

制酸系统阳极保护酸冷却器漏酸报警装置的改造及应用

武逸云, 刘永龙, 郑小娜

(白银有色集团股份有限公司, 甘肃 白银 730900)

[摘要] 本文介绍了白银有色集团西北铅锌冶炼厂焙烧系统配套的烟气制酸系统中阳极保护酸冷却器的工作原理及构成, 并就阳极保护酸冷却器出现腐蚀泄漏现象且无法及时有效发现处理的问题进行分析, 从监测技术方面提出了有效的改造方案, 将漏酸报警装置应用于实际生产中, 能及时发现阳极保护酸冷却器泄漏, 降低了设备的损坏率和水资源污染, 保证了生产系统的平稳运行。

[关键词] 阳极保护酸冷却器; 漏酸报警装置; 改造

[中图分类号] TQ111.16

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2023)03-0043-05

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.03.008

0 引言

白银有色集团西北铅锌冶炼厂(以下简称白银铅锌)焙烧炉配套的烟气制酸系统于 2009 年 7 月建成投产。烟气制酸利用焙烧提供的二氧化硫烟气, 采用了技术先进、经验成熟的工艺, 按工序分为净化工序、干吸工序、转化工序、酸库工序、废酸处理工序及尾气脱硫工序。其中, 干吸采用一级干燥、两级吸收、循环酸泵后冷却的工艺流程, 干燥和吸收过程产生大量热量, 浓硫酸温度较高, 对设备设施腐蚀性很大, 需要利用阳极保护技术实现部分设备设施的电化学防腐作用, 包括阳极保护酸冷却器、阳极保护储罐、阳极保护分酸器及阳极保护管道。

阳极保护酸冷却器的运行过程中会出现腐蚀泄漏后的酸水混合情况, 若不能及时发现处理, 将导致设备部分损坏乃至严重故障, 甚至影响整个装置长时间停车; 同时, 浓酸渗漏到循环水管道中稀释成稀酸, 循环水系统设备也会因稀酸腐蚀而损坏, 并造成

严重的水资源污染。因此, 在智能化、信息化的发展趋势下, 通过监测技术实现阳极保护冷却器漏酸的实时监测非常必要, 能有效延长干吸工序设备设施的使用寿命, 提高硫酸产品质量, 杜绝水资源污染, 节约生产成本。

1 阳极保护酸冷却器简述

1.1 阳极保护的工作原理

阳极保护是指将被保护设备设施作为阳极, 进行阳极氧化而使金属钝化的保护方法。阳极保护的工作原理是将电源的正极接在被保护的金属上, 负极接在辅助金属上, 适当控制电压使阳极电位达到钝化电位, 此时金属表面发生阳极钝化而由活性状态转为钝化状态, 达到保护金属的目的。实施阳极保护, 就须继续输入较小的电流密度, 才能持续稳定的维持钝化状态。必须控制好电压及其电流密度, 若阳极电位小于钝化电压反而会加速金属腐蚀, 过大则有可能发生使钝化膜破坏的超钝化现象, 同样使金属的腐蚀加剧。

1.2 阳极保护酸冷却器的构成

烟气制酸系统中干吸工序的作用是干燥 SO_2 烟气, 吸收转化工序生成的 SO_3 烟气, 干燥和吸收均在填料塔内进行, 循环的浓硫酸酸温因水蒸气冷凝热、硫酸稀释热等热量的产生而升高, 通过循环酸泵将浓硫酸输送至阳极保护酸冷却器中进行循环冷却。

[收稿日期] 2023-01-09

[第一作者] 武逸云(1978—), 女, 甘肃靖远人, 工程师, 大学学历, 主要从事分析化学与有色冶炼烟气制酸技术管理工作。

[引用格式] 武逸云, 刘永龙, 郑小娜. 制酸系统阳极保护酸冷却器漏酸报警装置的改造及应用[J]. 有色设备, 2023, 37(3): 43-47.

