

制酸系统余热锅炉炉水指标控制及影响分析

金川集团股份有限公司化工厂 陈晓雪 彭国华 刘元戎

【摘要】 制酸系统余热利用共分为高温位、中温位和低温位，分别回收硫磺燃烧炉、制酸系统转化工序和干吸工序的热能。通过在制酸系统内部增加余热锅炉将多余部分的热能转化为饱和蒸汽，不仅实现了对制酸系统温度的有效控制，而且副产蒸汽产生富余价值。然而余热锅炉脱盐水在长期循环使用下，炉水PH有所下降极易造成其中含有的钙、镁富集而沉淀，导致锅炉内部结垢，影响锅炉的换热效果，造成蒸汽质量和产量的下降。

【关键词】 余热锅炉；炉水；结垢

制酸系统余热利用分为高、中、低三段，其中高温段主要回收硫磺及冶炼炉窑产生的高温热能，中温段主要回收转化工序部分的热能，而低温段则是回收干吸工序部分的热能。通过将含有富余热能的高温烟气引入余热锅炉内部，此部分热量通过换热翅片传递至汽包内部将炉水加热而产生饱和蒸汽，降温后的烟气则原并入制酸系统内部使用。一般余热锅炉内部使用的是电导率低、硬度小的脱盐水，但炉水在汽包内部经过长时间的循环加热使用，其PH会有所下降，同时其中含有的微量钙、镁离子会发生水解而导致汽包结垢，影响余热锅炉的换热效果，造成饱和蒸汽产量下降、指标不达标，影响制酸系统整体的经济效益及成本控制。

随着锅炉技术的不断发展，同时为了适应制酸烟气的高腐蚀性，热管技术在余热锅炉上得以成熟使用，不仅延长了设备的使用寿命，而且提高了热能的综合利用率，该技术得以普及应用。

1 热管技术的原理及优点

热管技术是通过在传热性极好的换热管内部注入一定量的高气化潜热热质，当热管的一端在热量的刺激下，管内的热质会发生从液相变为气相的转变，而带走热量；当此部分热量走到另一端后，又发生从气相变为液相的转变，从而放出热量，改变热管周边的环境温度，达到加热的目的。该技术相比于其他换热设备具有以下优点：热管技术相对更加安全、可靠，并且可以长周期运行；热管管壁的温度可控性强；冷、热段结构和位置配置更加灵活；热管技术换热效率高，且节能效果明显。具体热管技术详细图如下图1所示：

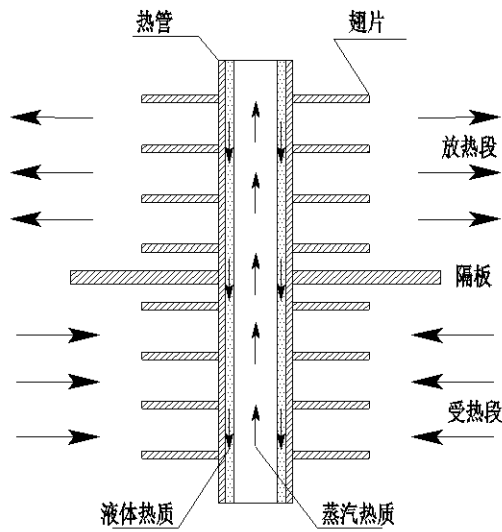


图1 热管技术工作原理图

2 余热锅炉的原理及工艺流程

余热锅炉由脱盐水箱、水泵、锅炉本体、除氧器及汽包组成，其中水箱及水泵主要是储存及输送脱盐水，锅炉本体内部由大量的换热翅片型盘管排列组成，除氧器主要是去除脱盐水中的溶解氧避免锅炉腐蚀，汽包则是将除氧后的脱盐水加热后产生饱和蒸汽。具体流程为水泵将水箱内的脱盐水输送至除氧器内部，当除氧器内的温度达到 100℃左右时，脱盐水中的溶解氧在高温条件下与水脱离而被去除，此部分高温除氧水利用水泵送至汽包内部，与锅炉本体内的换热管所传递的热量加热，当温度达到 180℃左右时，汽包内部压力达到 1.0MPa，蒸汽控制阀连锁打开而产生饱和蒸汽。具体流程图如下图所示：

