

Ondřej PROKEŠ, Daniel TENKRÁT, Jiří MIZERA*

Měření vlhkosti v zemním plynu

Vyšší obsah vody v zemním plynu způsobuje potíže z řady důvodů, těmi nejzávažnějšími jsou koroze a tvorba hydrátů. Hlavním nebezpečím vyššího obsahu vody v plynu je možnost kondenzace vlivem snížené teploty. Například při průchodu vlhkého plynu regulační stanicí se může voda vlivem poklesu teploty oddělovat z plynu v kapalně až pevně fázi a způsobovat tak poruchy regulátoru (zamrzání, eroze sedla a pod.). U vysokotlakých potrubí je hlavním problémem vodního kondenzátu možnost vzniku hydrátů.

Hydráty jsou pevné krystalické látky klatrátové povahy (nestechiometrického složení), které způsobují tzv. zarůstání potrubí (t. j. zmenšování jeho průtočného průřezu). Hydráty mohou způsobit až úplné ucpání potrubí. Tyto substance mohou vytvářet (za dostatečně vysokého tlaku a nízké teploty) s vodou pouze molekuly, jejichž velikost nepřekračuje 0,69 nm [1]. V zemním plynu vytváří hydráty uhlovodíky C₁ až iso-butan ale i některé další složky (např. CO₂ nebo H₂S).

Pro úspěšné poznání systému voda - zemní plyn v tranzitních a distribučních plynovodech je třeba vybudovat spolehlivou a hustou měřicí síť. Vybavení takovéto sítě je záležitost značně nákladná, nesnadná je i volba vhodného přístrojového vybavení. Zdaleka ne všechny vyráběné přístroje jsou vhodné pro použití v tak náročných a specifických podmínkách, jaké představuje tlakový plynovod. Zařízení pro měření vlhkosti zem-

ního plynu by se měla volit velmi uvážlivě, protože nejsou levnou záležitostí a do náročných podmínek tlakového plynovodu se zdaleka nehodí všechny přístroje a analyzátoři dostupné na trhu.

Měření obsahu vody v plynech

Obsah vlhkosti v zemním plynu se vyjadřuje mnoha způsoby. Protože z praktického hlediska nejvíce škod způsobuje přítomnost vody v kapalném stavu (v případě potrubní dopravy) [2], je nejvhodnější vyjadřovat vlhkost pomocí teploty rosného bodu za daného tlaku.

Obsah vlhkosti v plynech můžeme vyjádřit jako:

Absolutní vlhkost (ρ_w) – je definována jako hmotnost vodní páry obsažená v jednotce objemu

$$\rho_w = \frac{m_w}{V}$$

kde m_w hmotnost vodní páry,
 V objem vlhkého plynu.

Měrná vlhkost – je definována jako poměr hmotnosti vody k hmotnosti suchého plynu

$$x = \frac{m_w}{m_p}$$

kde m_w je hmotnost vodní páry v suchém plynu o hmotnosti m_p

Relativní vlhkost (φ) – je poměr absolutní vlhkosti v plynu k vlhkosti plynu nasyceného vodní parou. Lze ji také vyjádřit jako po-

měr tlaku par vody k tlaku nasycených par vody při téže teplotě:

$$\varphi = \frac{\rho_w}{\rho_w''} = \frac{P_w}{P_w''}$$

kde

ρ_w je absolutní vlhkost plynu,

ρ_w'' je vlhkost plynu při nasycení vodní parou,

P_w je tlak vodní páry v plynu,

P_w'' je tlak nasycených vodních par v plynu.

Teplota rosného bodu je taková teplota, kterou má vlhký plyn (za daného tlaku) při úplném nasycení vodní parou ($\varphi = 1$). Jinými slovy je to teplota, při které již dochází ke kondenzaci vodních par z plynu. Pojem rosný bod se v plynárenství nemusí automaticky vztahovat pouze k vodě. Může být uváděn i v souvislosti s vyššími uhlovodíky (Hydrocarbon Dewpoint – HCDP).

Objemová vlhkost je poměr objemu vodní páry k objemu suchého nebo vlhkého plynu. Bývá používán pro vyjádření malých koncentrací vodní páry v plynu pomocí ppm, (parts per milion by volume).