阳极保护酸冷却器由不锈钢列管式换热器、阳极保

护系统及其控制系统构成,如图 1 所示。

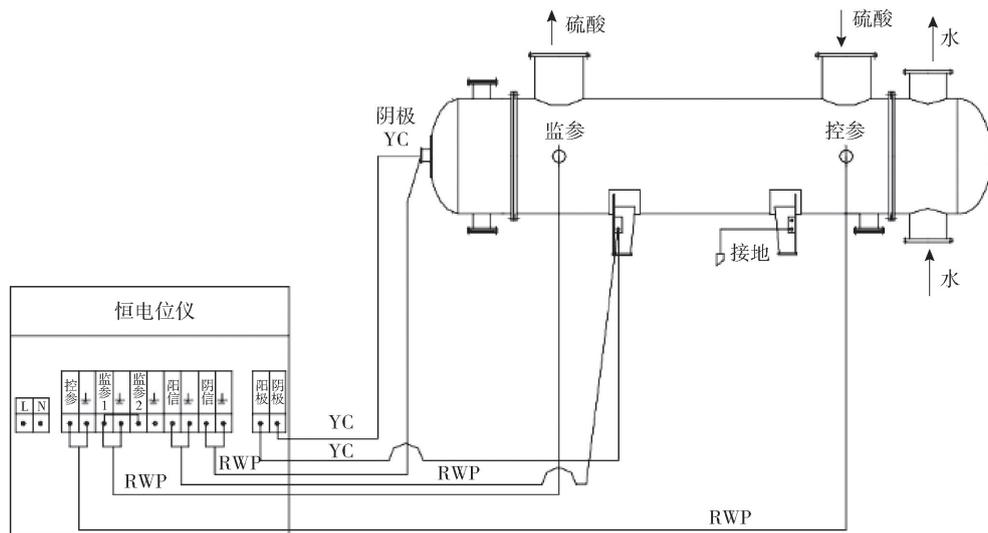


图 1 阳极保护酸冷却器的构成

阳极、阴极、浓硫酸电解液和直流电源组成阳极保护系统,其中阴极、参比电极和恒电位控制仪组成其控制系统,共同实现酸冷却器的腐蚀保护作用。下面针对其控制系统进行介绍。

1) 阴极:阴极是用于导通电流的辅助金属体,恒电位仪控制电流通过阴极均匀分布到酸冷却器与酸接触的表面。

2) 参比电极:参比电极的电位是一个恒定值,如图 1 中所示酸冷却器酸入口侧的控制参比电极(简称控参),酸冷却器相对于该电极的电位值被输送到恒电位仪中,经过恒电位仪改变输出电流而控制酸冷却器的电位处于稳定钝化区域。

3) 恒电位仪:恒电位仪用来显示、监测、控制酸冷却器的电位。酸冷却器的电位(即监参)输送到恒电位仪中,通过运算放大器将其与设定值进行比较,如果两者之间存在差异,运算放大器发出信号,改变其输出电流的大小,使电位返回到控制点,从而达到自动控制电位恒定的目的。同时,恒电位仪还具有过载报警和限流保护的功能。

1.3 阳极保护酸冷却器的操作维护

1) 酸冷却器需要进行冷酸钝化。在系统初始开车时,首先要向每个酸冷却器中充入 $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\% \sim 99\%$ 的浓硫酸,进行时间长达 1 小时的自钝化处理。然后,按照其控制系统规定的操作程序进行操作。

2) 当生产过程中出现波动或其他异常情况时,

操作人员应及时对阳极保护控制系统进行调整和处理,确保其正常工作。

3) 在系统短期停车期间,酸冷却器内部应注满浓硫酸,并持续保持当前液位。

4) 在系统长时间停车时,在开始放酸前,始终关闭阳极保护电源,以确保酸冷却器内部的表面钝化膜不被损坏。

2 阳极保护酸冷却器运行中存在的问题

阳极保护酸冷却器在运行过程中常见的问题主要有两类:一是阳极保护换热管内结垢或有杂质堵塞管道的问题;二是阳极保护酸冷却器出现浓酸泄漏的问题。

白银铅锌的阳极保护酸冷却器在长期运行后,严重制约制酸系统正常运行的主要问题是酸冷却器出现泄漏。为了进一步排除确定酸冷却器泄漏的原因,对阳极保护酸冷却器进行拆解,其列管内部均已被稀酸腐蚀,具体情况如图 2 所示。

