

磷肥企业大型磷酸贮槽化学清洗方式探索

程 郑 (云南三环中化化肥有限公司, 云南 昆明 650100)

摘要: 湿法磷酸生产中, 由于磷矿中含有大量杂质, 在运输、贮存过程中由于温度降导致大量氟硅酸盐结晶析出, 附着在管道及设备内壁, 结垢层致密且坚硬, 制约装置正常生产。并且随着磷矿浆资源的逐年贫乏, 磷矿中的杂质逐渐增多, 化工生产中的结垢速率成加快趋势。目前同行均采用人工清理甚至爆破的方式进行处理, 体力劳动强度大, 装置现场环境污染严重。且人工入槽清理过程中, 槽壁积垢容易垮塌, 对清理人员造成较大安全隐患。同时, 大型磷酸贮槽清理时产生大量工业废弃物, 在后续处理过程中会有很大环保风险。三环中化磷肥厂基于公司实际, 摸索贮槽出化学清洗新方式, 有效解决了这一问题, 不产生固相废渣, 有利于从源头上做好清洁生产。

关键词: 磷肥; 磷酸贮槽; 结垢; 化学清洗

1 背景

近年, 随着磷矿资源的贫乏, 湿法磷酸生产所采用的原料磷矿品位 (主要化学成分为氟磷酸钙) 呈下降趋势, 行业内普遍使用的磷矿品位约 28~30% (P_2O_5), 杂质含量呈上升趋势。磷矿中氟磷酸钙及杂质在萃取槽内被硫酸分解, 溶解在稀磷酸中, 在管道输送和贮槽储存过程中, 受温度降等因素影响, 大量氟硅酸盐、硫酸盐、磷酸盐过饱和析出结晶, 附着在管道及贮槽内, 尤其是进出口管道, 严重制约工业生产。其中贮槽结垢厚度平均 50cm 左右, 贮槽底部 1~1.5m 高度位置结垢约 100cm 左右, 每半年需要进行人工清理一次, 清理难度大、耗费时间长, 作业过程中的安全风险较大, 部分结垢物会在清理过程中出现垮塌的情况, 很容易造成物体打击。同时清理出的结垢物属于工业废弃物, 后续处置难度较大, 存在较大的环保风险。为解决这一难题, 三环中化结合公司实际情况, 运用新型化学清洗方式解决了瓶颈问题, 彻底消除了相关风险。



每次人工清理后需要清除垢物量及产生费用

贮槽参数	内壁积垢参数	垢物量 (m ³)	筒体、底面垢物总量 (m ³)	垢物总重量 (t)	汽车拉走 1t 费用	全部拉走需要费用	人工清理一次贮槽产生费用
稀磷酸澄清槽规格 Φ25m×12.5m	槽内壁积垢高度 3m	93.6	142.6	285	0.011 万元	3.1 万元	2 万元
槽体周长 78m	槽内壁积垢厚度 0.40m						
底面积 490 平方 m	底部需要清除垢物厚度 0.1m	49					

2 结垢机理研究

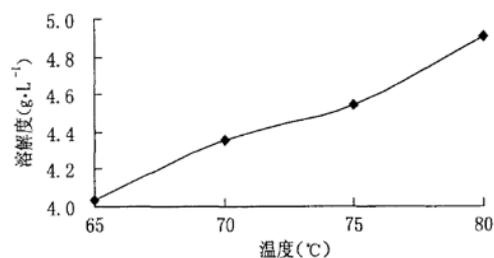
2.1 主要成分分析

经取样磷酸罐区贮槽内的结垢物进行分析, 数据具体如下:

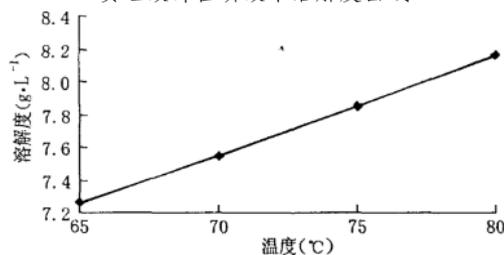
序号	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	P ₂ O ₅	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	F
样品 1	23.80	13.6	7.36	0.13	0.17	0.093	10.61		39.76
样品 2	42.09	0.30	3.14	1.83	0.057	0.18	6.43	0.24	37.81
样品 3	40.81	0.38	3.29	1.2	4.89	0.15	6.85	0.13	30.16
样品 4	24.57	0.24	15.09	0.51	0.057	0.18	2.6	7.1	15.19

从主要成分为 K、Na 的氟硅酸盐类。

2.2 结垢物析出与温度的关系



费硅酸钾在磷酸中溶解度曲线



费硅酸钠在磷酸中溶解度曲线

从上图可以看出, 大量的氟硅酸钠、氟硅酸钾在输送和储存过程中, 因为温度降过大, 过饱和析出结晶。

3 过程实施

3.1 实验摸索最佳清洗方式

结垢厚度 cm	位置 1	位置 2	位置 3
清洗前	2cm 	3cm 	3cm
清洗 6.8h 后	1.3cm 	2cm 	2cm
清洗结束后 (清洗时间 60h 左右)	无结垢 	无结垢 	无结垢