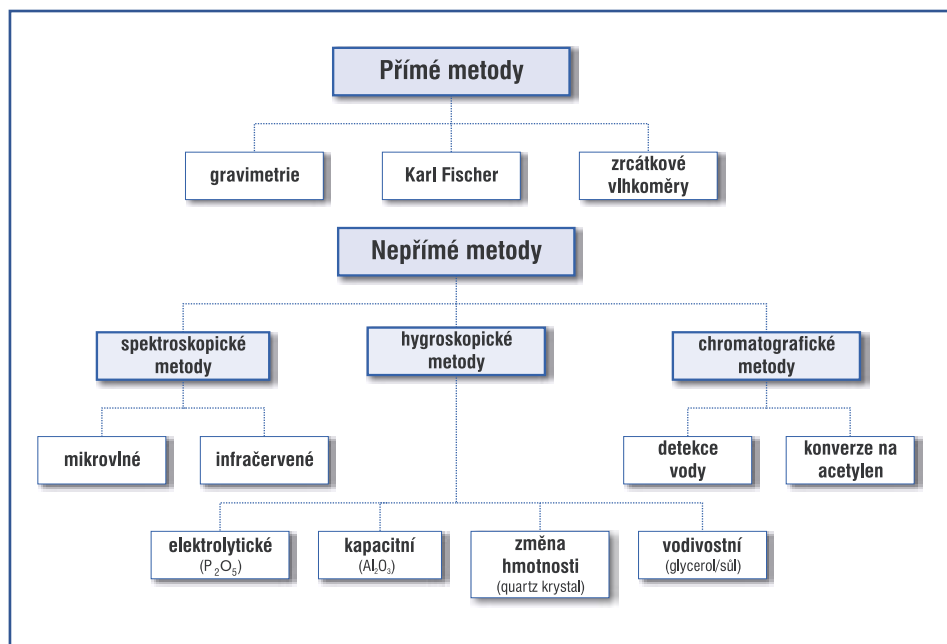
Principy a požadavky na přístrojové vybavení

Primárně lze postupy měření vlhkosti rozdělit na přímé (měřenou veličinou je vlhkost) a nepřímé, které měří jinou veličinu (např. vodivost, kapacitu nebo absorpci záření), na jejímž základě vyhodnocují množství obsažené vody. Přímých metod zjišťování vlhkosti není mnoho a reprezentují je např. gravimetrie, metoda Karla Fischera nebo kondenzační metoda. Nepřímých metod je podstatně více. Jejich základní rozdělení je znázorněno na obr. 1 [3]. Dalším kritériem je pracovní tlak jednotlivých analyzátorů. Některé přístroje pracují při atmosférickém tlaku nebo mírném přetlaku, jiné jsou schopné operovat i za tlaků okolo 20 MPa.

Konstrukce používané při aplikaci popsaných metod jsou velmi rozmanité. Při výběru vhodného přístroje by se však nemělo zapomínat na faktory, které mohou negativně ovlivňovat činnost čidla a tím i vlastní měření. Mezi ty nejzásadnější lze zahrnout například [4]:

- Přístroj by měl udávat vlhkost plynu ve formě teploty rosného bodu, výhodou je možnost volby i mezi jinými veličinami.
- Selektivita zařízení – výsledky měření by neměly být ovlivněny přítomností některých dalších příměsí (ethylenglykoly, methanol, ethanol, vyšší uhlovodíky, a j.).
- Přístroj by měl mít minimální nároky na obsluhu a údržbu.
- Naměřené hodnoty by mělo být možné dálkově přenášet a archivovat.
- Čidlo přístroje by mělo být umístěno přímo v proudu analyzovaného plynu, aby vlhkost nevymrzala v přívodním potrubí (jde zejména o zimní měsíce).

Na základě všech dostupných měření je možno konstatovat, že žádná z dosavad-



Obr. 1 Přímé a nepřímé metody stanovení vlhkosti

ních existujících metod nespĺňuje beze zbytku uvedenę požadavky [3]. V této souvislosti, je ale nutné poznamenat, že se jedná o velmi náročné podmínky. Ať už jde o častou přítomnost vyšších uhlovodíků v toku plynu, kapiček kompresorových olejů nebo o pevné nečistoty (např. korozní zplodiny). Ne bezvýznamnou roli zde hraje i skutečnost, že se jedná o měření za velmi vysokého tlaku.

