Přímé měření kyselého rosného bodu ve spalovacích zařízeních

Direct measurement of a dew point in combustion equipment

Mlnářík J., Hruška J.

SVÚM a.s., Praha

E-mail: hruska@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 ohřívacích vzduchu, ekonomizérech, vedeních kouřovodů, ale i v samotném komíně. Ve SVÚMu byla vyvinuta a vyzkoušena sonda pro přímé měření teploty rosného bodu spalin. Pomocí této metody je možné rychle zjistit teplotu rosného bodu bez nutnosti složitých výpočtů, analýz spalin, náročných odběrů spalin, atd. Následnou úpravou teploty spalin je tak možné předejít značným korozním problémům.

Various corrosion issues have been encountered at a number of power units due to the drop of combustion products temperature below the dew point temperature as a result of condensed acids. Large corrosion attacks and damages have been reported to have occurred at heaters, economizers, fume ducts and even in chimneys. SVÚM has developed and tested a probe for direct measurement of a dew point of combustion products. With this method it is possible to promptly identify a dew point temperature without any complex calculations, combustion products analyses, complicated collection of combustion products, etc. Subsequent adjustment of the combustion products temperature may prevent major corrosion issues.

ÚVOD

Při spalování prakticky jakéhokoli paliva obsahují spaliny určitý podíl vlhkosti. Voda vstupuje do spalovacího procesu již obsažená v spalovacím vzduchu, dále samotné palivo obsahuje zbytkovou vlhkost a při spalování jakýchkoli organických sloučenin je voda jedním z produktů reakce. Za určitých podmínek tedy může docházet ke kondenzaci vody, případně nejrůznějších vodných roztoků. Ve specifických případech je tento jev využíván ke zvýšení tepelné účinnosti zařízení využitím entalpie fázové přeměny (kondenzační plynové kotle). Obvykle je však kondenzace nežádoucí vzhledem ke koroznímu poškození kovových (kotle) i keramických materiálů (komíny). Spolu s vodou mohou kondenzovat i další složky obsažené ve spalinách v závislosti na složení paliva. 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 [1].

Ke kondenzaci dochází v kotli a v systémech kouřovodů vychlazených spalin na místech, která mají povrchovou teplotu nižší, než je tzv. teplota rosného bodu. Obvyklými problematickými místy jsou ohříváče vzduchu v kotli, stěny kouřovodů, oběžná kola spalínových ventilátorů, atd. Nejeefektivnějších 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.

Teorie rosného bodu

Rosný bod je obvykle chápán jako určitá teplota a tlak, kdy je v uzavřeném systému přítomna pouze plynná fáze, ovšem ve stavu maximálního nasycení. Při poklesu teploty (vzrůstu tlaku) se již začne objevovat fáze kapalná (kondenzát). V jednosložkovém systému je rosný bod totožný s bodem varu dané složky. 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 na 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. Isothermic phase diagram for ideal mixture

Obr. 2. Izobarický fázový diagram kyseliny sírové a vody [1]

Fig. 2. $H_2SO_4 - H_2O$ isobaric phase diagram [1]

Fázové diagramy jsou pro svoji názornost používány zejména pro systémy tvořící neideální směsi. Jako příklad může být uvedena směs kyseliny sírové ve vodě, jejíž izobarický fázový diagram je na 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, popř. grafické závislosti, kde vystupují jako nezávisle proměnné obsah vodní páry a obsah dané složky. Jako příklad lze uvést diagram rosných teplot v systému inertní plyn/ H_2O/SO_3 , kde při kondenzaci vzniká kyselina sírová. Obdobné diagramy se dají zkonstruovat i pro další látky, způsobující vznik agresivních kondenzátů (SO_2 , HCl , NO_2 , ...) [2].

