



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
ENERGY INSTITUTE

## MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ TUHÝCH A KAPALNÝCH PALIV (BIOPALIV)

MEASUREMENT OF THE PROPERTIES OF SOLID AND LIQUID FUELS (BIOFUELS)

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAKUB HORÁK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

ING. JIŘÍ MOSKALÍK

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2012/2013

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Jakub Horák

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Energetika, procesy a ekologie (3904R030)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Měření vlastností tuhých a kapalných paliv (biopaliv)**

v anglickém jazyce:

### **Measurement of the properties of solid and liquid fuels (biofuels)**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Seznámení se s problematikou měření energetických vlastností tuhých a kapalných paliv. Provedení laboratorního ověření metodiky měření.

Cíle bakalářské práce:

Student provede rešerši na téma měření energetických vlastností tuhých a kapalných paliv. Dále provede souhrn a výběr vhodných měřících postupů z vybraných norem. Základní metody budou laboratorně ověřeny.

Seznam odborné literatury:

M. Baláš: Kotle a spalovací zařízení  
Vybrané normy ČSN (např. třída 44)

Internetové zdroje:

[www.tzb-info.cz](http://www.tzb-info.cz)

[www.biom.cz](http://www.biom.cz)

[www.unmz.cz](http://www.unmz.cz)

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jiří Moskalík

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/2013.

V Brně, dne 16.11.2012

L.S.

---

doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.  
Ředitel ústavu

---

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan fakulty

# ABSTRAKT

V současnosti existuje velké množství normalizovaných metod měření vlastností paliv. S přibývajícími novými metodami se už tak nepřehledná problematika měření vlastností paliv stává ještě nepřehlednější. Tato bakalářská práce se proto zabývá problematikou měření energetických vlastností tuhých a kapalných paliv (biopaliv). V úvodu práce je provedena rešerše tuhých a kapalných paliv (biopaliv). Rešerše je zaměřena na popis jednotlivých druhů paliva, jejich vlastností a možností úpravy do konečné podoby vhodné pro spalování. Další část se zabývá vzorkováním paliv, které rozděluje na odběr vzorků a přípravu vzorků pro laboratorní zkoušení. Poslední část popisuje metody měření vybraných energetických vlastností paliva a provádí výběr vhodných metod. Metodika měření vybraných vlastností je následně ověřena v laboratoři.

## Klíčová slova

tuhá paliva, kapalná paliva, fosilní paliva, biopaliva, odběr vzorků, příprava vzorků, měření energetických vlastností

# ABSTRACT

Nowadays there are large numbers of standard methods for measuring the properties of fuels. With the increasing number of new methods to an already confusing issue of measurement of fuel becomes even more confusing. This thesis therefore deals with the measurement of the energy properties of solid and liquid fuels (biofuels). The introduction is carried out searches of solid and liquid fuels (biofuels). Search is focused on the description of each type of fuel, their properties and adjustments to the final form suitable for combustion. The next part deals with the sampling of fuel, which divides the sampling and preparation of samples for laboratory testing. The last section describes the methods of measurement of selected energy fuel properties and selects appropriate methods. Methods of measurement of selected properties is then checked in the laboratory.

## Key words

solid and liquid fuels, fossil fuels, biofuels of fuels, sampling, sample preparation, measurement of the energy properties

# BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HORÁK, J. *Měření vlastností tuhých a kapalných paliv (biopaliv)*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 70 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Moskalík.

# PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Měření vlastností tuhých a kapalných paliv (biopaliv) vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce s užitím uvedené odborné literatury a podkladů.

V Brně dne 24.5.2013

Podpis: .....

# PODĚKOVÁNÍ

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Jiřímu Moskalíkovi za cenné připomínky a rady při vypracovávání této práce.

Dále bych rád poděkoval rodině za značnou podporu během psaní této bakalářské práce i během celé doby vysokoškolského studia.

