

低温热回收技术在大型硫酸装置中的应用

杨家红, 海宇任, 王学文, 王朝丽

(云南磷化集团有限公司, 云南 昆明 650600)

[摘要] 低温热回收技术具有高吸收率、高产汽率、低酸雾量、低腐蚀率的特点。云南磷化集团有限公司800 kt/a硫酸装置采用低温热回收技术, 进一步回收系统吸收过程中的低温位热能, 提高蒸汽产量, 降低消耗。介绍低温热回收技术的工艺原理及流程、运行工艺、控制情况、存在问题及处理措施、技术优化措施。技术优化后, 装置热利用效率由传统工艺的60%提高至90%以上, 低压蒸汽流量增加至55 t/h, 每年增加经济效益约4 356万元, 实现余热资源深度综合利用。

[关键词] 硫酸装置; 低温热回收技术; 蒸汽产量; 经济效益

[中图分类号] TQ125.1*4

[文献标志码] B

[文章编号] 2097-4566 (2026) 03-0076-04

Application of low temperature heat recovery technology in large sulphuric acid plant

YANG Jiahong, HAI Yuren, WANG Xuewen, WANG Chaoli

(Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., Kunming 650600, China)

Abstract: The low temperature heat recovery technology has the characteristics of high absorption rate, high steam yield, low acid mist volume and low corrosion rate. The low temperature heat recovery technology is adopted in the 800 kt/a sulphuric acid plant of Yunnan Phosphate Group Co., Ltd., which further recovers the low temperature heat energy of the absorption process of the system, improves the steam output and reduces the consumption. The process principle and flow, operating conditions, control situation, existing problems and treatment measures, technical optimization measures of the low temperature heat recovery system are introduced. After technical optimization, the heat utilization efficiency of the plant is increased from 60% of the traditional process to more than 90%, the low-pressure steam output is increased to 55 t/h, and the economic benefit is increased by about 43.56 million RMB Yuan per year. The deep comprehensive utilization of waste heat resources is realized.

Key words: sulphuric acid plant; low temperature heat recovery technology; steam yield; economic benefits

云南磷化集团有限公司800 kt/a硫黄制硫酸装置设计采用国内外新技术, 以固体硫黄为原料, 采用“3+1”二转二吸、低温热回收(DWRHS)工艺生产硫酸, 由工艺管道、化工设备、余热回收、余热发电、脱盐水、循环水、氨法脱硫、电气、仪表自控、DCS(集散控制系统)等组成。硫酸生产过程中高位、中位热能的利用比较充分^[1], 配套的低温热回收装置采用中国石化集团南京工程有限公司DWRHS技术, 以提高SO₃吸收过程中的低温位热能利用率, 使热能回收率由传统工艺的60%提高到90%以上, 副产的中压过热蒸汽用于驱动透平机组和发电机组发电, 低压蒸汽并入蒸汽管网供下

游磷酸装置使用, 实现余热资源综合利用, 节约生产成本, 同时充分发挥了硫酸装置作为“能源工厂”的作用^[2], 最大程度回收硫酸生产过程中的余热, 推动硫酸装置节能减排可持续发展。

1 DWRHS系统工艺原理及流程

低温热能回收利用的热量来自3个方面: 一次转化的部分反应热、SO₃吸收反应热、浓硫酸稀释热^[3], 主要特点是高吸收、高产汽率、低酸雾量、低腐蚀率。DWRHS系统是由填料式的二级热回收塔、卧式蒸汽发生器、脱盐水加热器、锅炉给水加热器、混合器、高温酸循环泵和排酸泵组成。

二级热回收塔的功能是从气流中吸收SO₃, 在

收稿日期: 2025-03-31

作者简介: 杨家红(1979—), 男, 云南玉溪人, 助理工程师, 主要从事化工安全生产管理工作。

基金项目: 云南磷化工节能与新材料重点实验室(2019)

吸收过程中回收热量副产蒸汽。DWRHS 系统的第一级是吸收来自一次转化的 SO_3 气体, SO_3 气体在填料层被由上往下通过填料的循环硫酸吸收, 未被吸收的 SO_3 气体通过第二级填料, 被自上往下通过填料的循环硫酸吸收。2 级之间没有气体分隔板或储槽, 第二级中形成的酸直接流到第一级填料上, 与第一级生成的酸混合流入塔底泵槽, 由立式液下高温循环硫酸泵进行循环。

