

低位热回收系统 (L-HRS) 的工艺研究

Process Study of Low-level Heat Recovery System (L-HRS)

陈涛¹ 魏浩然² 李向阳¹Tao Chen¹ Haoran Wei² Xiangyang Li¹

1. 中化学科学技术研究有限公司 中国·北京 102402

2. 北京航天石化技术装备工程有限公司 中国·北京 100176

1. China Chemical Technology Research Institute, Beijing, 102402, China

2. Beijing Aerospace Propulsion Institute, Beijing, 100176, China

摘要: 随着科技的进步, 低位热回收技术在硫酸工业得到了极大的发展。福建天辰耀隆新材料有限公司 300kt/a 硫磺制酸装置, 配备国产化的低位热回收系统, 该系统自投产以来生产正常, 各项指标达到设计要求。论文探讨了低位热回收系统工艺和生产中的关键问题, 分析了高温浓硫酸对装置的腐蚀行为和特点, 以及硫酸浓度和温度对设备材质腐蚀的影响。该技术的应用对硫磺制酸工业回收利用低位热具有示范作用。

Abstract: With the development of chemical technology, low-level heat recovery and utilization has been greatly developed in sulfuric acid industries. Fujian Tianchen Yaolong New Materials Co., Ltd. 300kt/a sulfur-based sulfuric acid plant is equipped with domestic low level heat recovery unit. The system has been operating normally since its commissioning, and all parameters met design requirements. This paper summarizes the key issues in process and operation. Analyzed the corrosion behavior and characteristics of high-temperature concentrated sulfuric acid on the device, as well as the corrosion impact of sulfuric acid concentration and temperature on equipment material. The applied technology will serve as a model for low-level heat recovery and utilization in sulfur-based sulfuric acid plants.

关键词: 能源; 硫磺制酸; 低位热回收; 低压蒸汽

Keywords: energy; sulfur-based sulfuric acid; low-level heat recovery; low-pressure steam

DOI: 10.12346/etr.v5i9.8552

1 概述

硫磺制酸工艺主要有 S 焚烧、SO₂ 转化和 SO₃ 吸收三大步骤, 均为放热反应。在硫酸生产释放的全部热量中, 前两步约占 75%, 属于高中温位热, 主要通过废热锅炉、高温过热器等生产中压蒸汽进行回收; 对于第三步 SO₃ 吸收释放的反应热, 约占 25%, 属于低温位热, 传统的硫酸生产装置未能有效的回收和利用。

随着高效利用能源理念的诞生, 回收硫酸工业中 SO₃ 吸收释放的低位热, 逐步引起人们的重视。如果进行回收利用, 则总热量的利用率可达 95% 以上。实现这一目标的最大难点, 在于从工艺和材料上解决热回收系统的高温浓硫酸

腐蚀。美国孟莫克有限公司 (原孟山都环境化学有限公司) 率先利用 SO₃ 吸收释放的反应热生产低压蒸汽, 不同于传统工艺使用酸冷器生产热水进行回收, 这是硫酸工业低位热利用的重大突破^[1]。硫酸工业渴望将 SO₃ 吸收的低位热转化成动能用于驱动机械或发电, 这需要将低位热回收系统的操作温度提高到 200℃, 通过生产低压蒸汽保证热回收效率。200℃左右的高温浓硫酸对设备的材质要求极高, 而且生产过程中 SO₃ 吸收需要设置精确的浓度和温度控制^[1-3]。在低位热回收利用领域, 国产系统也得到了迅速发展, 通过取代传统工艺的吸收塔酸冷却器提高热能品位, 工艺成熟稳定, 并开始进军国际市场^[4]。

【作者简介】陈涛 (1985-), 男, 中国湖北荆州人, 高级工程师, 从事工艺开发、化工设计研究。

能源是发展国民经济和提高人民生活水平的重要基础，中国能源结构单一，利用不足，节能减排已经成为中国能源发展的基本国策。福建天辰耀隆新材料有限公司 200kt/a 己内酰胺配套 300kt/a 硫酸装置，增设完全国产化的低位热回收系统，各项指标达到设计要求，连续产出 0.8MPaG 低压蒸汽。该装置的低位热回收系统，实现了最大限度回收 SO_3 吸收释放的低位热，工艺先进，运行平稳，社会效益和经济效益显著，适宜在大中型硫酸生产企业推广应用。