# Obsah

|                                                        |           |
|--------------------------------------------------------|-----------|
| Úvod.....                                              | 11        |
| <b>1. Paliva .....</b>                                 | <b>12</b> |
| 1.1. Rozdělení paliv .....                             | 12        |
| 1.2. Požadavky na paliva.....                          | 12        |
| 1.3. Složení a vlastnosti paliva .....                 | 13        |
| 1.3.1. Hrubý rozbor paliva .....                       | 13        |
| 1.3.1.1. Voda v palivu .....                           | 13        |
| 1.3.1.2. Popelovina v palivu.....                      | 14        |
| 1.3.1.3. Hořlavina v palivu.....                       | 14        |
| 1.3.1.4. Spalné teplo .....                            | 14        |
| 1.3.1.5. Výhřevnost .....                              | 14        |
| 1.3.2. Prvkový rozbor.....                             | 15        |
| 1.3.2.1. Elementární rozbor hořlaviny.....             | 15        |
| 1.3.2.2. Chlor.....                                    | 15        |
| 1.3.2.3. Síra .....                                    | 15        |
| 1.3.4. Viskozita .....                                 | 16        |
| 1.3.5. Hustota kapalin .....                           | 16        |
| 1.3.6. Další sledované vlastnosti.....                 | 17        |
| 1.4. Fosilní paliva.....                               | 17        |
| 1.4.1. Tuhá fosilní paliva .....                       | 17        |
| 1.4.1.1. Antracit.....                                 | 17        |
| 1.4.1.2. Černé uhlí .....                              | 18        |
| 1.4.1.3. Hnědé uhlí .....                              | 19        |
| 1.4.1.4. Rašelina .....                                | 20        |
| 1.4.2. Kapalná fosilní paliva .....                    | 20        |
| 1.5. Biopaliva.....                                    | 21        |
| 1.5.1. Biomasa.....                                    | 22        |
| 1.5.1.1. Rostlinná biomasa .....                       | 22        |
| 1.5.1.2. Odpadní biomasa.....                          | 22        |
| 1.5.1.3. Využití biomasy .....                         | 22        |
| 1.5.2. Tuhá biopaliva .....                            | 23        |
| 1.5.3. Kapalná biopaliva .....                         | 24        |
| 1.5.3.1. Metylester řepkového oleje .....              | 24        |
| 1.5.3.2. Biolíh.....                                   | 25        |
| 1.6. Odpady.....                                       | 25        |
| <b>2. Vzorkování paliva .....</b>                      | <b>26</b> |
| 2.1. Definice pojmů.....                               | 27        |
| 2.2. Odběr vzorků tuhých paliv a biopaliv.....         | 28        |
| 2.2.1. Nástroje na vzorkování .....                    | 28        |
| 2.2.3. Způsoby odběru vzorků .....                     | 28        |
| 2.2.2.1. Odběr vzorků z proudu.....                    | 28        |
| 2.2.2.2. Odběr vzorků z povrchu zastaveného pásu ..... | 29        |



|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.2.3 Odběr vzorků ze železničních vagónů, vozíků a nákladních automobilů ..... | 29        |
| 2.2.2.4. Odběr vzorků z lodí a říčních člunů .....                                | 29        |
| 2.2.2.5. Odběr vzorků z hromad (hald) .....                                       | 30        |
| 2.2.2.6. Odběr vzorků z velkých kusů paliva, balíků a pytlů .....                 | 30        |
| 2.2.3. Počet dílčích vzorků v celkovém vzorku .....                               | 30        |
| 2.2.3.1. Tuhá paliva .....                                                        | 30        |
| 2.2.3.2. Tuhá biopaliva .....                                                     | 31        |
| 2.3. Odběr vzorků kapalného paliva .....                                          | 33        |
| 2.3.1. Odběrné nástroje a zařízení .....                                          | 33        |
| 2.3.2. Odběr vzorků homogenních kapalin .....                                     | 33        |
| 2.3.2.1. Odběr vzorků z vertikálních válcových nádrží .....                       | 34        |
| 2.3.2.2. Odběr vzorků z horizontálních válcových a eliptických nádrží .....       | 34        |
| 2.3.2.3. Odběr vzorků z ostatních typů nádrží .....                               | 34        |
| 2.3.3 Odběr vzorků nehomogenních kapalin .....                                    | 35        |
| 2.4. Příprava zkušebních vzorků tuhých paliv a biopaliv .....                     | 35        |
| 2.4.1. Vzorek pro obecný rozbor .....                                             | 35        |
| 2.4.2. Vzorek pro stanovení vody .....                                            | 36        |
| 2.4.3. Analytický vzorek .....                                                    | 36        |
| 2.5. Kapalná paliva a biopaliva .....                                             | 36        |
| <b>3. Měření energetických vlastností paliv .....</b>                             | <b>37</b> |
| 3.1. Vlhkost .....                                                                | 37        |
| 3.1.1. Tuhá paliva a biopaliva .....                                              | 37        |
| 3.1.1.1. Metody přímé .....                                                       | 38        |
| 3.1.1.2. Metody nepřímé .....                                                     | 38        |
| 3.1.2. Kapalná paliva .....                                                       | 39        |
| 3.1.3. Destilační metoda .....                                                    | 39        |
| 3.1.3.1. Postup .....                                                             | 40        |
| 3.1.3.2. Výpočet .....                                                            | 40        |
| 3.1.4. Gravimetrická metoda .....                                                 | 40        |
| 3.1.4.1. Hrubá voda .....                                                         | 41        |
| 3.1.4.2. Zbylá voda .....                                                         | 41        |
| 3.1.4.3. Veškerá voda .....                                                       | 41        |
| 3.1.4.5. Voda v analytickém vzorku .....                                          | 43        |
| 3.2. Spalné teplo a výhřevnost .....                                              | 43        |
| 3.2.1. Spalné teplo .....                                                         | 43        |
| 3.2.1.1. Přístroje pro měření .....                                               | 44        |
| 3.2.1.2. Postup pro klasický kalorimetr .....                                     | 44        |
| 3.2.1.3. Postup pro automatizovaný kalorimetr .....                               | 45        |
| 3.2.2. Výhřevnost .....                                                           | 46        |
| 3.3. Popelnatost .....                                                            | 46        |
| 3.3.1. Postup pro tuhá paliva .....                                               | 47        |
| 3.3.2 Postup pro tuhá biopaliva .....                                             | 47        |
| 3.3.3. Postup pro kapalná paliva .....                                            | 47        |
| 3.3.4. Výpočet množství popela .....                                              | 48        |