气体离开第二级, 经过塔顶的纤维除雾器除去剩余酸雾后, 离开低温热回收塔进入转化工序。由于热回收系统第二级吸收机制的特性, 出口气体中酸雾含量略高于传统工艺一吸塔出口气体酸雾含量。

高温浓硫酸由循环酸泵送到蒸发器, 然后分成 2 股酸流, 一股酸流到混合器稀释, 并进入热回收塔循环, 另一股酸流经锅炉给水加热器, 将热传送给蒸汽发生器给水, 从锅炉给水加热器出来的酸, 流

到脱盐水加热器, 将热量传递给脱盐水。来自脱盐水加热器的酸流到二吸塔循环槽, 在二吸冷却器与循环冷却水热交换。来自二吸塔循环槽的冷却酸供给低温热回收塔的第二级, 温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 约 98.5%。

稀释水不断与蒸发器出口的酸混合, 以控制酸的质量分数在 99.0% 以上, 此酸即在第一级循环, 添加的稀释水吸收了三氧化硫, 由于反应放热而使循环酸温度升高; 循环酸流经蒸发器, 与锅炉给水加热器出来约 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水进行间接换热, 产生低压蒸汽。为了保持蒸发器中热交换的温差, 酸保持在汽化水的沸点以上循环。对热回收系统来说, 循环酸的最高控制质量分数是 99.6%; 高于此值时, 在热回收塔中三氧化硫的吸收率下降, 导致热回收率下降, 由于浓度控制的重要性, 硫酸质量分数低于 99.0% 停止运行。

DWRHS 系统工艺流程见图 1。

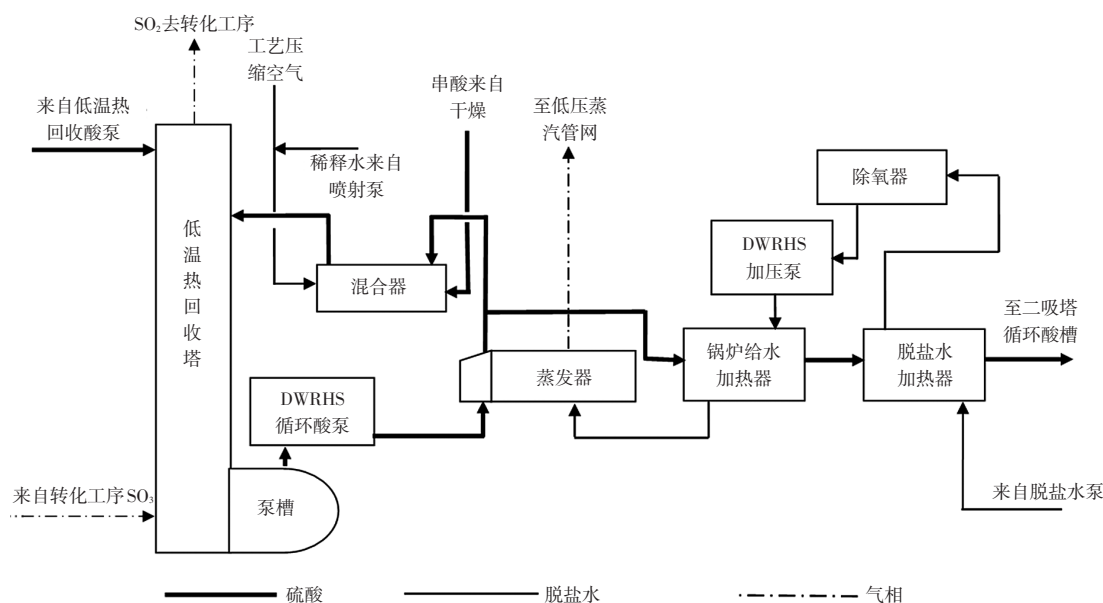


图 1 DWRHS 系统工艺流程

Fig. 1 Process flow of DWRHS system

2 DWRHS 系统运行情况

2.1 运行情况

800 kt/a 硫酸装置自 2014 年化工投料开车以来, DWRHS 装置运行指标满足设计要求, 部分优于设计值, 低温热回收一次转化 SO_3 气体生成硫酸时所产生的热量, 包括反应热、稀释热以及工艺气体的显热。DWRHS 吸收塔内有吸收酸、烟气、饱和硫酸蒸汽^[4], 其工艺特点是在较高酸温下操作, 不锈钢设备直接暴露在浓硫酸中, 因而对工艺操作更为敏感, 必须维持在正常操作范围内。第一级上