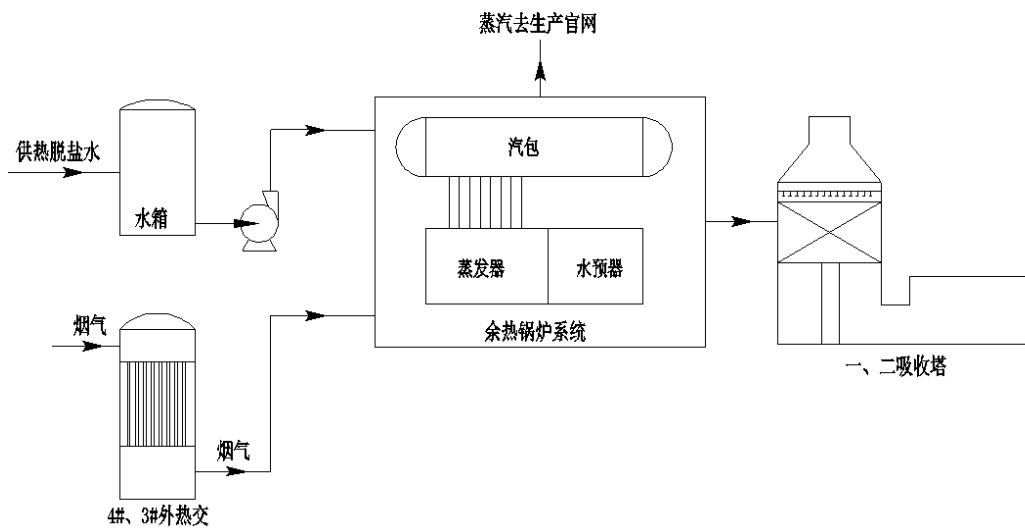


图2 制酸系统转化工序余热利用流程图

3 余热锅炉水质生产指标及控制情况

余热锅炉系统主要包含有给水、炉水，给水即为余热系统入除氧器之前所用水，炉水主要考察汽包内副产蒸汽使用水。具体指标如下表一所示：

表一 余热锅炉水质指标控制表

指标名称	给 水	炉 水	指标名称	给 水	炉 水
硬度/（mmol/L）	≤0.03		磷酸根/（mg/L）		10.0~30.0
pH 值（25℃）	8.0~9.5	9.0~11.0	亚硫酸根/（mg/L）		10.0~30.0
电导率（25℃）/	≤300		相对碱度/		<0.20

由于余热锅炉为热能利用设备，换热效率的高低决定了余热设备饱和蒸汽的产能及质量的好坏，为了确保及时掌握了解余热锅炉的运行情况，一般配套自动取样系统方便操作人员及时对余热锅炉进行控制调整。

4 汽包内炉水结垢成因及影响

余热锅炉所形成的水垢有碳酸盐水垢、硫酸盐水垢、硅酸盐水垢及泥垢和油性水垢，其中碳酸盐水垢为白色，在碱性炉水中 PH>10 则形成松软垢渣沉淀，如果炉水 PH 过低则会形成坚硬的水垢附着在炉体内部；硫酸盐水垢为黄白色，呈坚硬且质密，常常附着在锅炉蒸发面上；硅酸盐水垢则呈灰白色，这种水垢非常坚硬且导热性差，容易在锅炉受热面聚集，对锅炉的危害也是最大的。

4.1 汽包内炉水结垢原因

汽包内部结垢是影响余热锅炉换热效率的关键因素，主要是由于汽包内的炉水长时间在高温、高压循环利用下，炉水不断蒸发、浓缩，导致除氧水中含有的钙、镁离子富集并发生水解反应，而导致汽包内的热管外表面发生结垢，影响锅炉本体与汽包之间的换热效率。



同时，受不同地方原水水质的影响，原水中含有的 HCO_3^- 、 SiO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 极易与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结合，形成极其稳定的硅酸钙镁盐、硫酸钙镁盐和碳酸钙镁盐。以为 HCO_3^- 例，结垢形成原理如下：



表二 不同钙镁盐类在 20℃ 下溶解度表（g/100g H₂O）

名 称	温 度℃					
	0	20	40	60	80	100
碳酸钙	9.1	6.5	4.4			
碳酸镁		0.025				0.5
碳酸氢钙	162	166	170	175	180	184

从表中可以看出三种碳酸盐类溶解度大小依次为碳酸氢该、碳酸钙和碳酸镁，其中碳酸钙溶于水属于放热反应，所以碳酸钙的溶解度随温度升高而降低，并且碳酸镁的溶度积为 3.5×10^{-8} 远大于碳酸钙的 2.9×10^{-9} ，从而导致碳酸镁更易溶于水。

4.2 汽包结垢的影响

由于形成的不溶于水的钙镁盐类导热系数远远低于钢材，同时大量附结在汽包内的换热管壁，造成金属表面的热量不能很快的传递，因而使金属受热面的温度大为提高，强度显著降低，造成锅筒和管壁过热变形、鼓疱、裂纹，甚至爆破，威胁安全生产，影响设备的使用寿命。

5 炉水指标控制必要性及措施

为了确保余热锅炉正常、稳定运行，不仅要及时控制除氧器的温度确保有效去除水中的溶解氧，避免汽包内部发生氧腐蚀。而且要及时检测炉水的 PH 值，严格控制其 PH 值维持在 9 以上，主要原因为炉水 PH 值过低时极易造成汽包内部水腐蚀，并且 PH 过低部分离子极易发生水解产生不溶性沉淀，铁、镁元素水解 PH 范围如下表所示：