|                                                         |           |
|---------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4. Prchavá hořlavina .....                            | 49        |
| 3.4.1. Postup stanovení .....                           | 49        |
| 3.4.2. Výpočet .....                                    | 49        |
| 3.5. Prvky obsažené v palivu .....                      | 50        |
| 3.5.1. Elementární prvky hořlaviny .....                | 50        |
| 3.5.1.1. Chemické metody .....                          | 50        |
| 3.5.1.2. Instrumentální metody .....                    | 50        |
| 3.5.2 Chlor .....                                       | 52        |
| 3.5.2.1. Tuhá paliva .....                              | 52        |
| 3.5.2.2. Tuhá biopaliva .....                           | 52        |
| 3.5.2.3. Kapalná paliva .....                           | 52        |
| 3.5.3. Síra .....                                       | 53        |
| 3.5.3.1. Tuhá paliva .....                              | 53        |
| 3.5.3.2. Tuhá biopaliva .....                           | 53        |
| 3.5.3.3. Kapalná paliva .....                           | 54        |
| 3.7. Hustota kapalných paliv .....                      | 55        |
| 3.7.1. Laboratorní metody .....                         | 55        |
| 3.7. Viskozita kapalného paliva .....                   | 56        |
| 3.8.1. Laboratorní metoda stanovení viskozity .....     | 57        |
| 3.8.1.1. Příprava vzorku .....                          | 57        |
| 3.8.1.2. Postup měření .....                            | 58        |
| 3.8.1.3 Výpočet kinematické a dynamické viskozity ..... | 58        |
| 3.8.2. Stanovení viskozity v proudu kapaliny .....      | 58        |
| <b>4. Laboratorní ověření metodiky měření .....</b>     | <b>59</b> |
| 4.1. Popelnatost .....                                  | 59        |
| 4.2. Vlhkost .....                                      | 60        |
| 4.3. Spalné teplo a výhřevnost .....                    | 60        |
| 4.4. Souhrn výsledků .....                              | 62        |
| 4.5. Zhodnocení zkoušky .....                           | 62        |
| <b>Závěr .....</b>                                      | <b>64</b> |
| <b>Seznam použité literatury .....</b>                  | <b>65</b> |
| <b>Seznam použitých zkratk a symbolů .....</b>          | <b>69</b> |

## Úvod

Fungování lidské společnosti je podmíněno dostupností tepelné a v současnosti hlavně elektrické energie. Tepelná energie se od počátku existence člověka získává spalováním biomasy. Teprve v posledních dvou stoletích se ve velké míře k výrobě tepelné, a později i elektrické, energie začaly využívat fosilní paliva, která téměř nahradila biomasu. V současné době však čelíme skutečnosti, že spotřeba energie neustále vzrůstá a fosilní paliva, hlavní zdroj k výrobě energie, jsou téměř vyčerpána. [1] Je tedy nutné hledat nové zdroje vhodné k výrobě energie, a proto se znovu začínají používat různá paliva z biomasy a směsi fosilních paliv s biomasou, případně i směsi odpadů s fosilními palivy.

Vzhledem k rozmanitosti používaných paliv je nutné určovat vlastnosti každého druhu paliva. Vlastnosti paliva slouží jako důležitý faktor pro úpravu a dopravu paliva, konstrukci a provoz spalovacích zařízení a správnému nastavení spalovacího procesu. Správně stanovené vlastnosti paliva jsou také nejdůležitějším předpokladem pro obchodování s palivem.

Měření vlastností paliva může probíhat pomocí různých metod, je však nutné pomocí předpisů ve formě norem stanovit vhodné metody pro konkrétní druh paliva, aby byla zajištěna shodnost a reprezentativnost zjištěných vlastností daného druhu paliva.

# 1. Paliva

V současné době existuje velké množství chemických a organických látek, které jsou, správně i nesprávně nazývány palivem. Je tedy nutné definovat, co palivo je či případně není.

