

УДК 66.045.1+661.634.2

Капустенко П.А., Перевертайленко А.Ю., Хавин Г.Л., Арсеньєва О.П.

**АНАЛИЗ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАСТИНЧАТОГО ТЕПЛООБМЕННОГО
ОБОРУДОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА
ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ**

АО «Содружество-Т»

Мировой рост потребления минеральных удобрений требует увеличения выпуска сырья для их производства и, в первую очередь, фосфорной кислоты. Основным сырьем промышленности минеральных удобрений является экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) и главным способом ее получения – сернокислородное разложение фосфатов.

Наиболее распространенным из экстракционных сернокислых способов получения фосфорной кислоты является дигидратный способ. Применяется также полугидратный и комбинированные способы, такие как дигидратно-полугидратный и полугидратно-дигидратный. Они различаются, прежде всего, по процессам кристаллизации сульфата кальция. В начале 80-х годов 80 % всех действующих производственных установок ЭФК (исключая СССР) работали по дигидратному способу, 1,5 % по полугидратному, 16% по полугидратно-дигидратному и 2,5 % по дигидратно-полугидратному.

Технологическая схема экстракционного отделения типового производства фосфорной кислоты по дигидратному способу из апатитового концентрата предусматривает концентрацию фосфорной кислоты путем дальнейшего выпаривания.

Основными стадиями процесса являются:

- экстракция в экстракторе (многосекционном и многомешальном), куда подается подготовленное фосфатное сырье, циркуляционная фосфорная кислота и концентрированная серная кислота (до 93 %);
- отвод тепла от образовавшейся в экстракторе пульпы осуществляется путем ее циркуляции через внешний вакуум-испаритель;
- отделение фосфорной кислоты на вакуум-фильтрах и ее подача из отделения экстракции на выпарку, где фосфорную кислоту концентрируют до содержания P_2O_5 порядка 52–54 %.

Изучение стандартной схемы получения ЭФК показывает, что главный путь совершенствования и интенсификации процесса это оптимизация условий разложения фосфатов и кристаллизации сульфата кальция в реакционном объеме. Это требует совершенствования технологического процесса и улучшения аппаратного оформления основного оборудования. Однако рост цен на энергоносители и усиление экологических требований к производству заставляют обратить внимание и на работающее на производстве вспомогательное оборудование, такое как теплообменные аппараты, использующиеся в технологической цепочке в качестве подогревателей и охладителей продуктовых и вспомогательных потоков. Существующая в настоящее время тенденция замены устаревшего кожухотрубного теплообменного оборудования на пластинчатое показала, что такая замена приводит к существенной экономии средств в процессе эксплуатации, а также обладает значительной простотой в обслуживании и переналадке [1]. Кроме того, компактность пластинчатых теплообменников позволяет при их уста-

новке существенно экономить производственные площади и облегчает доступ к основному оборудованию.

Анализ общей принципиальной схемы производства ЭФК [2,3] показывает, что для схемы влажной экстракции пластинчатые теплообменные аппараты могут быть установлены на следующих позициях:

- охлаждение раствора нагретой серной кислоты (78–98 % H_2SO_4) – пластинчатый теплообменник;
- охлаждение слабоконцентрированной фосфорной кислоты (3%) после промывки осадка на фильтре – пластинчатый теплообменник;
- нагрев 30 % фосфорной кислоты перед сернокислым осаждением – спиральный или пластинчатый теплообменник;
- охлаждение фосфорной кислоты (конечного продукта) с концентрацией 40–42 % или 50–54 % P_2O_5 после выпаривания – пластинчатый или спиральный теплообменник;
- охлаждение скрубберной кислоты (8–11% H_2SiF_6);
- выпаривание фосфорной кислоты;
- охлаждение воды, орошающей барометрические конденсаторы смешения в технологической схеме выпарной станции.

Серная кислота (33–35 т/ч в расчете на моногидрат) с концентрацией 92,5 % (или 75 % H_2SO_4), разбавленную до 55–57 % охлаждают в графитовых холодильниках до 50–70 °С и подают через распределительную коробку в первые три отделения экстрактора [2]. На этой позиции графитовый теплообменник (блочный или кожухотрубный) можно заменить на пластинчатый разборный. Охлаждение раствора нагретой серной кислоты, используемой в технологической схеме, диктуется потребностями ее многократного использования в процессе. Охлаждаемая серная кислота чистая, поэтому особых проблем с загрязнением поверхности пластин не должно возникать.

При расчетах наиболее важным моментом является выбор материала пластин и прокладок в аппарате, который зависит от температуры и концентрации кислоты. Область применения материалов пластин при охлаждении серной кислоты различной концентрации в зависимости от температуры серной кислоты представлена на рис. 1.

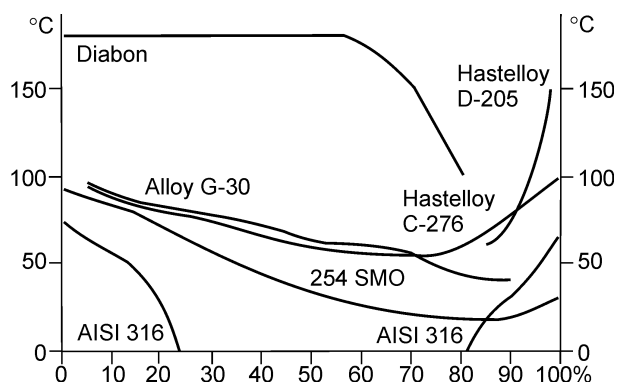


Рисунок 1 – Применение различных материалов пластин при работе с серной кислотой различной концентрации в зависимости от температуры серной кислоты

Из данных на рисунке можно заключить, что если, к примеру, концентрация составляет 90–99 %, то возможно применение различных материалов, которые гарантируют работу аппарата. Поэтому для выбора необходимо обратиться к руководству фирм-изготовителей пластин (теплообменников) для серной кислоты. Если концентра-

ция между 70–90 %, то для всех температур возможно применение диабонов F100, NS1 или NS2, т.е. графитовых.

