



Надежные решения для работы с серной и фосфорной кислотами

Drew Rispone

AC Plastiques (Plasticon)

Baton Rouge, Louisiana

And

Thomas Johnson

Ashland Performance Materials

Dublin, Ohio

РЕФЕРАТ

Сегодня мы имеем доступ к огромному множеству конструкционных материалов, из которых можно изготовить емкости, трубы и скрубберы для работы с агрессивными средами, характерными для заводов, производящих фосфорную и серную кислоты. За долгие годы было испытано множество материалов, однако один из них выделяется своей надежностью, производительностью и экономичностью. В этой статье мы постараемся рассказать, почему стеклопластик превосходит металлические сплавы и футерованную резиной сталь в условиях работы с фосфорной и серной кислотами. Особое внимание будет уделено разработке, сборке и обслуживанию стеклопластиковых систем с целью достижения максимальной производительности и предотвращения ошибок. Выбор материалов будет обоснован реальными примерами

Ключевые слова: *коррозия, эпоксивинилэфирная смола, удобрение, стеклопластиковый, сплав с высоким содержанием никеля, пластик, фосфат, фосфорная кислота, армированный термореактивный пластик, двойной ламинат, серная, винилэфирная смола*

ВВЕДЕНИЕ

Фосфорная (H_3PO_4) и серная кислоты (H_2SO_4) – две основные кислоты, производство и потребление которых можно назвать глобальным. Серная кислота используется для различных производственных процессов, однако более половины всего объема идет на производство фосфорной кислоты. Подавляющее большинство (более 80%) фосфорной кислоты используется для производства фосфатных удобрений.

Практически вся фосфорная кислота извлекается из фосфатной породы, около 200 миллионов тонн которой добывается каждый год. Международная ассоциация производителей удобрений (IFA) прогнозирует, что мировая потребность в фосфорной кислоте будет расти приблизительно на 2% в год в период с 2012 по 2017 гг. Фосфатная порода перерабатывается в фосфорную кислоту по одной из двух промышленных схем. Первая известна как влажный процесс, где фосфатная порода подкисляется сильной неорганической кислотой, обычно серной. Второй способ – это печной процесс, где пентоксид фосфора (P_2O_5) термически высвобождается из фосфатной породы и затем растворяется в воде. Влажный процесс – предпочтительный способ производства фосфорной кислоты, используемый для изготовления удобрений. Во влажном процессе предпочтительнее использовать серную кислоту, поскольку она является более экономически выгодной из всех неорганических кислот, конечные продукты ее использования легче изолировать, и она не вызывает серьезных коррозионных проблем по сравнению с другими кислотами.

Подкисление фосфатной породы во влажном процессе обычно производится при повышенных температурах: 74-85 °C в дигидратном процессе или 98-102 °C в полугидратном процессе с уровнем содержания свободной серной кислоты ниже 3% - чтобы улучшить образование кристаллов гипса. Эти условия весьма коррозионные и поэтому требуют очень тщательного выбора надежных конструкционных материалов для изготовления труб, реакторов, скрубберов и хранилищ.

Население мира растет примерно на 1% в год и количество пахотных земель на душу населения снижается, так что ожидается, что производство фосфатных удобрений в обозримом будущем будет продолжать расти. Это вызовет необходимость создания нового коррозионностойкого оборудования на существующих заводах. Раньше наиболее широко используемыми конструкционными материалами для влажного процесса производства фосфорной кислоты были нержавеющая сталь, сплавы с высоким содержанием никеля и сталь с резиновой футеровкой.

На протяжении более 60 лет стеклопластик используется для производства надежного коррозионностойкого оборудования, работающего во влажном процессе производства фосфорной кислоты с использованием серной. Использование стеклопластика на основе эпоксивинилэфирных смол для строительства хранилищ, реакторов, скрубберов и трубопроводов - это надежное и экономически эффективное решение. Сегодня все больше и больше проектировщиков рекомендуют стеклопластиковые композиты для работы с подобными химическими процессами.

