

尿素产品缩二脲高的原因分析及处理

李维琪*

呼伦贝尔金新化工有限公司, 内蒙古 021000

摘要: 尿素的生产过程中不可避免的伴随着副产物缩二脲的生成, 产品中缩二脲含量过高, 农作物施肥后会导致烧苗、烧根, 造成肥害, 所以降低尿素产品缩二脲含量是提高产品质量需要解决的首要问题。本文主要阐述了呼伦贝尔金新化工有限公司由最初低负荷运行转入高负荷运行后降低产品缩二脲的处理过程和方法, 最终保证尿素产品质量为优等品。

关键词: 缩二脲; 蒸发; 温度; 压力

一、概述

缩二脲是尿素生产中不可避免的副产物, 并且是尿素产品质量指标中的关键指标。尿素产品中缩二脲含量高对农作物施肥后会导致烧苗、烧根、造成肥害, 所以降低尿素产品缩二脲含量是各尿素生产厂家产品质量控制的首要问题^[1]。

在常压下, 加热干燥固体尿素到高于它的熔点温度时, 两分子尿素缩合生成难溶于水的缩二脲并放出气氨, 反应方程式为:



从反应机理及方程式可以看出, 影响缩二脲生成的主要原因有温度、停留时间和氨分压, 尿素浓度越高、氨分压越低、停留时间越长, 越有利于缩二脲的生成。尿素生产过程中合成系统和循环系统温度高但氨的分压较高, 因此缩二脲的生成量少; 蒸发系统温度高、氨分压低, 所以尿素生产过程中缩二脲的产生主要是在蒸发系统。要减少蒸发系统缩二脲的生成只能通过降低停留时间, 所以蒸发系统一般采用高负压操作以提高尿液在设备内的流速、减少停留时间^[2]。

二、装置现状

呼伦贝尔金新化工有限公司5080项目尿素装置采用荷兰Stamicarbon公司2000TM二氧化碳汽提法工艺, 设计能力为2860吨/天。尿素装置2012年7月首次投料开车, 开车初期由于运行负荷较低(50%~75%), 导致产品中缩二脲含量偏高, 通过分析缩二脲的生成主要工段在蒸发系统。为了在低负荷下降低产品中缩二脲含量, 对蒸发加热器换热面积进行核算, 最终对蒸发一、二段加热器的列管进行堵管, 通过以减少换热器换热面积及物料停留时间的方式降低了产品中的缩二脲。最终保证装置运行负荷为70%左右时(装置长期处于该负荷运行), 产品中缩二脲的含量能达到优等品($\leq 0.9\%$)的要求^[3]。

2016年8月, 公司“填平补气”项目壳牌装置开车后, 尿素装置达到满负荷运行。理论上讲装置运行负荷越高, 物料在各系统内停留时间越短, 产品中缩二脲含量会降低。但事实恰恰相反, 尿素装置满负荷运行以后, 产品中的缩二脲含量基本维持在0.9%~0.94%, 不能完全达到国家标准要求的优等品指标。针对该问题生产运营中心成立攻关小组对产品缩二脲高进行分析查找原因^[4]。

三、原因分析

缩二脲的生成存在与整个尿素生产过程中, 要找出最终产品中缩二脲含量高的原因, 需通过对每一个系统分段取样, 最终从生成缩二脲最多的系统分析原因并解决问题。按该思路我们在装置稳定运行期间, 对各系统的缩二脲进行取样分析(如表1)。高压系统汽提塔出口至尿液槽中, 缩二脲生成量(1)及指标均低于设计值要求, 但尿液槽至产品工段中, 缩二脲生成量(2)高于设计值, 即产品中缩二脲含量高的主要原因在蒸发系统^[5]。

*通讯作者: 李维琪, 1987年2月, 男, 汉族, 甘肃庆阳人, 现任呼伦贝尔金新化工有限公司生产运营中心副经理, 化工工艺工程师, 大学本科。研究方向: 氮肥生产和研发方向。

表1 尿素装置各系统缩二脲生成情况

| 日期 | 汽提塔 | 缩二脲生成量 (1) | 尿液槽 | 缩二脲生成量 (2) | 产品 |
|------------|------|------------|------|------------|------|
| 单位 | % | % | % | % | % |
| 设计值 | 0.23 | 0.12 | 0.35 | 0.5 | 0.85 |
| 2016年9月1日 | 0.29 | 0.05 | 0.34 | 0.57 | 0.91 |
| 2016年9月13日 | 0.26 | 0.12 | 0.38 | 0.54 | 0.92 |
| 2016年9月15日 | 0.29 | 0.06 | 0.35 | 0.56 | 0.91 |
| 平均值 | 0.28 | 0.08 | 0.36 | 0.56 | 0.91 |