Содержание различных металлов в сплавах, из которых изготавливаются пластины, по данным фирмы «Альфа Лафаль» представлено в табл. 1.

Таблица 1 – Содержание различных металлов в сплавах

Сплав	Металлы, %				
	Cr	Nickel	Mo	Cu	Другие
AISI 316	17,0	12,0	2,0	-	
Avesta 254 SMO	20,0	18,0	6,1	1,7	N 0,2
Alloy C276	15,5	58,0	16,0	-	W
Hastelloy C22	21,0	44,0	17,5	-	W 3, Fe 2-6
Hastelloy G30	29,5	40,0	5,0	1,7	W 2,5, Fe 18-21
Hastelloy D205	20,0	64,5	2,5	2,0	Si 5, Fe 6

Охлаждение слабоконцентрированной фосфорной кислоты это приложение пластинчатого аппарата для охлаждения P_2O_5 с концентрацией до 3 % водой после промывки осадка на фильтре. Наиболее характерные данные для расчетов на этой позиции заключаются в охлаждении фосфорной кислоты с 50 °C → 25–30 °C и нагрев воды с 20 °C → 30–35 °C.

На эти данные вполне достаточно рассчитать стандартный пластинчатый теплообменник с пластинами из сплава AISI 316 или SMO и прокладки из синтетической резины EPDM. Учитывая, что при работе аппарата на этой позиции возможно усиление эффекта загрязнения теплопередающей поверхности, то расчет теплообменника лучше производить с запасом по коэффициенту теплопередачи 10% (margin 10%) и контролировать величину касательного напряжения на стенке пластин по стороне фосфорной кислоты не менее $\tau > 50$ Па.

Нагрев 30 % фосфорной кислоты перед сернокислым осаждением производится с температуры 20 °C до 40 °C горячей водой с начальной температурой 50 °C. Нагреваемая кислота имеет очень сильную склонность к отложению на теплопередающей поверхности гипса и фторидов. Поэтому в зависимости от исходного сырья (размера и количества частиц) на этой позиции можно использовать пластинчатый или спиральный теплообменник.

При использовании пластинчатого теплообменника материал пластин выбирается в зависимости от концентрации кислоты, ее температуры, количества и состава примесей. Присутствие Cl, F, H_2SO_4 уменьшают сопротивление металла пластин коррозии, наличие Fe и Al наоборот усиливают сопротивление.

В любом случае для выбора пластинчатого или спирального аппарата очень важно знать содержание гипса в кислоте. На основе имеющегося опыта эксплуатации можно рекомендовать выбор материала теплопередающей поверхности: для кислоты с 50 % P_2O_5 при температуре < 85°C, при наличии примесей 1% HF, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , 4% H_2SO_4 , 600ppm HCl необходимо выбирать 254 SMO. Для кислоты с 50 % P_2O_5 , с наличием примесей выше приведенных ограничений, необходимо применять материал G30 или графит. В качестве материала прокладок – EPDM. Для нагрева кислоты на этой позиции можно использовать спиральный теплообменный аппарат, с паром в качестве греющего теплоносителя.

Охлаждение конечного продукта – фосфорной кислоты с концентрацией 40–42 % или 50–54 % P_2O_5 производится в соответствие с температурным режимом, указанным в табл. 2.

Таблица 2 – Начальная и конечная температура теплоносителей

Теплоноситель	Температурный интервал
Вода	50 °C → 37 °C
30 % P_2O_5	40 °C ← 20 °C
54 % P_2O_5	85 °C → 55 °C
54 % P_2O_5	55 °C → 25 °C

Эти процессы также сопровождаются высоким риском выпадения на теплопередающей поверхности гипса и фторидов. При высоком содержании гипса рекомендуется устанавливать либо ширококанальный пластинчатый аппарат с широким каналом по стороне кислоты (Wide Gap), либо спиральный теплообменник.

При выборе ширококанального аппарата необходимо максимально учитывать вероятность высокой интенсивности загрязнения. Для этого расчет теплообменника обязательно производить с запасом по коэффициенту теплопередачи не менее 10 % (margin 10 %) и контролировать величину касательного напряжения на стенке пластин по стороне фосфорной кислоты не менее $\tau > 50$ Па.

При выборе спирального аппарата в качестве материала теплопередающей поверхности используют: AISI 316L, 904L, 254 SMO, Sanicro 28, C-276, G30 (в порядке возрастания); прокладки – MS2000 (клингерсил), PTFE (в порядке возрастания). Минимальный зазор между спиральями по обеим сторонам – 10 мм; фактор загрязнения – 0,001. Зазор равный по обеим сторонам дает возможность переключения сторон кислоты и воды для промывки. Водой можно чистить сторону кислоты, а кислотой растворить налет на поверхности пластин по стороне воды.

В процессе проектирования спирального аппарата необходимо контролировать температуру стенки по стороне кислоты, не допуская увеличения скорости коррозии для горячего конца аппарата. Скорость по стороне кислоты должна быть выше 1 м/с (во избежание отложений на стенке) и ниже 1,5 м/с, так как при более высокой скорости величина коррозии очень резко возрастает.

В качестве проектного расчета теплообменников на охлаждение и нагрев концентрированной фосфорной кислоты были рассмотрена позиция охлаждения готового продукта 54 % P_2O_5 концентрации и нагрев фосфорной кислотой 30 % P_2O_5 концентрации, табл. 2. Содержание примесей в теплоносителях принималось в соответствие с данными табл. 3.