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СТЕКЛОПЛАСТИКА ПО СРАВНЕНИЮ С МЕТАЛЛАМИ

Химическая стойкость – это ключевой фактор, позволяющий прогнозировать срок службы оборудования, работающего с серной и фосфорной кислотами. По сравнению с металлами (см. Таблицу 1) стеклопластик на основе эпоксивинилэфирной смолы обладает лучшей химической стойкостью, чем сплав С-276 и значительно превосходит по своим характеристикам нержавеющую сталь 2205 и 316. Стеклопластик обладает необычайной стойкостью к хлоридам и по этой характеристике значительно превосходит сплавы. Основываясь на более чем 30-летнем опыте работы с влажными процессами при производстве удобрений, мы можем утверждать, что стеклопластик на основе эпоксивинилэфирной смолы обладает уровнем химической стойкости, необходимым для долгого срока службы оборудования.

Когда проектировщики занимаются разработкой труб или емкостей, для которых требуется еще более высокий уровень химической стойкости, очень часто их выбор падает на «двойной ламинат», состоящий из термопластика, футерованного стеклопластиком. Это особый конструкционный материал, превосходящий по своей химической стойкости даже стеклопластик на основе эпоксивинилэфирных смол. В зависимости от среды и температуры в двойном ламинате применяются различные типы термопластиков (поливинилиденфторид, ПВХ, хлорированный ПВХ, полипропилен, ЕСТФЕ, сополимеры тетрафторэтилена и пропилена, перфторвинилэтер).

ТАБЛИЦА 1. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ СТЕКЛОПЛАСТИКА И ДВОЙНОГО ЛАМИНАТА ПО СРАВНЕНИЮ С МЕТАЛЛАМИ

Материалы	Серная кислота	Фосфорная кислота	Хлориды
316L нержавеющая сталь	30°C до 5%	100°C до 5%	Не рекомендуется
2205 нержавеющая сталь	30°C до 30%	100°C до 50%	65°C до 2000 промилле при низком pH
Сплав С-276	100°C до 30%	100°C до 85%	65°C до 50М промилле при низком pH
Стеклопластик на основе эпоксивинилэфирной смолы	100°C до 30%	100°C до 115%	100°C Все концентрации
Двойной ламинат*	120°C Все концентрации	120°C Все концентрации	120°C Все концентрации

*150°C двойной ламинат на основе перфторвинилэтера (все концентрации)

СТЕКЛОПЛАСТИК

Обычно стеклопластик состоит из стекловолокон, связанных между собой термореактивной смолой с образованием композитной структуры. В случае работы с коррозионной средой слои структурного стеклопластика могут комбинироваться с коррозионным барьером, защищающим структурные слои от агрессивного воздействия среды. Состав коррозионностойкого барьера зависит от типа химических веществ, их концентрации, а также температуры, при которой работает оборудование.

Состав стандартного коррозионностойкого ламината показан на Рисунке 1. Слева направо рисунок показывает, что коррозионностойкий барьер состоит из вуали, за которой следуют по меньшей мере два слоя рубленого стекломата. Назначение коррозионностойкого барьера – создание богатого смолой слоя стекла, защищающего структурный ламинат от химического воздействия. Смолосодержание слоя вуали достигает 90%, и именно этот слой находится в прямом контакте с химической средой. Слои рубленого стекломата, следующие за вуалью, содержат около 75% смолы. Общая толщина коррозионностойкого барьера обычно составляет 2,5 мм, однако она может возрастать, если планируется контакт с очень агрессивной химией. Важно правильно сконструировать коррозионный барьер, принимая во внимание особенности среды. Эту информацию можно получить у поставщиков смолы, кроме того, к ним обычно можно обратиться за рекомендациями по типу смолы и структуре коррозионного барьера.

Первый шаг на пути разработки химически стойкого стеклопластика – выбор смолы. Не все смолы подходят для работы в качестве химически стойких, поэтому смолу следует выбирать, основываясь на трех важных критериях: идентичность химического вещества (веществ), концентрация каждого химического вещества, рабочая температура химических веществ.

