

Безопасность процессов сжигания Анализаторы кислорода TDL

На смену датчикам на основе оксида циркония и устаревшим каталитическим датчикам сгорания приходят новые — настраиваемые диодные лазеры (TDL). Надежные приборы для анализа содержания O₂ и специфического анализа содержания CO процессов сжигания. Традиционные технологии страдали непостоянством рабочих характеристик и коротким сроком службы датчиков, а сочетание надежности, высоких рабочих характеристик и скорости отклика, заложенное в технологии TDL, представляет собой все более привлекательную альтернативу.

Введение

В мире происходят буквально десятки тысяч процессов сжигания, от небольших и средних камер уничтожения отходов до крупных электростанций. В самых разных отраслях промышленности — в нефтехимии, в производстве химических веществ, энергетике, производстве железа и стали — используется огромное количество разных печей, котлов, сушильных камер, нагревателей и термических окислителей. Для каждого из этих процессов горения требуется точное измерение содержания кислорода. Кроме того, строгий контроль содержания кислорода приводит к существенному сокращению затрат на топливо и снижению выбросов в атмосферу нежелательных горючих и парниковых газов.



Для достижения этих целей требуется абсолютно надежный, точный и не требующий большого технического обслуживания анализатор, способный непрерывно работать при минимальном участии пользователя.

Эффективность сгорания

Эффективное сгорание — необходимое условие безопасности предприятия и минимизации выбросов в атмосферу. Это также открывает огромные возможности для экономии за счет отсутствия в камере сгорания, как избытка топлива, так и избытка воздуха. Избыток топлива приводит к излишнему расходу топлива, создает дополнительные проблемы с безопасностью и повышает выброс CO. Избыток воздуха приводит к чрезмерному охлаждению и, как следствие, неэффективному сгоранию и повышенному выделению NOx и SOx.

На рисунке 1 показана идеальная кривая эффективности сгорания. На кривой видно, что максимальная эффективность сгорания достигается в присутствии точно достаточного для полного сгорания количества воздуха. Поэтому необходимо обеспечить наименьшее избыточное содержание воздуха, оставив при этом запас, чтобы процесс сгорания никогда не выходил за пределы точки пересечения, и чтобы топливная смесь не стала насыщенной, что видно по скачку содержания CO.

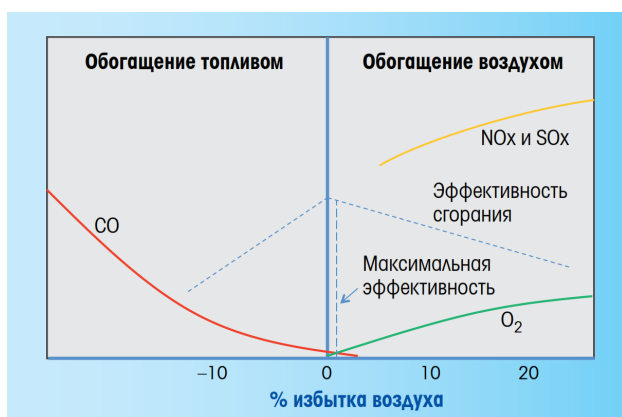


Рис. 1. Кривая эффективности сгорания

Указанная выше ситуация верна для статической системы, т. е. для такой, где тип и качество топлива, условия окружающей среды и нагрузка камеры сгорания никогда не меняются. Конечно, в действительности некоторые или все из этих параметров меняются, и в результате может резко измениться точка пересечения, а вместе с ней и

оптимальное содержание избыточного воздуха. На рисунке 2 показано, как меняющиеся параметры влияют на кривую эффективности сгорания, смещая точку максимальной эффективности и точку пересечения.