Таблица 3 – Характеристика водного раствора фосфорной кислоты

Основные элементы, %	30 % P_2O_5	54 % P_2O_5
P_2O_5	29,8	53,0
H_2SO_4	1,9	2,0
SO_3	1,6	2,5
Fe_2O_3	0,15	0,24
F	0,9	0,4
SiO_2	0,3	0,03
Cl, ppm	755	165

Физические свойства взаимодействующих сред (фосфорной кислоты) для концентрации 54 % P_2O_5 и 30 % P_2O_5 представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Теплофизические свойства растворов фосфорной кислоты при различной концентрации и температуре

Среда 1: физические свойства при трех температурах – фосфорная кислота 54% P_2O_5			
Температура, $^{\circ}C$	$T_1 = 85$	$T_2 = 70$	$T_3 = 55$
Плотность, $кг/м^3$	1335	1346	1357
Удельная теплоемкость, $кДж/(кг \cdot ^{\circ}K)$	2,659	2,639	2,612
Теплопроводность, $Вт/(м \cdot ^{\circ}C)$	0,546	0,535	0,520
Динамическая вязкость, сПз	1,122	1,506	2,753
Среда 1: физические свойства при трех температурах – фосфорная кислота 54% P_2O_5			
Температура, $^{\circ}C$	$T_1 = 55$	$T_2 = 40$	$T_3 = 25$
Плотность, $кг/м^3$	1357	1366	1376
Удельная теплоемкость, $кДж/(кг \cdot ^{\circ}K)$	2,612	2,577	2,535
Теплопроводность, $Вт/(м \cdot ^{\circ}C)$	0,520	0,503	0,483
Динамическая вязкость, сПз	2,753	4,862	7,832
Среда 2: физические свойства при трех температурах – фосфорная кислота 30% P_2O_5			
Температура, $^{\circ}C$	$T_1 = 20$	$T_2 = 30$	$T_3 = 40$
Плотность, $кг/м^3$	1181	1176	1171
Удельная теплоемкость, $кДж/(кг \cdot ^{\circ}K)$	3,237	3,262	3,284
Теплопроводность, $Вт/(м \cdot ^{\circ}C)$	0,533	0,547	0,560
Динамическая вязкость, сПз	2,996	2,310	1,738

Охлаждение готового продукта производится в две ступени. На первой ступени концентрированная кислота 54 % P_2O_5 охлаждается водой с температуры 85 $^{\circ}C$ до 55 $^{\circ}C$ и далее на второй ступени с 55 $^{\circ}C$ до 25 $^{\circ}C$. Данные для расчета теплообменников 1-й и 2-й ступени представлены в табл. 5.

Для установки на данной позиции были выбраны теплообменники шведской фирмы «Альфа Лаваль». В качестве материала пластин для таких коррозионно-активных сред как фосфорная кислота принят сплав Hastelloy G30, металлургический состав которого приведен в табл. 1. Характерной особенностью данного материала является самое высокое содержание хрома, достаточно высокое содержание молибдена и вольфрама. Минимальная толщина пластин из этого материала составляет 0,6 мм. В качестве материала прокладок для пластинчатых аппаратов на фосфорную кислоту следует применять синтетическую резину EPDMCT. Способ крепления – CLIP-ON (безклеевой). Направление движения теплоносителей – противоточное. Расчеты проводились с учетом запаса по коэффициенту теплопередачи 10 %. В результате для первой ступени к установке можно принять разборный пластинчатые аппараты марки M10-BFM с диаметром коллекторов 100 мм, для второй – M15-BFM с диаметром коллекторов 150 мм. Результаты расчетов аппаратов для первой ступени и второй ступени представлены в табл. 6.

Нагрев фосфорной кислоты 30 % P_2O_5 производится водой, данные для расчета теплообменника на этой позиции представлены в табл. 5, а результаты проектирования аппарата в табл. 6.

Таблица 5 – Данные для расчета теплообменников 1-й и 2-й ступени охлаждения 54 % P_2O_5 и нагрева 30 % P_2O_5

1-я ступень	Тепловая нагрузка $Q = 879,6$ кВт	
Теплоноситель	Греющий	Нагреваемый
Среда	54% P_2O_5	Вода
Рабочее давление, МПа	$P_1 = 0,5$	$P_2 = 0,5$
Расход, кг/ч	$G_1 = 40\ 000$	$G_2 = 30\ 300$
Входная температура, °С	$T_1 = 85$	$T_3 = 25$
Выходная температура, °С	$T_2 = 55$	$T_4 \leq 50$
Потери давления, МПа	$\Delta P_1 \leq 0,1$	$\Delta P_2 \leq 0,1$
2-я ступень	Тепловая нагрузка $Q = 858,6$ кВт	
Теплоноситель	Греющий	Нагреваемый
Среда	54% P_2O_5	Вода
Рабочее давление, МПа	$P_1 = 0,5$	$P_2 = 0,5$
Расход, кг/ч	$G_1 = 40\ 000$	$G_2 = 37\ 000$
Входная температура, °С	$T_1 = 55$	$T_3 = 20$
Выходная температура, °С	$T_2 = 25$	$T_4 \leq 40$
Потери давления, МПа	$\Delta P_1 \leq 0,1$	$\Delta P_2 \leq 0,1$
Нагрев 30% P_2O_5	Тепловая нагрузка $Q = 906,0$ кВт	
Теплоноситель	Греющий	Нагреваемый
Среда	Вода	30% P_2O_5
Рабочее давление, МПа	$P_1 = 0,5$	$P_2 = 0,5$
Расход, кг/ч	$G_1 = 60\ 000$	$G_2 = 50\ 000$
Входная температура, °С	$T_1 = 50$	$T_3 = 20$
Выходная температура, °С	$T_2 = 37$	$T_4 \leq 40$
Потери давления, МПа	$\Delta P_1 \leq 0,1$	$\Delta P_2 \leq 0,1$

Таблица 6 – Результаты расчета теплообменников для первой, второй ступеней и нагрева 30 % P_2O_5

Марка аппарата	Компоновка	Число пластин	Поверхность теплообмена, m^2	Падение давления (горячая сторона), кПа	Падение давления (холодная сторона), кПа
1-я ступень					
M10-BFM	1×13ML/1×13MH	26	6,0	67,6	58,9
2-я ступень					
M15-BFM	1×25H/1×24H	50	29,8	82,9	79,8
Нагрев 30% P_2O_5					

M10-BFM	1×33Н/1×33Н	67	16,1	95,0	61,0
---------	-------------	----	------	------	------

Одним из наиболее важных приложений для пластинчатого теплообменного аппарата является его использование в качестве оборудования для охлаждения кислоты скруббера 8–11 % H_2SiF_6 . Охлаждение кислоты H_3SiF_6 производится водой с 50 °С до 37 °С. В качестве материала аппаратов можно использовать 245 SMO и C-276 с прокладками из EPDM. Можно использовать рекомендации по расчету и проектированию для предыдущих позиций нагрева и охлаждения концентрированной фосфорной кислоты.