塔酸经过压缩空气均匀搅拌和混合器加水稀释可以很稳定地保持 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 在 99.0% ~ 99.3%, 酸浓波动幅度在 0.1% 以内; 上塔酸温与蒸发器控制的蒸汽压力相关, 蒸汽压力一般维持在 0.60 ~ 0.70 MPa。约 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温硫酸进入 DWRHS 蒸发器, 蒸汽由 DWRHS 蒸发器产出, 并入低压蒸汽管网。后期经过工艺优化改进、设备改进等技术措施, 装置最长安全稳定运行 602 d, 创造同类装置安全稳定运行历史记录。

DWRHS 系统运行工况见表 1。

表 1 DWRHS 系统运行工况
Table 1 Operating condition of DWRHS system

项目	一级 进塔酸 温度/ ℃	一级 吸收酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	一级 吸收酸 流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	热回收塔 回酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	二级 吸收酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)/\%$	二级 吸收酸 流量/ ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$)	二级 吸收酸 温度/ ℃	进塔 气体 温度/ ℃	出塔 气体 温度/ ℃	蒸发器 压力/ MPa	蒸发器 蒸汽 流量/ ($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	蒸发器 给水 流量/ ($\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$)	蒸发器 进出口 温差(酸 侧)/℃	混合器 压缩空 气压力/ MPa	混合器 进口 水压/ MPa
设计值	160~200	99.0~99.3	>1 500	<99.7	98.3~98.8	110	60	170~190	68~75	0.7~1.0	46	46	18	≥0.40	>0.35
运行值	180	99.1	1 600	99.6	98.5	100~125	60	181	71	0.62	55	56	21	0.43	0.60

2.2 系统运行控制

在 DWRHS 系统运行过程中要求循环酸温度、浓度控制范围偏差较小，与传统干吸工艺相比，所有换热设备中的水侧压力均大于酸侧压力，一旦出现偏差或泄漏即有可能对系统造成无法挽回的损失。因此除了设置温度、压力、液位等基本控制仪表外，还在酸循环管道上设置了 4 台在线酸浓分析仪、1 台电导率分析仪、1 台蒸发器酸管道振动监测仪，可以随时监控系统是否出现泄漏，同时现场设置了 3 处手动分析取样点和酸浓分析仪表，进行对照分析^[5]。

DWRHS 系统主要有仪表检测系统、控制系统、联锁系统等组成，并引至 DCS 系统，融入整个硫酸生产装置控制系统，工艺过程监控及操作、设备运行状态监测、联锁投入（拆除）由远程操作站完成，所有工艺参数均实现自动控制，设置有大量联锁回路保护设备正常运行，当系统出现过程控制指标异常或达到联锁值时，会出现预警或联锁停车，实现 DWRHS 系统自动保护。

监测保护系统主要有酸浓控制监测系统、蒸发器振动监测系统、逆温差监测系统等。酸浓控制监测系统设有一级吸收酸浓（2 个测点）、二级吸收酸浓、DWRHS 泵槽酸浓、锅炉给水加热器出口酸浓、脱盐水加热器出口酸浓 6 个在线酸浓分析仪监测点^[5]；蒸发器振动监测系统设有 1 个监测点；逆温差监测系统主要监测脱盐水加热器、锅炉给水加热器、蒸发器，若 3 台设备换热管束出现异常，由于水侧压力大于酸侧压力，酸泄漏至水中，产生放热现象，就会造成逆温差，联锁系统停车。

