

## 大型尿素造粒塔新型的腐蚀防护

(上海富晨化工有限公司 上海 200233 )

摘要：详细阐述了尿素造粒塔的腐蚀机理进行探讨，就其中的内外侧的防腐形态进行了总结，并就此针对性的进行了防腐材料的推荐及设计，尤其是玻璃鳞片胶泥。

关键词：尿素造粒塔； 防腐； 鳞片胶泥； 乙烯基树脂； 涂料； 玻璃钢

### 一、前言

造粒塔是化肥生产过程中制造粒状化肥（如尿素、硝铵）的大型钢筋混凝土构筑物。其结构重要由以下几部分组成：主体塔身、操作间、刮料漏斗、集料漏斗。

尿素造粒塔为直立圆筒型钢筋混凝土设备。直径 20m，高 65m，在高 5.8m 位置有一刮料平台。温度 140℃ 的熔融尿素从距平台 50 余米高的造粒喷头喷下。熔融尿液液滴在降落过程中，被从塔下壁百叶窗进入而由塔上壁排出的空气冷却，凝结成  $\Phi 1.8\text{mm}$  左右的小颗粒。落到平台上的颗粒尿素温度约 60—70℃，随即被旋转的刮料机刮板刮入平台中部钢制的小料槽，由槽下皮带运输机运往散装仓库。

它是粒状化肥生产中的主要设备之一，具有使用温度高、介质腐蚀性强、连续运转周期长、维修难度大等特点。多年来，一直是困扰化肥生产的难点问题。本文就在各高性能材料在化肥造粒塔中的成功应用经验基础上，进行充分的总结，以供设计单位和生产厂家参考使用。

### 二、造粒塔内侧的腐蚀机理

干燥尿素对混凝土无腐蚀。但造粒过程中常带微量氨、碳酸盐和水蒸气，尿素还会吸潮。故尿素溶液呈碱性。在梅雨天气，尿素吸潮更严重。而造粒塔的砼基体为多孔结构，尿素水溶液可发生渗入——结晶（膨胀）——潮解渗入——再结晶（膨胀）……的过程，当熔融态或吸湿后的尿素或硝铵渗入砼基体的微孔后，会由于结晶而发生体积膨胀，这种膨胀力足以破坏砼基体的强度，影响造粒塔的结构安全。这种结晶腐蚀作用使混凝土粉化、剥落、开裂。氨水对水泥的渗透力也极强，腐蚀性相当严重。含氨和碳酸盐的尿素水溶液以及从水泥中溶下的盐份、溶氧，使钢筋很快锈蚀，铁锈形成过程中体积膨胀，也造成混凝土开裂。特别是刮料平台，虽然刮料机板下端与平台表面保持 20mm 间隙，生产过程平台表面总积存一层尿素，新鲜尿素颗粒只与这尿素表面接触。但当造粒喷头发生故障，熔融尿素不能造成液滴，出现“拉稀”现象时，平台表面将直接与高温碱性熔融尿素接触，形成结疤。

选用塔内壁防腐材料，必须具备：自身寿命长，耐温度急变性好、抗渗性能强、粘结强度高、防腐效果突出。塔外表面材料应能抗紫外线、耐腐蚀性好、对刮料平台还得考虑具有抗冲击性能。

### 三、腐蚀与防护

#### 3.1 外壁防护

由于烟囱、造粒塔是化肥生产中的两大重要建筑物，外壁均受着重腐蚀性的工业大气腐蚀作用，同时也会由于地域原因等可能受酸雨、紫外光线等作用，容易导致直接裸露在大气中的砼基础烟囱会发生粉化等现象，因此有必要对于外壁进行良好的耐腐蚀防护，这一般情况下通过选用涂料形式解决，要求涂料具有耐化工大气腐蚀、耐候性能均优良的品种，下面就罗列了几种比较常用的涂料。一般情况下，选择下列任何一种均可，但在实际应用中，聚氨酯涂料、高氯化聚乙烯（HCPE）等采用的较多。