Přístroje používané na měření obsahu vody

PANAMETRICS Moisture Monitor Series 35

Tento přístroj pracuje na principu měření impedance. Čidlo přístroje je tvořeno destičkou, na níž je hliníková elektroda pod vrstvičkou oxidu hlinitého. Z druhé strany je na oxid hlinitý přitisknut zlatý drátek tvořící druhou elektrodu. Voda přítomná v plynu se vratně sorbuje v oxidu hlinitém. Přístroj zaznamenává elektrický odpor vrstvičky Al_2O_3 mezi zlatou a hliníkovou elektrodou, který je úměrný parciálnímu tlaku vody v proměřovaném médiu. Vyhodnocovací jednotka přepočítává naměřené hodnoty na teplotu rosného bodu ($^{\circ}C$ a $^{\circ}F$) a ppm_v . Měření může být ovlivňováno vodivými částicemi (uhlíkovými, železnými nebo např. kapičkami glykolu) [3], které mohou způsobit zvýšení indikovaného rosného bodu.

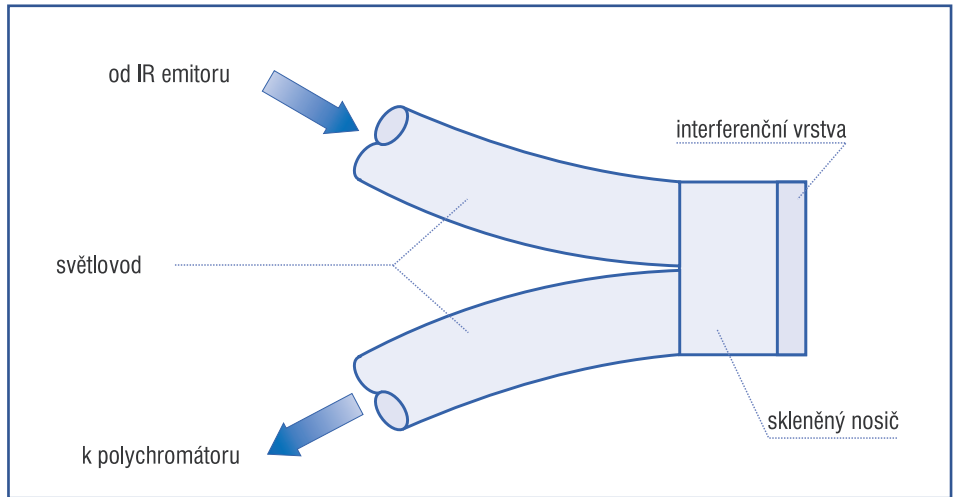
Největší výhodou tohoto zařízení je fakt, že čidlo prakticky není ovlivněno rychlostí proudění plynu a může být provozováno i ve statických systémech. Přesnost a reprodukovatelnost měření má velmi dobrou. Odezvy na skokové změny vodní páry v měřeném plynu jsou velice rychlé a pohybují se v řádu sekund.

Mezi nevýhody přístroje bychom mohli zařadit konstrukci čidla. Zlatá elektroda se může snadno oddálit od vrstvičky Al_2O_3 a čidlo tak přestává udávat smysluplné hodnoty. Výrobce doporučuje také kalibraci čidla každých cca 6 měsíců. Ze struktury senzoru a jeho funkce je zřejmé, že provoz v jakémkoliv prostředí, které obsahuje látky korozivně působící na hliník, je naprosto nevhodné.

BARTEC Hygrophil F 5672

Jedná se o vlhkoměr řízený mikroprocesorem, který je určen na zjišťování zbytkové nebo stopové vlhkosti. Primárně měřenou veličinou je relativní vlhkost. Pomocí aktuální teploty a tlaku jsou vypočteny další vlhkostní veličiny, mezi kterými je také teplota rosného bodu.

Optoelektronický emitor světla v elektronické části přístroje vysílá infračervené světlo, které přes světlovod prochází vlhkostní sondou. Na povrchu sondy je skleněný nosič s polymerní mikroporézní vrstvou, která umožňuje ukládání molekul vodní páry v rovnováze s okolní vlhkostí. Měření využívá skutečnosti, že na špičce sondy se světlo odráží s jiným spektrálním rozdělením (vl-