Если требования по коррозионной защите и температуростойкости превосходят возможности стеклопластика, то можно использовать тщательно разработанный двойной ламинат. Правильный выбор термопластичной коррозионностойкой футеровки – этот ключ к достижению оптимальной производительности двойного ламината. Критерий разработки и изготовления двойного ламината определяется стандартом ASME RTP-1 приложение M12, а также различными европейскими стандартами DIN. Пример трубы из двойного ламината приведен на Рисунке 2.

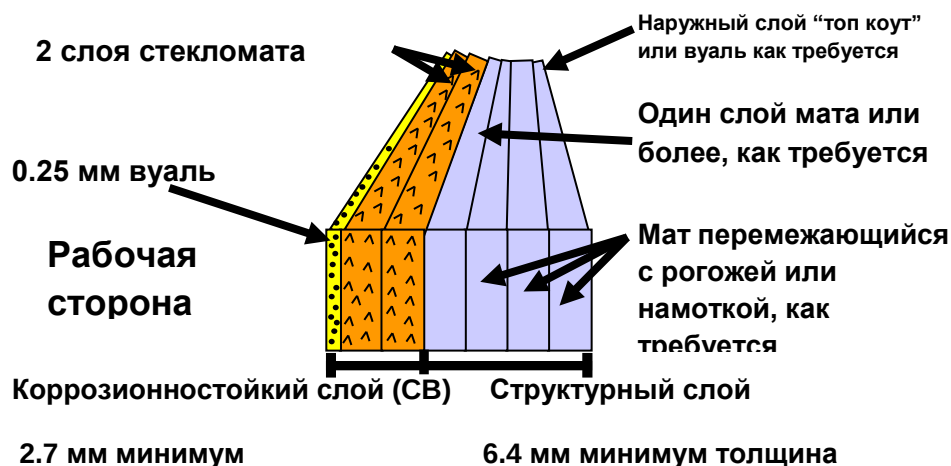


Рисунок 1. Типичная конструкция коррозионностойкого стеклопластикового ламината



Рисунок 2. Типичная конструкция двойного коррозионностойкого ламината

Термореактивные смолы имеют различный состав, который в значительной степени влияет на химическую стойкость стеклопластика. Коррозионностойкий стеклопластик на основе эпоксивинилэфирных смол обладает превосходной стойкостью к кислотам, основаниям, солям и растворителям. Стеклопластик на основе эпоксивинилэфирных смол также характеризуется необычайно высокой прочностью и стойкостью к растрескиванию, вызываемой механическим воздействием и циклической тепловой нагрузкой.

В большинстве процессов экстракции металлов инжиниринговые компании обычно рекомендуют стеклопластиковое оборудование, изготовленное из эпоксивинилэфирных смол на основе бисфенола А или новолачных смол. Выбор смолы зависит от температуры и концентрации кислоты, используемой для извлечения металла. Стеклопластик на основе новолачных эпоксивинилэфирных смол обычно используется при более высоких концентрациях кислоты и/или температуре, а также растворителях. Например, стеклопластик на основе бисфенола А подходит для 75% серной кислоты при максимальной температуре +38 °С, в то время как новолачная смола выдержит до +82 °С. Поэтому при выборе смолы мы настоятельно рекомендуем обращаться к руководству по выбору смолы, которые обычно выпускаются производителями смолы, или обращаться к ним напрямую для получения соответствующих рекомендаций.