“Palivo je obecně každá látka, jejímž spalováním se za hospodářsky a hygienicky přijatelných podmínek uvolňuje teplo. Síru, hořčík, hliník a jiné podobné látky za paliva nepovažujeme, ačkoliv jejich spalováním vzniká teplo, neboť nevyhovují uvedené definici.“ [1]

Tuto definici lze považovat za základní definici paliva. Jako palivo se tedy označuje každý chemický prvek, látka nebo směs chemických látek a prvků, které jsou za vhodných podmínek schopny začít a dále udržet chemickou reakci hořením. Nevýhodou této definice je její nekonkrétnost, protože umožňuje, aby mohla být v rozvojovém světě, kde je kladen důraz pouze na ekonomická kritéria, za palivo označena látka, jejíž využití jako paliva není ve vyspělém světě možné.

## 1.1. Rozdělení paliv

### Rozdělení podle skupenství

Rozlišujeme tři základní skupenství:

- pevné (uhlí, koks, brikety, dřevo)
- kapalné (benzín, motorová nafta, petrolej, alkoholy)
- plynné (vodík, zemní plyn, svítiplyn, koksárenský, vysokopecní a generátorový plyn)

### Rozdělení podle původu

- fosilní
- obnovitelné – především biomasa, bioolej a bioplyn
- odpadní – paliva vzniklá jako vedlejší produkt lidské činnosti (komunální odpady, průmyslové odpady a odpadní plyny, kaly z čistíren odpadních vod)

### Rozdělení podle stáří

- fosilní – nerostné suroviny vzniklé v raných geologických obdobích přeměnou odumřelých těl rostlin a živočichů za nepřístupu vzduchu, řadí se mezi ně uhlí, ropa a zemní plyn
- recentní – tyto druhy paliva vznikají v současnosti, jejich zástupcem je biomasa
- přechodná – tvoří přechod mezi fosilními a recentními palivy

## 1.2. Požadavky na paliva

Základní požadavky všeobecně kladené na palivo:

- nízká cena, dostupnost, bezpečná doprava, skladovatelnost
- vytvoření se vzduchem ideální zápalné směsi, jejímž spalováním se za hospodářsky a hygienicky přijatelných podmínek uvolňuje teplo
- maximální obsah aktivních látek, které hořením uvolňují teplo
- minimální obsah pasivních látek nebo látek, které spalování stěžují
- zanechání co nejmenšího množství mechanicky nebo chemicky škodlivých látek po shoření [2]

### 1.3. Složení a vlastnosti paliva

Složení paliva je základní charakteristiku paliva, ze které lze určovat další vlastnosti a následné použití paliva.

Složení paliv se určuje:

- hrubým rozbořem – stanoven poměrný obsah vody ( $W^r$ ), popelovin ( $A^r$ ), prchavé a tuhé hořlaviny ( $h$ ) a určena výhřevnost paliva ( $Q_v$ )
- elementárním (prvkovým) rozbořem – oproti hrubému rozboru jsou navíc určovány poměrné obsahy prvků v hořlavině a případně dalších prvků přítomných ve vzorku

#### 1.3.1. Hrubý rozbor paliva

Hrubý rozbor paliva určuje poměr mezi hořlavinou ( $h$ ), popelovinou ( $A^r$ ) a vodou ( $W^r$ ) obsaženou v palivu. Pro rozbor musí platit vztah [3]:

$$h + A^r + W^r = 100\%$$

Graficky lze hrubý rozbor paliva interpretovat následující tabulkou:

| Přimísená<br>voda                 | Surové palivo          |                                           |                          |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------------------------------|--------------------------|
|                                   | Voda (W <sup>r</sup> ) | Popeloviny (A <sup>r</sup> )              | Hořlavina (h)            |
| Přítěž (balast)                   |                        | Prchavý podíl                             | Tuhý podíl               |
| Voda odstraněná z paliva          |                        | Bezvodé palivo (sušina)                   |                          |
| Produkty vzniklé spálením paliva: |                        |                                           |                          |
| Vodní pára                        |                        | Tuhé zbytky – škvára,<br>struska, popílek | Spaliny (bez vodní páry) |

Tab. 1: Hrubý rozbor paliva [3]

##### 1.3.1.1. Voda v palivu

Voda je obsažena ve většině paliv, nejvíce však v palivech tuhých. Vytváří problémy při zpracování a dopravě paliva, a také při samotném spalování paliva. Snižuje výhřevnost paliva a ve formě vodní páry zvyšuje objem spalin.

| Veškerá voda v palivu |               |                |                  |                       |
|-----------------------|---------------|----------------|------------------|-----------------------|
| Přimísená voda        | Voda v palivu |                |                  |                       |
|                       | Hrubá voda    | Zbytková voda  |                  |                       |
|                       |               | Hydrátová voda | Odkludovaná voda | Kapilárně vázaná voda |

Tab. 2: Voda v palivu

Voda je palivu vázána různými způsoby [3]:

- veškerá – součet vody přítomné v palivu a vody do paliva přimísené
- hrubá – voda odstranitelná volným sušením (sušení při 20 °C)
- zbytková – voda neodstranitelná volným sušením
- hydrátová – vázaná na popeloviny
- odkludovaná – vázaná na hořlavinu; při rozboru se zahrnuje do prchavé hořlaviny
- kapilárně vázaná – voda přítomná v kapilárách paliva; nedá se odstranit volným sušením; zjišťována z úbytku hmotnosti po vysušení (sušení při 105÷110 °C)
- přimísená – voda přimísená do paliva při těžbě a dopravě

### 1.3.1.2. Popelovina v palivu

Jako popeloviny nazýváme minerální látky (křemičitany, sírany, uhličitany, atd.) obsažené v palivu před jeho spálením. Spálením paliva vzniká z popelovin tuhý zbytek, pro který se používá název popel. Kromě popelovin jsou zdrojem popele i nečistoty, které se do paliva přimísily během těžby a transportu.

Důležitou charakteristikou popele jsou charakteristické teploty popele, které popisují chování popele při různých teplotách. [3]

### 1.3.1.3. Hořlavina v palivu

Hořlavina je část paliva, jejímž spálením dochází k uvolnění tepla. U tuhých a kapalných paliv hořlavinu tvoří uhlík, síra, vodík (aktivní prvky), dusík, kyslík (pasivní prvky hořlaviny). Z hlediska spalování jsou důležité aktivní prvky hořlaviny, protože jejich oxidací se uvolňuje většina tepla uvolněného spalováním.

Hořlavinu dělíme na neprchavou, ve formě tuhého uhlíku, a prchavou. Prchavá hořlavina se uvolňuje při začátku spalování, pomáhá vzněcovat tuhou hořlavinu a stabilizuje proces hoření. Pokud nedojde k vyhoření prchavé hořlaviny, tak odchází z kotle se spalinami. [3]

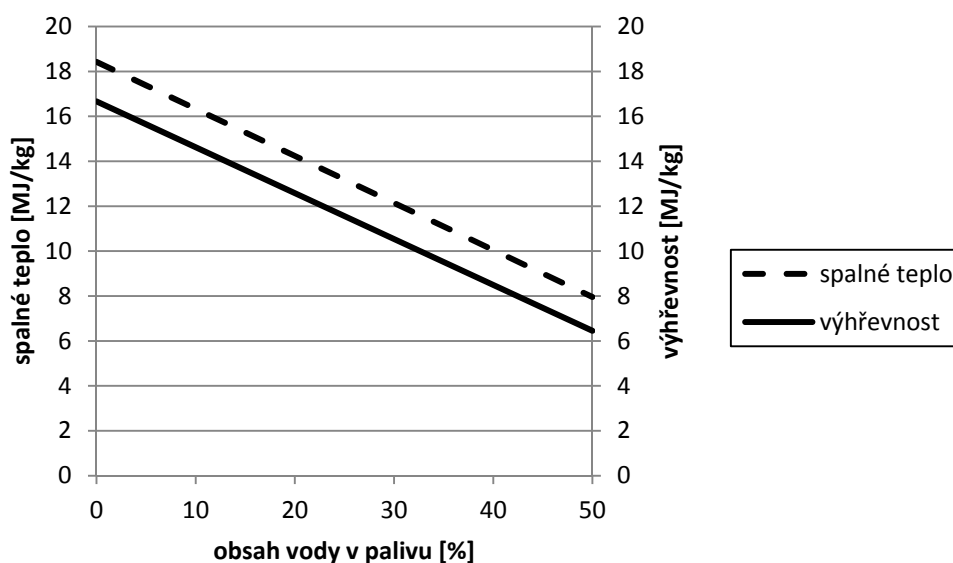
### 1.3.1.4. Spalné teplo

„Spalné teplo  $Q_s$  [kJ/kg] je teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva při ochlazení spalin na 20 °C, přičemž voda ve spalinách zkondenzuje, tj. je v kapalně fázi.“ [3]

### 1.3.1.5. Výhřevnost

„Výhřevnost  $Q_v$  [kJ/kg] je teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva při ochlazení spalin na 20 °C, přičemž voda ve spalinách zůstane v plynné fázi.“ [3]

Výhřevnost lze určit z empirických vzorců jako funkci jednotlivých složek prvkového rozboru paliva, nebo výpočtem ze stanovené hodnoty spalného tepla.