Obr. 2 Princip optického vlhkoměru

Tab. 1 Technické parametry přístrojů měřících vlhkost v plynech

Přístroj	Rozsah měření			Optimální průtok plynu [dm ³ /min]	Udávaná přesnost měření [$^{\circ}C$]
	Rosný bod [$^{\circ}C$]	Relativní vlhkost [%]	Tlak media [bar]		
MMS 35	-60 až +20	0 až 100	1 až 340	0 až 600	± 2
Hygrophil F 5672	-75 až +10	0,01 až 30	1 až 100	1,6	$\pm 1,5$
GE Hygro M4	-35 až +25	1,5 až 100	1 až 11	1	$\pm 0,2$
Ametek OLV 3050	-90 až 0 (do 2500 ppm)	-	1,3 až 3,4	1	$\pm 10\%$ rozsahu
Hygromat 1100	-40 až +10	-	0,5 až 200	0,2 až 5*	± 1

*průtok je udáván v dm³/min za normálních podmínek

novou délkou) než světlo přiváděné. Právě posun vlnové délky je zaznamenáván řídicí jednotkou. Princip měření přibližuje obr. 2.

Tato metoda je velice vhodná i pro monitorování vlhkosti v explozivních atmosférách, protože v místě měření (na sondě) není přítomen elektrický signál. Další výhodou je kalibrace sondy, kterou je třeba provést pouze jednou. Sondě nevádí ani dočasné orosení. Po osušení může být provozována dále. Za zmínku stojí také velké množství způsobů vyjadřování obsahu vody. Kromě již dříve zmiňovaných (rosný bod a relativní vlhkost) to jsou parciální tlak vodní páry, ppm_v , mg/kg , nebo mg/m^3 .

Při měření však vykazují poměrně pomalou odezvu na skokovou změnu vlhkosti. Přesnost zařízení je vysoká pouze při nižších hodnotách relativní vlhkosti, jak udávají technické parametry. V oblastech vyšších rosných bodů je odchylka větší než udává výrobce. V tab. 1 jsou technické parametry přístrojů měřících vlhkost v plynech.

GE Hygro M4

Přístroj Hygro M4 pracuje na principu přímého měření vlhkosti pomocí kovového zrcátka. Výsledky jsou prezentovány ve formě rosného bodu vody. Zařízení pracuje zcela automaticky, může však být přepnuto do režimu manuálního ovládání chlazení. Po spuštění přístroje se zrcátko začne ochlazovat pomocí Peltierova článku až do doby, než se zarsolí vykondenzovanou vodou. Toto zamlžení se detekuje opticky detektorem. Tep-

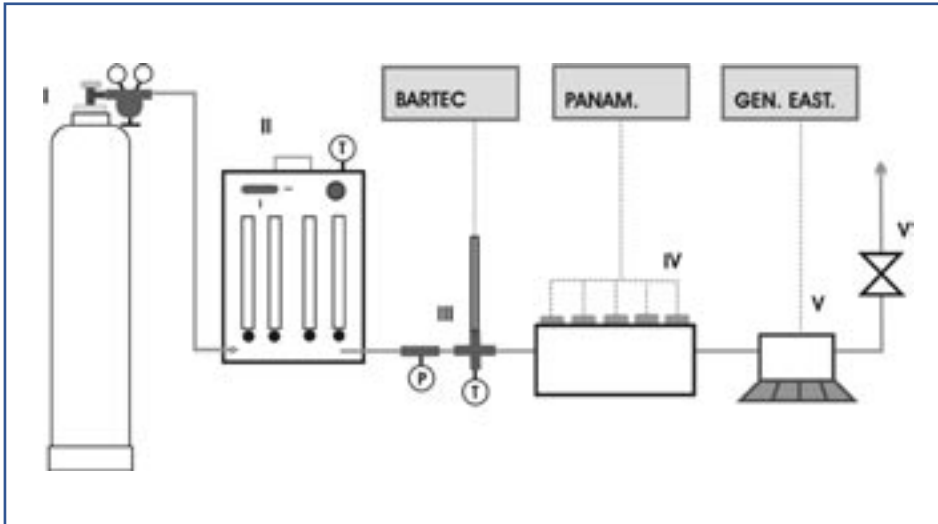
lota orosení se zaznamená a zrcátko je automaticky ohříváno do odpaření kondenzátu, kdy je opět zaznamenána teplota. Toto se opakuje v cyklech během celého měření. Výstupní hodnota vlhkosti je udávána ve formě rosného bodu ve $^{\circ}C$ nebo $^{\circ}F$. Technické parametry tohoto zrcátkového vlhkoměru uvádí tab. 1.