ОГРАНИЧЕНИЯ ПО РАБОЧЕЙ ТЕМПЕРАТУРЕ И ДАВЛЕНИЮ

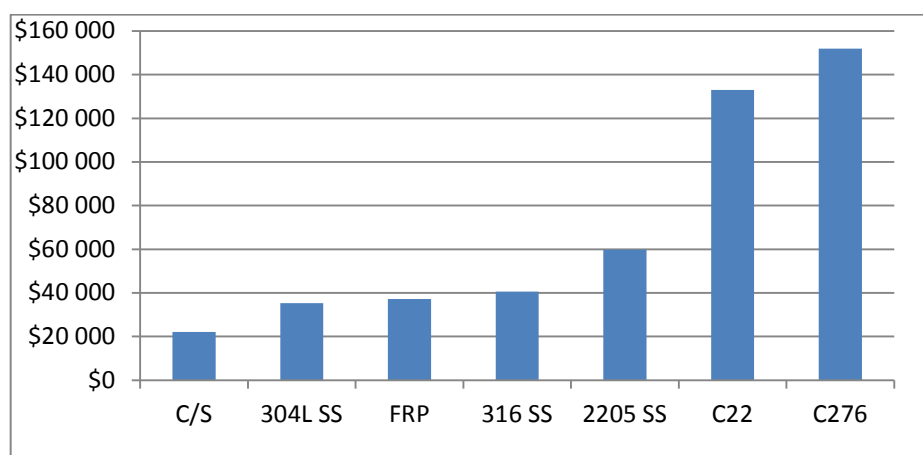
Ограничения по рабочей температуре обычно диктуются типом химического вещества и его концентрацией. В случае эпоксивинилэфирных смол ограничение для большинства жидкостей составляет +100 °С вне зависимости от концентрации химических веществ. Работа с газами ограничена +177 °С. Ограничения по давлению для емкостей составляют 15 пси и для труб 150 пси. Более высокое давление требует специальных производственных процедур и стандартов. Очень важно проконсультироваться с производителем смолы перед тем, как приступить к выбору материала. Двойной ламинат может работать и при более высоких температурах. В зависимости от

выбора термопластичной футеровки такие материалы могут выдерживать температуру жидкостей до +120-150 °С.

СТОИМОСТЬ СТЕКЛОПЛАСТИКА ПО СРАВНЕНИЮ С ДРУГИМИ КОНСТРУКЦИОННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

Стеклопластик стал весьма конкурентоспособным материалом в области защиты от коррозии. Общая стоимость стеклопластикового оборудования обычно гораздо меньше, чем у сплава с высоким содержанием никеля и она зависит от сложности проекта и географического региона установки. Обычно эта стоимость ниже, чем у нержавеющей стали 2205 (Таблица 2) и гораздо ниже, чем у углеродистой стали C-276.

ТАБЛИЦА 2. СРАВНЕНИЕ СТОИМОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ*
(6000 галлонов хранилище под атмосферным давлением)



2013 опрос Ashland'a

ПРИМЕРЫ

Примеры использования стеклопластика для фосфорной и серной кислот включают в себя реактора, абсорбционные башни, трубопроводы для пульпы и т.д. Использование стеклопластика для фосфатных удобрений началось в 1970-х гг. с изготовления абсорбционных башен, трубопроводов и дымоходов. Практически тогда же начали использовать ёмкости из двойного ламината (Рисунок 3). Не так давно стеклопластиковые трубы на основе эпоксивинилэфирных смол стали использоваться для абразивной пульпы. Такие трубы обычно изготавливаются с абразивостойкой футеровкой.



Рисунок 3. Емкости из двойного ламината для хранения серной и фосфорной кислот

Коррозионная стойкость стеклопластика сделала этот материал превосходной заменой для двух емкостей из стали в резиновой футеровке, представленных на Рисунке 4. Эти огромные емкости работали при температурах 60-71 °С, рабочая среда 42% раствор фосфорной кислоты для производства гранулированного удобрения. После того, как фосфорная кислота отстаивалась, раствор перемешивали для удаления твердого гипса.



Рисунок 4. Стеклопластиковый реактор для фосфатной породы и серной кислоты

Система газоочистки (Рисунок 5), установленная на заводе по производству удобрений, была изготовлена из стеклопластика на основе винилэфирной смолы, и могла выдержать агрессивное воздействие газов, в состав которых входили соляная кислота, фтороводородная кислота и фосфатная пыль при +60 °С. Нержавеющая сталь не могла бы выдержать такую коррозионную смесь кислот и пыли.