为了进一步掌握低温热回收塔出口酸雾含量，在每班取样分析的基础上，每天白班定时进行木棒检测，通过观察木棒表面的碳化情况，分析酸雾含量是否正常；另外，通过热回收塔视镜观察二级吸收分酸层吸收效果，判断系统酸雾量情况，并通过工艺技术调整，确保吸收率满足设计要求，系统酸雾控制在指标范围内。

2.3 存在问题

2.3.1 DWRHS 塔进气温度超标

DWRHS 塔进气温度超标导致系统联锁停车，主要原因：（1）锅炉上水调节阀失灵，导致省煤器循环水量变化，进塔气温瞬时升高；（2）仪表故障失效，运行过程中，热电阻会由于接线桩头腐蚀，信号传输异常或滞后等原因，导致温度不稳定；（3）系统在满负荷状态长期运行，运行工况会随着空气温度、湿度等发生变化，进气温度缓慢上升，达到指标上限，对其进行操作干预，指令下达或执行过程缓慢，操作幅度有偏差。处理措施：（1）锅炉上水转为现场手动控制，稳定上水量；（2）解除联锁，联系仪表专业工程师现场检查仪表故障原因并解决问题；（3）规范操作程序，对操作技术技能进行全面总结培训，同时结合实际优化操作手法，避免误操作现象发生。

2.3.2 脱盐水加热器振动导致系统联锁停车

脱盐水加热器循环酸温度较高，基本维持在 150℃ 左右运行，若循环酸量和酸温不发生变化，脱盐车站二级脱盐水泵跳停或流量突然减小，脱盐水加热器内的水气化速度加剧，产生汽水共腾现象，造成振动，达到联锁阈值就会联锁停车。处理措施：解除联锁，系统降负荷运行，并迅速查明脱盐水流量下降原因，或重新启动备用二级脱盐水泵。

2.3.3 酸水逆温差联锁跳车

DWRHS 加热器的酸水逆温差系统设置了联锁跳车，在开停车过程中会出现酸水逆温差，不是因为硫酸泄漏至水侧^[6]，而是由于换热介质流量发生变化引发系统跳停，因此对酸水逆温差联锁及工艺操作进行优化设置，装置开停车过程才更加稳定。

2.3.4 一级上酸管道振动严重

一级上酸管道振动严重危及系统正常运行，经过系统性的分析，主要原因是：为确保一级吸收酸浓度满足工艺指标控制要求，需将硫酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 指标控制在 99.0%~99.3%，才能保证热回收塔回酸 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 低于 99.7%，所以在蒸发器后的混合

器加入约 0.40 MPa 的压缩空气和稀释水与高温浓硫酸充分混合, 由于压缩空气搅拌和加稀释水过程中放出大量热量, 能量没有得到释放, 导致热回收塔一级上酸管道振动较大, 严重影响系统的正常运行。处理措施: 在满足酸浓控制指标、保证吸收率的情况下, 采用调整混合器压缩空气进气压力和循环酸量的措施, 但效果并不明显。混合器出口至热回收塔之间有两个混凝土立柱, 该处管道振动较大, 并传递到了支柱和相关附属设备。对高温硫酸循环管道支撑进行斜撑加固, 降低高温硫酸管道和相关附属设备的振动, 有利于 DWRHS 的长周期稳定运行^[7]。

2.3.5 二级分酸吸收层酸雾量较大, 造成冷热换热器前腐蚀泄漏, 酸雾移至系统流程后段

由于 DWRHS 塔出口烟气含有一定浓度的 SO_3 、酸雾等, 温度为 170 ~ 190 °C, SO_3 气体进入 DWRHS 塔与 180 °C 高温循环酸逆流接触吸收后, 因二级吸收采用管式分酸器, 均衡了分酸点的压力、流速、流量, 分酸均匀^[8], 但由于系统前期带入粉尘量较多, 随循环酸一起进入到分酸器管内沉积, 堵塞分酸孔, 影响喷淋密度, 导致吸收率下降, 此时, 烟气与酸温差较大, 烟气急剧降温, SO_3 的过饱和度急剧增加, 产生更大量的酸雾微粒, 粒径较小, 在纤维除雾器不容易被截留。酸雾颗粒迅速冷凝停留在 DWRHS 出口管道并大量聚集, 由于冷凝酸浓度较低, 腐蚀性较强, 随着时间的推移, 热回收塔至换热器进口之间的管道腐蚀泄漏, 造成环境污染和影响装置安全稳定运行。处理措施: 对空气质量进行分析比对, 在透平机组前增加自洁式空气过滤器, 降低空气粉尘含量; 更换热回收塔填料为规整填料, 增加吸收接触面积、停留时间及流通截面积, 减小系统阻力, 吸收硫酸均匀分布, 不存在液泛、股流及酸泥堵塞现象, 吸收率 > 99.0%。