К факторам, влияющим на точку пересечения, относятся:

- Изменения состава топлива, его типа и степени нагрева
- Изменения плотности топлива
- Изменения нагрузки
- Изменения атмосферных условий, особенно влажности, которая влияет на используемый в процессе горения воздух
- Состояние горелок (засорение)
- Общий износ всей системы сжигания

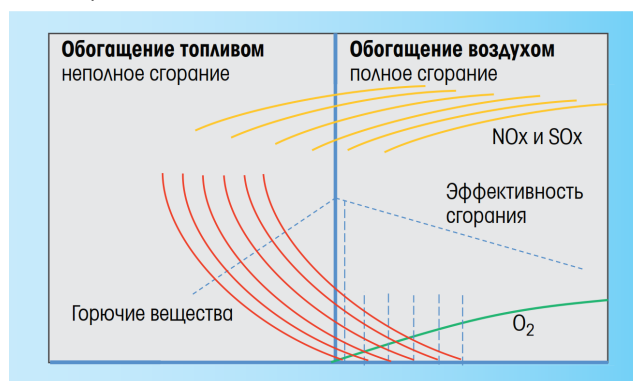


Рис. 2. Изменяющиеся условия сгорания

Контроль содержания кислорода

Когда в процессе сжигания топлива используется подход, при котором контролируется только содержание кислорода, то идеальный избыток воздуха в системе обычно определяют сначала путем моделирования или по данным, предоставленным производителем горелки или печи. Затем оператор проводит процесс при несколько более высоком содержании воздуха (при слегка обогащенной смеси), чтобы оставить защитный запас. Величина, на которую избыток воздуха превышает идеальное значение, сильно зависит от того, насколько оператор уверен в анализе содержания кислорода. Поэтому очень важно иметь возможность проведения надежных и точных измерений содержания кислорода, чтобы обеспечить высочайшую эффективность без ущерба для безопасности. Если имеется неопределенность в измерении содержания кислорода, то процесс обычно проводят при избытке воздуха, что существенно повышает издержки из-за дополнительного расхода топлива.