2 低位热回收系统的工艺流程

福建天辰耀隆新材料有限公司的硫磺制酸装置配套建设低位热回收系统，主要由热回收塔 T1、热循环槽 V1、热循环泵 P1、低位热回收器 E1、均混器 V2、锅炉水再热器 E2、管壳式酸冷器 E3 等设备组成。低位热回收系统的工艺流程示意图，如图 1 所示。

工艺气体（含 SO_3 的一次转化气）自下而上经过热回收塔 T1 的第一、第二填料层，分别采用 99.0% 酸和 98.5% 酸

逆流吸收。在第一填料层，工艺气体中的 SO_3 ($> 99.9\%$) 被一级喷淋酸逆流吸收；在第二填料层，工艺气体中残余的 SO_3 ($< 0.1\%$) 被二级喷淋酸完全吸收。热回收塔 T1 的喷淋分为两段，一级喷淋酸温度约 190°C ，浓度 99.0%；二级喷淋酸温度约 60°C ，浓度 98.5%。二级喷淋酸与一级喷淋酸在第一填料层汇合，流入塔底的热循环槽 V1，通过槽内的热循环泵 P1 送入下游的低位热回收器 E1，高温硫酸通过管束将热量传给水生产低压饱和蒸汽。从低位热回收器 E1 出来的降温硫酸（ $\sim 180^\circ\text{C}$ ），大部分进入均混器 V2，调节酸浓（99.0%）进入热回收塔 T1 的第一填料层，作为一级喷淋酸使用。多余的高温浓硫酸，从低位热回收器 E1 的跨线依次进入锅炉水再热器 E2 和管壳式酸冷器 E3 进一步能量回收，最后送入系统外的干吸酸循环槽，进入成品酸罐区^[4]。

界区来的脱盐水在管壳式酸冷器 E3 内进行预热，预热后进入除氧器生产低压锅炉水，再由给水泵送至本系统的锅炉水再热器 E2，进一步换热后送入低位热回收器 E1。通过低位热回收器 E1 换热管内的高温浓硫酸加热锅炉水，使其汽化产生 0.8MPaG 的饱和蒸汽，送入硫酸工段的低压蒸汽管网。