表 3.1 适用外壁的涂料性能指标

指标	涂料	氯化橡胶	氯化橡胶一	氯磺化聚	高氯化聚	聚氨酯	氯化橡胶
----	----	------	-------	------	------	-----	------

项目		丙烯酸	乙烯 一氯化橡 胶	乙烯 (HCPE)		一醇酸
附着力(划圈法), 级	1-2	1-2	≤2	2	2	1-2
干燥时间, min	表 1-3 实 15-30	表 1-3 实 15-30	15 8	1h 2h	15 24h	
抗冲击性, kg·cm	50	50	50	50	50	
柔韧性, mm	弯曲 180°C 无裂纹无 剥落	弯曲 180°C 无裂纹, 无 剥落	1	1	1	
盐雾	300h 漆膜 无气泡 无脱落	800h 无变 化	620h 复合 层无变化	耐	耐	白 336h 边 缘起泡 5 %
湿热	800h 无变 化	耐	耐	耐	336h 漆膜 布满小泡	一级
耐热, 95-100°C	210h 漆膜 呈花 斑	红 800h, 白 500h 漆 膜 完好	耐	-20-100°C 长期使用	150°C	80°C 336h 颜色泛黄
10% 硫酸	一年 8 个 月无 变化	一年 8 个 月无 变化	98% 硫酸 半年无变 化	30% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 15 天无变化	耐	一年 8 个 月无变化
5% 盐酸	一年 8 个 月无 变化	一年 8 个 月无 变化	20% 盐酸 2 个月无变 化	30% NaOH 溶 液无变化	耐	一年 8 个 月无变化
30% 盐水	一年 8 个 月无 变化	一年 8 个 月无 完好	一年无变 化	15 天无变 化	耐	一年 8 个 月无变化
耐候性	3 年暴晒 漆膜 龟裂颜色 变暗 但未粉化 锈蚀	3 年暴晒 漆膜完好, 无龟裂, 无 锈点, 无粉 化	有优良的 耐化工气 体腐蚀和 耐天候老 化, 耐温性 能	耐臭氧、耐 老化性能 优良	具有耐腐 蚀耐油耐 高温耐磨 的良好性 能	具有较好 的耐化工 气体腐蚀 和一定耐 候性能

### 3. 2 内壁防护

考虑到尿素颗粒的腐蚀属盐的结晶、溶胀, 因此首先提高塔体的抗渗等级(抗渗等级 $\geq 1.2\text{Mpa}$ ), 防止尿液渗透就可进行防护。主要措施是在浇塔过程中, 对混凝土加减水剂、密实性、阻锈剂等水泥外加剂。个别的对塔内表面喷涂养护剂, 或局部刷些涂料, 以利提高塔身的防腐蚀效果。但由于密实剂等化工材料的生产技术以及施工过程比较复杂, 加之操作等原因, 往往容易造成缺陷, 影响塔体使用寿命和效果, 因此有必要对尿素造粒塔进行充分的防腐蚀, 下面就几种常见的防腐蚀形式并结合我们的产品应用经验进行总结:

#### 3. 2. 1 涂料形式

涂料品种包括: 氯磺化聚乙烯、聚氨甲酸酯、环氧氨基涂料、PAPI、氯乙烯-偏氯乙烯等。主要目的在于依靠有机涂层, 在塔壁表面形成连续、致密的涂膜, 防止尿液渗透, 但因涂层薄, 抗渗效果差, 不耐冲刷, 而且需要经常重涂, 尤其是聚氨甲酸酯等涂料, 虽然耐尿素腐蚀, 但与混

