

## МЕТОДЫ БОРЬБЫ С ОТЛОЖЕНИЯМИ НА ТЕПЛООБМЕННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ АППАРАТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ВЫПАРИВАНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Е.В. Рудаков, В.Н.Блиничев

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

В статье проведён анализ существующих проблем, затрудняющих ведение процесса выпаривания экстракционной фосфорной кислоты, а также факторов, оказывающих влияние на его эффективность. Особое внимание уделено процессам, направленным на борьбу с нарастаниями солей на нагревательных элементах выпарных аппаратов. К сожалению, полностью предотвратить процесс образования наростов на теплообменных поверхностях при выпаривании в настоящее время не удаётся. Приходится периодически очищать стенки теплопередающего оборудования от образовавшихся инкрустаций. Приведен обзор патентных и литературных источников по данной тематике (как отечественных, так и зарубежных авторов). Даны рекомендации по применению наиболее рациональных методов снижения скорости отложений и повышения эффективности очистки теплообменных поверхностей аппаратов.

**Ключевые слова:** выпаривание, отложения, очистка, теплообменная поверхность, фосфорная кислота.

Наиболее популярным способом получения концентрированной фосфорной кислоты на данный момент является способ, основанный на разложении природных фосфатов различными кислотами, в основном серной, а также, хотя и в гораздо меньшей степени, азотной и соляной, отделении малоконцентрированного фильтрата и дальнейшего его упаривания. Упаривание раствора слабой фосфорной кислоты (от 25-32%  $P_2O_5$  до 54%  $P_2O_5$ ) является наиболее энергоёмкой частью экстракционного способа получения фосфорной кислоты вследствие необходимости создания условий для испарения от 22 до 29%  $H_2O$  при работе оборудования в сильно коррозионной среде, содержащей смесь четырёх кислот разных концентраций при повышенных температурах.

Большинство конструкционных материалов подвергается интенсивной коррозии под воздействием горячей фосфорной кислоты, а также

содержащейся в растворе непрореагировавшей в процессе экстракции серной кислоты и выделяющихся при проведении выпаривания фтористых соединений ( $HF$  и  $SiF_4$ ).

В то же время большинство аппаратов, используемых для концентрации кислоты в существующих производствах, уже морально и технически устарело и работает на завышенных по сравнению с проектными мощностях. Длительная работа в таких условиях приводит к разрушению прокладочных материалов и возникновению неплотностей между соединяемыми частями оборудования, через которые происходит унос кислоты и паров в окружающую среду.

Затрудняет ведение процесса выпаривания отложение на теплообменных поверхностях аппаратуры осадков сульфата кальция из-за высокого пересыщения раствора фосфорной кислоты по отношению к

сульфату кальция. Осадки плакируют (инкрустируют) греющие поверхности, что приводит к уменьшению коэффициента теплопередачи от теплоносителя к нагреваемому раствору и повышению коррозии нагревательных элементов. Поэтому необходима регулярная химическая, либо механическая очистка нагревательных поверхностей. Существующие способы химической очистки либо малоэффективны, либо чрезвычайно дороги. Механическая же очистка приводит к износу графитовых блоков теплообменников, все еще достаточно распространенных на данный момент, а также требует остановки системы на довольно продолжительное время.

С целью поиска решения указанных выше проблем был проведен обзор патентных и литературных источников по данной тематике. Результаты данного обзора представлены ниже.

Бороться с отложениями на теплообменных поверхностях оборудования выпарных установок пытаются двумя различными способами: уменьшением или предотвращением осаждения твердых веществ во время работы оборудования и очисткой теплообменных поверхностей от уже отложившихся осадков во время остановки. Для уменьшения или предотвращения осаждения твердых веществ необходимо снижать скорость образования слоя твердых инкрустаций на поверхности теплообмена.

Одним из способов достижения указанной цели является добавление в неупаренную фосфорную кислоту различных добавок - антискалантов. Многие зарубежные компании предлагают свои варианты таких веществ, причем результаты их промышленного тестирования [1]

показывают значительное уменьшение объема отложений и, соответственно, увеличение времени между промывками до 2 раз. Возможно вместо антискалантов добавление в неупаренную кислоту сульфата кальция [2], который будет взаимодействовать с непрореагировавшими на стадии экстракции свободными остатками серной кислоты, тем самым снижая темпы коррозии и уменьшая отложения. При введении в ЭФК белитового шлама [3], содержащего, наряду с  $\text{CaO}$ , значительное количество  $\text{SiO}_2$  также отмечено снижение инкрустирования.

