

Janusz Zajączkowski
menedżer branży energetyka,
Endress+Hauser Polska sp. z o.o.

Automatyzacja pomiaru pH i potencjału redoks zawiesiny absorpcyjnej w instalacjach mokrego odsiarczania spalin z kotłów energetycznych

Measurement automation of pH and redox potential of absorption suspension in power boilers wet flue gas desulphurization plants

Z dniem 17 sierpnia 2021 roku zaczęły obowiązywać nowe, znacznie ostrzejsze limity emisji zanieczyszczeń gazowych i pyłowych z obiektów energetycznych. Jednym z najważniejszych monitorowanych związków są tlenki siarki reprezentowane przez SO_2 .

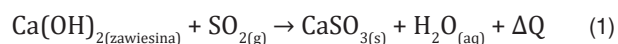
Dla źródeł o mocy cieplnej wyższej lub równej 300 MW dopuszczalne średnie stężenie roczne SO_2 w spalinach wynosi nie więcej niż 130 mg/mn³ dla obiektów istniejących oraz 75 mg/mn³ dla źródeł nowo oddawanych do eksploatacji. Nowe wymagania wymuszają jeszcze ostrzejszy reżim technologiczny pracy instalacji mokrego odsiarczania spalin (IMOS), stanowiących podstawową technologię usuwania SO_2 dla tej wielkości obiektów. Jednym z kluczowych kryteriów decydujących o skuteczności mokrego odsiarczania jest zachowanie odpowiedniego reżimu pH w wybranych etapach procesu. Dla automatycznej kontroli pH **Endress+Hauser** oferuje system **Liquiline Control**, będący następcą sprawdzonego już w polskich elektrowniach systemu Topcal.

Znaczenie pH w procesie technologicznym na przykładzie metody wapiennej

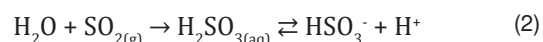
Odsiarczanie spalin metodą mokrą opiera się na wykorzystaniu absorpcji tlenków siarki przez zawiesiny węglanów i wodorotlenków metali alkalicznych: wapnia, magnezu lub sodu. Ponieważ metoda wapienna jest obecnie najbardziej rozpowszechniona, zagadnienie pomiaru pH w procesie technologicznym zostanie omówione na jej przykładzie.

Proces rozpuszczania i absorpcji SO_2 w wodnej zawieszynie CaCO_3

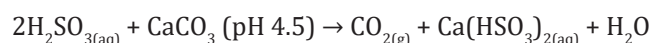
Standardowy samorzutny przebieg reakcji wiązania gazowego SO_2 przez zawiesinę mleka wapiennego jest przedstawiony w reakcji (1)



Ze względu jednak na zapewnienie optymalnej skuteczności absorpcji SO_2 , zapobieganie zarastaniu przez wytrącające się sole wapnia, a także korzystnych warunków do uzyskania produktu końcowego (gipsu), typowy proces technologiczny przebiega w kilku fazach:



(3)

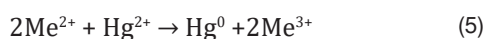


Wszystkie te fazy posiadają swoje optymalne przedziały pH. Dodatkowo, w wyniku zmiennych obciążeń bloków, które przy obecnej strukturze rynku wytwarzania energii staną się normą, operator IMOS musi zmierzyć się z silną dynamiką czynników zakłócających parametry pracy instalacji, w tym również pH. Są to przede wszystkim: zmienny strumień spalin surowych z kotła, a w konsekwencji zmienny ładunek SO₂ wymuszający zmiany nadawy sorbentu, zmiany temperatury spalin na wlocie do absorbera czy pojawianie się kwaśnych kondensatów w kanałach spalinowych.

W efekcie wartość pH jest – obok gęstości zawiesiny adsorpcyjnej, stosunku ilości zawiesiny do ilości spalin oraz temperatury – podstawowym parametrem do osiągnięcia przez instalację zakładanej skuteczności odsiarczania.