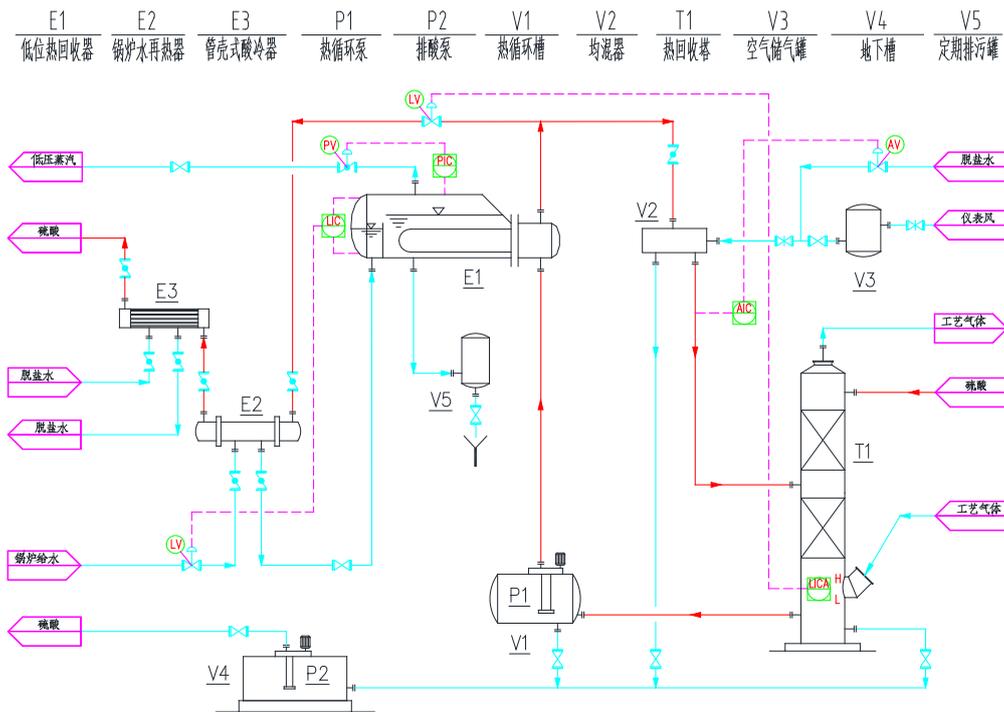


图 1 低位热回收系统的工艺流程示意图

3 低位热回收系统的主要设备

3.1 热回收塔 T1

热回收塔 T1 主体采用立式圆筒形结构，整体由特种不锈钢材料制作，塔内设有设置内衬。该塔为填料塔，铺设上下两层耐酸瓷环填料，每层填料上部设分酸器。来自转化工段的一次转化气在塔内被高温浓硫酸吸收，产生大量反应热。

3.2 低位热回收器 E1

低位热回收器 E1 用来生产低压蒸汽，压力在 0.6~1.0MPaG。

低位热回收器的结构是列管釜式锅炉，采用自然循环方式，壳体材质为碳钢，列管为特殊合金钢，管内走高温浓硫酸，管外为水，通过管内高温硫酸加热锅炉给水生产蒸汽。

3.3 均混器 V2

均混器 V2 为横卧的筒式结构，主体为衬耐酸层的特种合金，内置的混合器耐高温、耐腐蚀。均混器一侧端口设有给水喷射管，将水和压缩空气一起喷入，不仅使酸和水混合均匀，还可以减少设备振动。均混器设置在低位热回收器下游。

3.4 热循环泵 P1

热循环泵 P1 将腐蚀性强、温度高的硫酸由热回收塔底部的热循环槽送到低位热回收器。热循环泵选用国产的立式泵，单泵在线运行，选型完全满足设计和生产要求。

3.5 锅炉水再热器 E2 和管壳式酸冷器 E3

锅炉水再热器 E2 和管壳式酸冷器 E3 的换热管束采用特种不锈钢制作。通过控制热回收塔底的浓硫酸液位，将低位热回收器旁路出来的多余硫酸依次送入锅炉水再热器和管壳式酸冷器，分别用于加热低压锅炉水和供给除氧器的脱盐水，进一步回收利用低位余热。

4 关键问题

如何保证整套系统在强酸腐蚀条件下稳定运行，是低位热回收系统最重要的问题。不锈钢的腐蚀速率与硫酸的温度和浓度密切相关，参考美国孟莫克有限公司提供的不锈钢腐蚀数据，在温度 120℃ 以上，且硫酸浓度在 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 99% 以上时，304 不锈钢的腐蚀速率小于 0.13mm/a (如图 2 所示)。天辰耀隆的低位热回收系统，选用比 304 不锈钢适应性更好的铬锰合金作为制造材料，用于塔、槽和循环酸管线，耐腐蚀能力更强^[5-6]。

