/ 128371A2 WO. Tube bundle equipment with liquid flow regulator elements / Gianazza A., Carlessi L. // 2010.
23. Patent №2011/ 020732A2 WO. An apparatus for the decomposition of non-converted ammonium carbamate in urea solutions in a urea synthesis process / Mennen J. H., Gerardus Eijkenboom J. M. // 2011.
24. Patent №1195194A1 EP. Improved apparatus for carbamate decomposition and ammonia and carbon dioxide stripping from urea solutions / Rizzi E. // 2000.
25. Galakhova A., Kadisch F., Mori G., Heyder S., Wieser H., Sartory B., Wosik J., Schwarz S., Burger S. Corrosion of 1.4016 Ferritic Steel by Urea at High Temperature // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2023. – №32.
26. Патент №2396253 РФ. Способ получения мочевины и установка для его осуществления / Царди Ф. / Б.И. – 2010. – №22.
27. Patent №4758311A USA. Method for avoiding the corrosion of the strippers in the urea manufacturing plants / Pagani G., Faita G., Grassini U. // 1988.
28. Patent №2017067999A1 WO. New austenitic stainless alloy / Kivisakk U., Atonnsson K., Stenvall P. // 2017.
29. Patent №1340829A1 EP. Duplex stainless steel for urea manufacturing plants / Y. Yamadera, E. Nagashima // 2003.
30. Patent №2015099530A1 WO. Corrosion resistant duplex steel alloy, objects made thereof, and method of making the alloy/ Larsson L., Gullberg D., Kivisakk U., Ostlund M., Antonius Scheerder A.A. // 2015.
31. Patent №2801396A1 EP. Use of duplex stainless steel in an ammonia-stripping of urea plants/ Sscotto A., Zardi F. // 2017.
32. Патент №2827830 РФ. Применение ферритной стали в секции высокого давления для производства мочевины / Марроне Л. // 2024.
33. Patent №1995000674A1 WO. Ferritic-austenitic stainless steel and use of the steel / Kangas P., Walden B., Berglund G., Nicholls M. // 1995.
34. Patent №19834A WO. Duplex stainless steels and uses thereof. / Carlessi L., Paci G., Quattrocchi M., Serrafiero A. // 2021.
35. Patent №2017014632A1 WO. Duplex stainless steel and use thereof. / Gullberg D., Haraldsson C., Wilson A., Antonius Scheerder A. A., Anguah Ofei K. // 2017.
36. Патент №2804361 РФ. Коррозионностойкая двухфазная нержавеющая сталь / А. Л. Фернандес, М. Р. Родригес // Б.И. – 2023. – №28.
17. Sanfilippo D., Mairano L., Gianazza A., Carlessi L. [Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids]. Patent Canada no.2730393A1, 2009.
18. Gandolfi G., Merelli G., Scotto A., Testa G.P. [Tube-bundle equipment for processing corrosive fluids]. Patent EP no.EP1503837B1, 2005.
19. Gevers L. W., Gonzalez J. C. [Urea plant with stripper and stripping method]. Patent WO no.WO 2020246886, 2020.
20. Cecil C. [Gentry Rod baffle heat exchangers]. Patent USA no.US5642778A, 1996.
21. Lagana V. [Device for dispensing a liquid in the form of a thin film in vertical heat exchangers]. Patent Luxembourg no.LU83365A1, 1982.
22. Gianazza A., Carlessi L. [Tube bundle equipment with liquid flow regulator elements]. Patent WO no.WO2010128371, 2010.
23. Mennen J.H., Gerardus Eijkenboom J.M. [An apparatus for the decomposition of non-converted ammonium carbamate in urea solutions in a urea synthesis process]. Patent WO no.WO2011020732, 2011.
24. Rizzi E. [Improved apparatus for carbamate decomposition and ammonia and carbon dioxide stripping from urea solutions]. Patent EP no.EP1195194A1, 2000.
25. Galakhova A., Kadisch F., Mori G., Heyder S., Wieser H., Sartory B., Wosik J., Schwarz S., Burger S. [Corrosion of 1.4016 Ferritic Steel by Urea at High Temperature]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, no.32.
26. Tsardi F. *Sposob polucheniya mocheviny i ustanovka dlia ego osushchestvleniya* [Method for obtaining urea and installation for its implementation]. Patent RF no.2396253, 2010.
27. Pagani G., Faita G., Grassini U. [Method for avoiding the corrosion of the strippers in the urea manufacturing plants]. Patent USA no.US4758311A, 1988.
28. Kivisakk U., Atonnsson K., Stenvall P. [New austenitic stainless alloy]. Patent WO no.WO2017067999, 2017.
29. Yamadera Y., Nagashima E. [Duplex stainless steel for urea manufacturing plants]. Patent no.EP1340829, 2003.
30. Larsson L., Gullberg D., Kivisakk U., Ostlund M., Antonius Scheerder A.A. [Corrosion resistant duplex steel alloy, objects made thereof, and method of making the alloy]. Patent no.WO2015099530, 2015.
31. Scotto A., Zardi F. [Use of duplex stainless steel in an ammonia-stripping of urea plants]. Patent no.EP2801396, 2017.
32. Marrone L. *Primenenie ferritnoy stali v seksii vysokogo davleniya dlia proizvodstva mocheviny* [Use of ferritic steel in the high-pressure section for the production of urea]. Patent RF no.2827830, 2024.
33. Kangas P., Walden B., Berglund G., Nicholls M. [Ferritic-austenitic stainless steel and use of the steel]. Patent no.WO1995000674, 1995.
34. Carlessi L., Paci G., Quattrocchi M., Serrafiero A. [Duplex stainless steels and uses thereof]. Patent no.OA19834A, 2021.
35. Gullberg D., Haraldsson C., Wilson A., Antonius Scheerder A. A., Anguah Ofei K. [Duplex stainless steel and use thereof]. Patent no.WO2017014632, 2017.
36. Lopes A.F., Rodrigues M.R. *Korrozionnostoykaya dvukhfaznaya nerzhavayushchaya stal'* [Corrosion-resistant duplex stainless steel]. Patent RF no.2804361, 2023.