Vývoj sondy pro kontinuální měření rosného bodu spalin v energetických kotlích

The development of a probe for continuous monitoring of the dew point of combustion products in energy boilers

Mlnářik J., Hruška J.

SVÚM a.s., Praha

E-mail: mlnarik@svum.cz

V důsledku poklesu teploty spalin pod teplotu rosného bodu dochází u řady energetických celků k problémům s korozí vlivem zkondenzovaných kyselin. Dochází tak k značným korozním napadením a poškozením zejména na ohřívácích vzduchu, ekonomizérech, vedeních kouřovodů, ale i v samotném komíně. Ve SVÚM se vyvíjí automatický systém pro kontinuální měření teploty rosného bodu spalin přímo ve spalovacím zařízení. V této práci jsou shrnuty výsledky z dosavadních příprav pilotního provozu v uhelné elektrárně.

As a result of the combustion products' temperature drop below the dew point, numerous power industry units face corrosion problems due to condensed acids. Large corrosion attacks and defects appear namely at air heaters, economisers, fume ducts and also in chimneys. The automatic system for continuous combustion products' dew point monitoring in the combustion equipment is developed in SVÚM, a.s. The study summarises results from the preparation phase of pilot operation in a coal power station.

ÚVOD

Při spalování prakticky jakéhokoli paliva obsahují spaliny určitý podíl vlhkosti. Za určitých podmínek tedy může docházet ke kondenzaci vody, případně nejrůznějších vodných roztoků. Spolu s vodou mohou kondenzovat i další složky obsažené ve spalinách v závislosti na složení paliva (zejména biomasa a uhlí). Typicky jde o roztoky anorganických kyselin (H_2SO_3 , H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , ...), časté jsou i kyseliny organické. Korozní poškození způsobené těmito kyselinami bývá pochopitelně značné.

Ke kondenzaci dochází v kotli a v systémech kouřovodů vychlazených spalin na místech, která mají povrchovou teplotu nižší, než je tzv. teplota rosného bodu. Nejefektivnější nápravou je přijmout opatření ke zvýšení povrchové teploty příslušných míst nad rosnou teplotu spalin (kterou je ale potřeba znát).

Ke vzniku koroze pod rosným bodem může dojít náhle i u dříve bezproblémového zařízení pouhou změnou provozních parametrů, či změnou palivového mixu. Znalost rosného bodu může nepřímo přispět i ke zvýšení tepelné účinnosti zařízení, vzhledem k možnosti většího vychlazení spalin a tím snížení komínové ztráty, bez obav z korozního poškození. V současné době není k dispozici systém, který by byl schopen univerzálně sledovat teploty rosných bodů ve spalovacích zařízeních.

Cílem tohoto výzkumu je zhotovení systému, který by byl schopen automaticky měřit teplotu rosného bodu spalin přímo ve spalovacím zařízení. Takto vzniklá sonda na kontinuální měření rosného bodu spalin by byla univerzálně použitelná pro různé typy spalovacích jednotek. Význam systému spočívá v prevenci korozních rizik spojených s kondenzací kyselých složek a případně ve zvyšování tepelné účinnosti zařízení.

Teorie rosného bodu

Rosný bod je obvykle chápán jako určitá teplota a tlak, kdy je v uzavřeném systému přítomna pouze plynná fáze ve stavu syté páry. Při poklesu teploty (vzrůstu tlaku) se již začne objevovat fáze kapalná (kondenzát). Ve vícesložkovém uzavřeném systému za konstantní teploty a tlaku platí tzv. intenzivní kritérium rovnováhy ve tvaru:

$$\mu_i^{(g)} = \mu_i^{(l)} \quad i = 1, \dots, k$$

kde $\mu_i^{(g)}$ je chemický potenciál i -té složky v plynné fázi a $\mu_i^{(l)}$ je chemický potenciál i -té složky v kapalně fázi.

Za předpokladu ideálního chování plynné i kapalně fáze platí Raoultův zákon:

$$py_i = x_i p_i^0$$

kde p je celkový tlak, p_i^0 je tenze nasycených par čisté i -té složky, y_i a x_i jsou molární zlomky i -té složky v plynné

fázi a kapalně fázi. Ve dvousložkovém systému za konstantní teploty platí pro celkovou tenzi páry lineární závislost na složení x_1 :

$$p = (p_1^0 - p_2^0)x_1 + p_2^0$$

Ve fázovém diagramu (Obr. 1) je tato závislost reprezentována horní čarou, která ohraničuje oblast stability kapalně fáze. Spodní křivka ohraničuje oblast stability plynu a nazývá se křivka rosných tlaků. Složení plynné fáze lze vyjádřit:

$$y_1 = \frac{p_1}{p} = \frac{x_1 p_1^0}{(p_1^0 - p_2^0)x_1 + p_2^0}$$

V oblasti mezi křivkami existují v rovnováze plynná i kapalná fáze.