碱土的膨胀系数有较大差距，涂膜柔韧性欠佳，所以易产生细微裂纹，引起尿液腐蚀，同时有些涂料配套又存在问题，故成功的事例很少。

另外，属有机非金属材料类的各种涂料，基本上为室温成型，同时含有大量的可挥发性的溶剂。众所周知，凡是有机非金属材料在室温条件下成型，均为非致密体，其中存在大量的空穴及孔隙，更为严重的是几乎所有的材料均是在挥发性溶剂稀释条件下施工并成型的，而溶剂的挥发使缺陷量一步增大，这就为介质的渗透提供了通道，导致抗渗性较差。当介质沿衬里渗透进入衬里后，因环境状态的变化，聚集在空穴、孔隙或衬里层间重新结晶，同时体积膨胀，膨胀力导致衬里受力拉伸，进而使原有的缺陷因受力而扩大，甚至产生新的微裂纹。此时由于结晶膨胀体积增大，而介质聚集空间内的蒸汽压却下降，从而导致虹吸作用形成。介质在虹吸作用下沿通道加速渗透，进而再结晶、再膨胀、再微破坏、再渗透。而且塔体一旦经过尿液腐蚀污染，会在很深的部位形成结晶、残留液，直接影响涂层的附着力，同时对新涂层产生背面腐蚀压力。而引起剥离，因此修复非常困难。所以在现代防腐蚀材料的发展中，很少采用防腐蚀涂料的形式对内壁腐蚀防护。

### 3. 2. 2 玻璃钢（FRP）形式

玻璃钢衬里是目前使用最普遍的造粒塔防腐蚀衬里，但在多年的实际应用过程中，经常出现鼓泡、脱粘，甚至大面积脱落等损坏现象，使用效果并不能令人满意，究其原因，这是由玻璃钢自身的固有性质、基体材料的选择及施工工艺所决定的：

1、由于砼基体为多孔结构，在玻璃钢衬里施工中，会将大量的空气封闭在接触界面，形成空泡，当环境温度升高时，空泡中的空气会发生体积膨胀，使衬里与砼基体局部脱离，出现鼓泡、起壳等现象，在国内外的多年防腐蚀中，这个情况经常出现，所以一般情况不推荐玻璃钢（FRP）衬里的使用温度高于 70℃，而在造粒塔内侧的高温区的温度一般为 80-120℃；

2、玻璃钢在固化成型过程中，树脂所产生的固化收缩力会沿着玻璃纤维连续传导并叠加，应力方向和衬里与砼基体粘接力方向相反，此外，结晶产生的膨胀力与衬里的固化收缩应力作用方向相同，而均和衬里与基体间的粘接力相反。他们叠加后共同作用于表面，从而使界面的粘接强度降低，在圆筒形的造粒塔内壁上，这种负作用尤为明显。当积累到一定程度，大于粘接强度时，就会导致衬里鼓泡、脱粘，进而开裂、剥落，使介质直接对砼基体造成腐蚀。

3、如同在 3.2.1 所提到的，玻璃钢施工时胶液中含有较多的溶剂，在施工过程中，溶剂的挥发会在衬里层中形成气泡和针孔等缺陷，降低衬里的抗介质渗透性，腐蚀介质首先从缺陷处开始渗透，一旦到达砼基体的表面，不但会导致砼基体腐蚀，降低砼基体的强度，影响建筑物的结构安全，而且会发生扩散性底蚀，造成衬里大面积脱粘、起壳，从而使防腐蚀衬里失效。

4、另外，由于前几年防腐蚀树脂的选择有限，一般情况下会选用环氧树脂，而在常温下施工的环氧树脂中会加入大量的可挥发性的工业溶剂，这不仅会带来人身伤害和环境污染的问题，同时更易出现上面提到的几点，但随着防腐蚀材料的发展，这方面得到了很好的克服，尤其是乙烯基树脂的应用。乙烯基酯树脂是综合性能非常优越的一类高度耐蚀材料，国际上从 20 世纪 60 年代末开发此类材料至今一直处于高耐蚀树脂材料的领先地位。用环氧树脂作为骨架与甲基丙烯酸聚合制得乙烯基酯树脂，综合了环氧树脂的优点，固化后的性能比环氧树脂提高很多。它不仅改进了环氧树脂的操作性、工艺性，其突出特点还在于耐蚀性、韧性、对玻璃纤维的浸润性能优良。耐温度性能较环氧树脂（E44）有较大提高，气态甚至可达到 180-200℃。