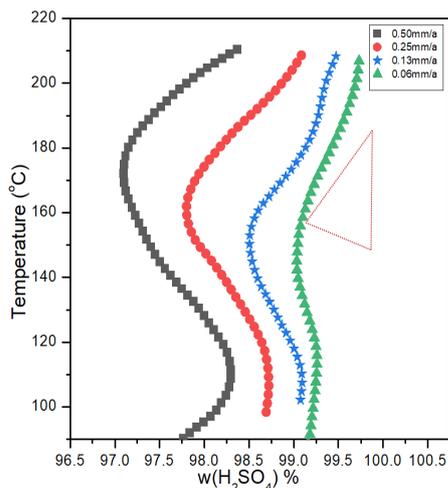


图 2 不锈钢等腐蚀曲线

低位热回收系统在正常的酸浓、酸温范围内操作时，腐蚀率很低，一旦偏离正常的操作范围，即使很短的时间 (~1h) 也会对设备造成严重损坏。设备和管道与高温浓硫酸直接接触，对工艺干扰极为敏感，生产运行要求将循环酸温度、浓度等控制在正常范围内。天辰耀隆的低位热回收系统操作温度 160℃ ~200℃，吸收酸浓度 $w(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 99%~100%。本系统在硫酸循环管道上设置多台在线酸浓分析仪，自动调节一级喷淋酸浓度，并在线监控系统的泄漏情况。

生产运行中须密切关注各工艺参数，将循环酸温度、浓度等控制在正常范围内。低位热回收系统的硫酸浓度由串入锅炉水再热器的多余硫酸量，加入均混器的脱盐水量和二级

喷淋酸量进行串级控制；系统的硫酸温度由低位热回收器产出低压蒸汽的流量和压力，进入热回收塔的工艺气体流量和温度，以及进入热回收塔二级喷淋酸的流量进行协同调节。整个系统通过联锁保护和回路调节来控制主要工艺参数，使装置达到高吸收率、高产气率、低腐蚀率和低酸雾率。

利用 Aspen Plus 对天辰耀隆低位热回收系统的工艺流程进行分析，使用 Electrolyte Wizard 定义各种组分，选择 SRK 物性方程，模拟计算了热回收塔、锅炉水再热器、低位热回收器、管壳式酸冷器、均混器等主要设备单元。进料为含有 10.53 vol% SO_3 的工艺气体，吸收转化率为 99.96%，产生的低压蒸汽温度和压力分别为 175℃，0.8MPaG，蒸汽产量为 16.95t/h，流程模拟结果与现场实际数据 (16.87t/h，以产 98.0% 硫酸为基准) 基本吻合。在 Aspen Plus 建立的模型基础上，对低位热回收系统的节能效率进行分析，结果表明本系统的低位热回收利用率达到 96.5%。

5 运行效果

在硫磺制酸工业的低位热回收利用技术中，整个酸循环系统在强腐蚀条件下运行。福建天辰耀隆新材料有限公司 300kt/a 硫磺制酸装置增设的低位热回收系统，自开车后运行平稳可靠，连续产出 0.8MPaG 低压蒸汽，系统的管道和设备未出现泄漏现象。该低位热回收系统每年为生产企业创造额外的经济效益约 1000 万人民币。

6 结论

低位热回收系统以吸收 SO_3 后的浓硫酸为热能载体，通过酸循环回收低位热生产低压蒸汽，节能降耗，符合绿色低碳和循环经济的要求。我们坚信，随着技术的进步，在硫磺制酸的低位热回收领域，硫酸的腐蚀问题会得到更有效的解决，一些更加经济合理、运行安全的低位热回收工艺将得到开发和推广。

参考文献

- [1] T.Hong, P. Ritschel, S.M.Purcelli. 孟山都公司硫酸新技术[J]. 硫酸工业, 2003(1):1-5.
- [2] 李游. HRS 系统在硫磺制酸装置中的应用[J]. 硫酸工业, 2017(6):27-29.
- [3] 王艳红. 270kt/a 硫磺制酸装置低温热回收系统优化设计[J]. 硫酸工业, 2023(2):18-21.
- [4] 陈涛, 石晶. 一种硫酸低温热回收装置及利用其生产低压蒸汽的工艺[P]. CN103879971B.
- [5] D. R. Mcalister, A. G. Corey, L. J. Ewing, et al. Economically recovering sulfuric acid heat [J]. Chemical engineering progress, 1986, 82(7):34-38.
- [6] C. M. Schillmoller. Selection and performance of stainless steels and other nickel-bearing alloys in sulphuric acid [J]. Chemical engineering world, 1998, 33(11):165-173.