Přístroj pracuje s velmi dobrou přesností měření rosných bodů a jeho odezva na změnu vlhkosti v plynu je velmi rychlá. Mezi jeho pozitivní stránky můžeme zařadit také spolehlivost měření rosného bodu i u velmi vlhkých plynů.

Jednou z nevýhod může být ovlivňování výsledků kondenzací vyšších uhlovodíků a ethylenglykolů za běžných provozních podmínek.

Ametek OLV 3050

Analyzátor je určený pro měření zbytkové vlhkosti v rozsahu 0 až 2 500 ppm_v . Je vhodný pro stanovení vody v kyslíku, dusíku, oxidech uhlíku, ve vzácných plynech, zemním plynu a nižších uhlovodících nebo např. ve vzduchu a chladivech. Srdcem zařízení je křemenný krystal QCM (Quartz Crystal Microbalance), který je potažen hygroscopickou vrstvičkou. Krystal je zapojen jako rezonátor jednoduchého krystalového oscilátoru [3]. Vnitřní zapojení přístroje je dvojkruhové. První okruh slouží pro analyzovaný plyn a druhý pro přípravu a zjištění frekvence při průtoku sušeného referenčního plynu. Množství molekul vody v hygrosko-



Obr. 3 Sestava pro kalibraci vlhkostních čidel firmy Panametrics

pickém povlaku ovlivňuje rezonanční frekvenci celého krystalu. Měření probíhá na základě porovnávání analyzovaného vzorku plynu a suchého referenčního plynu. Tento referenční plyn se získá přepouštěním analyzovaného plynu přes vysoušeč, který odstraňuje vlhkost na hodnotu 0,025 ppm. Rozdíl frekvencí krystalu při průtoku obou vzorků je závislý právě na obsahu vody v plynu.

Předností tohoto analyzátoru je rychlost odezvy. Přístroj je navíc vybaven generátorem vlhkosti, který produkuje plyn o určité vlhkosti, jež slouží k ověření správné funkce senzoru. Úskalí přístroje spočívá v integrovaném sušáku, který je nutné minimálně jednou za rok vyměnit. V případě kontinuálního měření a analyzování plynu s vyššími obsahy vlhkosti je třeba měnit sušák i častěji. Další velkou nevýhodou je to, že vzorek plynu lze přivádět s přetlakem max. 3,4 bar, jak uvádí **tab. 1**.

Hygromat typ 1100

Vysokotlaký vlhkoměr Hygromat byl vyvinut speciálně pro měření rosného bodu vody v zemním plynu. Jedná se o starší přístroj složený ze dvou jednotek (měřicí a řídicí), které

jsou propojeny a mohou být od sebe vzdáleny až 300 metrů. Měřicí jednotka obsahuje tlakovou měrnou celu o objemu asi 30 ml, která je vyhřívána na konstantní teplotu 30 °C. Do této cely je vloženo čidlo (složené ze dvou destiček z ušlechtilého kovu, oddělených od sebe nevodivou keramickou vrstvou) opatřeno osmi důlky. Tyto otvory jsou částečně naplněny silně hygroskopickým glycerinem. Vlivem absorpce a desorpce vodní páry v glycerinu se mění elektrická vodivost čidla, která je nepřetržitě monitorována. Stanovení vodivosti se provádí bez elektrolýzy s použitím střídavého napětí o kmitočtu cca 1 kHz. Řídicí jednotka pak vodivostní signál zpracovává a výsledná hodnota rosného bodu se zobrazuje na displeji.

Přístroj je vhodný pro měření vlhkosti v explozivních atmosférách. Jednou z dalších výhod je, že vodivost glycerinu v čidle s vysokým odporem (např. vyšší uhlovodíky, glykol, methanol) nemají vliv na průběh měření [4]. Čidlo má také poměrně dlouhou životnost díky nízkému parciálnímu tlaku glycerinových par.

K nevýhodám Hygromatu můžeme be-

zesporu zařadit jeho velice dlouhou dobu odezvy, která i do značné míry závisí na rychlosti protékajícího média. Při instalaci na plynovodním potrubí, kde se teplota rosného bodu zemního plynu mění jen málo, se však tato nevýhoda nejví podstatnou.