Związek potencjału redoks z reemisją rtęci do atmosfery

W świetle nowych konkluzji BAT pojawia się również konieczność zapobiegania wtórnej emisji rtęci elementarnej do atmosfery, która może zachodzić w obrębie instalacji odsiarczania spalin. Ze względu na oddziaływanie jonów metali zawartych w zawieszynie, ale także jonów wodorosiarczynowych pochodzących z absorpcji SO₂, część rtęci ulega ponownej redukcji do postaci elementarnej, a w konsekwencji emisji do atmosfery.



Przebieg tej reakcji znajduje odzwierciedlenie w potencjale redoks mierzonym w zawieszynie i z tego względu zaleca się, aby dodatnie wartości ORP nie przekraczały określonych progów. Zalecane wartości graniczne utrzymywania potencjału redoks podawane są przez dostawców technologii i na ogół nie przekraczają +200 mV.

Warunki prowadzenia pomiaru pH i potencjału redoks w procesie technologicznym

Pomiar prowadzony jest w zawieszynie wapiennej CaO/CaCO₃, w której przebiegają procesy rozpuszczania, dysocjacji i absorpcji opisane wymienionymi reakcjami. Poza własnościami korozyjnymi, medium charakteryzuje się silnymi właściwościami ściemnymi, wynikającymi z zawartości w nim nierozpuszczonych minerałów.

Ponadto naturalnym zjawiskiem w procesie technologicznych jest ciągła krystalizacja węglanów i siarczanów wapnia na zwilżanych elementach układu pomiarowego, przez co powierzchnie czujników pomiarowych i armatur zanurzone w medium są narażone na zarastanie.

Bez względu na konstrukcję czujnika pH, kluczowe dla jego poprawnego działania jest utrzymywanie czystości miejsca styku powierzchni pomiarowej z badaną zawieszyną. Dlatego też w celu zapewnienia ciągłości sygnału konieczne jest wyposażenie systemów pomiarowych w układy automatycznego czyszczenia. W sytuacji gdy wymagania skuteczności oczyszczania spalin przez IMOS dotyczą nie tylko dwutlenku siarki, ale także innych zanieczyszczeń, wartość pH powinna być ustalana w sposób rzeczywisty. Stąd też nie powinno się stosować, jako środka

zastępczego, dostrojenia czujnika „do procesu” za pomocą korekcji przesunięcia punktu zerowego („dryftu”) – czynność taka powinna być dopuszczalna tylko jako środek doraźny. Zdecydowanie zalecane jest prowadzenie kalibracji z użyciem atestowanych wzorcowych roztworów buforowych.

System pomiarowy Liquiline Control CDC90

Od Topcal S do Liquiline Control

Wychodząc naprzeciw potrzebom automatyzacji pomiaru pH, głównie w energetyce i w metalurgii, zakład produkcyjny *Endress+Hauser Conducta* już od końca lat 90. rozwijał system Topcal S, zapewniający ciągły pomiar pH i potencjału redoks z automatycznym czyszczeniem i kalibracją układu pomiarowego. Równocześnie rozwijano system inteligentnych czujników analitycznych Memosens i w 2005 roku na rynek został wprowadzony pierwszy cyfrowy czujnik pH Memosens z bezkontaktową transmisją sygnału i własną pamięcią danych kalibracyjnych i diagnostycznych.

Integracja czujników Memosens odbywała się z wykorzystaniem nowej rodziny przetworników pomiarowych Liquiline, która poza obsługą wszystkich rodzajów czujników analitycznych, rozwijana jest również jako platforma systemowa zapewniająca sterowanie automatycznymi układami pomiarowymi.

Pełna integracja wszystkich wymienionych elementów nastąpiła w 2017 roku, kiedy to układ Topcal S został zastąpiony przez nowy system pomiarowy Liquiline Control, w pełni cyfrowy, ze scentralizowanym układem koordynującym pomiar, kalibrację i funkcję sterowania urządzeniami peryferyjnymi.

Czujniki pomiarowe Memosens

Najważniejszym elementem każdego układu pomiarowego jest sensor przetwarzający wielkość procesową na sygnał elektryczny. W przypadku pH i ORP jest to zintegrowany czujnik ze szklaną elektrodą pomiarową, zamknięty systemem referencyjnym.