Rosná teplota spalin se tak odhaduje na základě modelování rovnováh roztoků jednoduchých anorganických (popř. organických) kyselin odděleně. Neuvažuje se vznik multisložkových 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 [2], viz Obr. 3. 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 [3]. 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 multisložkové kondenzáty a tyto systémy termodynamicky modelovat prakticky nelze. Navíc není ani jisté, že spaliny v příslušném místě kotle budou

Obr. 3. Rosné teploty pro různé obsahy SO_3 a H_2O v inertní atmosféře [2]

Fig. 3. Dew point temperatures for various contents of SO_3 and H_2O in an inert atmosphere [2]

v termodynamické rovnováze. Jako alternativa se nabízí přímé měření rosného bodu vhodnou sondou, kdy bude možné stanovit rosný bod bez znalosti složení spalin s dostatečnou přesností.

Přímé měření teploty rosného bodu spalin metodikou SVÚM

Pro účel přímého měření teploty rosného bodu ve spalinách byla ve SVÚMu vyvinuta metodika i s příslušným instrumentálním vybavením. Základem měření je speciálně vyvinutá sonda, která se zasouvá přímo do kotle či 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 a na elektrodách se po ovlhčení membrány objeví elektrické napětí (fungují jako elektrolytický článek). Během měření je sonda konstantně ochlazována. Termočlánkem je snímána ochlazovací křivka, která má nad rosnou teplotou ustálený průběh. Na Obr. 4 je pro ilustraci znázorněn izobarický fázový diagram dvousložkového systému s neomezenou mísitelností kapalných fází spolu s idealizovanými ochlazovacími křivkami. Jednak jde o ochlazovací křivku čisté složky, kde se kondenzace projevuje izotermickou prodlevou, jednak je zde ilustrována ochlazovací křivka směsi určitého složení. Dosažení rosné teploty je indikováno zlomem na ochlazovací křivce z ustáleného hladkého průběhu. Zlomky na křivkách jsou způsobeny uvolněním entalpií fázové přeměny.

Obdobným způsobem jsou interpretovány ochlazovací křivky naměřené v reálných spalinách. 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

Obr. 4. Ilustrativní fázový diagram a ochlazovací křivky ve dvousložkovém systému

Fig. 4. Illustrative phase diagram and cooling curves in the two-component system

k růstu elektrického napětí na elektrodách vlivem ovlhčení dielektrika mezi nimi. Tento napěťový 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 spalin, ani používat náročné vyhřívané vzorkovací sondy. Měření je prováděno za reálných podmínek (teplota, tlak, aktuální proudění spalin, usazování hygroskopických solí,...). Sonda je vyrobena výhradně z koroziivzdorných a keramických materiálů, tím je zajištěna dostatečná životnost. Zatím je k dispozici zařízení pro jednorázové měření rosného bodu, v současné době ale již probíhají práce na automatizované verzi zařízení pro kontinuální měření.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Praktické měření rosného bodu bylo provedeno výše zmiňovanou sondou pro jeho přímé měření. Před měřením v reálném zařízení bylo provedeno měření teploty rosného bodu vzduchu nasyceného vodní parou v laboratorní peci. Do plynotěsné mufle byla jednoduchou aparaturou obsahující vařák s vodou a čerpadlo na doplňování vody vhnána vodní pára. Cílem bylo ověřit samotnou funkčnost sondy, kvalitu signálu z měřicích částí a zaznamenávání měřených veličin (teplota a napětí) pomocí tzv. dataloggerů.

Na Obr. 5 jsou výsledky tohoto měření vyneseny do grafu. Je patrné, že při ochlazování se modelová atmosféra chovala téměř jako čistá složka a při dosažení

Obr. 5. Výsledek měření teploty rosného bodu v laboratorní peci syčené vodní parou

Fig. 5. Measurement of dew point temperature in the laboratory furnace

teploty rosného bodu se pokles teploty zastavil a teplota se ustálila na cca 96 °C. V tom samém okamžiku došlo také ke skokovému nárůstu napětí na elektrodách – v důsledku vodivého spojení elektrod vzniklým kondenzátem. Frekvence záznamů (1 s) dataloggerů a celkový signál ze sondy byl plně dostačující k vyhodnocení teploty rosného bodu. Stejně tak chlazení sondy stlačeným vzduchem velmi dobře ochladilo sondu na teploty pod 60 °C z původních 160 až 180 °C.