5、由于常规的玻璃钢的耐磨损特性相对较差，在尿素液的长期冲刷作用下，可能导致表面等的磨损而最后导致耐腐蚀失效。

由此可见，由于玻璃钢衬里的本身固有特性，不能很好地解决造粒塔的防腐蚀问题。

### 3. 2. 3 玻璃鳞片胶泥形式

玻璃鳞片衬里技术是专门为解决非金属衬里的物理腐蚀而研制的，鳞片的平行排列结构使其具有优异的抗渗透性能、特有的施工工艺使其具有孔隙率低、结构致密、成型残余力小、与砼基体的

界面粘接强度高等特点，因此我们认为玻璃鳞片衬里技术是解决造粒塔腐蚀问题的最佳方法。用乙烯基酯树脂作为主要成膜物质，开发、生产的乙烯基酯树脂玻璃鳞片涂料(Vinyl Ester Glass Flake Compound, 简称“VEGF”)，不仅抗渗耐磨，而且保留了成膜树脂的耐蚀特性和力学性能，一次成膜厚度可以达到 100 μm，以上。乙烯基酯树脂与鳞片涂料复合，可以解决单一材料难以对付的腐蚀问题。这种复合技术，国外有过不少报道，表 3.2 中列出了乙烯基酯玻璃鳞片胶泥(VEGF)与玻璃钢形式的对比：

表 3.2 鳞片胶泥复合构造防护特点

	玻璃钢 (FRP) 结构	VEGF 鳞片胶泥结构
基体树脂	环氧树脂、乙烯基酯树脂等	乙烯基酯树脂
增强材料	玻璃布/毡	玻璃鳞片 (片径: 2-3mm)
施工方法	间歇式手糊成型	镗涂、刮涂、滚涂、刷涂、喷涂等
施工周期	成型慢, 要求施工人员素质高, 阴阳角处理复杂, 施工周期长	非常适合结构较复杂的场合, 容易成型, 施工周期较短
粘结力	FRP 成型太厚收缩应力大, 易引起起壳而破坏粘结	片状填料使横向应力很小, 粘力强
抗渗透性	较好	比普通环氧 FRP 高 4 倍
耐温度冲击性	一般	好, 可达 180-200℃
耐磨耗性	一般	好
修复性	不易修复	修复容易, 操作简单

根据造粒塔内温度的分布情况和介质状态的不同，我们将塔内壁分为高温区和低温区，分别采用不同的防腐结构。

### 1、高温区

喷淋头以上 2 米至喷淋头以下 8 米的塔内壁及操作间外壁为高温区，该区域温度在 80-120℃ 之间，腐蚀介质主要为高温物料及蒸汽，因而也会产生较强的热应力，影响防腐内衬的衬里强度和与砼基体的粘接强度，同时由于该区域温度高、介质活性大、腐蚀性强、热应力影响大，因此在底部加一道玻璃短毡增强层，以提高整个衬里层的整体强度。之所以采用能够短切毡作为增强层，采用 VEGF-1 型高温玻璃鳞片胶泥与短切毡的复合结构，如图 1。

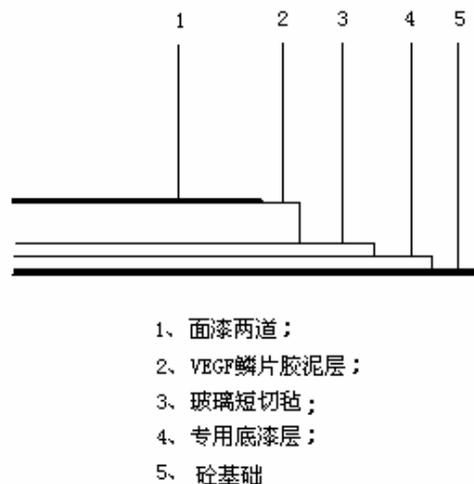


图 1 高温区衬里结构图

其中采用短切毡玻璃钢层的原因:

- A、短切毡中的玻璃纤维是不连续的短纤维,不会产生固化收缩应力和热应力的连续传导;
- B、短切毡的吸树脂能力很强,成型后的结构树脂饱满、致密度高;
- C、与砼基体的贴合性好,不易产生气泡等缺陷。

在施工中 VEGF 鳞片层的施工厚度为  $2.0\pm 0.2\text{mm}$ ,这样可以有效地防止介质的渗透,鳞片胶泥层完成后,应对表面的流淌痕、料滴等进行打磨处理,使表面平整,然后涂刷面漆两道,以提高整个衬里层的表面光洁度,这样能大大减轻尿素挂壁现象而防止运行时塔壁粘料对衬里层的影响。

## 2、低温区

高温区以外的温度均低于  $80^{\circ}\text{C}$ ,定为低温区,因此均采用 VEGF-2 型中温玻璃鳞片胶泥,施工厚度为  $2.5\pm 0.2\text{mm}$ 。

在玻璃鳞片胶泥施工中,在应力集中的阴阳角区域,衬里容易因尖角应力产生开裂,所以应在玻璃鳞片胶泥层上加两道玻纤进行局部增强。

采用树脂鳞片胶泥涂层的方案,不但兼顾了贴布、复合材料等特点,而且在提高施工可操作性、加速工程进度、有利控制工程质量等方面,显出优越性。

## 3. 3 塔底防护

在尿素造粒塔的底部,由于冲刷、偏碱性尿素的作用等作用,所以也应该对底部进行防腐,考虑到各方面的因素,可以采用整体砂浆地坪形式或者块材砌筑的形式,基体树脂一般采用低收缩型高防腐的乙烯基树脂等,如 891 树脂等。

## 4、总结

尿素作为一种优质氮肥,同时作为动物饲料、树脂、医药、增塑剂的原料,在我国具有特别重要的地位,随着农业的进一步发展,尿素的需求量会不断增加,从而应用前景十分广阔。而尿素造粒塔的防腐是设计中的一个重要内容,应引起足够的重视,因此对于造粒塔内外壁的防腐的设计及施工中,采用新材料、新工艺、新产品、新技术是重要措施,文中所涉及的材料等各方面可能于设计者、厂方和施工部位均有参考意义。

## 参考文献:

- 1、化学工业部化工机械研究院主编,《腐蚀与防护手册》《化学生产装置的腐蚀与防护》,化学工业出版社出版,1991。
- 2、中国腐蚀与防护学会主编,《合成树脂及玻璃钢》,化学工业出版社出版,1995。
- 3、王天堂、陆士平等,酚醛环氧乙烯基酯树脂的性能及在耐高温强腐蚀场合中的应用,全面腐蚀控制,2001年05期(4)。
- 4、王天堂、陆士平等,VEGF 鳞片胶泥在烟气脱硫装置中的应用,中国环保产业,2002年Z1期(30)。
- 5、卢绮敏.石油工业中的腐蚀与防护.北京:化学工业出版社,2001.
- 6、陆士平等.建筑防腐材料设计与施工手册.北京:化学工业出版社,1996.

Anti-corrosion technology in urea prilling tower

Wang Tiantang Lu Shiping Shen Wei Wang Ligang

(Shanghai Fuchen Chemicals Corp., 200233 Shanghai)

**Abstract:** this paper mainly discusses the corrosion condition in urea prilling tower, hereby including anti-corrosion materials and other technology are mainly covered, especially vinyl ester resin compound with glass flake.

**Keywords:** urea prilling tower, anti-corrosive, VEGF, vinyl ester resin, coating, FRP