Концентрирование (выпаривание) фосфорной кислоты

Выпаривание воды при концентрировании фосфорной кислоты осложняется очень сильной коррозией оборудования и выделением примесей, имеющих в кислоте. Горячая фосфорная кислота разъедает большинство известных металлов, сплавов и керамик. Кроме этого, эти процессы резко усиливаются в присутствии небольшого количества серной кислоты. В качестве материала оборудования применяются различные марки графитов, которые могут работать вплоть до температуры 150 °С с кислотами 61,5 % концентрации P_2O_5 [4].

Наибольшую трудность представляют осадки, возникающие при выпаривании, и отложение которых приводит к резкой потере работоспособности оборудования. Отложения обычно состоят из сульфатов и фосфатов кальция, железа и алюминия, фторида и кремнефторида кальция. Количество и состав отложений зависит от условий получения фосфорной кислоты и начального состава сырья. Главное свойство фосфорной кислоты по отношению к содержанию в ней примесей состоит в том, что с увеличением концентрации и понижением температуры уменьшается растворимость в ней различных примесей, что приводит к увеличению выпадения примесей в осадок.

Для кислоты перед упариванием (концентрация 28–32 % P_2O_5) основными примесями являются сульфат кальция и кремнефторид натрия (при небольших количествах комплексных кремнефторидов). В упаренной кислоте (концентрация 50–54 % P_2O_5) содержатся твердые примеси в виде ангидрита, полугидрата и смеси изоморфных однозамещенных ортофосфатов железа, алюминия и кальция [5]. Состав отложения, который откладывается на оборудовании при концентрировании фосфорной кислоты в основном такой же, какой выделяется из упаренной кислоты [2].

Главным фактором, сдерживающим возможность концентрирования кислоты, является содержание примесей в сырье и экстракционной кислоте. Кислота с концентрацией 50–54 % P_2O_5 может быть получена из апатитового концентрата или обогащенных высокосортных фосфатов.

В настоящее время выпарку экстракционной фосфорной кислоты производят в аппаратах с паровым обогревом или с непосредственным обогревом топочными газами. На рис. 2 представлена схема одной из четырех параллельно работающих одноступенчатых вакуум-выпарных установок для типового завода по производству экстракционной кислоты. Выпаривание производится с 28–29 % P_2O_5 до 52–54 % P_2O_5 . Работа под разрежением протекает при пониженной температуре 70–90 °С, что существенным образом сказывается на снижении коррозии и позволяет использовать сбросный пар сернокислого производства.

Выпарные станции оборудованы графитовыми кожухотрубными выпарными аппаратами, которые легко забиваются. Собственно аппараты работают таким образом, что производится не выпаривание, а нагревание кислоты в графитовом кожухотрубчатом аппарате. На практике устанавливают два аппарата параллельно, каждый из которых между чистками работает примерно 10 дней для кислоты из апатитового концентрата и 3 дня для кислоты из фосфоритов.

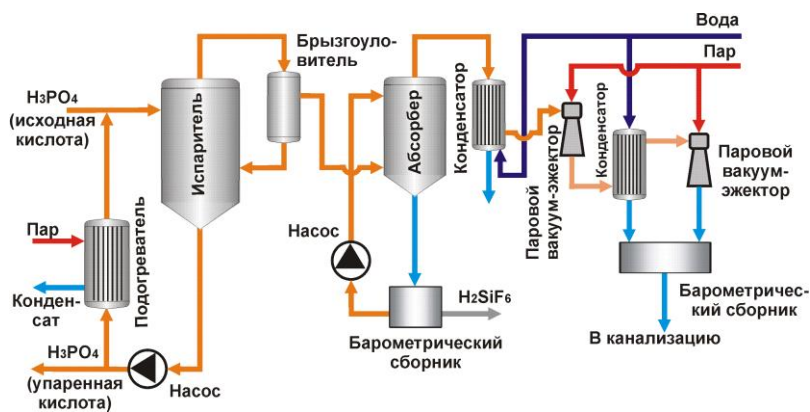


Рисунок 2 – Схема вакуум-выпарной установки для концентрирования фосфорной кислоты с графитовым подогревателем

Наиболее распространены выпарные аппараты с выносной нагревательной камерой, в которых процесс осуществляется при интенсивной принудительной циркуляции кислоты. Для уменьшения инкрустации трубок выпарного аппарата концентрированная фосфорная кислота смешивается с исходной разбавленной. Учитывая, что растворимость примесей в упаренной кислоте значительно меньше, чем в исходной, то при смешении примеси, содержащиеся в исходной кислоте, кристаллизуются, выпадают в осадок и их удаляют в отстойник.

Процесс в выпарном аппарате организован таким образом, что кислота, соответствующая готовому продукту, разделяется на две неравных части. Меньшая часть отводится как готовый продукт, а большая часть (основная часть) смешивается с разбавленной кислотой и возвращается в цикл. Кратность циркуляции достигает 100–150. В выпарной аппарат поступает полученная осветленная кислота. Такая технология дает возможность частично отделить примеси на стадии смешения кислот, а не в выпарном аппарате.

Пары и газы откачиваются из верхней части испарителя в абсорбционно-конденсационную систему (рис. 2). Фтористые соединения поглощаются в башнях распылительного действия, в которых во избежание конденсации водяных паров производится орошение горячим раствором (60–70 °С) H_2SiF_6 .