表三 不同盐类溶度积及沉淀 PH 控制范围

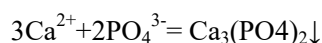
元素	K _{sp}	开始沉淀 PH	完全沉淀 PH
Fe(OH) ₃	3×10^{-39}	2.2	3.6
Al(OH) ₃	1.3×10^{-33}	3.4	4.7
Mg(OH) ₂	1.8×10^{-11}	8.5	9.5

通过将 Na₃PO₄ 加入余热锅炉汽包内部，由于其属于强碱弱酸盐，并且含有 PO₄³⁻ 可以与炉水中的 Ca²⁺、Mg²⁺ 结合形成 Ca₃(PO₄)₂ 和 Mg₃(PO₄)₂，达到去除钙镁的目的。磷酸钙类在 25℃ 时的溶解度见下表：

表四 不同盐类溶度积及沉淀 PH 控制范围

名称	溶解度	名称	溶解度
Ca(H ₂ PO ₄) ₂	15.4	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.0025

从表中可以看出磷酸盐类的溶解度非常小，几乎可以看做不溶。其中磷酸三钠去除钙镁反应机理如下：



6 磷酸三钠的加入方式及控制方式

将粉末状的磷酸三钠与水混合成浓度在 10% 左右的溶液，利用高压计量泵将磷酸三钠溶液输送至汽包内部，从而其中的 PO₄³⁻ 与炉水中的 Ca²⁺ 离子结合形成 Ca₃(PO₄)₂ 沉淀，一方面观察炉水 PH 值监控点的变化，另一方面打开汽包炉水排污阀门，适量间隔排放炉水，确保将 Ca₃(PO₄)₂ 排出汽包，防止汽包结垢。具体流程图如下图所示：

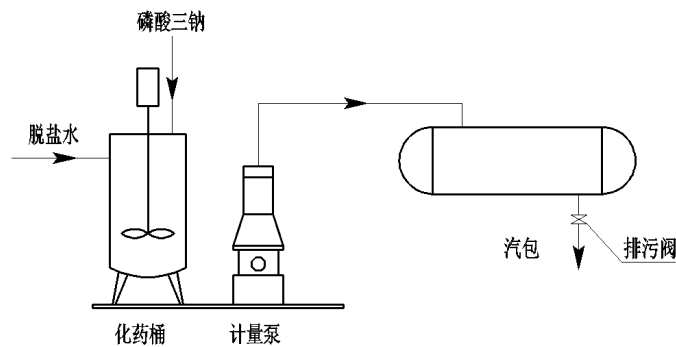


图 3 磷酸三钠调节炉水 PH 控制流程图

7 使用磷酸三钠调节炉水的优点

通过加入磷酸三钠可以使炉水中的钙镁形成磷酸盐类，将水垢疏松软化，并且可以增加炉水的PH，避免汽包内部金属腐蚀及结垢，保证汽包的安全稳定运行。

8 结语

余热锅炉作为制酸系统热能利用的关键设备，不仅将多余的热能有效收集利用，避免了热能的浪费；而且副产蒸汽有效的降低了硫酸的生产成本，作为压力设备其安全稳定运行至关重要。而炉水作为汽包内部使用及运气情况的关键指标，它的控制更是影响到余热锅炉的使用寿命长短及蒸汽产量、品质的高低。通过将磷酸三钠加入汽包内部，提高炉水的PH，确保在指标范围内，保障了余热锅炉的安全、稳定、可靠运行，炉水的指标控制也在余热锅炉的使用过程中尤为关键。

【参考文献】

- [1] 李斌东, 王兆伟. 热管式余热锅炉热管爆管原因分析[J]. 工业锅炉, 2013 年 6 期.
- [2] 魏海彬, 周志宏. 热管余热锅炉效率下降分析及处理[J]. 铜业工程, 2012 年 5 期.
- [3] 梁文静. 锅炉余热回收实用性改造[J]. 锅炉制造, 2012 年 5 期.

Sulfuric acid waste heat boiler water system control and impact analysis indicators

Xiaoxue Chen, Guohua Peng, Yuanrong Liu

(The chemical plant of JinChuan company in GanSu province,737100)

Abstract: Sulfuric acid waste heat recovery system consists of a high temperature location, temperature and low bit-bit, respectively sulfur recovery furnace, sulfuric acid system conversion step and dry heat absorption process. By internal acid waste heat boiler system will increase the excess heat energy is converted into saturated steam, not only to achieve effective control of acid

system temperature, and byproduct steam generating surplus value. However, waste heat boiler circulating water desalination in the long-term use, the boiler water PH easily cause decreased calcium, magnesium-rich precipitates contained therein, resulting in internal boiler fouling, affecting the effect of heat transfer boiler, causing steam quality and yield decline.

Keywords: Waste heat boiler; boiler water; scaling