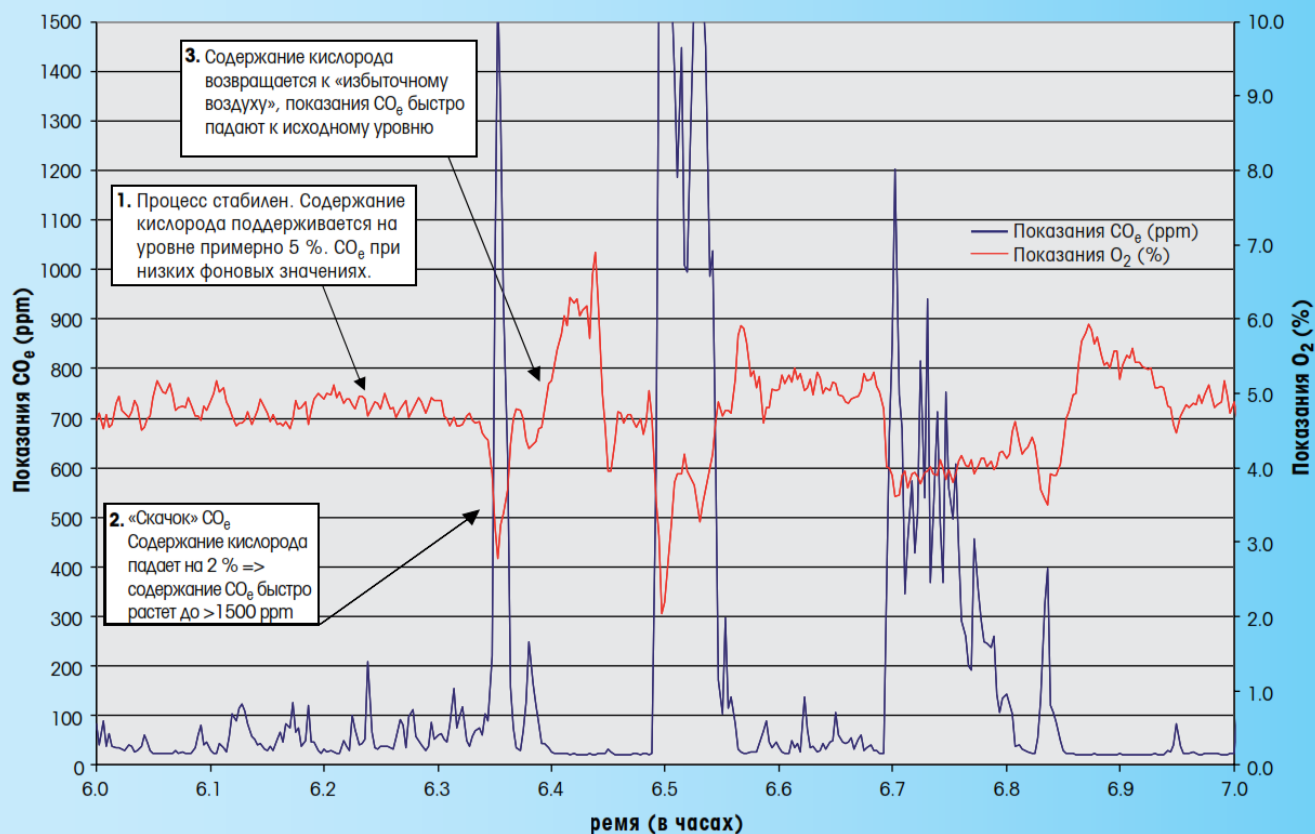


Рис. 3. Скачок содержания горючих газов с острыми пиками CO

Для того чтобы продемонстрировать, с какими издержками сопряжено неэффективное сгорание, можно использовать следующую общую пропорцию.

На каждые лишние 1,5 % O₂ ~ 1 % дополнительного расхода топлива

На каждые лишние 0,2 % CO ~ 1 % дополнительного расхода топлива

Для крупномасштабных процессов сгорания эти издержки могут быть огромными. Эксплуатация с максимальной эффективностью позволит вернуть средства, вложенные в приобретение и установку аналитического оборудования, всего за несколько месяцев.

Измерение содержания кислорода и CO (контроль баланса CO)

Все чаще используют измерение содержания горючих газов в дополнение к измерению содержания кислорода, чтобы дополнительно повысить эффективность и снизить выбросы в атмосферу, контролируя баланс CO.

И снова на рисунке 1 можно увидеть, что идеальная рабочая точка (максимальная эффективность) находится сразу выше уровня, при котором начинается резкий рост содержания CO в связи с переходом условий в область обогащения топливной смеси. Этот скачок CO происходит очень быстро, как показано на рисунке 3, где видны острые пики CO при снижении концентрации кислорода (избыточного воздуха). Поэтому добавление точного измерения CO с быстрым откликом можно использовать для определения и регулировки параметра повышения и понижения избыточной концентрации кислорода.

В случае многих современных высокоэффективных камер сгорания с низким уровнем NO_x концентрации CO могут расти очень быстро, от типичных значений менее 10 ppm(v) до уровней свыше нескольких сотен ppm(v) при изменении всего на несколько тысяч ppm(v) в содержании O₂. Это опять же демонстрирует необходимость быстросействующего анализа CO, чтобы регулировка баланса CO была успешной. Медленный анализ CO или такой анализ, который будет расходиться по фазе с измерением содержания кислорода, приведет к неточной регулировке

баланса и завышенной или заниженной компенсации избыточного воздуха, а значит, к постоянно нестабильным условиям горения.