Более эффективным является применение в качестве подогревателей графитовых блочных теплообменников [2], представляющих собой графитовые блоки с просверленными каналами для кислоты и пара. Поверхность нагрева таких аппаратов составляет 158–228 м². Процесс концентрирования идет под разрежением 89 кПа. По данным [2], для производства мощностью 100–110 тыс. т P_2O_5 в год для концентрирования фосфорной кислоты от 32 до 54 % P_2O_5 устанавливают три выпарных аппарата, работающих параллельно. Производительность одного вакуум-выпарного аппарата со-

ставляет 5,5–6,8 т/ч 100 %-ной P_2O_5 или 8,0–9,8 т/ч выпаренной воды. Расход пара с избыточным давлением 0,4–0,5 МПа на парозежекторную установку равен 0,8 т/ч, расход воды на поверхностный конденсатор 760–800 м³/ч. Удаление влаги с 1 м² поверхности нагрева составляет 39–45 кг/ч. Таким образом, при выпаривании на 1 т P_2O_5 необходимо испарить около 1,3 т воды и затратить на это 1,6–1,7 т греющего пара.

В процессе эксплуатации графитового блочного теплообменника происходит инкрустация каналов и аппарат останавливают после 5–7 дней работы для чистки и промывки. Каналы теплообменников промывают 2–4 % раствором хромнефтефтористоводородной кислоты. Очистка аппарата весьма затруднена и должна проводиться очень осторожно из-за повышенной хрупкости графита. Из экспериментальных наблюдений известно [7], что за 5–6 суток эксплуатации коэффициент теплопередачи снижается на 325–420 кДж/(м²·ч·К). При обработке всего выпариваемого потока затравочными кристаллами снижение коэффициента теплопередачи через 12 суток составляет примерно 100 кДж/(м²·ч·К), что в 3–4 раза меньше [7]. По данным работы [2] скорость накипеобразования составляет не более 0,25–0,3 мм в месяц, в то время как слой отложений в 160 трубках составил 0,2–0,5 мм и 1–5 мм в 100 трубках и полностью забиты 48 трубок через 7 суток работы по обычному режиму. Это явно показывает целесообразность обработки кислоты затравочными кристаллами, которые позволяют сосредоточить отложения в объеме жидкости, и продлить срок эксплуатации выпарного аппаратами между чистками до 2–3 месяцев.

Главный недостаток циркуляционной системы состоит в перекачивании больших расходов кислоты, а также частые остановки на чистку поверхности теплообмена и довольно в сильном загрязнении продукта для низкокачественного сырья. Например [6], для чилисайского флотационного концентрата при концентрировании до 40–43 % P_2O_5 используется вакуум-аппарат с принудительной зоной циркуляции и вынесенной зоной кипения неосветленной обесфторенной кислоты. При скорости циркуляции 2,5–3 м/с срок работы аппарата между чистками составляет 3–4 суток.

В общем случае при упаривании фосфорной кислоты с 30 до 54 % в вакуум-аппаратах расходуется в расчете на 1 т P_2O_5 в зависимости от производительности 10–15 кВт·ч электроэнергии; 1,8–1,9 т пара и 40–75 м³ воды при температуре 18 °С.

Пластинчатые теплообменные аппараты в качестве оборудования концентрирования фосфорной кислоты

В настоящее время пластинчатые выпарные аппараты не нашли широкого применения в качестве оборудования концентрирования фосфорной кислоты, так как не существует металлического материала, который мог бы противостоять коррозионным явлениям и загрязнению поверхности для заданных условий эксплуатации. В этом направлении проводятся значительные теоретические и экспериментальные исследования различными фирмами-изготовителями пластинчатого теплообменного оборудования. Главным препятствием является интенсивная инкрустация теплопередающей поверхности, коррозия стенок и закупоривание каналов рыхлым осадком сульфата кальция, кремнефторидов натрия, калия и фосфатов полуторных окислов.

Существует пример промышленного внедрения пластинчатых обогревателей французской фирмой «Speischime». Был установлен пластинчатый подогреватель с пластинами 4550×1575×892 мм из нержавеющей стали толщиной 12 мм, покрытый слоем эбонита толщиной 5 мм и резины – 6 мм. Поверхность теплообмена подогревателя –

172 м². Обогрев осуществляется паром под давлением 1,3 МПа (133 °С). Подогреватель соединен со стальным гуммированным вакуум-испарителем высотой 8,23 м и диаметром 3, 25 м [2].

Расчетная производительность установленных параллельно трех выпарных аппаратов составляла 340 т P₂O₅ в сутки (по выпаренной воде 16,83 т/ч) при концентрировании кислоты с 32 до 54 % P₂O₅. Однако уже в первый период эксплуатации их работа стала неэффективной из-за значительных отложений на теплопередающей поверхности и забивки каналов рыхлым осадком. Кроме того, из испарителя вместе с паром уносилось много брызг фосфорной кислоты, которая полностью переходила в кремнефтористую кислоту [2].

Однако в технологической схеме выпарных установок фосфорной кислоты с целью уменьшения инкрустации и закупоривания труб уже нашли широкое применение различные способы, среди которых наибольшее распространение получили схемы с рециркуляцией шлама и использование вакуум-аппаратов с кристаллизатором. Схема с рециркуляцией шлама позволяет получить готовый осветленный продукт. Для этого из упаренной кислоты отделяют на центрифуге нерастворимые частицы и возвращают их в отстойник-питатель, куда подают поступающую на концентрирование кислоту низкой концентрации. Часть продукта из центрифуги (10–35 %) подают в питательный бак установки в качестве зародышей кристаллизации. Осадок из отстойника подают в экстрактор или на вакуум-фильтр, а фугат (жидкость) в выпарной аппарат. Обработанная таким образом кислота содержит до 0,6 % твердых частиц.

Необходимо остановиться на некоторых свойствах и особенностях фосфорной кислоты различной концентрации, полученной из разных сырьевых источников. Фосфорная кислота с повышением концентрации резко увеличивает свою вязкость. Кислота из апатитового концентрата с концентрацией 52,5 % P₂O₅ имеет вязкость примерно 30 сП и в остывшем состоянии представляет собой неподвижную густую массу. Кислоты из низкокачественных фосфоритов с концентрацией 40–45 % после охлаждения представляют собой густую кашеобразную массу. Причем, например, кислота из фосфатов Каратау вообще может быть упарена только до концентрации 37–38 % из-за высокого содержания солей. Температура упаривания кислоты, полученной из чилисайских фосфоритов, в интервале концентраций от 20 до 51 % P₂O₅ и от 51 до 53 % P₂O₅, повышается по сравнению с чистыми растворами, соответственно, на 15–20 и 25–33 °С. Такие высокие показания вязкости и ярко выраженная зависимость от температуры и концентрации, делают проектирование пластинчатых аппаратов на данной позиции весьма сложным и ответственным процессом.