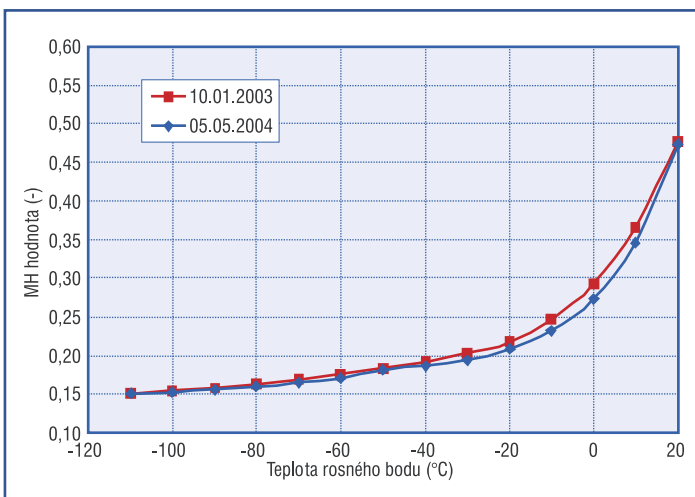
Kalibrace čidel

V současné době je používán ve firmě Transgas, a. s., především přístroj firmy Panametrics, a to jak na linii, tak i na podzemních zásobnících zemního plynu, kde je využíván v procesu řízení sušení zemního plynu v glykolových absorpčních jednotkách. Během procesu sušení nejde účinně zabránit, aby nedocházelo k strhávání malých kapiček glykolu do proudu sušeného plynu. Některé nečistoty v plynu se mohou usazovat na čidle i v případě předsazení filtrů a způsobovat následně nepřesné měření hodnoty rosného bodu vody. Z tohoto důvodu a na doporučení výrobce je nutné kalibrovat čidla minimálně každých 6 měsíců, v případě většího znečištění čidla i častěji.

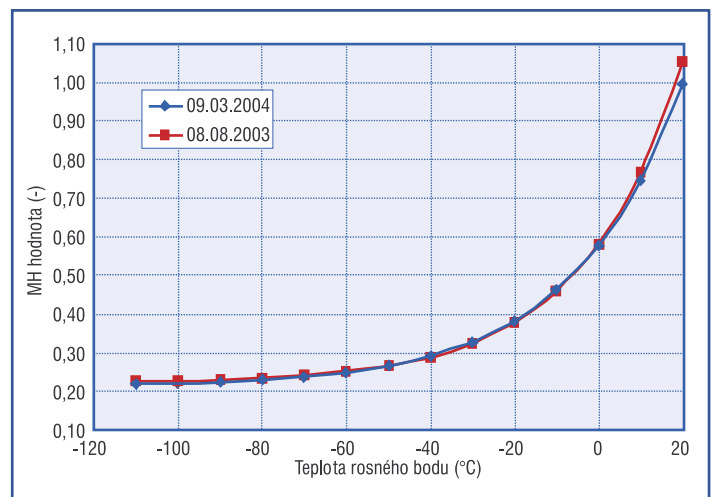
Proto byla navržena sestava pro kalibraci senzorů analyzátoru PANAMETRICS, jejíž schéma je znázorněno na **obr. 3**. Kalibrační řada se skládá ze zdroje suchého dusíku (I), generátoru vlhkosti (II) a kalibrační cely (IV). Ze zkušeností měření obsahu vody v plynech bylo navrženo, aby byly hodnoty kalibrační křivky pro senzory analyzátoru PANAMETRICS odečítány proti dvěma referenčním analyzátorům. Použili jsme zrcátkový vlhkoměr GENERAL EASTERN (V) a optický vlhkoměr BARTEC HYGROPHIL (III), který současně měří teplotu (T) a tlak (P). Kalibrační cely byla navržena tak, aby bylo možné kalibrovat více čidel zároveň (v našem případě jsme zvolili celu pro 6 čidel).

Čidla je třeba před kalibrací důkladně vyčistit a zbavit zbytků glykolu a popřípadě i dalších nečistot. Pro tento účel doporučuje výrobce následující postup:

1. Odstraňte ochranný kryt čidla, ale zabraňte dotyku s vlastním senzorem!
2. Ponořte senzor do destilované vody na 10



Obr. 4 Závislost MH hodnoty (primární signál čidla) na rosném bodě u čidla z PZP



Obr. 5 Závislost MH hodnoty na rosném bodě čidla používaného v laboratoři

min, pričom sa vyhnite kontaktu čidla se stenami a dnom nádoby!