经过分析,造成阳极保护酸冷却器其主要原因主要有以下几点。

1) 酸冷却器原材料和制造方面存在缺陷:如换热管的焊接处存在细微夹渣、微裂纹、焊缝不合格等情况时,酸冷却器在运行一段时间后会存在这些有缺陷的地方出现泄漏问题。此问题必须在换热管原材料的选用时严格把控,并且在制造完成后有相关检验合格的证明,但不可避免的会有检验时没有及时

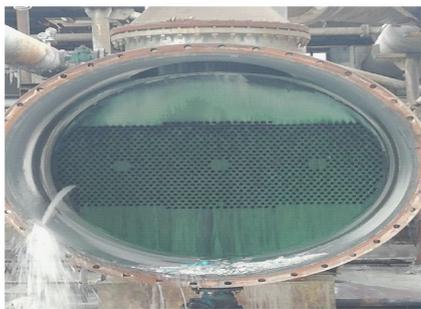


图2 阳极保护酸冷却器现场泄漏图

发现或者处理不完善的情况出现。

2) 运行条件不符合设计参数: 如果由于循环酸量的增加, 酸侧流速过快, 管道内部的钝化膜难以保持, 换热管腐蚀程度成倍增加, 设备极易造成损坏。

3) 不能及时调整酸冷却器操作参数: 若现场工艺条件变化, 如出现循环酸温度超过设计值或进入酸冷却器的冷却水温度过高的情况时, 均应及时对其运行参数进行调整。若未及时调整, 则会对设备造成不可逆的腐蚀损坏。

4) 酸冷却器未按照操作规程正确操作: 若酸冷却器在开、停车前后未能进行静态钝化处理, 当高温浓硫酸直接流入未经钝化处理的酸冷却器, 则会导致设备缩短使用寿命, 甚至腐蚀损坏。

综上所述, 当酸冷却器存在发生腐蚀泄漏时, 泄漏处浓硫酸与水混合形成稀酸, 稀酸对金属的腐蚀性更大, 会增大腐蚀设备速度, 甚至导致设备完全损坏, 造成整个装置长时间停车。与此同时, 酸泄漏进入循环水系统, 一方面会造成相关设备的腐蚀损坏, 另一方面会造成严重的水资源污染, 增加后续酸性水处理负荷。

一般情况下, 酸冷却器泄漏相对容易发现。当硫酸输送泵后的酸侧压力大于水侧压力时, 可以用 pH 试纸检查水侧 pH 值, 并且在日常操作中应定期测试水侧 pH 值。当硫酸输送泵前的水侧压力大于酸侧压力时, 冷却水将从泄漏处进入硫酸, 当泄漏点大时, 硫酸温度将显著升高, 酸浓度将下降。

然而, 阳极保护酸冷却器漏酸最初通常是在内部换热管的局部发生, 无论是设备外观还是生产工艺参数均无法及时、准确地体现阳极保护冷却器的初始泄漏情况, 实际使用过程中常通过监测循环水的变化情况来判断, 但制酸循环水系统用的 pH 计、电导率仪、酸浓度计等均存在诸多问题, 如: 电极易损、易污染、不宜长期置于介质中, 检测结果易受温

度、流速影响等问题。因此无法长时间连续、自动、及时、准确地监测酸冷却器是否泄漏。待发现酸冷却器泄漏的情况时, 问题已经扩大到需要长时间停车进行多处焊补处理, 增加检维修时间、难度和材料成本, 虽然一般的酸冷却器的列管均有 10% 左右的设计富裕量, 堵管较少不会影响换热效果, 但对于堵管或者腐蚀较多列管的情况需进行整套设备进行更换处理, 备件采购费用和维护成本将大大增加。与此同时, 还需对污染的循环水进行置换处理, 避免进一步造成循环水系统的管线设备腐蚀。可见, 实时监测阳极保护冷却器是否漏酸非常必要。