初步确定了缩二脲主要是在蒸发系统内生成，我们细化分析方法，对蒸发系统内各设备出口的缩二脲生成情况进行取样分析。通过表2的分析结果可知，从尿液槽经过一段蒸发后缩二脲的生成量大于设计值约0.18%左右，其余系统各部位缩二脲的生成量基本与设计值相符，也就是说缩二脲的生成主要是在一段蒸发过程中。带着该问题我们对一段蒸发过程中缩二脲含量高的原因做如下分析：

表2 蒸发系统各部位缩二脲分布表

| 日期 | 项目 | 缩二脲含量 | | | | 缩二脲生成量 | | |
|-------------------|----|-------|------|------|------|--------|-------|-------|
| | | 尿液槽 | 一段蒸发 | 二段蒸发 | 产品 | 尿液槽与一段 | 一段与二段 | 二段与产品 |
| 设计值 | | 0.35 | 0.54 | 0.66 | 0.85 | 0.19 | 0.12 | 0.19 |
| 2016年11月9日 16:00 | | 0.38 | 0.78 | 0.83 | 0.87 | 0.4 | 0.05 | 0.04 |
| 2016年11月10日 16:00 | | 0.36 | 0.75 | 0.83 | 0.86 | 0.39 | 0.08 | 0.03 |
| 2016年11月11日 10:00 | | 0.38 | 0.74 | 0.85 | 0.87 | 0.36 | 0.11 | 0.02 |
| 2016年11月12日 16:00 | | 0.34 | 0.67 | 0.85 | 0.87 | 0.33 | 0.18 | 0.02 |
| 平均值 | | 0.36 | 0.73 | 0.84 | 0.87 | 0.37 | 0.11 | 0.03 |

(一) 温度的控制

蒸发系统一、二段之间的连接管道为U型管，最小垂直高度为5.75米（如图1），其设计高度根据蒸发一、二段的压差为依据。现一段压力为33 kPa、二段压力为5 kPa，压差为28 kPa，即U型管内的液位高度约为2.4米。一段蒸发温度计TI4101现场位置距U型管底部垂直距离为3.6 m（如图1）。从温度计TI4101的现场位置及设计规范要求，其所在的位置没有完全浸入在液相区域内，与设计规范不符，从而温度的指示值存在偏差，对实际温度的控制有一定的影响^[6]。

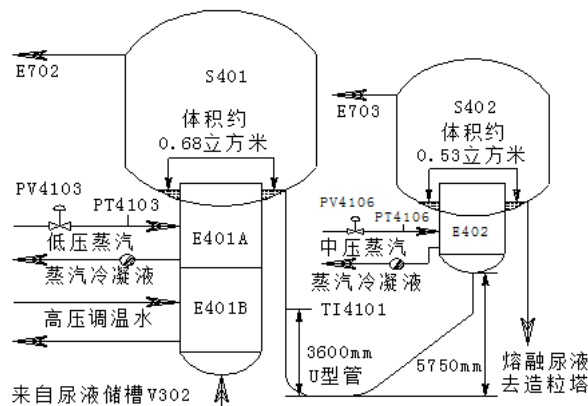


图1 尿素装置蒸发系统流程图

(二) 蒸发换热器堵管

装置低负荷运行期间，为了减低产品缩二脲对蒸发加热器的换热列管进行部分堵管。其中一段堵管率为17.5%，并取消了一段蒸发加热器E401B；二段蒸发堵管率为34.9%，其所对应的换热面积也相应减少。现装置高负荷运行

后, 换热器换热面积不足, 为了保证蒸发系统的温度及正常运行, 只有通过提高加热蒸汽的压力来提供尿液蒸发过程中所需要的热量。所以蒸发系统换热器堵管及取消E401B导致二段蒸发加热器E401A、E402加热蒸汽压力高。

另外由于蒸发加热器堵管时均是利用四氟材质的可拆卸堵头堵管。在蒸发堵头拆除过程中发现很多堵头有松动现象, 并且蒸发一段加热器有十多根列管已被尿素结晶堵塞。这就说明在生产过程中因一些堵头的松动导致尿液进入列管内不断积存、溶解, 长时间的加热及停留也是增加缩二脲的生成的一个方面。

(三) 加热蒸汽

蒸发系统分为两段, 一段蒸发加热器为两段换热器E401A/B (如图1), 其中E401A的加热蒸汽来自装置自产饱和和低压蒸汽包V904, 其目前控制压力0.48 MPa, 与设计压力0.34 MPa偏差较大 (主要原因是为了维持合成系统的转化率及稳定运行), 低压蒸汽通过减压阀PV4103减压后压力为0.31 MPa, 较设计值0.27 MPa偏高。