Po zebraniu na przestrzeni ostatnich kilku lat pozytywnych doświadczeń z nowymi czujnikami pH typu CPS71D ze stałym (żelowanym) elektrolitem w części referencyjnej, *Endress+Hauser* już od wielu lat odszedł od stosowania elektrod z ciekłym KCl do pomiarów zarówno pH, jak i redoks w instalacjach odsiarczania. Dla użytkowników oznacza to znaczne uproszczenie układu pomiarowego, a także obniża jego koszty eksploatacji. Warto nadmienić, że użytkownicy posiadający wcześniej dostarczone czujniki pH z ciekłym KCl również z łatwością i bezkosztowo mogą przejść na system stały, z zachowaniem jednak pierwotnej długości czujników. Zaleca się, by w razie podjęcia takiej decyzji, czynność ta była wykonywana przez serwisanta *Endress+Hauser*, najlepiej podczas okresowego przeglądu instalacji.

Czujniki pomiarowe Memosens mają wbudowaną pamięć oraz własny mikroukład przetwarzania analogowo-cyfrowego. W pamięci tej zapisywane są jego dane identyfikacyjne, kalibracyjne i ruchowe czujnika. Sygnał pomiarowy z czujnika podawany jest do przetwornika w postaci cyfrowej poprzez bezstykowe



Rys. 1. Czujnik Ceragel CPS71D z łączem Memosens



Rys. 2. Armatura wysuwalna CPA473 z kulowym zaworem odcinającym

łącze indukcyjne umieszczone w jego głowicy. Do transmisji takiego sygnału stosowany jest standardowy przewód 4-żyłowy, bez potrzeby używania specjalistycznych przewodów pH używanych w pomiarach analogowych. Tą drogą przetwornik odczytuje z czujnika również wszystkie dane kalibracyjne i diagnostyczne.

Warto nadmienić, że stosowanie dla omawianego zadania elektrod pH z ciekłym elektrolitem nie należy uważać za błąd. W wielu przypadkach, zwłaszcza jeśli proces prowadzony jest w medium silnie zatrującym, jest to rozwiązanie optymalne i nadal pozostaje podstawowym wykonaniem w branży hutniczej i przetwórstwa rud minerałów. Należy również brać je pod uwagę w procesach spalania odpadów. W każdym przypadku zalecamy, aby wybór czujnika uzgadniać z doradcą technicznym lub pracownikiem Serwisu *Endress+Hauser Polska*.

Armatura do wysuwalnego montażu czujnika pH

Wymienione warunki pracy wymagają zastosowania armatury umożliwiającej automatyczne wsuwanie i wysuwanie czujnika z procesu, podłączenie środków myjących, wody lub buforów kalibracyjnych oraz pewne odcięcie czujnika od mierzonej zawiesiny na czas mycia lub kalibracji.

Z portfolio armatur wysuwalnych do czujników pH, dostępnych w ofercie *Endress+Hauser*, najbardziej sprawdzonym wykonaniem dla omawianej aplikacji jest typ CPA473 z kulowym zaworem odcinającym (rys. 2). Zawór ten zapewnia odcięcie od procesu w sposób dostosowany do pracy w zawiesinach ściernych. Układ zawiera komorę płuczącą zaprojektowaną do intensywnego mycia czujnika. Trzpień armatury należy dobrać ze stopu o odpowiednio wysokiej odporności na ścieranie, ale jednocześnie, z punktu widzenia ochrony czujnika przed nadmiernym zużyciem, zaleca się ograniczenie prędkości przepływu zawiesiny w punkcie pomiaru do maksymalnie 2 m/s.

Funkcje załączania mediów myjących i buforów kalibracyjnych na blok zaworowy armatury czujnika realizowane są poprzez układ zaworów zlokalizowanych w jednostce pneumatycznej systemu. Pompy membranowe podające poszczególne płyny pod ciśnieniem 6-8 barów umieszczone są bezpośrednio na kanistrach z płynami.