3 改造措施

3.1 改造方案确定

结合阳极保护的电化工作原理设计阳极保护酸冷却器的漏酸报警装置, 在硫酸生产过程中, 一旦阳极保护酸冷却器发生泄漏, 硫酸进入循环水中便改变循环水中 H^+ 和 SO_4^{2-} 的浓度, 导致循环水中金属的电极电位发生变化。同时, 根据众多的研究及实践经验得出 pH 值 (即 H^+ 浓度) 是影响水中金属电极电位的首要因素, 并由能斯特方程推导出: $\Delta pH = -\Delta E/KT$, 即循环水中电极电位差 ΔE 的变化, 可以反映不同情况下 pH 值的变化。所以, 该漏酸报警装置通过比较安装在阳极保护冷却器出口水管上的两支监测传感器之间电极电位差值的变化便可确定循环水中 pH 值的变化, 从而达到监测漏酸的目的。

3.2 改造方案实施

3.2.1 漏酸报警装置的安装

按照改造方案确定其安装方式, 如图 3 所示, 漏酸报警装置安装方法如下所述。

1) 在酸冷却器水出口接管的 1/2 处 (或出水口管道上) 进行开孔。

2) 在开孔处焊接 pH 值监测传感器的配套密封件。

3) 安装 pH 值监测传感器。

4) 将 pH 值监测传感器用信号线 ($RVVP2 \times 1 \text{ mm}^2$) 与漏酸报警仪相连接, 其中 pH 值监测传感器的“+”、“-”分别接到漏酸报警仪的“+”、“-”接线端子上。

5) 根据生产需要确定漏酸报警电位值后, 启动漏酸报警装置。

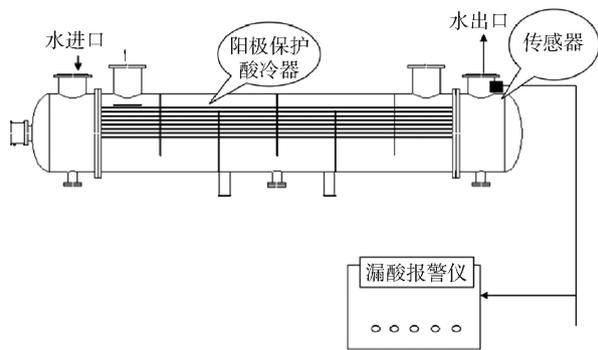


图 3 漏酸报警装置的安装示意图

3.2.2 漏酸报警电位确定

使用阳极保护酸冷却器漏酸报警装置的重点是对其漏酸报警电位值的确定,其方法如下所述。

1) 首先选用两种不同的材料分别作为参比电极和测量电极,在使用前将电极放入预先配置的 pH = 7 的工业循环水中测量出参比电极和测量电极之间的电极电位 $E_{pH=7}$ 。

2) 再将参比电极和测量电极放入预先配置的 pH = 4 或 pH = 5 的工业循环水中测量出参比电极和测量电极之间的电极电位 $E_{pH=4}$ 或 $E_{pH=5}$,求得两次测量结果的电极电位差值 $\Delta E = E_{pH=4}/E_{pH=5} - E_{pH=7}$ 。

3) 当循环水运行、电位趋于稳定后,记录参比电极和测量电极之间的电极电位值为 E_{corr} ,不同制酸系统中循环水水质各不相同,导致 E_{corr} 略有差异。在测定了 E_{corr} 后,在此基础上增加 ΔE ,作为漏酸报警电位的给定值,即 $E_{报警电位给定值} (mV) = E_{corr} + \Delta E$ 。

3.2.3 漏酸报警装置的控制原理

漏酸报警装置采用高共模差分信号变送器对来自漏酸检测电极的信号进行处理,再将处理后的信号传送至模数(A/D)转换器芯片,模数(A/D)转换器芯片将信号转换成数字信号后传送至中央处理器(CPU),由中央处理器(CPU)对采集到的信号进行比较,若信号值大于给定值则控制报警装置发出漏酸报警,其控制原理图如图 4 所示。