Obr. 1: Závislost spalného tepla a výhřevnosti na množství vody v palivu [1]

Výhřevnost  $Q_v$  ( $Q_i^r$ ) určená pomocí spalného tepla:

$$Q_i^r = Q_s - r \cdot (W^r + 8,94 \cdot H_2)$$

$Q_i^r$  ... výhřevnost paliva [kJ/kg]  
 $Q_s$  ... spalné teplo [kJ/kg]  
 $r$  ... koeficient odpovídající obsahu 1% vody ve vzorku při 25 °C  
 $W^r$  ... obsah vody v palivu [% (m/m)]  
 $H$  ... obsah vodíku v palivu [% (m/m)]

V praxi jsou často používány směsi paliv. Pro stanovení výhřevnosti směsi paliv lze použít vzorec [3]:

$$Q_i^r = Q_{i_1}^r \cdot m_1 + Q_{i_2}^r \cdot m_2 + \dots + Q_{i_n}^r \cdot m_n$$

$Q_{i_x}^r$  ... výhřevnost složky [kJ/kg]  
 $m_x$  ... hmotnost složky [kg]

### 1.3.2. Prvkový rozbor

V případě, že hrubý rozbor paliva není dostačující, tak se provádí prvkový rozbor paliva. Obvykle se používá prvkový (elementární) rozbor hořlaviny a prvků, které jsou důležité z hlediska spalování.

#### 1.3.2.1. Elementární rozbor hořlaviny

Hořlavina v palivu  $h$  se za pomoci prvkového rozboru rozepisuje pomocí vztahu: [4]

$$h = C + H + N + O$$

$h$  ... množství hořlaviny v palivu [% (m/m)]  
 $X$  ... množství prvku v hořlavině [% (m/m)]

Uhlík  $C$ , vodík  $H$  a dusík  $N$  se stanoví pomocí vhodných metod, většinou instrumentálních, a množství kyslíku  $O$ , při známém množství hořlaviny  $h$ , se určí výpočtem. Ke spalnému teplu přispívá ještě síra  $S$ , do hořlaviny se však nepočítá.

Použitím prvkového rozboru hořlaviny lze hrubý rozbor paliva rozšířit na elementární rozbor paliva.

$$C + H + N + O + A^r + W^r = 100 \%$$

#### 1.3.2.2. Chlor

Chlor ( $Cl$ ) se řadí mezi nežádoucí prvky v palivu z důvodu tvorby kyseliny chlorovodíkové ( $HCl$ ) a dioxinů. Kyselina chlorovodíková vzniká při podkročení rosného bodu spalín reakcí s vodou ve spalínách a způsobuje korozi zařízení. Při nesprávném nastavení spalovacích podmínek, nebo spalování odpadů, mohou vznikat dioxiny, např. TCDD ( $C_{12}H_4Cl_4O_2$ ), které při inhalaci, i v malé dávce, způsobují vážné zdravotní problémy. [3]

#### 1.3.2.3. Síra

Síra je, i přes exotermní oxidaci v palivu nežádoucí, jelikož zvyšuje obsah oxidu siřičitého ( $SO_2$ ) ve spalínách, výrazně negativně ovlivňuje rosný bod spalín a snižuje charakteristické teploty popele. Při podkročení rosného bodu spalín dochází ke vzniku kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ) a následné korozi zařízení.

Obsah síry v palivu lze udávat pomocí poměrného obsahu, v praxi se však používá měrná sirnatost  $\bar{S}$ . [3]

$$\bar{S} = \frac{10 \cdot S}{Q_i^r}$$

$\bar{S}$  ... měrná sirnatost [g/MJ]

$S$  ... obsah síry v palivu [% (m/m)]

$Q_i^r$  ... výhřevnost paliva [MJ/kg]

### 1.3.4. Viskozita

Mezi důležité fyzikální vlastnosti kapalin patří viskozita, která charakterizuje vnitřní tření v kapalině. Velikost tření závisí na přitažlivých silách mezi molekulami. Kapalína s větší přitažlivou silou mezi molekulami má větší viskozitu, což způsobuje nárůst odporu proti pohybu kapaliny a následné problémy při dopravě paliva potrubím a spalování v hořácích.

Hydromechanika definuje viskozitu pomocí Newtonova zákona viskozity jako poměr mezi tečným napětím a změnou rychlosti v závislosti na vzdálenosti mezi sousedními vrstvami při laminárním proudění skutečné kapaliny. Newtonův zákon viskozity lze zapsat rovnicí: [5]

$$\tau = \eta \frac{dc}{dy} \rightarrow \eta = \frac{\tau}{\frac{dc}{dy}}$$

$\eta$  ... součinitel viskozity [Pa · s]

$\tau$  ... tečné napětí [Pa]

$\frac{dc}{dy}$  ... gradient rychlosti [s<sup>-1</sup>]

Součinitel viskozity se nazývá dynamická viskozita. Dynamická viskozita  $\eta$  nemá praktický význam, proto se přepočítává na kinematickou viskozitu.