Первые методы измерения

Ранее для оптимизации и регулировки процессов горения использовались экстрактивные технологии, такие как парамагнитные O_2 , и бездисперсионные инфракрасные (NDIR) CO -анализаторы. Хотя обе технологии имеют превосходные измерительные характеристики, а метод NDIR позволяет измерять и содержание CO , экстрактивные системы этого типа не являются идеальными для использования в системах сгорания. Это объясняется следующими факторами:

- Медленный отклик, обусловленный временем отбора и транспортировки образца
- Сигналы O_2 и CO обычно расфазированы из-за различий во времени отбора проб или отклике прибора, даже если точка измерения одна и та же.
- Высокая потребность в техническом обслуживании систем кондиционирования образцов
- Засорение линий транспортировки образцов
- Выход из строя транспортировочных линий с подогревом
- Загрязнение экстрактивных ячеек образца
- Затраты на приобретение подходящих экстрактивных анализаторов с нагреваемыми ячейками образца
- Затраты на системы отбора проб и нагреваемые линии

Эти ограничения и связанные с ними издержки обусловили разработку в 1970-е и 1980-е годы анализаторов горения с O_2 на основе оксида циркония. Эта технология позволила проводить измерения содержания кислорода *in situ*, хотя и не с такой точностью, как это делают парамагнитные анализаторы O_2 , а также продемонстрировала приемлемые характеристики в большинстве задач.

Под влиянием повышения цен на топливо и растущего внимания к проблемам окружающей среды стал увеличиваться интерес к регулировке содержания CO , и появились анализаторы на основе оксида циркония с дополнительным простым каталитическим датчиком сгорания (обычно на основе пеллестора — см. «Каталитические датчи-

ки сгорания» ниже). Это сочетание дало преимущество измерения O_2 и продуктов сгорания в фазе, благодаря чему стало возможным использование таких датчиков в конфигурации регулировки баланса для оптимизации сгорания.

Проблема этих простых датчиков сгорания в том, что они неизбирательны. Действительно, их часто называют CO -эквивалентными (CO_e) или просто детекторами сгорания. На деле они в целом неизбирательны по угарному газу из-за очень общих катализаторов, которые в них используются. Некоторые изготовители пытаются повысить чувствительность датчика к CO , но все ограничивается относительно низкими рабочими характеристиками, что подробнее рассматривается ниже.

Традиционная технология датчиков и ее недостатки . Датчики на основе оксида циркония

Проще всего рассматривать измерительный элемент на основе оксида циркония как баланс кислорода. Оксид циркония — керамический материал, и поэтому является хорошим электроизолятором. Для того чтобы элемент работал, сначала необходимо снизить его исходное сопротивление электрическому току. Это достигается нагреванием циркония до высокой температуры. Для этого элемент оборудуют электронагревателем, обычно работающим при температуре от 500 до 750 °C (от 932 до 1382 °F), в зависимости от области применения и типа используемого электрода / катализатора. Нагреватель обычно управляется встроенным термистором.

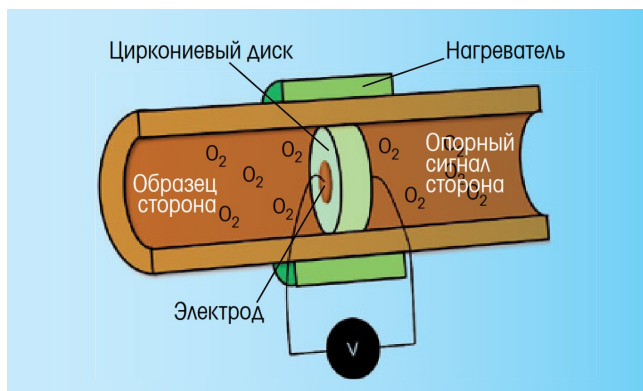


Рис. 4. Типичный циркониевый датчик кислорода

Для создания электрической цепи к поверхности приклеивают два электрода, по одному с каждой стороны, чтобы к элементу можно было подключить выходные провода (см. рисунок 5).

Кроме того, поверхность циркония покрывают подходящим каталитическим материалом, чтобы ионы кислорода могли проникать через цирконий. Катализатор часто смешивают с электродом в одном материале покрытия. Это покрытие играет важную роль — оно должно обеспечивать надежное электрическое соединение и клеевое соединение с цирконием, оставаясь пористым для ионов кислорода.