备注：1、清洗水升温够循环清洗时间约 52h 左右，总的清洗时间约 60h；2、清洗水温度约 80~81℃；3、清洗水浓度 7.8%~8.2% 左右。



采用 6~10% 浓度、70~80℃ 的稀硫酸对槽出口管道进行阶段性清洗摸索，最终摸索出浓度 8%、温度 80℃ 左右清洗效果最佳。

总结：从上述数据可以看出，结垢清洗 60h 左右能由 3mm 厚完全清洗干净，只要保证清洗时间、流量、温度、浓度等，结垢是能确保清洗干净的。

3.2 槽体化学清洗情况介绍

陈化罐区稀磷酸澄清槽经过腾空贮槽后，利用浓缩主装置 80℃ 清洗水 1100 方，加入贮槽，使贮槽达到 20% 液位进行浸泡清洗，浸泡过程中监控好贮槽液位、温度变化。并利用转耙清淤功能，及时把浸泡后酥松掉落的垢块排出，降低耙子扭矩，提高清洗水对垢物的溶解率，经过 72h 浸泡及耙子刮动，槽壁上垢物大量酥松、脱落。

打开人孔盖板后可以看得到槽壁衬胶，槽子内壁垢块已经全部脱落溶解，转耙上垢物已经全部溶解干净，可以看得到不锈钢材质原有的本色。

4 取得效果情况

通过实施化学清洗，槽体内结垢清理成本大幅降低，清理风险及后续废弃物处理隐患问题得到根本解决。

(上接第 240 页) 直接顶初次垮落步距， m ； h_{ck} - 未放出顶煤的高度。

计算得工作面的初采损失为：

$$N_{CC}=8 \times 130 \times 2.06 \times 1.45 + (25-8) \times 130 \times 0.5 \times 1.45 = 4708.7t$$

2.2.4 未采煤炭损失为 0

2.2.5 其他煤炭损失

其他煤炭损失 (N_{qt}) 包括放煤步距不合理损失和放煤工艺等损失，约占顶煤部分工业储量的 5% 左右，工作面的顶煤部分工业储量为 457325.0t，因此其他煤炭损失 (N_{qt}) 为 22866.3t。

2.2.6 总煤炭损失 (N)

$$N_{ZS}=N_{dt}+N_{JB}+N_{CC}+N_{MC}+N_{qt}$$

式中： N_{dt} - 端头煤炭损失，t； N_{JB} - 工作面架间煤炭损失，t； N_{CC} - 工作面的初采损失，t； N_{MC} - 工作面的未采损失，t； N_{qt} - 工作面的其他煤炭损失，t。

计算可得，综放工作面的总煤炭损失为：

$$N_{ZS}=73084.2+0+4708.7+0+22866.3=100659.2t$$

2.2.7 综放顶煤工作面回采率

综放顶煤工作面走向长度 1278.2m，倾向长度 130m，面积 153105.126m²，工业储量 1056731.6t (其中顶煤部分 457325.0t)；顶煤总损失量为 100659.2t，顶煤损失率为 22.0%，回收率为 78.0%。

综放工作面的回采率可按下式计算。

$$\xi_{gf} = \frac{(\xi_g \cdot h_g + \xi_f \cdot h_f)}{h_g + h_f}$$

式中： ξ_{gf} - 综放顶煤工作面的回采率，%； ξ_g - 工作面采煤机割煤的回收率，%； h_g - 工作面采煤机割煤的高度，m； ξ_f - 工作面放顶煤的回收率，%； h_f - 工作面放顶煤的高度，m。

5 结语

三环中化对磷酸陈化罐区贮槽结垢原因，有针对性的把人工、化学清理方式所存在问题进行综合分析、数据收集和计算，最终决定对浓缩磷酸陈化罐区贮槽进行清理方式改进，将人工清理转变为化学清洗，减少了员工工作强度，彻底避免了人工贮槽清理过程中存在的风险，为同行业找到了贮槽清理的新方法，对整个行业的贮槽清理具有指导意义。

参考文献：

- [1] 古兴奇. 湿法磷酸开车投料量的计算 [J]. 磷肥与复肥, 1996(5).
- [2] 蒋兴荣. 氟硅酸钾 (钠) 在磷酸料浆中的溶解度测试 [J]. 四川化工, 2008, 11(6): 33-34.

作者简介：

程郑 (1987-)，男，安徽怀宁县人，汉族，本科，工程师，从事生产技术管理。

计算得综放工作面的回采率为：

$$\varepsilon_{gf} = \frac{0.95 \times 3.0 + 0.78 \times 1.76}{4.76} = 87.6\%$$

通过回采率比较可知：分层开采回收率比综放工作面回采率要高，少损失 26787.5t。

3 4⁻² 号煤开采费用比较分析

井下工程费用开支主要由巷道掘进安装，材料消耗，工作面安装三部分组成。因此本文主要从以上三个方面进行比较。

3.1 巷道掘进 + 材料消耗费用

工作面巷道掘进主要包括两条顺槽及工作面开切眼，根据定额每立方米 360 元，材料费用计提 30%。

掘进工程量 (m³) = 两条工作面顺槽 + 工作面开切眼

① 分层综采工作面：掘进费用 = 上分层掘进巷道 + 下分层掘进巷道 = 3845.11 万；② 综放工作面：掘进费用 = 1213.44 万。

3.2 工作面安装费用

① 分层综采工作面：单个工作面安装费 180 万，上下分层共计安装两个工作面 360 万；② 综放工作面：综放工作面安装费 220 万。总费用 = 巷道掘进及材料消耗费用 + 工作面安装费用 = 2613.67 + 140 = 2753.67 万。

4 经济效益评价

分层开采回收率比综放工作面回采率要高，少损失 26787.5t。根据适时煤价 568 元，综采分层开采比综放开采工作面效益高 1521.53 万。分层开采回收率比综放工作面掘进费用相比，高出 2613.67 万。综合比较，综放开采经济效益高。

参考文献：

- [1] 张长根, 韩红光, 霍灵军, 等. 提高综放工作面顶煤回收率的尝试 [J]. 煤, 1994(4).