Obr. 1. Izotermický fázový diagram ideálního dvousložkového systému

Fig. 1. Isothermal phase diagram of ideal binary system

Obr. 2. Izobarický fázový diagram kyseliny sírové a vody ($P = 0,1 \text{ atm}$)

Fig. 2. Isobaric phase diagram of sulphuric acid and water ($P = 0.1 \text{ atm}$)

Fázové diagramy jsou pro svoji názornost používány zejména pro systémy tvořící neideální směsi. Jako příklad může být uvedena směs kyseliny sírové ve vodě (Obr. 2). Zde horní křivka představuje křivku rosných teplot, pod níž dochází ke kondenzaci roztoku kyseliny sírové. V diagramu je dobře patrný azeotropický bod, který reprezentuje maximální koncentraci kyseliny, která lze získat destilací (u kyseliny sírové 98 %).

V energetické praxi se pro výpočty rosných teplot spalin u různých složek používají empirické výpočetní vztahy, případně grafické závislosti, kde vystupují jako nezávislé proměnné obsah vodní páry a obsah dané složky. Rosná teplota spalin se tak odhaduje na základě modelování rovnováhy roztoků jednoduchých anorganických (příp. organických) kyselin odděleně. Neuvažuje se vznik vícesložkových roztoků. Nejčastější postup bývá ten, že ve spalinách identifikuje složka s nejvyššími rosnými teplotami (obvykle jde o SO_3) a podle jejího obsahu se potom vypočte rosná teplota. Dokonalejší modely počítají s poměrným zastoupením některých složek, typicky jde o poměr SO_3/SO_2 . Takto vypočtená teplota potom představuje jakousi bezpečnou hodnotu, kde ke kondenzaci zcela jistě nedochází, nelze ale hovořit o stanovení rosného bodu. Výpočetní odhady rosného bodu musí být z principu zatíženy větší či menší chybou. S rostoucím počtem a obsahem kondenzujících anorganických i organických složek se chyby odhadu zvětšují, neboť vždy vznikají vícesložkové kondenzáty a tyto systémy termodynamicky modelovat prakticky nelze. Jako alternativa se nabízí přímé měření rosného bodu vhodnou sondou, kdy bude možné stanovit rosný bod bez znalosti složení spalin s dostatečnou přesností.

Měření teploty rosného bodu metodou SVÚM

Pro účel přímého měření teploty rosného bodu ve spalinách byla ve SVÚMu vyvinuta metodika i s příslušným instrumentálním vybavením. Základem měření je speciální sonda, která se zasouvá přímo do proudu spalin v kouřovodu reálného zařízení. Principem měření je řízené ochlazování měrného čidla (na konci sondy) stlačeným vzduchem či vodní mlhou, čímž se v určitém okamžiku dosáhne kondenzace a ovlhčení čidla. Měrné čidlo se skládá z elektrod oddělených membránou a termočlánku. Termočlánkem je zaznamenávána ochlazovací křivka, ovlhčení membrány se projeví změnou elektrického odporu mezi elektrodami. Během měření je sonda ochlazována ustáleným proudem chladicího média. Termočlánkem je snímána ochlazovací křivka, která má nad rosnou teplotou ustálený průběh. Na dalším obrázku (Obr. 3) je pro ilustraci znázorněn izobarický fázový diagram dvousložkového systému s neomezenou mísitelností kapalně fáze spolu s idealizovanými ochlazovacími

křivkami. Jednak jde o ochlazovací křivku čisté složky, kde se kondenzace projevuje izotermickou prodlouženou, jednak je zde ilustrována ochlazovací křivka směsi určitého složení. Dosažení rosné teploty je indikováno zlomem na ochlazovací křivce z ustáleného hladkého průběhu. Zlomy na křivkách jsou způsobeny uvolněnou entalpií fázové přeměny.