Další měření bylo provedeno v reálných podmínkách, a to konkrétně v pražské spalovně komunálního odpadu ZEVO, která je součástí společnosti Pražské služby, a.s. Přímé měření rosného bodu proběhlo na čtvrtém kotli spalovny v místě zaústění kouřovodu do komína. Schéma provedení měření a místo je znázorněno na Obr. 6.

Sonda byla umístěna přímo do proudu spalin a utěsněna pomocí žáruvzdorné vaty. Poté byla pomocí kompresoru chlazena vzduchem (Obr. 6). Teplotní a napěťový signál byl zaznamenáván pomocí dataloggerů s frekvencí záznamu jedna vteřina. První měření bylo provedeno k orientačnímu zjištění teploty rosného bodu a k ověření, zdali je nastavená rychlost ochlazování sondy dostatečná k jejímu uchazení pod teplotu rosného bodu – první teplotní pík na Obr. 7, kde je výsledná ochlazovací křivka z měření rosného bodu. Při druhém měření (druhý pík) byla zvolena vyšší ochlazovací rychlost sondy. Pokles teploty se zastavil cca na 74 °C a dále už jen pozvolna kolísá až do chvíle, kdy teplota začala znovu klesat. Profil ochlazovací křivky odpovídá kondenzaci směsi, viz Obr. 4. Zároveň došlo ke skokovému nárůstu napětí na elektrodách, což potvrdilo kondenzaci kapalných složek na sondě. Zastavení teploty na teplotě rosného bodu trvalo velmi dlouho a bylo velmi obtížné ještě více podchladiť sondu. To je zřejmě způsobeno velkým proudem spalin, který proudí kolem sondy, a neustále dochází ke kondenzaci na povrchu sondy a k zastavení poklesu teploty. Pro zjištění teploty rosného bodu to však nepředstavuje žádný problém. Teplota rosného bodu spalin před vstupem do komína byla v případě tohoto měření 74 °C.

Pro sledování změny teploty rosného bodu spalin v čase bylo provedeno také kontinuální měření. Perioda měření byla dvě hodiny a změnilo se celkem dvanáct hodnot teplot rosných bodů. Měření probíhalo opět nedaleko vstupu spalin do komína, kdy sonda byla zasunuta v otvoru v kouřovodu a utěsněna žáruvzdornou vatou (Obr. 8). Měření probíhalo na kouřovodu vycházejícím ze čtvrtého kotle pražské spalovny. Celý záznam hodnot napětí i teploty včetně chlazení sondy stlačeným vzduchem z kompresoru probíhalo automaticky bez nutnosti obsluhy.

Celé uspořádání měření bylo shodné jako v předchozím případě, jen kompresor byl napájen přes časovou zásuvku a spínal každé dvě hodiny po dobu patnácti minut. Na kompresoru byl pevně nastaven průtok chladicího

vzduchu, takže všechna měření probíhala se stejnou ochlazovací rychlostí. Doba 15 min. na změření teploty rosného bodu byla dostačující a stačila na bezproblémové ochlazení sondy až k teplotě rosného bodu. Oba datalogger – jak napěťový, tak teplotní zaznamenávaly hodnoty s frekvencí jedné vteřiny po celou dobu měření. Celé měření trvalo 24 h.