Rysunek 3 przedstawia budowę układu Liquiline Control w wykonaniu panelowym, czyli do montażu w zamkniętym pomieszczeniu lub w kontenerze pomiarowym. W przypadku montażu w warunkach obiektowych, układ montowany znajduje się w szafie pomiarowej o stopniu ochrony IP dostosowanym do lokalnych wymagań.



Rys. 3. System Liquiline Control w wykonaniu panelowym

Przetwornik Liquiline Control jako centralna jednostka sterująca układu

Przetwarzanie sygnałów wejściowych z cyfrowych czujników pH i potencjału redoks odbywa się w dedykowanej stacji procesowej Liquiline Control, od której nowy układ wzięł swoją nazwę. Stacja ta stanowi jednocześnie przetwornik pomiarowy oraz centralną jednostkę sterującą systemem, opartą na komputerze przemysłowym.

Jest to podstawowa cecha odróżniająca obecny system Liquiline Control od jego poprzednika Topcal S i skutkuje znacznym uproszczeniem konstrukcji, gdyż eliminuje potrzebę stosowania oddzielnego sterownika dla części pneumatycznej i hydraulicznej układu pomiarowego.

Stacja Liquiline Control wyposażona jest również w graficzny wyświetlacz dotykowy 4,3" z wizualizacją stanu poszczególnych elementów układu pomiarowego. Oprogramowanie systemu pozwala na indywidualne ustawienie cykli mycia i kalibracji ustroju pomiarowego, a ponadto parametryzację poszczególnych faz podawania poszczególnych mediów, co umożliwi w dowolnym momencie korektę nastaw zależnie od indywidualnych doświadczeń z danego obiektu, a także organizacji służb utrzymania ruchu.

Ważną zaletą systemu jest samoczynne rozpoznawanie przez układ przetwarzania rodzaju i parametrów podłączonego czujnika Memosens wraz z jego danymi kalibracyjnymi i diagnostycznymi. Dzięki temu, jeśli system zasignalizuje potrzebę wymiany elektrody pomiarowej w celu przeprowadzenia jej zewnętrznego czyszczenia lub regeneracji, pracownik obsługi obiektu może dokonać takiej wymiany wykorzystując czysty i skalibrowany czujnik przygotowany wcześniej przez specjalistę z laboratorium. Ogranicza to ryzyko i czas niedyspozycyjności pomiaru wskutek stanów awaryjnych.



Rys. 4. Liquiline Control CDC90

Podsumowanie

1. Pomiar pH ma kluczowe znaczenie dla prawidłowego prowadzenia wszystkich faz procesu mokrego odsiarczania spalin metodami absorpcyjnymi, począwszy od fazy rozpuszczania SO_2 w wodzie aż do osuszania gipsu powstającego jako odpad z procesu technologicznego.
2. Wraz z rosnącą zmiennością obciążenia bloków energetycznych, pomiar musi się cechować odpowiednią dynamiką, potwierdzoną wiarygodnością i wysoką dyspozycyjnością.
3. Pomiar potencjału redoks jest wskaźnikiem pozwalającym dokonać zgrubnej oceny, na ile w procesie zachodzi redukcja jonów rtęci Hg^{2+} i związane z tym niebezpieczeństwo reemisji rtęci elementarnej do atmosfery.
4. Ze względu na procesy wytrącania i krystalizacji soli w zawiesinie zaleca się prowadzenie pomiaru z wykorzystaniem systemów zapewniających funkcję automatycznego mycia i kalibracji czujnika pH lub redoks.
5. Automatyczny system pomiarowy pH/OPR Liquiline Control, z inteligentnymi czujnikami Memosens, wysuwalnymi armaturami zapewniającymi odcięcie od procesu oraz mycie i kalibrację czujników wnosi istotne ułatwienia obsługowe wynikające z funkcjonalności systemu Memosens.

Endress+Hauser Polska sp. z o.o.

ul. Wołowska 11, 51-116 Wrocław
tel.: +48 71 773 00 00, faks: +48 71 773 00 60, info@pl.endress.com
www.pl.endress.com/pl

Endress+Hauser 
People for Process Automation