3. Vyjmiete senzor z destilovanej vody a ponořte čidlo do nádoby s hexanom alebo toluenom opäť na 10 min. Je nutné se vyvarovať kontaktu s dnom a stenami nádoby!
4. Vyjmiete čidlo z hexanu alebo toluenu a vložte ho do sušárny vyhriatej na teplotu $50\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ na 24 h.
5. Opakujte kroky 3 až 5 také pro ochranný kryt čidla. Během tohoto procesu je vhodné vířit krytem v rozpouštědlech, aby došlo k odstranění všech zachycených látek z porů krytu čidla.
6. Opatrně našroubujte kryt na vlastní čidlo, přitom dávejte pozor, aby nedošlo k dotyku s čidlem!

Takto vyčištěné čidlo je připraveno ke kalibraci. V případě potřeby nebo velkého znečištění je vhodné proces čištění i několikrát opakovat.

Na obr. 4 a 5 jsou znázorněny příklady kalibračních křivek dvou rozdílných čidel. Obr. 4 znázorňuje čidlo, které je používáno na podzemním zásobníku plynu (PZP) v České republice, podle něhož je řízen proces sušení. V provozu je čidlo umístěno na výstupu zemního plynu z absorpční sušící jednotky. Přesto je na obrázku znát změnu průběhu kalibrační křivky ve směru jejího narovnávání. Tento proces souvisí s určitým „stárnutím“ čidla, když pravděpodobně dochází ke změnám vrstvy oxidu hlinitého (úbytek vlivem otěru, tlakové a teplotní rázy způsobující změnu poloh elektrod a pod.) mezi zlatou a hliníkovou elektrodou.

Na obr. 5 je znázorněna kalibrace čidla, které používáme v laboratoři jako kontrolní čidlo. I když čidlo nepřijde do styku s agresivními chemikáliemi (nosným plynem při kalibraci je dusík) je proces „stárnutí“ čidla také pozorovatelný, ale je pouze velmi pozvolný. Ovšem byly pozorovány případy, kdy se křivka pohybuje i směrem opačným.

Na obr. 6 je pro ilustraci uveden případ, kdy došlo k extrémnímu „položení“ křivky a tím i k znatelnému zhoršení citlivosti čidla.

Závěr

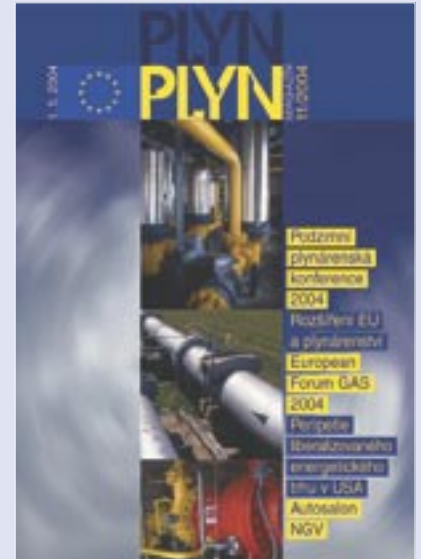
Z provedeného testování a dlouhodobého zkoušení všech uvedených přístrojů je možné uvést následující závěry:

- Podmínky měření jsou zvláště náročné, měřicí přístroje, popř. jejich čidla musí být schopny pracovat v širokém rozmezí teplot a tlaků a být imunní k agresivním látkám (glykoly, uhlovodíkový kondenzát a pod.).
- Měření obsahu vody v zemním plynu na liniové části tranzitního a distribučního plynovodu vyžaduje optimalizovanou soustavu měření. Podmínky měření vzhledem ke kvalitativním vlastnostem plynu jsou méně náročné, než-li u měření na podzemních zásobnicích plynu.
- Přístroje používané na tranzitních a distribučních plynovodech se jeví jako velmi spolehlivé, ovšem jejich údržbě je nutné věnovat zvýšenou pozornost.
- Ze získaných výsledků a podle údajů výrobce plyne, že kalibraci čidel firmy Panametrics je nutné provádět alespoň jednou za 6 měsíců.
- Z našich zkušeností můžeme říci, že v případě vystavení čidla zvláště náročným podmínkám (tok plynu s agresivními chemikáliemi apod.) je nutné provádět kalibraci čidel častěji.
- Kalibraci je rovněž nutné provádět nezávisle na tom zda bylo čidlo používáno či ne.