Obr. 6. Přímé měření teploty rosného bodu spalin ve spalovně ZEVO

Fig. 6. Direct measurement of dew point temperature in ZEVO WIP

Obr. 7. Výsledek měření rosného bodu ve spalovně ZEVO
Fig. 7. Result of the measurement of dew point at incinerator ZEVO

Obr. 8. Umístění sondy při kontinuálním měření teploty rosného bodu

Fig. 8. Location of the probe during continuous measurement of dew point

Výsledky kontinuálního měření teploty rosného bodu jsou shrnuty v grafu na Obr. 9. Kromě záznamů teploty a napětí jsou v grafu také uvedeny průběžné koncentrace oxidu siřičitého a chlorovodíku (sloučeniny, jež nejvíce ovlivňují teplotu rosného bodu v daných podmínkách) ve spalinách, které nám poskytla spalovna ZEVO. Z průběhu teploty a napětí je patrné, že každé dvě hodiny byla sonda úspěšně ochlazena minimálně na teplotu rosného bodu, v důsledku čehož došlo ke kondenzaci spalin. Kondenzaci potvrzuje záznam napětí, které skokově narůstalo během ochlazování. V následující Tab. 1 jsou uvedeny výsledné teploty jednotlivých rosných bodů během celého měření.

Tyto hodnoty byly získány z jednotlivých píků teplot a napětí kontinuálního měření. Jako teplota rosného bodu byla brána teplota začátku zlomu na ochlazovací křivce. V případě několika prvních měření rosného došlo pouze k ustavení teploty na teplotě rosného bodu a k nárůstu napětí. Nedošlo však k podchlazení pod rosný bod. Naopak v případě posledních měření byl pozorován zlom na ochlazovací křivce a dále byla sonda podchlazena pod teplotu rosného bodu. Nicméně ve všech případech byly teploty rosných bodů velmi dobře identifikovatelné.

Je vidět, že v průběhu celého dne, kdy měření probíhalo, se teplota rosného bodu mění jen o jednotky stupňů. I koncentrace SO_2 a HCl , které v tomto případě nejvíce ovlivňují teplotu rosného bodu spalin, byly vesměs konstantní a docházelo jen k jejich občasnému výkyvu.

Tab. 1. Výsledné rosné body z měření na Obr. 9 / Dew points evaluated from data in Fig. 9

Číslo měření	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Teplota rosného bodu ($^{\circ}\text{C}$)	72	71	73	70	73	74	72	75	75	76	75	72

Obr. 9. Výsledek kontinuálního měření rosného bodu ve spalovně ZEVO

Fig. 9. Result of continuous measurement of dew point at incinerator ZEVO

ZÁVĚR

Teplota rosného bodu má zásadní vliv na riziko koroze v důsledku kondenzace kyselin ze spalin. Pro mnoho provozovatelů energetických zařízení je proto velmi cenná informace. Teplota rosného bodu se obvykle neměří přímo, ale počítá se z obsahů SO_2 , HCl , NO_x a jiných sloučenin ve spalinách. Tyto výpočty však nezohledňují vznik nejrozumnějších vícesložkových směsí a nejčastěji je teplota rosného bodu počítána jen z obsahu SO_2 . Ve společnosti SVÚM jsme vyvinuli sondu pro přímé měření teploty rosného bodu. Podle provedených experimentů je sonda plně funkční a umožňuje změřit teplotu rosného bodu spalin přímo bez nutnosti informací o složení spalin nebo bez nutnosti jejich odběru mimo kouřovod. Funkčnost sondy byla ověřena jak v laboratorních, tak v reálných podmínkách. Byl jednorázově změřen rosný bod na čtvrtém kotli

pražské spalovny komunálního odpadu ZEVO a také vývoj hodnot teploty rosného bodu na téže zařízení po dobu 24 h s intervalem měření 2 h. Kontinuálním měřením bylo ověřeno, že sonda je schopna pracovat automaticky bez nutnosti obsluhy.

Literatura

1. ZareNezhad, B.; Aminian, A. Accurate prediction of the dew points of acidic combustion gases by using an artificial neural network model. *Energy Conversion and Management* **2011**, 52, 911–916.
2. Huijbregts, W.; Leferink, R. Latest advances in the understanding of acid dewpoint corrosion: Corrosion and stress corrosion cracking in combustion gas condensates. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2004**, 51 (3), 173–188.
3. Ganapathy, V. Calculating dew points of various acid gases and options for reducing cold end corrosion of heat recovery exchangers. *Hydrocarbon Process.* **1989**, 68 (1), 57–59.