Другой способ уменьшения инкрустации в вакуум-аппаратах заключается в установке в циркуляционном контуре специальной емкости для кристаллизации основной массы примесей и укрупнения их частиц. Для этого сконцентрированный раствор в вакуум-аппарате через центральную циркуляционную трубу попадает в расположенный под испарителем кристаллизатор. Здесь, начавшееся в выносном кипятильнике выделение зародышей кристаллов, продолжается и сопровождается ростом кристаллов. Наиболее крупные опускаются на дно аппарата, откуда их выводят и отфильтровывают от кислоты. По данным [2] суточная производительность установки из трех последовательно соединенных аппаратов составляет 360 т P₂O₅ (22 т выпаренной воды в 1 ч) и такая установка может работать до 30 суток от чистки до чистки.

Начальные капиталовложения такого вакуум-аппарата на 25 % больше, чем у обычного. Однако эти затраты компенсируются более длинным периодом работы и об-

легчением операций хранения продукционной кислоты и ее использования. С увеличением суточной производительности системы от 150 до 450 т P_2O_5 при концентрировании с 30 до 54 % P_2O_5 , капитальные удельные затраты в расчете на 1 т P_2O_5 , снижаются на 25 %, а эксплуатационные – на 10–15 %.

Ведущий производитель пластинчатого теплообменного оборудования компания «Альфа Лаваль» предложила способ уменьшения инкрустации пластин и их коррозии путем предварительного отфуговывания 30 % P_2O_5 фосфорной кислоты перед выпариванием. Для этой операции с высокой эффективностью можно использовать декантерную центрифугу «Альфа Лаваль», которая может уменьшить содержание гипса с 1–14 % веса до 0,1–1,0 %; остаток (кек) содержащий 50–70 % веса твердого продукта. Это позволяет применить на данной позиции новое пластинчатое оборудование, увеличить экономическую эффективность производства и уменьшить простои для повседневного обслуживания.

Для этой цели рекомендуется центрифуга с выгрузкой осадка через сопло. Характерной особенностью здесь является требование низкого содержания взвешенных частиц в кислоте, но при этом имеет место высокая скорость изнашивания выпускного сопла и дискового пакета.

Охлаждение воды, орошающей барометрические конденсаторы смешения

В работающих выпарных установках для получения вакуума в выпарных аппаратах вторичный пар необходимо сконденсировать. Для этого используют два типа конденсаторов: конденсаторы смешения и поверхностные конденсаторы. В конденсаторах смешения пар непосредственно смешивается с водой. В поверхностных конденсаторах пар конденсируется путем охлаждения через стенку.

Применяют пластинчатые и кожухотрубчатые поверхностные конденсаторы. Считается, что конденсаторы такого типа наиболее целесообразно использовать в следующих случаях:

- когда предъявляется требование получения абсолютно чистого конденсата вторичного пара;
- если в паре содержатся агрессивные вещества, загрязняющие промышленные стоки;
- когда в качестве охлаждающего теплоносителя используется исходный раствор.

Во всех остальных случаях рекомендуется применять конденсаторы смешения. На выпарных установках используются большие барометрические конденсаторы, для конденсации пара. Для этого процесса используется вода, которая циркулирует между барометрическим конденсатором и градирней, которая таким образом отводит тепло в окружающую среду от каждого корпуса выпарной станции. Во многих промышленных установках охлаждающая вода после конденсатора смешения идет в сток, т.е. имеет место открытая схема охлаждения. Такой схеме присущи следующие недостатки:

- высокий расход чистой воды с безвозвратной ее потерей в большинстве случаев;
- зависимость работы конденсатора смешения от температуры воды (особенно в летнее время), что вызывает неустойчивую работу вакуумной системы, и, как следствие, всей выпарной установки;

➤ загрязнение промышленных стоков, особенно в случае присутствия агрессивных или химически активных компонентов.

Все это делает необходимым произвести замену прямоточной схемы с потерей воды на циркуляционную схему с оборотной водой. Принципиально циркуляционная схема представлена на рис. 3.

В качестве исходных данных примем, что входная температура воды в конденсатор смешения равна примерно 25 °С, выходная примерно 38 °С. Таким образом в теплообменнике необходимо охладить G_w кг/ч воды от температуры 38 °С до 25 °С. Особенностью оборотной воды для конденсатора смешения является наличие в ней различных примесей, например, в производстве фосфорной кислоты это остатки фосфогипса, фтористые соединения и т.д. При проектировании теплообменника охладителя оборотной воды данное обстоятельство требует особого внимания проектировщика. С точки зрения охраны окружающей среды негативное действие оказывает фтор, который попадает в градирню. Исследования по утилизации двух барометрических конденсаторов в закрытом циркуляционном цикле, позволяют уменьшить содержание фтора в градирне более чем на 50 %.



Рисунок 3 – Узел барометрического конденсатора с охлаждением воды в наружном теплообменнике

На данную позицию охлаждения оборотной воды были рассчитаны пластинчатые и спиральные теплообменники производства фирмы «Альфа Лаваль», пластины которого изготовлены из сплава Hastelloy G30 толщиной 0,6 мм с прокладками EPDMCT. Такой выбор марки материала связан с присутствием в оборотной воде остатков фосфогипса и фтористых соединений. При расчете аппарата принимался запас на возможное загрязнение теплопередающей поверхности пластин в процессе эксплуатации – 20 % и контролировалась значение касательного напряжения на стенке пластин не менее 50 кПа, что является косвенным подтверждением сохранения работоспособности теплопередающей поверхности пластин в течение эксплуатационного периода. Данные расчетов представлены в табл. 6.