Kinematická viskozita  $\nu$  udává poměr mezi dynamickou viskozitou a hustotou.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

$\nu$  ... kinematická viskozita [mm<sup>2</sup>/s]

$\eta$  ... dynamická viskozita [Pa · s]

$\rho$  ... hustota kapaliny [kg/m<sup>3</sup>]

### 1.3.5. Hustota kapalin

Hustota se definuje jako poměr hmotnosti a objemu elementu paliva za konkrétních podmínek (teplota, tlak) podle rovnice:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$\rho$  ... hustota paliva [kg/m<sup>3</sup>]

$m$  ... hmotnost elementu paliva [kg]

$V$  ... objem elementu paliva [m<sup>3</sup>]

Hustota kapalných paliv je silně závislá na teplotě. Závislost hustoty na teplotě lze, při konstantní objemové roztažnosti, vyjádřit pomocí rovnice: [5]

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \alpha \cdot (T_2 - T_1)}$$

$\rho_{1,2}$  ... hustota kapaliny ve stavu 1 (2) [kg/m<sup>3</sup>]

$\alpha$  ... koeficient objemové roztažnosti [K<sup>-1</sup>]

$T_{1,2}$  ... teplota ve stavu 1 (2) [K, °C]



### 1.3.6. Další sledované vlastnosti

U tuhých paliv a biopaliv lze sledovat a měřit další vlastnosti jako:

- abrazivitu popele
- melitelnost
- zrnitost
- spékavost

Dalšími sledovanou vlastností kapalných paliv jsou charakteristické teploty:

- teplota tuhnutí
- teplota vzplanutí
- teplota hoření
- teplota zápalnosti [3]

## 1.4. Fosilní paliva

Fosilní paliva vznikla rozkladem organických zbytků z odumřelých pravěkých rostlin a živočichů. V závislosti na geografických a geologických podmínkách, tj. složení hornin, teplotě, tlaku a tektonických pochodech zemské vrstvy se vyskytují ve skupenství pevném (uhlí), kapalném (ropa) a plynném (zemní plyn). Fosilní paliva slouží majoritně k výrobě energie různých forem (elektrická, tepelná, atd.), což umožnilo a dále umožňuje všeobecný rozvoj lidské civilizace. Využívání fosilních paliv má však i negativní dopady. Mezi největší negativní dopady využívání fosilních paliv, zejména jejich spalování, patří devastace krajiny těžbou a dopravou, znečišťování půdy, vodních ploch a ovzduší, a také tvorba skleníkového efektu. [2] [6]

### 1.4.1. Tuhá fosilní paliva

Tuhá fosilní paliva dělíme na základě jejich vlastností a hlavně podle stáří jejich vzniku na:

- antracit,
- černé uhlí,
- hnědé uhlí,
- rašelinu

#### 1.4.1.1. Antracit

Antracit je geologicky nejstarší a nejkvalitnější druh uhlí. Jedná se o tvrdou kamennou usazeninu lesklé, v některých případech až silně kovově lesklé, černé barvy, získávanou těžbou v hlubinných dolech. Antracit je charakteristický vysokým obsahem uhlíku (nad 90%), nízkým obsahem prchavé hořlaviny (pod 10%) a zanedbatelným obsahem vody (nejvíce 1%).

Pro tyto vlastnosti je antracit používán jako zdroj uhlíku (koks) v průmyslových procesech a případně energeticky využíván jako palivo. Při spalování se vyznačuje velkou výhřevností (cca 33 MJ/kg), nízkou popelnatostí, obtížnější spalitelností a absencí vývinu kouře. Významnějšímu rozšíření energetického využití antracitu brání jeho malé množství a nerovnoměrné rozložení v zemské kůře. [6]



a)

b)

Obr. 2: Antracit: a) antracit běžného lesku, b) antracit silného (až kovového) lesku [6]

#### 1.4.1.2. Černé uhlí

Černé uhlí je, oproti antracitu, méně výhřevný a geologicky mladší druh uhlí. Získává se hlubinnou těžbou z ložisek o různé mocnosti a kvalitě. V ložiscích černého uhlí se může v malém množství vyskytovat antracit.

Černé uhlí lze rozdělit na několik druhů – černé kamenné uhlí, koksovatelné černé uhlí a plynové uhlí. Černé kamenné uhlí je vzhledově podobné antracitu, může však obsahovat otisky pravěkých rostlin období prvohor. Z hlediska složení má nižší obsah uhlíku (obvykle 73-89%), vyšší obsah prchavé hořlaviny a vyšší množství popelovin než antracit.



Obr. 3: Černé uhlí [6]

Černé kamenné uhlí je využíváno energeticky, jelikož má vysokou výhřevnost kolem 24 MJ/kg a při spalování vzniká malé množství popelovin a oxidů síry. Dalším druhem je koksovatelné černé uhlí. Z hlediska složení je důležitý vysoký obsah uhlíku a prchavých látek (až 30%), což jsou nutné vlastnosti pro dobrou koksovatelnost uhlí. Tento druh černého uhlí je tedy téměř výhradně využíván pro výrobu koksu, suroviny stále více žádané metalurgickým průmyslem. Poslední druh černého uhlí je nazýván plynové uhlí, protože je používán k výrobě svítiplynu jeho zplyňováním. Charakteristickou vlastností tohoto druhu uhlí je vysoký obsah prchavé hořlaviny a zanedbatelný obsah minerálních látek. [2] [6]

### 1.4.1.3. Hnědé uhlí

Hnědé uhlí je, ve většině případů, matná hornina hnědé až hnědočerné barvy, jenž se obvykle nachází v bohatých ložiscích těsně pod povrchem a je tudíž získáváno povrchovou těžbou.