Obr. 3. Ilustrativní fázový diagram a ochlazovací křivky ve dvousložkovém systému

Fig. 3. Phase diagram and cooling curves of binary system

Obdobným způsobem jsou interpretovány ochlazovací křivky naměřené v reálných spalínách. Rozhodující je poloha zlomu na křivce ustáleného chladnutí, která odpovídá rosné teplotě. Další vývoj tvaru křivky závisí na mnoha dalších faktorech (složení a množství vznikajícího kondenzátu, odtok vzniklých kapek, atd.) a pro vyhodnocení není důležitý. Zároveň dochází k poklesu elektrického odporu mezi elektrodami vlivem ovlhčení dielektrika mezi nimi. Tento signál je podpůrný, slouží jako jednoznačný důkaz probíhající kondenzace. Měření je opakováno několikrát s různými ochlazovacími rychlostmi a výsledek je postupně zpřesňován. Ochlazovací rychlost je vhodné nastavit co nejnižší, aby se během kondenzace vytvořily na čidle pokud možno rovnovážné podmínky. Výhodou této metody je její jednoduchost při zajištění vysoké přesnosti. Není třeba provádět chemické analýzy spalín, ani používat náročné vyhřívané vzorkovací sondy. Měření je prováděno za reálných podmínek (teplota, tlak, aktuální proudění spalín, usazování hygroskopických solí...).

Systém pro kontinuální měření

U systému pro kontinuální měření teploty rosného bodu je potřeba realizovat dostatečně spolehlivý, výkonný aktivní chladicí okruh a automatizaci celého zařízení. Měřicí senzor je trvale umístěn v kotli přímo v proudu spalín. Vně kotle jsou provedeny potřebné vodní instalace, vedoucí k aktivní chladicí jednotce. Součástí měřidla je automatizační jednotka, která za-

jišťuje chod a monitoring potřebných veličin, automaticky vyhodnocuje rosnou teplotu a tvoří rozhraní pro následné zapojení a automatizaci systému na straně provozovatele kotle.

Byl navržen robustní senzor tak, aby byl schopen dlouhodobě odolávat náročným podmínkám ve spalínách. Dále bylo zkonstruováno těleso sondy pro trvalé napojení do vodního chladicího okruhu. Senzor umístěný v kotli se skládá z tělíska chlazeného vodou a dvou měřicích kroužků. Tělísko je opatřeno vrstvou nekovového nástřiku, takže je od kroužků elektricky izolováno. Rovněž mezi kroužky je speciální tenká membrána pro vysoké teploty, která kroužky navzájem izoluje. Na kroužcích jsou stříbrem připájeny termočlánky typu K, které slouží nejen pro měření teploty na kroužcích, ale i jako přívodní vodiče pro zachycení okamžiku ovlhčení senzoru. Senzor pracuje ve dvou periodicky se opakujících režimech: V klidovém režimu není tělísko zaplaveno vodou a celý senzor tak v zásadě přejímá teplotu okolních spalín (s chybou vlivem odvodu tepla do sondy). V měřicím režimu je spuštěn vodní chladicí okruh a tělísko se určitou rychlostí ochlazuje.

Celkový princip systému je zřejmý z Obr. 4. Ochlazování senzoru je měřeno termočlánky 1 a 2 na kroužcích. Ochlazovací křivka, pokud nedochází ke kondenzaci, má hladký zhruba hyperbolický průběh. V případě dosažení rosné teploty dochází k ovlhčení čidla a vodivému spojení obou kroužků. Teplota měřená senzorovým termočlánkem při této události odpovídá rosné teplotě spalín. V dřívější variantě senzoru byly kroužky zhotoveny z materiálů s rozdílným standardním redukčním potenciálem, takže při ovlhčení senzoru bylo na nich měřeno elektromotorické napětí v řádu 100-200 mV. Tento způsob ale nebyl zcela reprodu-

Obr. 4. Schéma systému pro kontinuální měření rosného bodu

Fig. 4. A scheme of system for continuous dew point measurement

kovatelný, byl podmíněn aktuálním instrumentálním vybavením a požadavkem na pasivní měření bez vnějšího zdroje. Výrazně lepší odezvy senzoru na ovlhčení bylo dosaženo měřením úbytku napětí na kroužcích při napájení externím zdrojem se sériově zařazeným velkým odporem. V případě ovlhčení napětí na kroužcích prudce poklesne. V suchém stavu je odpor mezi kroužky velmi vysoký, při ovlhčení se pohybuje v řádech 10-100 K (závisí na množství a chemickém složení kondenzátu). V dalších variantách měřidla bude detekce odporu probíhat buzením ze střídavého zdroje.