Таблица 6 – Исходные данные для проектирования теплообменников для охлаждения циркуляционной воды барометрического конденсатора смешения (рис. 3)

Среда	Параметры				
	$t_{\text{вход}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{выход}}, ^\circ\text{C}$	Расход, $\text{м}^3/\text{ч}$	Потери давления, кПа	Запас, %
Вода барометрического конденсатора	38	25	368	150	20

Охлаждающая вода	20	30	475	150	20
------------------	----	----	-----	-----	----

В результате проектирования были рассчитаны три типа аппаратов (два установленных параллельно): традиционный разборный пластинчатый теплообменник, спиральный теплообменный аппарат и ширококанальный пластинчатый разборный теплообменник, с широким каналом по стороне охлаждаемой циркуляционной воды барометрического конденсатора. Результаты расчетов по основным параметрам представлены в табл. 7.

Таблица 7 – Данные проектирования теплообменников для охлаждения циркуляционной воды барометрического конденсатора смешения (рис. 3), при использовании в качестве охлаждающей среды воды

Марка теплообменника	Количество	Компоновка	Площадь теплообмена, м ²	Потери давления, кПа		Запас, %
				Горячая сторона	Холодная сторона	
M15M	2	2×(37MH+7L) /2×(37ML+7L)	107,9	92	145	21
T20M	1	1×135H/ 1×135H	230,4	55,5	92,4	20
T20M	2	1×68H/ 1×68H	117,3	50,5	81,8	20
M30M	1	1×(32H+24ML) /1×(32H+24MH)	204,2	86,9	146	20
WG200	2	3×14SH+4×15SH /1×33NH+2×34NH	161,2	149	79	21
SHE	2	1H-L-1T	286,3	137	143,6	20

Анализируя данные из табл. 7 можно сделать следующие выводы. Наиболее приемлемым является установка одного аппарата марки M30M, параллельная установка двух теплообменников марки T20M или двух ширококанальных аппаратов WG200. Установка двух аппаратов хотя и обходится дороже, однако имеет некоторую возможность резервирования, что позволяет, например, увеличить расход охлаждающего теплоносителя, производить чистку одного аппарата без остановки другого или работать с одним аппаратом при снижении мощности в аварийном режиме. Установка аппаратов марки M15M возможна, однако это двухходовые аппараты, которые могут быть более подвержены отложению на пластинах и требуют гораздо больше усилий при их чистке, т.к. присоединения находятся не только на неподвижной, но и на прижимной плите. Использование спирального теплообменника SHE 1H-L-1T хотя и сулит стабильную работу с минимальным загрязнением теплопередающей поверхности, однако имеет слишком большую теплопередающую поверхность и, следовательно, высокую стоимость (примерно в 4 раз дороже ширококанального и в 8 раз традиционного). Из двух марок аппаратов T20M и WG200 предпочтение следует, по всей видимости, отдать T20M как менее дорогому.

При работе в летний период или при возникновении нештатной ситуации может произойти повышение температуры охлаждающей внешней воды. Поэтому логично будет предусмотреть возникновение такой ситуации на стадии проектирования теплообменника. Учесть при проектировании возможность обеспечения теплообменником своих функций можно двумя способами. Во-первых, предусмотреть увеличение расхода охлаждающей воды через аппарат, во-вторых, запроектировать аппарат с макси-

мально возможным температурным сближением. В данном случае входная температура охлаждающей воды должна быть задана как можно ближе к выходной температуре воды барометрического конденсатора, которая по условиям проектирования (табл. 6) равна 25 °С. Уменьшение температурного сближения приводит к увеличению площади теплопередающей (и общей) поверхности теплообменника и, в конце концов, поверхность аппарата настолько возрастает, что проектирование такого теплообменника является нецелесообразным по экономическим и техническим причинам. На рис. 4 представлена зависимость общей площади теплопередающей поверхности F_{all} , m^2 теплообменника марки М30-MFG от входной температуры охлаждающей воды t_{inlet} при остальных неизменных параметрах расчета (табл. 6, margin принималось равным нулю).

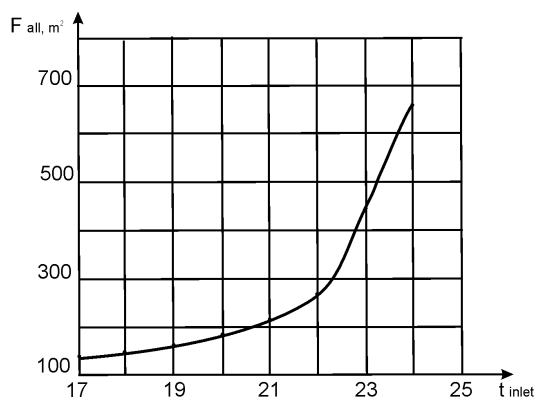


Рисунок 4 – Зависимость общей площади теплопередающей поверхности от входной температуры охлаждающей воды

Из графика можно видеть, что при проектировании с входной температурой охлаждающей воды 21 °С общая площадь теплообменника становится больше 200 m^2 . Дальнейшее сближение приводит к резкому росту теплопередающей поверхности.

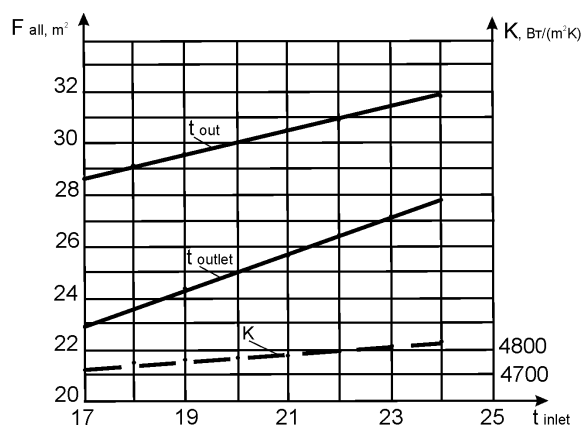


Рисунок 5 – Зависимость температуры охлаждающей воды t_{out} , выходной температуры воды барометрического конденсатора t_{outlet} и коэффициента теплопередачи K от значения входной температуры охлаждающей воды внешнего контура

На рис. 5 показано изменение выходной температуры охлаждающей воды t_{out} , выходной температуры воды барометрического конденсатора t_{outlet} и коэффициента теплопе-

редачи К в зависимости от значения входной температуры охлаждающей воды внешнего контура.