Lektor: Ing. Eva Juranyiová, SMU Bratislava
*Ing. Ondřej Prokeš, PhD., Ing. Daniel Tenkrát, VŠCHT Praha, Ústav plynárenství koksochemie a ochrany ovzduší Praha
Ing. Jiří Mizera, CSc.: Transgas, a. s., Praha
e-mail: ondrej.prokes@vscht.cz

Literatura

- [1] BURYAN, P.: Zemní plyn – chemická surovina; interní učební text, VŠCHT Praha 2001.
- [2] PICK, P.: Nečistoty v plynovodech, Seminář čištění, sušení a vnitřní inspekce plynovodů, ČPNS, Říčany, 1992.
- [3] PROKEŠ, O., TENKRÁT, D.: Technické posouzení analyzátorů vlhkosti; Technická zpráva 046/03; Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany prostředí, VŠCHT 2003.
- [4] Technická příručka k přístroji HYGROMAT TYP 1100.



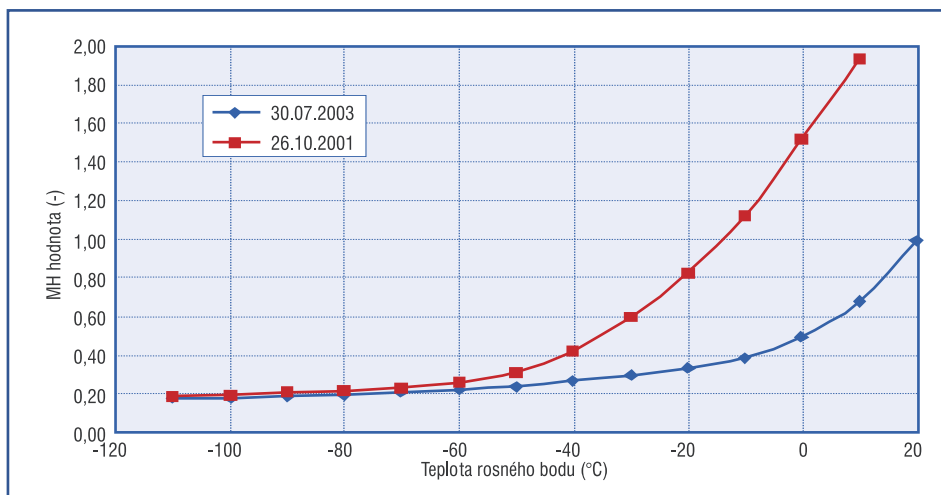
Český časopis pro plynárenstvo Plyn prináša vo svojom 10. tohtoročnom vydaní zaujímavý článok od Michala Puchela s názvom **Unbundling**. Vysvetľuje podstatu tohto nového termínu, ktorý sa stal súčasťou slovníka expertov pre energetiku v celej Európe. Koncepcia unbundlingu, ktorá má byť implementovaná do roku 2005, je síce nová, ale veľmi dôležitá pre otvorenie trhov. Implementácia unbundlingu je veľmi nákladná (prvé odhady pre Českú republiku hovoria o miliardách CZK). Autor prináša odpovede aj na zopár základných, ale kľúčových otázok.

Eva Gregorová a Vladimír Neužil sa zaoberajú problematikou obchodovania s emisiami CO₂ a energetickým manažmentom. Oboznamujú čitateľov so zásadami energetického manažmentu, systémovým zvyšovaním energetickej účinnosti, ako účinnej stratégie na znížovanie výrobných nákladov a s možnosťami využitia moderných postupov na zvyšovanie energetickej účinnosti v podnikoch vo väzbe na najnovšie technológie a znížovanie emisií CO₂.

V ponuke 11. čísla českého magazínu Plyn je článok s názvom **Rozšíření EU a plynárenství** pohľadom na vstup 8 stredo-európskych a pobaltských krajín do Európskej únie z hľadiska rozšírenia európskeho trhového priestoru a stručnou charakteristikou plynárenstva v spomenutých krajinách.

Autor Jan Ruml informuje o obsahu prednášky predsedu WOC 5/SG 5.4 Samuela Bernsteina o výsledkoch plne liberalizovaného energetického trhu v USA, ktorú predniesol na zasadnutí skupiny v júli 2004 v Kodani.

Modely Public Private Partnership, ktoré sú určené na pokrytie investičných potrieb ďalšieho rozvoja trhu cestou spolupráce verejného a súkromného sektoru, sa skloňujú vo viacerých pádoch v článku s rovnomenným názvom. (Ib)



Obr. 6 Extrémní změna závislosti hodnoty MH na rosném bodě u čidla z PZP