Считается, что срок службы стеклопластиковых компонентов, используемых в подобных процессах, составит 50 лет. Три пары скрубберов промывают дымовые газы, поступающие от

барабанной сушилки. Другая пара скрубберов выполняет аналогичные функции на выходе из охладителя. Очищенный воздух из скрубберов собирается в коллектор и затем выводится в атмосферу через дымоход.

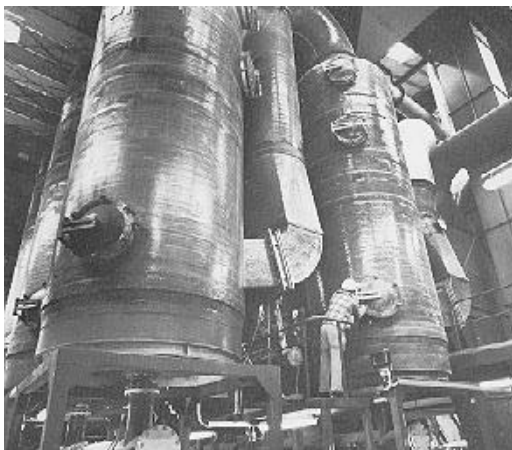


Рисунок 5. Система очистки газа



Рисунок 6. Емкости из двойного ламината

В другом процессе газоочистки (Рисунок 7) газ, содержащий фториды и аммиак, при температуре $+120\text{ }^{\circ}\text{C}$ транспортируется через стеклопластиковые трубы в промывную башню и затем реагирует с серной кислотой при $+68\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Рисунок 7. Стеклопластиковый скруббер для диаммоний фосфата

Отработанные газы с производства фосфатных удобрений, содержащие капли фосфорной кислоты и следы фосфора при $+60/+70$ °С обрабатываются в стеклопластиковом скруббере и проходят через дымоход системы очистки воздуха (Рисунок 8), установленном в 1974 году.

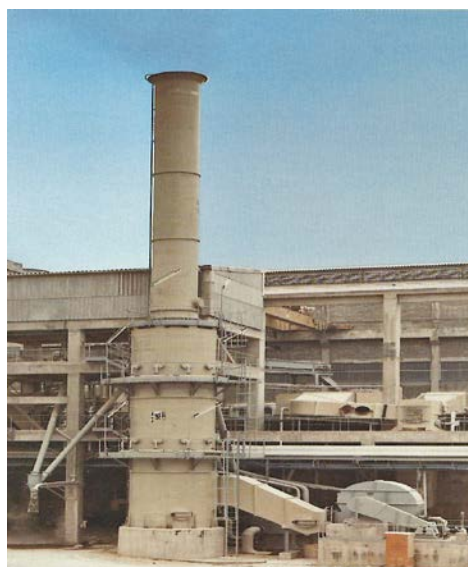


Рисунок 8. Скруббер и дымоход для отработанных газов, поступающих с производства удобрений

Другая промывная башня была установлена на заводе по производству удобрений в 1973 году. Скруббер работает при $+100$ °С, рабочая среда представляет собой смесь 40% фосфорной кислоты, аммиака, воздуха, воды и пыли (Рисунок 9)

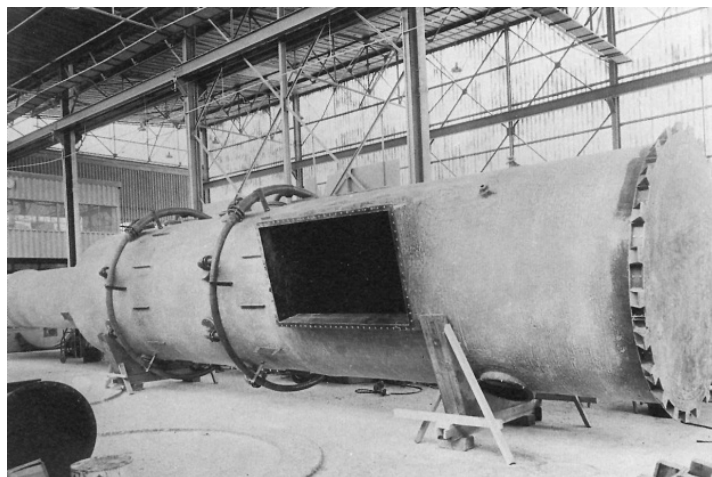


Рисунок 9. Скруббер на производстве фосфатных удобрений, работающий с дымом, наполненным пылью при $+100^{\circ}\text{C}$