从表3可以看出, 一段蒸发加热蒸汽压力与设计值基本相符, 但蒸汽温度高于设计值10℃左右。二段蒸发加热器E402的加热蒸汽来自中压蒸汽饱和器V909, 其控制压力及温度与设计值相当, 通过二段蒸发加热蒸汽减压阀减压后压力高于设计值约0.16 MPa。蒸发加热蒸汽温度及压力均高于设计值较多, 这是一段蒸发缩二脲生成量大的一个原因。

表3 蒸发二段加热蒸汽压力及温度对比

| 项目 \ 位号 | V904 | | E401A | E401B | | V909 | | E402 |
|---------|------|-------|-------|-------|-----|------|-------|------|
| | 压力 | 温度 | 压力 | 压力 | 温度 | 压力 | 温度 | 压力 |
| 单位 | MPa | ℃ | MPa | MPa | ℃ | MPa | ℃ | MPa |
| 设计值 | 0.34 | 147.2 | 0.27 | 1.15 | 130 | 0.78 | 174.3 | 0.49 |
| 最高 | 0.52 | 158 | 0.35 | 1.15 | 142 | 0.84 | 177.8 | 0.74 |
| 最低 | 0.48 | 155 | 0.3 | 1.15 | 131 | 0.8 | 176 | 0.64 |
| 平均 | 0.49 | 157 | 0.31 | 1.15 | 138 | 0.84 | 177.8 | 0.65 |

(四) 液位控制

缩二脲的形成随停留时间的增加而增加, 通过前期装置的运行经验, 我们将合成系统汽提塔的液位、精馏塔液位、尿液槽液位降至最低限操作, 这样可以有效减少尿素的停留时间, 从而可以有效降低缩二脲的生成。

(五) 真空度

现装置运行负荷较高, 蒸发一段真空低且波动较大, 在33 kPa~43 kPa之间波动 (设计值为33 kPa), 一段真空下降会导致尿液在一段分离器内的浓度下降, 同时一段加热器内尿液流速降低、停留时间增加。一段蒸发浓度的降低会使二段蒸发的负荷增加, 二段真空也会受到一定程度的影响。通过检查一段喷射泵未发现异常现象, 现怀疑一段真空喷射泵能力较小, 不能完全满足装置超负荷生产需要^[7]。

(六) 分离器积液问题

蒸发分离器S401、S402底部液相出口距离设备低点有段距离, 不能完全将分离器内的尿液排空, 保证分离器内无积存的尿液。如图1所示换热器伸入分离器内低点至分离器液相出口管线之间的阴影部分, 该部分积存的尿液不能及时排出时会增加尿液的停留时间, 其中一段蒸发积液量约0.68 m³、二段蒸发积液量约0.53 m³, 这部分尿液停留时间增加会产生更多的缩二脲。

四、解决方案及效果

(一) 拆除蒸发二段堵管

通过研究分析, 蒸发加热蒸汽压力均高于设计值的原因是蒸发加热器堵管后换热面积降低, 换热器列管内液膜厚度增加, 为了保证一定的蒸发量及加热温度, 只有高的蒸汽压力才能提供蒸发所需要的热量, 所以最终决定拆除二段蒸发换热器的堵管。

2016年10月17日拆除二段蒸发加热器E402堵管, 装置开车后二段蒸发加热器的加热蒸汽压力降低了0.13 MPa (如表4), 二段蒸发加热蒸汽压力下降后, 将一段蒸发温度由128℃降至127℃, 但产品缩二脲无明显降低趋势。11月9日利用停车机会对一段蒸发加热器堵管进行拆除, 拆除后一段蒸发加热蒸汽压力下降至0.29 MPa, 产品缩二脲略有降低。蒸发加热器堵管全部拆除装置开车运行稳定后, 蒸发加热器的加热蒸汽压力均降低至与设计值相当。