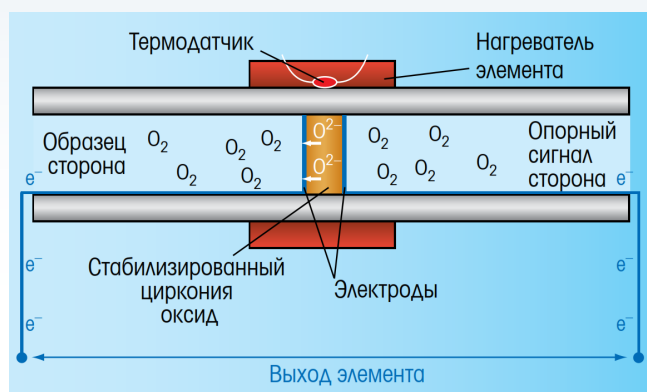


Рис. 5. Электрическая цепь циркониевого датчика

Необходимость нагревания до высоких температур и конструкция электрода являются причинами характерной для этих датчиков низкой прочности. Требование высоких температур создает многочисленные предпосылки к отказам, в том числе:

- отказу нагревателя;
- отказу термистора;
- растрескиванию (из-за теплового удара) циркониевого диска;
- отслоению электрода, при котором электрод отстает от циркониевого диска. Это обычно происходит в условиях восстановления и особенно тогда, когда датчик подвергается воздействию едких газов, таких как соединения серы.

Помимо этих опасных для производства отказов, используемые на поверхности диска катализаторы легко можно отравить или ингибировать, вследствие чего датчик теряет чувствительность и отклик и обычно требует замены. Из-за всех этих недостатков ожидаемое время работы типичного циркониевого датчика составляет не более трех лет, после чего его необходимо менять.

При применении в более агрессивных условиях этот срок может быть еще меньше.

Каталитические датчики сгорания

Большинство датчиков сгорания общего применения основаны на технологии пеллистора. Пеллистор, также известный как каталитический датчик или датчик с нагреваемыми гранулами, состоит из одного или чаще двух согласованных прецизионных резисторов с разными покрытиями (см. рисунок 6). Первая гранула пеллистора покрыта катализатором, который создает экзотермическую реакцию при контакте с горючими газами и, прежде всего, с угарным газом, но не только с ним. Вторая гранула имеет инертное покрытие (не вступающее в реакции) и используется для контроля, чтобы снизить температурные вариации (в основном связанные с технологическим потоком), приводящие к погрешности в измеряемом значении. Для повышения скорости реакции на катализаторе пеллисторы обычно нагревают примерно до 500 °C (930 °F). Пеллисторную пару обычно организуют в виде моста Уитстона.

Ограничения пеллисторов

Пеллисторы — довольно грубые датчики с типичным диапазоном измерений $0 - 2,500 \text{ ppm(v)} \pm 125 \text{ ppm}$, страдающие от ряда ограничений, в том числе:

- неточного согласования пеллисторов;
- разности тепловых потерь от каждой из гранул;
- накопления грязи в образце на пеллигоре, измеряющем образец, но не на контрольном, что приводит к дрейфу датчика;
- простого катализатора, который легко отравляется или ингибируется и не избирателен к CO, что приводит к ошибкам измерения.