Несмотря на значительные успехи в области поиска добавок, снижающих скорость роста твердых веществ, применение антискалантов оказывается весьма затратным ввиду высокой стоимости добавляемых в кислоту веществ и необходимости их постоянного пополнения. К тому же, ввиду многообразия способов получения экстракционной фосфорной кислоты, в каждом конкретном случае необходимо подбирать свой конкретный антискалант.

Также эффективное уменьшение инкрустации греющих труб выпарного аппарата достигается при упарке кислоты по циркуляционной схеме [4], в которой слабую экстракционную кислоту смешивают с большим количеством циркулирующей концентрированной фосфорной кислоты в вынесенном за пределы испарителя греющей камере.

Растворимость примесей в упаренной кислоте значительно меньше, чем в исходной. Поэтому при смешении примеси, содержащиеся в разбавленной кислоте, кристаллизуются. Их отделяют в отстойнике, а осветленную кислоту направляют в выпарной аппарат.

Активно используемым способом защиты оборудования от высокой коррозионной способности фосфорной кислоты и отложений является применение принципиально новых материалов для изготовления выпарных аппаратов. На зарубежных предприятиях было успешно опробовано применение в качестве конструкционных материалов для выпарного оборудования аустенитных сплавов с высоким содержанием никеля, кремния и молибдена, как например Sanicro28 [5], а также графита, армированного углеродным волокном [6].

В процессе исследований также было обнаружено, что скорость отложения обратно растворимых солей существенно зависит от шероховатости и формы поверхности нагревательных элементов [7]. Были проведены опыты, в ходе которых сравнивалось кристаллизационное загрязнение ребристых и гладких трубок при нагревании кислоты с заданной концентрацией  $\text{CaSO}_4$  для различных тепловых потоков.

Для оребренной трубки экспериментальные результаты показывают значительное уменьшение обрастания по сравнению с гладкой трубкой из нержавеющей стали. Осаждения на оребренных трубках представляли собой рассеянный тонкий слой кристаллов между ребрами, в то время как на гладких трубках выпадал однородный толстый слой отложений.

Причиной такого результата является наличие большого числа пузырьков между ребрами оребренной трубки, что создает более высокий масштаб турбулентности и, соответственно, способствует усилению противообрастающего режима оребренной трубки. Кроме того, снижению уровня обрастаний на оребренных трубках ведет увеличение плотности теплового потока и

плотности расположения ребер на трубе. В работе Капустенко и Болдырева [8] были произведены расчет и моделирование пластинчатого теплообменника, который можно применять в процессе упаривания фосфорной кислоты. Была доказана возможность уменьшения потребляемой энергии на 25-30%. За рубежом и в России распространены конструкции нагревательных теплообменников вертикального исполнения. Горизонтальное же размещение теплообменника сохраняет достаточный статический напор над теплообменником, что предотвращает кипение и, таким образом, ограничивает загрязнение в трубах [9]. К тому же, в горизонтальных теплообменниках легче проводить очистку, тем самым уменьшая время простоя до минимума.

К сожалению, полностью предотвратить процесс образования наростов на теплообменных поверхностях при выпаривании в настоящее время не удаётся. Поэтому приходится периодически очищать стенки теплопередающего оборудования от образовавшихся инкрустаций. Это может быть как очистка с помощью механических средств, так и химическая очистка путём воздействия на отложения растворов и кислот, вызывающих их растворение.

Явным недостатком этого процесса является необходимость останавливать работу оборудования, в результате чего уменьшается количество выпущенной продукции. Вследствие этого необходимо увеличивать эффективность съёма осадков с теплообменных поверхностей (то есть уменьшать время, затраченное на съём осадка, и, одновременно, повышать степень съёма). Это позволит снизить простои и повысить коэффициент теплопередачи.

Как было указано ранее, применение механических устройств для очистки может повредить хрупкие части теплообменных и выпарных аппаратов и требует остановки процесса на длительное время и разборки оборудования. Поэтому в настоящее время в промышленности стараются переходить от механической очистки к химической с целью снижения времени простоя оборудования и, соответственно, увеличения объёма выпущенной продукции.

На отечественных предприятиях для устойчивой работы оборудования отделения выпаривания предусмотрена промывка нагревательных элементов, трубопроводов и аппаратов растворами серной кислоты.