Рисунок 10. Емкости из двойного ламината

На другой установке в 1993 году был смонтирован большой стеклопластиковый вентилятор, разработанный для дымов оксида фосфора, получающихся в результате реакции фосфатной породы и серной кислоты при $+80^{\circ}\text{C}$.



Рисунок 11. Вентилятор, работающий с дымами оксида фосфора при $+80^{\circ}\text{C}$

Государство Марокко, расположенное на западном краю пустыни Сахара, обладает 75% мировых запасов фосфатов. Для переработки фосфатной породы из ближайших месторождений в более коммерчески ценную фосфорную кислоту крупный перерабатывающий завод в Jorf Lasfar оборудован абразивостойкими стеклопластиковыми трубопроводами, транспортирующими фосфорную кислоту и гипсовую пульпу.

Завод, построенный в 1986 году, является одним из крупнейших в мире производств фосфорной кислоты мощностью 1,3 миллиона тонн в год. В состав комплекса также входит одно из крупнейших в мире производств серной кислоты, которая используется для извлечения фосфорной кислоты из фосфатной породы.

Абразивостойкие трубопроводы (Рисунок 12) транспортируют фосфорную кислоту как в, так и из хранилищ. Две линии диаметром 1,5 м и длиной 6,5 км также транспортируют суспензию абразивного гипса.



Рисунок 8. Абразивостойкие трубопроводы для пульпы

Как мы видим, стеклопластик может чрезвычайно широко использоваться для система контроля за загрязнением воздуха на заводах по производству удобрений. Его также можно использовать для восстановления кислот, которые иначе просто бы пропали вместе с дымом. Установка, показанная на Рисунке 9, конденсирует фосфорную кислоту с концентрацией 85% из отработанного воздуха. Средняя рабочая температура процесса +85 °С, однако она может повышаться до +95 °С.



Рисунок 9. Стеклопластиковый сепаратор для восстановления фосфорной кислоты из отработанных дымов

Скрубберы Вентури (рисунок 10), используемые для очистки дымов, поступающих с производства фосфатных удобрений, также могут изготавливаться из стеклопластика. Рабочие условия весьма сложные – горячие (65-90 °C) газы, содержащие аммиак и сероводород.



Рисунок 10. Скруббер Вентури для аммиака и сероводорода

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С точки зрения коррозии серная и фосфорная кислоты являются весьма агрессивными средами. Противостоять столь сложным рабочим условиям может лишь очень ограниченный список конструкционных материалов. Стеклопластик и двойные ламинаты на основе эпоксивинилэфирных смол – это оптимальный выбор для производства емкостей, труб и скрубберов, работающих в таких жестких условиях. Кроме того, стеклопластик обычно дешевле с точки зрения установки и обслуживания, чем сталь с резиновой футеровкой или никелевые сплавы.

Информация, представленная в данном документе, предназначена только для ознакомления. Мы не даем никаких гарантий, прямо выраженных или подразумеваемых. Мы также хотим отметить, что данная статья предназначена для специалистов, имеющих опыт работы со стеклопластиком, которые должны понимать, что они несут полную ответственность за выбор материалов, процесс изготовления и установку оборудования. Не имея возможности контролировать перечисленные выше операции, мы не даем никаких гарантий по качеству готового продукта. НЕ ДАЕТСЯ НИКАКИХ ГАРАНТИЙ. ИСКЛЮЧАЮТСЯ ВСЕ ГАРАНТИИ ПО ПРИГОДНОСТИ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В КОНКРЕТНЫХ СЛУЧАЯХ.

© Copyright Ashland

® Registered trademark, Ashland

™ Trademark, Ashland