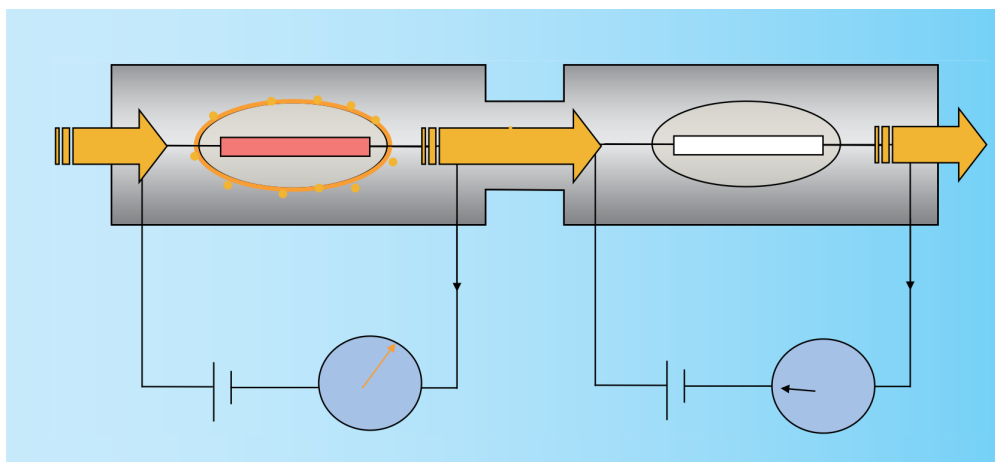


Рис. 6. Типичная конструкция согласованной пары пеллисторов

Анализаторы TDL

Анализаторы на основе настраиваемых диодных лазеров работают по принципу лазерной абсорбционной спектроскопии. Сфокусированный и настраиваемый луч лазера проходит сквозь образец газа к приемнику. Лазер сканирует очень узкую часть электромагнитного спектра, где лежат линии поглощения, характерные для измеряемых газов. Анализ площади поверхности линий (или пиков) поглощения позволяет определить концентрацию искоемых газов.

TDL анализаторы in situ впервые появились на рынке в конце 1990-х годов. Сначала они использовались в исследованиях атмосферы, а потом их стали применять для измерений выбросов в окружающую среду. Затем они нашли применение на производстве, а теперь и в измерениях процессов горения. За это время их стали применять все чаще и стали появляться все новые области, где они стали вытеснять применявшиеся ранее экстракционные технологии, такие как парамагнитные анализаторы O₂ и оптические ИК анализаторы.

Их внедрение во многом было обусловлено потребностью отрасли в снижении объема технического обслуживания. Для TDL не требуются системы кондиционирования образцов или частые и дорогие процедуры калибровки, что снижает стоимость владения на величину до 60% за срок службы анализатора. Кроме того, сам избирательный принцип метода измерения TDL и малое время отклика очень быстро превратили эту технологию в основной метод измерений в газах.

Однако конструкция большинства TDL основана на раздельном монтаже источника и детектора, которые также имеют свои проблемы. Эти системы обычно представляют собой корпуса большого диаметра с оптическими конструкциями и требуют значительных объемов продувки азотом (обычно от 20 и вплоть до 120 литров в минуту с каждой стороны), чтобы оптические окна не заплялись.

Кроме того, конструкция с укладкой в связь требует точной юстировки лазера и приемника, иначе они не будут работать должным образом. Установка на горячие стенки сжигателя или горелки может быть непростой, так как изменения в

температуре процесса могут приводить к изгибу стенок и нарушению юстировки. В худших случаях температурные изменения приводят к полной потере передаваемого сигнала и необходимости дорогостоящей повторной юстировки.

Во многих TDL также используются методы обработки сигнала второй гармоники (2f), который, вообще-то, не очень подходит для измерения в газовых потоках со значительными изменениями в составе. Молекулярные взаимодействия влияют на пики поглощения, что может вызывать большие погрешности в измерениях.

Последнее поколение TDL в виде датчиков

Для преодоления недостатков ранних конструкций были разработаны TDL нового поколения — в виде датчиков. Датчики компании Модкон Системс, серии MOD-500 TDL выполнены с использованием быстродействующей обработки сигналов и новейшей оптической конструкции.

Датчик состоит из комбинированного отдельного источника лазерного излучения и TDL-спектрометра, а также датчика, устанавливаемого непосредственно в потоке газа. Луч лазера проходит сквозь датчик к оптическому (угловому) отражателю и направляется обратно по датчику к спектрометру (см. рисунок 7). Такая конструкция с изломанным оптическим путем не требует юстировки и, по сути удваивает длину пути измерения.