Vodní chlazení

Bylo zvoleno chlazení pomocí uzavřeného autonomního vodního okruhu bez potřeby externího zdroje vody a dalších vodních instalací. Nutnost autonomního okruhu je daná i tím, že zařízení musí být schopné pracovat i za teplot pod bodem mrazu – je tedy nutné použít přísadu nemrznoucí kapaliny. Úbytek vody bude doplňován v pravidelných intervalech, které budou stanoveny experimentálně. Agregát má vlastní zásobní nádobu o objemu cca 8 l. Voda v nádobě je chlazená pomocí šnekového výměníku a kompresorovým chladicím agregátem. Teplota vody v zásobní nádobě je udržována na konstantní hodnotě pomocí mechanického termostatu. Tímto způsobem je vyřešen odvod tepla vzniklého chlazením senzoru v kotli s dostatečnou chladicí kapacitou.

Dávkování chladicí vody je vyřešeno vrtulovým čerpadlem trvale ponořeným v zásobní nádobě. Dále je nainstalován přímo ovládaný jehlový ventil, který zajišťuje přesné dávkování chladicí kapaliny do senzoru neproporcionálním řízením. Lze tak nastavit optimální průtok chladicího média a tím rychlost ochlazování senzoru. Nosná konstrukce a nádoba je z korozivzdorné oceli, zařízení je navrženo pro provoz v exteriéru.

Měřicí sondy

Bylo zhotoveno několik měřicích sond, jejichž konstrukce byla optimalizována a ověřena provozně (nejdou ale vyloučeny budoucí úpravy). Sonda je zhotovena z oceli AISI 316L. Skládá se z vnitřní trubky s vodním chlazením koncové části, na které jsou nasazeny měřicí kroužky (Obr. 5). Kroužky jsou od sebe a od kostry elektricky odizolovány teflonovými prvky, speciální membránou a teflonovým povlakem na kostře. Termočlánkové dráty jsou na kroužky pájeny stříbrnou pájkou. Vedeny jsou v korundových dutinkách. Na ilustračním obrázku zřetelná lepicí páska je použita pouze pro snadné sestavení, provozně nemá smysl. Termočlánky v dutinkách jsou mechanicky zajištěny v přepážkách a shora ochranným krytem. Vzhledem k použitým materiálům je maximální trvalá provozní teplota sondy 250 °C.

Obr. 5. Měřicí sonda bez krytu (nahore) a s krytem (dole)

Fig. 5. Uncovered measuring probe (above) and with cover (below)

Řídicí systém

Řídicí elektronický systém je založen na průmyslovém PLC automatu firmy UNITRONICS. Počítač ovládá dávkování chladicí vody a zajišťuje sběr dat, vyhodnocení a zápis na SD kartu v počítači. Systém je doplněn o GSM modul pro vzdálenou správu, stahování dat a diagnostiku pomocí sítě internet. Vstupy signálů ze senzorů jsou vedeny přes převodníky s galvanickým oddělením. Zařízení je umístěno v rozvaděčové skříni pro venkovní montáž (Obr. 6).

Obr. 6. Řídicí jednotka pro venkovní montáž

Fig. 6. Control unit

Pilotní provoz na elektrárně Mělník II – ČEZ, a.s.

Proběhlo vytipování vhodné lokality pro montáž zařízení. Byl zvolen svislý kouřovod vedoucí do spalínového ventilátoru bloku 10. Měření probíhá za elektrostatickým filtrem, spaliny tu nepřekračují teplotu 200 °C. Na místě je dostatek prostoru pro umístění

Obr. 7. PLC počítače a chladicí agregáty
Fig. 7. Loggers and cooling system

Obr. 8. Rozvody k jednotlivým sondám
Fig. 8. Probes placement

veškerého příslušenství. Jsou zde instalována dvě zcela nezávislá měřidla, aby bylo možné porovnávat dosahované výsledky. Každý senzor má vlastní chlazení i řídicí počítač. Zařízení je umístěné kompletně v exteriéru, půjde tedy náročné možné podmínky na jednotlivé komponenty a instalace.

Na Obr. 7 je zachycena řídicí jednotka a dvojice chladicích agregátů během provozu zařízení. Sondy jsou v kouřovodu uchyceny pomocí přírub, kompenzační termočlánekové vedení je fixováno ke konstrukci pomocí magnetických příchytů (Obr. 8).