2.4 DWRHS 系统运行注意事项

DWRHS 系统联锁设计全面考虑了系统安全运行以保证将工艺指标控制在正常操作范围内, 用仪表控制保护 DWRHS 装置。因此操作人员应全面掌握联锁的操作规程及逻辑关系, 对异常情况的处理要沉着冷静。在装置开车前对 DWRHS 系统各联锁进行动作试验, 确保动作灵活, 尤其是对排酸系统的泵、阀门可靠性进行全面检查。装置停车时应应对系统不经常操作的阀门进行手动操作试验, 确保能够正常使用, 例如: 酸浓在线分析仪、人工取样冷却器、酸及汽水系统等的进出口工艺阀长期保持

一个开度状态使用, 就会造成阀门不能正常开关, 甚至因此阀门阀芯脱落或腐蚀, 引起装置不稳定运行或停车。

2.5 DWRHS 系统蒸汽压力优化控制

低温热回收技术充分利用反应热、稀释热以及工艺气体中的显热, 在系统中设置 1 台蒸发器, 高温循环酸泵出口 194 °C 左右的高温浓硫酸与锅炉给水加热器出口 153 °C 的水进行热交换, 副产压力约 0.62 MPa (表压)、温度 160 °C 的低压蒸汽并入蒸汽管网, 供下游生产装置使用。蒸发器设计蒸发量 46 t/h, 酸侧进出口温度差为 18 °C, 通过运行优化调整, 在满足蒸发器安全运行的前提下, 将蒸发器汽包压力由设计压力 0.7 ~ 1.0 MPa 降低至 0.6 ~ 0.7 MPa 控制, 略高于低压蒸汽外管网压力, 蒸发器汽包压力降低控制后, 蒸发器汽包液面蒸发速度增加, 也提高了蒸发效率和蒸汽产率, 比设计值增加约 9 t/h; 由于蒸发器汽包压力降低, 水侧循环速率和传热效率增加, 酸侧进出口温度差达到 21 °C, 比设计值增加 3 °C; 若蒸发器汽包压力提高至设计值以上控制, 随着压力上升, 限制了液面蒸发速率, 单位时间内蒸汽产率也随着下降, 所以通过适当降低蒸发器汽包压力, 蒸发量达到最优, 同时也满足下游装置的生产使用, 提高了蒸汽产率和热利用效率, 实现余热资源深度综合利用, 并降低了生产成本。

3 经济效益分析

硫酸装置按 100% 生产负荷运行, 蒸发器汽包压力控制在 0.62 MPa 时, 装置热利用效率由传统工艺的 60% 提高至 90% 以上, 低压蒸汽流量达到 55 t/h。若硫酸装置按每年运行 330 d, 蒸汽按 100 元/t 计算 (不考虑其他费用), 副产蒸汽效益为 $55 \times 0.01 \times 24 \times 330$ 万元 = 4 356 万元, 每年增加直接经济效益约 4 356 万元。

4 结语

硫酸装置热能回收是一项系统工程, 通过优化工艺设计参数、采用低温热能回收技术、DWRHS 塔填料技术改造等节能措施^[9], 可以有效解决硫酸生产过程中低温热能回收利用问题, 具有显著的经济效益、环保效益和社会效益, 同时也提高企业的核心竞争优势。尽管在装置化工投料开车期间及运行过程中存在一些问题, 但通过工艺优化改进、技术创新、设备更新改造等, 低温热回收技术将不断发展成熟, 在硫酸行业乃至相关领域发挥更大作用, 推动行业向绿色、低碳、可持续方向发展。

(下转第 86 页)