Промывка системы получения фосфорной кислоты дигидратным методом на АО «ФосАгро-Череповец» осуществляется один раз в три недели в течение 12 часов. В качестве промывного раствора обычно используется смесь осветленной воды гидроудаления и концентрированной серной кислоты, причем отношение воды и кислоты составляет порядка 15:1. Также вместо воды возможно использование кислых стоков.

Несмотря на свою популярность, применение указанных растворов не позволяет обеспечить достаточное качество очистки оборудования. Для решения указанной проблемы были проведены испытания, в ходе которых бак нагрева дигидратной фосфорной кислоты промывали растворами серной, азотной и метансульфоновой кислот различных концентраций.

В результате было установлено, что наиболее эффективна для промывки ВВУ в дигидратном режиме азотная кислота с концентрацией 8-10%. При увеличении концентрации азотной кислоты выше 10% эффективность растворения снижалась,

разрушения пластины осадка не происходило.

Растворы метансульфоновой кислоты показали меньшую эффективность при растворении осадков ВВУ, чем азотная кислота с концентрацией 10%, а при растворении осадка в серной кислоте эффективность растворения повышалась с увеличением концентрации кислоты. В слабой серной кислоте (концентрация до 20%.) полного разрушения пластины осадка не происходило.

В работах зарубежных авторов [10] отложения солей на теплопередающую поверхность часто представляют как сумму двух слоёв, находящихся в различных агрегатном состоянии. Согласно этой теории, на стенке осаждается легкоудаляемый гелеобразный осадок с течением времени превращающийся в твердое вещество, которое невозможно разрушить слабыми кислыми растворами, применяемыми при общепринятой химической очистке. С течением времени твердый слой будет увеличиваться, а коэффициент теплопередачи падать. Поэтому необходимо периодически применять механическую очистку для удаления твердого слоя отложений.

Необходимо заметить, что ввиду нелинейного характера роста отложений и образования твердого слоя из гелеобразного, необходима организация правильного планирования режима работы и остановок оборудования на химические и механические чистки. Для решения этой проблемы рекомендуется разрабатывать и применять и новые программы учета времени, основанные на методах нелинейного программирования [11].

Косвенно, к современным механическим способам очистки можно отнести, в частности, метод очистки теплообменных поверхностей

методом погружения в ультразвуковую ванну [12]. Под действием ультразвуковой волны куски отложений начинают саморазрушаться на мелкодисперсную пыль, которую легко удаляют промывной водой. Общая продолжительность процесса очистки составляет порядка 8 часов. Значительным недостатком данного метода является необходимость полной разборки теплообменника и транспортирования его в вышеуказанную ультразвуковую ванну.

При необходимости частичной очистки нагревательных элементов теплообменника без остановки оборудования выгодно воздействие на них теплового удара – кратковременного недогрева или перегрева теплопередающей поверхности [13]. Однако следует отметить, что данная методика дает эффект только при применении в теплообменнике гладких труб.

После непосредственной очистки необходимо провести стадию проверки поверхности на наличие остаточных отложений. В случае, если в качестве теплообменной поверхности используют большой пучок труб, процесс проверки каждой трубы значительно увеличивает время простоя оборудования. Решить данную проблему возможно применением метода акустической рефлектометрии для контроля качества очистки. Это позволит сократить время обследования одной трубы до 9 секунд [14].

В заключение нами предлагаются следующие рекомендации по применению наиболее эффективных методов снижения скорости отложений и увеличения эффективности очистки теплообменных поверхностей аппаратов:

1. Осуществлять процесс по циркуляционной схеме (слабую

экстракционную кислоту смешивать с большим количеством концентрированной кислоты, выходящей из выпарного аппарата) для уменьшения скорости инкрустации теплообменных поверхностей и увеличения работы между остановками.

2. Применять для изготовления выпарных аппаратов коррозионно-стойкие сплавы с высоким содержанием никеля, кремния и молибдена, а также графит, армированный углеродным волокном. Это позволит снизить коррозию поверхностей, подверженных зарастанию, а также уменьшить повреждения аппаратов при механической очистке.

3. Применять оребренные металлические трубы в теплообменниках вместо непрочных графитовых блоков и гладких труб, так как скорость нарастания отложений на поверхности со сложным профилем значительно ниже, чем на гладкой поверхности.