Řídicí software je průběžně upravován, je optimalizována metodika stanovení rosné teploty z napětového a teplotního signálu. Výhodou je zde vzdálený přístup po internetu, neboť všechny změny softwaru a stahování dat jsou možné bez přítomnosti obsluhy u zařízení. Stanovení rosného bodu probíhá tak, že je stanovena určitá úroveň napětí, při jejímž protnutí napětovým signálem senzoru (detekce ovlhčení) je v daném okamžiku odečtena příslušná teplota senzoru. Ta odpovídá aktuální teplotě rosného bodu a je uchována v paměti zařízení do dalšího měření, kdy je přepsána novou hodnotou. Příklad záznamu jednoho měření se stanovením rosné teploty je uveden na Obr. 9. Je zde patrný pokles teploty senzoru při spuštění chlazení. Za necelou minutu (při dosažení rosné teploty) prudce klesá napětový signál (došlo k ovlhčení senzoru) a je stanovena rosná teplota. Chlazení senzoru je ukončeno do dalšího měření. Senzor se opětovně vysušuje a ohřívá spaliny. Ze záznamu je patrná dvojitá vzorkovací frekvence. Během chlazení je z důvodu přesnosti záznam po 1 s, mimo měřicí periodu je vzorkovací frekvence nižší.

Na dalším obrázku (Obr. 10) je přehled měření od 9. 12. 2013 do 28. 1. 2014. Pro přehlednost zde není vyneseno záznam teploty senzoru. Pokud je na zázna-

Obr. 9. Záznam jednoho měření
Fig. 9. Example of single measurement

mu rosná teplota 0 °C, znamená to, že ke stanovení z nějakého důvodu nedošlo (obvykle jde o odstávku zařízení, nebo naopak stav, kdy senzor byl trvale ovlhčen i v intervalu mezi měřeními). Obvykle se teplota rosného bodu pohybuje kolem 80 °C při standardních provozních režimech. Na záznamu z instalovaného zařízení však lze zde identifikovat hned tři časové úseky, které se vyznačují výrazně vyššími naměřenými rosnými teplotami. Od provozovatele kotle jsou k dispozici následující informace:

10.-13. 12. 2013	netěsnost kotle následovaná odstávkou do 21. 12. 2013
29.-31. 12. 2013	nestandardní provoz ljungströmu společně s parním ohřívacem vstupního vzduchu
9.-14. 1. 2014	vypínací zkoušky kotle
25.-27. 1. 2014	odstávka linky

Je patrné, že nárůsty naměřené rosné teploty mají vždy vztah k určitému provoznímu stavu.

Obr. 10. Záznam stanovených rosných teplot od 9. 12. 2013 do 28. 1. 2014

Fig. 10. Record of dew point measurements (9.12.2013 - 28.1.2014)

Nejzajímavější je záznam ze zařízení při vzniku netěsnosti na kotli (Obr. 11). Během několika hodin se zvyšovala vlhkost spalin v místě měření až na úroveň sytosti, což je patrné na napěťovém signálu, který se po měření nevracel na původní referenční hodnotu (zelená čára – probe voltage) – v intervalu mezi měřeními nedocházelo k vysušení senzoru. Také stanovená hodnota teploty rosného bodu spalin se začala prudce zvyšovat, až dosáhla prakticky stejné teploty, jako byla okolní teplota spalin (červená čára calculated dew point) – přítomnost kondenzátu přímo ve spalínách vlivem

netěsnosti na tlakovém celku. Je patrná rychlá odezva měření na změny vlhkosti, což může být s výhodou využito ke včasné detekci netěsností na kotli.

Obr. 11. Zachycení vzniku netěsnosti na kotli
Fig. 11. Boiler leakage detection

ZÁVĚR

Byl zkonstruován, sestaven a do zkušebního provozu nasazen systém pro kontinuální měření teploty rosného bodu ve spalínách. Dvě nezávislé měřicí jednotky jsou instalovány od prosince 2013 na elektrárně Mělník II - ČEZ, a.s. za elektrostatickým filtrem. Měřicí sondy dosud fungují zcela bez závad a bez údržby. Občasné závady se vyskytují na chladicích agregátech. Průběžně jsou prováděny úpravy softwaru, výpočetních algoritmů, software bude nadále vyvíjen a také budou stále probíhat úpravy senzorů pro zvýšení přesnosti měření. Změny měřených teplot rosného bodu dobře korelují s konkrétními provozními stavy. Velkým přínosem systému je možnost využití pro detekci netěsností na kotli.

Poděkování

Tento projekt je spolufinancován Technologickou agenturou České republiky v rámci programu ALFA-TA03020512. Spoluúčastníkem tohoto projektu je společnost ČEZ, a.s.