Благодаря уникальной конструкции сопла продувки датчика потребность в азоте в разы меньше, чем у других конструкций (обычно она составляет от 1 до 2 литров в минуту), поэтому стоимость установки и эксплуатации значительно ниже.

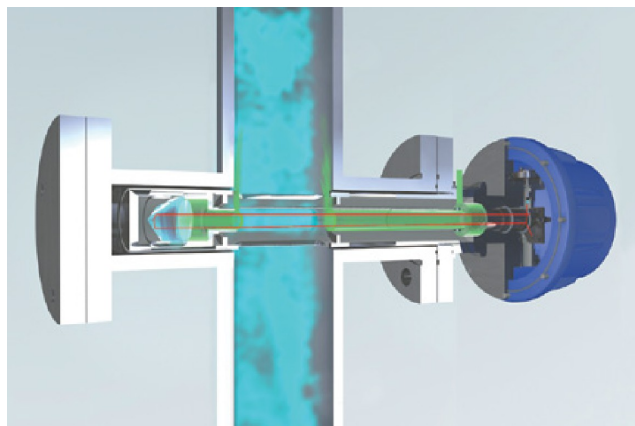
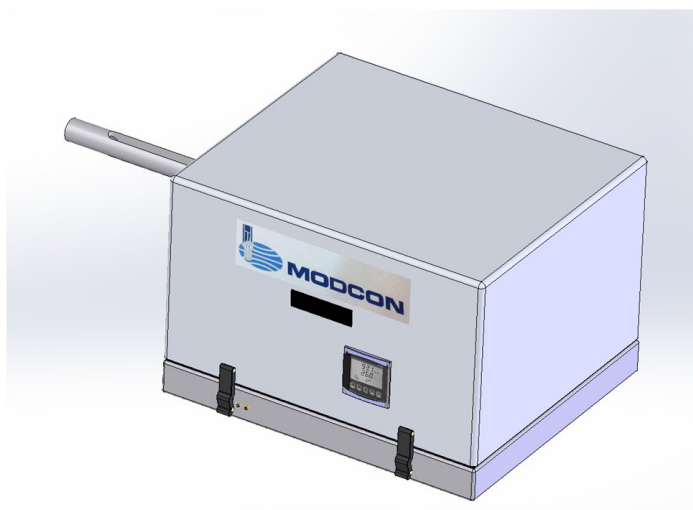


Рис. 7. Современный TDL в виде датчика, MOD-500 TDL

Методы измерения на основе спектроскопии прямого поглощения (DAS), используемой в серии MOD-500 TDL, не страдают от той же фоновой погрешности в газе, что и системы 2f. Этот мощный метод обработки сигналов используется в сочетании со встроенной базой спектральных данных, что позволяет в режиме реального времени сверять измеряемые пики газов и обеспечивать постоянную привязку лазера к нужной части спектра. В технологии SpectralD™ анализируется три последовательных пика по высоте, относительному положению и площади. Эти результаты часто сравниваются с физической моделью линий поглощения, хранящихся в спектральной базе данных. Если наблюдается положительная корреляция между двумя наборами данных, значит, есть точное ДНК-совпадение, и можно заключить, что наблюдаемые пики поглощения полностью идентифицированы. Этот уникальный подход дает полную уверенность в целостности измерения.

Заключение

Анализаторы на основе настраиваемых диодных лазеров стали передовым средством анализа в газах и все чаще используются в качестве основного средства в растущем количестве областей применения, которые когда-то были сферой экстракционных газоанализаторов. Датчики TDL все больше вытесняют устройства на основе оксида циркония и каталитические устройства благодаря своей заслуженной репутации недорогих в установке и техническом обслуживании, имеющих малое время отклика и высокую надежность современных датчиков. Появилось новое поколение устройств TDL в виде датчиков, обладающих всеми основными достоинствами TDL-технологии, но лишенных прежних недостатков (высокого расхода продувочного газа и трудностей с юстировкой), что делает их поистине гибким, простым в установке, компактным и надежным решением.



Кислородный датчик MOD-500 TDL