4. Для снижения скорости отложений добавлять в слабую фосфорную кислоту различные антискаланы и соединения, нейтрализующие избыток серной кислоты в ЭФК.

5. Производить химическую очистку выпарного оборудования раствором азотной кислоты с концентрацией 10% масс для максимального разрушения твёрдых отложений и снижения времени простоев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Carr J. et al. Scale controlling chemical additives for phosphoric acid production plants// Procedia Engineering, V.83.2014.2013. Pp. 233 – 242.
2. Svanoe H. et al. Concentration of phosphoric acid. Patent US, no. 26585, 1969. 4 p.
3. Авторское свидетельство 1467034 СССР, МКИ С 01 В 25/234. Островлянчик Е.С., Гриневич А.В., Абрамов В.Я. и др. Способ

концентрирования и очистки фосфорной кислоты // Б.И. 1989, № 11.

4. Коррозия и защита химической аппаратуры, т. IV. Производство серной кислоты и фосфорных удобрений. Под ред. А. М. Сухотина и В. С. Зотикова. Л.:Химия, 1970. 272 с.

5. Kayar K., Perrot V. Metallic Heaters for Phosphoric Acid Evaporation // Procedia Engineering, V.83.2014. Pp. 291 – 301.

6. Bernard L. The use of carbon fiber reinforced DIABON® graphite tubes in shell and tube phosphoric acid evaporators. Clearwater, Florida, 2009. 13 p.

7. Esawy M., Malayeri M.R., Muller-Steinhagen H. Mechanism of crystallization fouling during pool boiling of finned tubes //Thirteenth International Water Technology Conference. Hurghada, Egypt, 2009 pp. 1417 – 14302.

8. Kapustenko P., Boldyryev S., Arsenyeva O., Khavin G. The use of plate heat exchangers to improve energy efficiency in phosphoric acid production //Journal of Cleaner Production. 17. 2009. Pp. 951 – 958.

9. Behbahani R.M. et al. Heat Exchanger Fouling in Phosphoric Acid Evaporators. ECI Digital Archives, 2003. 8 p.

10. Ishiyama, E.M., Paterson, W.R., Wilson, D.I.. Exploration of alternative models for the

aging of fouling deposits. AIChE Journal .2011.57(11). Pp. 3199–3209.

11. Pogiatis T., Vassiladis V.S., Wilson D.I. An MINLP formulation for scheduling the cleaning of heat exchanger networks subject to fouling and ageing //Proceedings of International Conference on Heat exchanger Fouling and Cleaning – 2011. Crete Island, Greece, 2011. Pp. 349 – 356.

12. Phillon R., Smith S., Kieser B., McCartney T. Ultrasonic cleaning of badly fouled Compabloc exchangers //Proceedings of International Conference on Heat exchanger Fouling and Cleaning – 2011. Crete Island, Greece, 2011. Pp. 339 – 341.

13. Evangelidou M., Esawy M., Malayeri M.R. Impact of thermal shock on fouling of various structured tubes during pool boiling of CaSO<sub>4</sub> solutions//Proceedings of International Conference on Heat exchanger Fouling and Cleaning – 2011. Crete Island, Greece, 2011. Pp. 366 – 372.

14. Amir N., Bobrow D. Using acoustic pulse reflectometry for quality control of heat exchanger cleaning //Proceedings of International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning – 2011. Crete Island, Greece, 2011. Pp. 380 – 384.

*Рукопись поступила в редакцию 10.05.2017*

**METHODS OF STRUGGLE AGAINST ADJOURNMENTS ON HEAT-EXCHANGE SURFACES OF THE DEVICES, APPLIED FOR EVAPORATION OF PHOSPHORIC ACID**

*E. Rudakov, V. Blinichev*

In article the analysis of the existing problems, complicating conducting of process of evaporation of wet-process phosphoric acid, and also the factors influencing its efficiency is carried out. The special attention is given the processes, directed on struggle with buildups of salts on heating elements of evaporating devices. Unfortunately, completely to prevent process of formation of buildups on heat-exchange surfaces at evaporation now it is not possible. It is necessary to clear walls of the heat-transmitting equipment of the formed incrustations periodically. The review of patent and literary sources on the given subjects (both domestic, and foreign authors) is resulted. Recommendations about application of the most rational methods of decrease in speed of adjournment and increase of efficiency of clearing of heat-exchange surfaces of devices are made.

Keywords: evaporation, adjournments, clearing, heat-exchange surface, phosphoric acid.