表4 蒸发系统堵管拆除前后参数表

| 项目 | 位号 | PIC4103 | PIC4106 | FI6104 | TIC4101 | TIC4102 | 缩二脲 |
|-----------|------------------|---------|---------|--------|---------|---------|------|
| | 时间 | MPa | MPa | t/h | ℃ | ℃ | % |
| 堵头拆除前 | 2016年8月13日9:00 | 0.35 | 0.74 | 124.86 | 127.97 | 137.14 | 0.92 |
| | 2016年8月20日9:00 | 0.33 | 0.64 | 127.25 | 128.04 | 135 | 0.92 |
| | 2016年8月21日9:00 | 0.3 | 0.65 | 124.56 | 128.01 | 135.03 | 0.9 |
| | 2016年8月22日9:00 | 0.32 | 0.66 | 124.72 | 128 | 135.02 | 0.92 |
| E402堵头拆除后 | 2016年10月17日9:00 | 0.36 | 0.52 | 125.75 | 127.1 | 135.46 | 0.9 |
| | 2016年10月19日9:00 | 0.38 | 0.51 | 125.74 | 127.12 | 135.61 | 0.93 |
| | 2016年10月20日9:00 | 0.36 | 0.52 | 124.86 | 127 | 135.44 | 0.93 |
| | 2016年10月21日9:00 | 0.37 | 0.53 | 125.37 | 126.89 | 135.58 | 0.92 |
| E401堵头拆除后 | 2016年11月7日16:00 | 0.277 | 0.5 | 124.15 | 126.96 | 135.5 | 0.92 |
| | 2016年11月8日16:00 | 0.302 | 0.55 | 131.79 | 126.83 | 135.55 | 0.91 |
| 一段温度降低后 | 2016年11月9日16:00 | 0.27 | 0.55 | 125.97 | 126.05 | 135 | 0.87 |
| | 2016年11月10日16:00 | 0.27 | 0.53 | 123.48 | 126.13 | 135.92 | 0.86 |
| | 2016年11月11日9:00 | 0.28 | 0.55 | 130.39 | 124.96 | 135.51 | 0.87 |
| | 2016年11月12日9:00 | 0.29 | 0.57 | 131.51 | 125.47 | 135.45 | 0.87 |

注：PIC4103为一段蒸发加热蒸汽压力；PIC4106为二段蒸发加热蒸汽压力；
FI6104为尿素产量；TIC4101为一段蒸发温度；TIC4102为二段蒸发温度。

(二) 降低一段蒸发温度

通过分析蒸发一二段蒸发尿液浓度（如表5），一二段蒸发尿液浓度均低于设计值。通过查询尿液浓度与温度参数表，可以降低一段蒸发温度1℃~2℃。最终将一段蒸发温度由127℃降低至125.5℃时，产品缩二脲含量稳定在0.87%（如表4），达到优等品尿素的控制指标^[8]。

表5 蒸发系统尿素浓度分析数据

| 项目 | 时间 | 设计值 | 2016年11月7日16:00 | 2016年11月8日10:00 |
|------|----|------|-----------------|-----------------|
| 单位 | | | % | % |
| V302 | | 72.4 | 72.6 | 70.6 |
| 一段蒸发 | | 94.5 | 93.98 | 91.8 |
| 二段蒸发 | | 99 | 98.61 | 97.81 |

(三) 优化提升方向

1. 蒸发换热器E401B

蒸发一段加热器下段E401B设计利用高压调温水进行换热，高压调温水的温度根据不同负荷为130℃~140℃，温度低于加热蒸汽的温度约20℃左右，因此恢复利用E401B对尿素溶液加热对缩二脲降低有较大的作用。E401B若恢复投用后，E401A加热蒸汽的用量将下降，其加热蒸汽的压力、温度也会有一定程度的降低。

2. 真空度

目前考虑一段蒸发增加一台喷射泵与原有喷射泵并联运行，以提高并稳定一段真空度至设计指标，同时降低二段蒸发负荷及真空。

3. 一段蒸发温度

针对一段蒸发温度计位置与设计不符的问题，计划利用停车机会将温度计更改至适当位置，以达到温度指示的准确性，通过优化控制温度降低产品缩二脲的含量。

4. 分离器积液

计划将一、二段蒸发分离器与加热器连接处的最低点增加DN50左右的直通管线,以保证正常生产及停车后分离器内无尿液积存,可有效降低缩二脲的生成。

五、结束语

虽然目前公司尿素产品缩二脲指标已经达到了优等品的要求,但从我们装置本身来讲还能通过设备改造和工艺优化来进一步降低产品中缩二脲的含量。总之,产品缩二脲的控制与降低是需要持之以恒解决的问题,只有通过不断的努力提高产品质量,才能从真正意义上生产一流产品、造就一流企业。

参考文献:

- [1]钱镜清.尿素生产工艺与操作问答[M].化学工业出版社,1988.
- [2]徐兆瑜.尿素开发的精细化工产品[J].宁波化工,2001(01):23-29.
- [3]呼伦贝尔金新化工有限公司.Q/JX10403-2018.日产2860吨尿素装置工艺手册,2018年8月.
- [4]郝利川,杨应奎.尿素产品中缩二脲的控制及技术改造[J].大氮肥,2013,36(05):315-318.
- [5]金珍.缩二脲的合成与应用进展[J].齐鲁石油化工,2003(1):41-43.
- [6]王威,刘鸿雁.斯塔米卡邦尿素2000+TM技术[J].中氮肥,1999(3):4-6.
- [7]池永庆.尿素生产技术[M].化学工业出版社,2006.
- [8]袁一.尿素[M].化学工业出版社,1999.