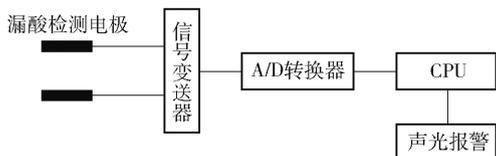


图 4 漏酸报警装置控制原理图

3.2.4 漏酸报警装置的运行与调试

首次使用该漏酸报警装置时,将循环水循环 24 小时使两支监测传感器之间的电极电位趋于稳定,并记录为 E_1 ,然后将漏酸电位 E_1 设定为 $E_1 + 200$ 。当然,由于不同制酸系统中循环水的水质不同,漏酸电位设定值略有差别。本系统有记忆功能,可将修改的参数保存,下次开机时可自动恢复到上次修改的设定值。当漏酸电位测量值大于设定值时,仪器面板上的报警灯便开始报警,技术人员可根据实际情况及时进行处理或调整相应参数值,避免事态扩大化。

4 改造后效果

漏酸报警装置已经应用于白银铅锌制酸系统的三台阳极保护酸冷却器中,其中 2019 年 5 月在一吸阳极保护酸冷却器上试用,其循环水 pH 值为 7.6,漏酸报警装置的稳定电极电位 E_1 为 160 mV,漏酸电位 E 设定为 450 mV。漏酸报警装置试用 4 个月发出声光报警,及时检查后发现该酸冷却器的一根换热管出现泄漏,说明漏酸报警装置报警及时、准确。车间立即进行停车焊补处理,在最短时间内完成了检修工作,大大减少了检维修时间、难度和成本,避免造成系统长时间停车。

该酸冷却器检修后,至今运行正常,而漏酸报警装置也一直没有发生误报警现象,其使用效果良好,为及时发现阳极保护泄漏并在第一时间采取措施创造了可靠条件。

5 结语

漏酸报警装置对阳极保护冷却器的腐蚀泄漏情况进行在线监测,解决了现有检测仪器存在的操作繁琐、稳定性差、故障率高等问题,及时对设备出现的腐蚀泄漏情况予以报警,并能迅速判断是哪台阳极保护酸冷却器发生了泄漏,使硫酸生产企业能在第一时间采取应对措施,有效提高漏酸报警的自动化水平,将造成的损失降至最低,为硫酸生产装置的正常运行提供了保障,证明阳极保护酸冷却器漏酸监测装置是一种运行可靠,具有推广应用价值的设备。

[参考文献]

[1] 刘永龙,王仲杨,张志男. 贴片法在透平膨胀机检修安装中的应用[J]. 有色设备,2022,36(2):33-35.

- [2] 郑建国,田中锋,莫春萍,等. 硫酸工业阳极保护技术的最新进展[J]. 硫酸工业,2012(4):25-28.
- [3] 刘永龙,郑小娜,武逸云,等. 烟气制酸净化工序酸泥处理系统优化改造及应用[J]. 有色设备,2022,36(1):57-59.
- [4] 刘少武,齐焉,赵树起,等. 硫酸生产技术[M]. 南京:东南大学出版社,1993.
- [5] 刘永龙,王明得,郑小娜. 烟气制酸 SO₂ 风机润滑系统故障分析及解决措施[J]. 有色设备,2021,35(2):75-77.

Transformation and Application of Acid Leakage Alarm Device of Anode Protection Acid Cooler in Acid Making System

WU Yi-yun, LIU Yong-long, ZHENG Xiao-na

Abstract: This paper introduces the working principle and composition of the anodic protection acid cooler in the flue gas acid production system of the roasting system in the northwest Lead and zinc smelter of Baiyin Nonferrous Metals Group, and analyzes the corrosion leakage phenomenon of the anodic protection acid cooler and the problems that can not be found and treated effectively in time. From the aspect of monitoring technology, an effective reform scheme is proposed, and the acid leakage alarm device is applied in actual production. It can detect the leakage of anode protection acid cooler in time, reduce the damage rate of equipment and water pollution, and ensure the smooth operation of the production system.

Key words: Anode protection acid cooler; Acid leakage alarm device; Transform

▲