Увеличение расхода охлаждающей воды через теплообменник связано со значительными трудностями. Во-первых, заводы по производству фосфорной кислоты на практике установлены в такой местности, где дефицит воды, и особенно в летний период, является обычным явлением. Во-вторых, увеличение расхода требует установки теплообменников с коллекторами и присоединениями, которые могут пропустить большой расход. В этом смысле правильным выбором будет теплообменник M30-MFG или два аппарата T20-MFG в параллель. Однако стоимость одного аппарата M30-MFG будет меньше, что и решает выбор в пользу теплообменника такой марки. В-третьих, какой бы теплообменник не был бы установлен, с увеличением температуры охлаждающей воды свыше 24 °С, условие охлаждения воды барометрического конденсатора до температуры 25 °С, вряд ли будет выполняться.

Поверхностный барометрический конденсатор

В современных химических производствах существует устойчивая тенденция замены конденсаторов смешения на поверхностные конденсаторы, и особенно пластинчатые. Это связано, прежде всего, с теми положительными сторонами такой замены, к которым можно отнести:

- установка пластинчатого конденсатора обеспечивает быстрое реагирование на изменения в системе барометрического конденсатора;
- экономия свежей воды;
- компактность установки, простота обслуживания и эксплуатации.

К недостаткам обычно относят загрязнение поверхности пластин в процессе эксплуатации, отвод неконденсирующихся газов и необходимость обеспечения малых потерь давления в аппарате, работающем под вакуумом. В табл. 9 представлены исходные данные для проектирования поверхностного (пластинчатого) барометрического конденсатора.

Таблица 8 – Исходные данные для проектирования теплообменников для охлаждения циркуляционной воды барометрического конденсатора смешения (рис. 3) для случая повышения температуры охлаждающей воды до 30 °С.

Среда	Параметры				
	$t_{\text{вход}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{выход}}, ^\circ\text{C}$	Расход, м ³ /ч	Потери давления, кПа	Запас, %
Вода барометрического конденсатора	38	33	368	150	20
Охлаждающая вода	30	35	475	150	20

Таблица 9 – Исходные данные для проектирования поверхностного (пластинчатого) барометрического конденсатора

Среда	Параметры				
	$t_{\text{вход}}, ^\circ\text{C}$ (пар)	$t_{\text{выход}}, ^\circ\text{C}$ (конденсат)	Расход, кг/ч	Потери давления, кПа	Запас, %
Пар	45	38	6322	3	-
Охлаждающая вода	20	30	364 900	150	-

В результате проведенных расчетов к установке может быть принят специальный пластинчатый конденсатор AlfaCond 600, с пластиной толщиной 0,6 мм, изготов-

ленной из сплава Hastelloy G-30. Установка этого конденсатора объясняется, в первую очередь, большим расходом пара через присоединения. Для того чтобы пропустить такое количество пара при помощи аппаратов других типов с коллекторами диаметром 200 и 300 мм требуется установка нескольких теплообменников параллельно. Специальный конденсатор AlfaCond 600 имеет коллектор по пару диаметром 600 мм и позволяет пропустить расход пара с приемлемой скоростью. Результаты расчета аппарата AlfaCond 600 представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Данные проектирования пластинчатого барометрического конденсатора

Марка теплообменника	Компоновка	Площадь теплообмена, м ²	Потери давления, кПа	
			Горячая сторона	Холодная сторона
Alfa Cond 600	1×50LG/ 1×50LW	191,1	1,1	5,8

Представленное моделирование узла охлаждения циркуляционной воды барометрического конденсатора смешения с пластинчатым теплообменником, показывает возможность применения поверхностных конденсаторов вместо конденсаторов смешения. Предложенные технические решения применимы для стадий концентрирования экстракционной фосфорной кислоты для различных процессов ее производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейского сообщества в рамках проекта ЕСОРHOS, контракт № INCO-СТ-2005-013359.

Литература

1. Пластинчатые теплообменники в промышленности / Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Хавин Г.Л., Арсеньева О.П. – Харьков: НТУ „ХПИ”, 2004.– 232 с
2. Копылев Б.А. Технология экстракционной фосфорной кислоты.– Л.: Химия, 1981.– 224 с.
3. Технология фосфорных и комплексных удобрений / Под ред. Эвенчика С.Д., Бродского А.А.– М.: Химия, 1987.– 452 с.
4. Антонов А.М., Фокин М.Н., Воробьева Н.Ф. // ЖПХ, 1977.– Т.50, №10.– С. 2271–2274.
5. Варшавский В.Л. и др. // Хим. промышленность, 1974.– №5.– С. 602–604.
6. Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты.– М.: НИИТЭХИМ, 1978.– 4.– С. 10–12.
7. Коробанов В.Н. и др. // Хим. промышленность, 1978.– №5.– С. 358–359.

УДК 66.045.1+661.634.2

Капустенко П.О., Перевертайленко О.Ю., Хавин Г.Л., Арсеньева О.П.

АНАЛІЗ ВИКОРИСТАННЯ ПЛАСТИНЧАТОГО ТЕПЛООБМІННОГО ОБЛАДНАННЯ В ПРОЦЕСІ ВИРОБНИЦТВА ЕКСТРАКЦІЙНОЇ ФОСФОРНОЇ КИСЛОТИ

Розглянуто проблему модернізації обладнання заводу по виробництву екстракційної фосфорної кислоти. Наведені позиції, на яких доцільно встановлювати сучасне пластинчасте теплообмінне обладнання. Особлива увага приділена відділенню концентрації фосфорної кислоти (випарювання). Розглянуто сучасне становище і перспективи

використання пластинчастого випарного обладнання. Наведено схему заміни відкритої схеми живлення барометричного конденсатора на закриту, з використанням пластинчастого теплообмінного апарату для охолодження води на барометричний конденсатора.