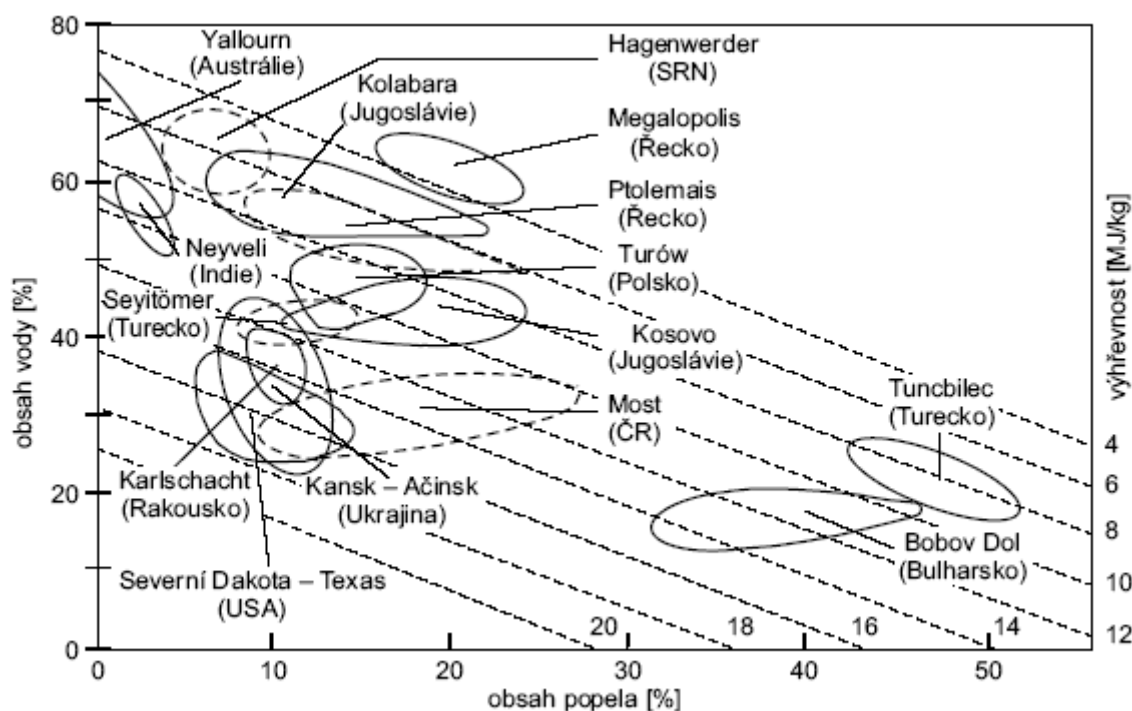
a)

b)

Obrázek 4: a) Hnědé uhlí běžného stupně prouhelnění, b) lignit [6]

Vznik hnědého uhlí je všeobecně datován do třetihor, může se však vyskytnout v druhohorní i prvohorní formě. Podle stupně prouhelnění rozeznáváme několik druhů hnědého uhlí, např. lignit – hnědé uhlí měkké (nízký stupeň prouhelnění), hnědé uhlí tvrdé (běžný stupeň prouhelnění) a tzv. hnědý antracit.

Na stupni prouhelnění závisí také vlastnosti hnědého uhlí, jako je délka plamene, kouřivost, obsah vody, uhlíku, prchavé hořlaviny a výhřevnost.



Obrázek 5: Jakostní znaky hnědého uhlí z různých světových ložisek [7]



Hnědé uhlí je majoritně využíváno jako palivo v energetice, teplárenství a v cementárnách, lze ho také využít k výrobě hnědouhelného dehtu a umělého benzínu. Lignit, nejméně kvalitní, avšak nejvíce rozšířený druh hnědého uhlí, lze využít pouze jako palivo v elektrárnách, případně i v teplárnách. [2] [6] [7]

#### 1.4.1.4. Rašelina

Rašelinu lze definovat jako nahromaděný a částečně rozložený rostlinný materiál, který se vyskytuje v povrchových ložiscích, zvaných rašelišti. Rašelina má více než 60% podíl prchavé hořlaviny, vyšším obsah vody (cca 20%) a popelovin (více než 10%).

Rašelina je využívána v mnoha oblastech lidské činnosti, jako např. v zemědělství, potravinářství, lékařství, stavebnictví a také v energetice jako palivo. Pro energetické využití musí být vlhkost rašeliny snížena vysoušením. V současné době probíhá diskuze vyvolaná skupinou států v čele Finskem ohledně klasifikace rašeliny jako fosilního paliva. Finsko a další státy se snaží o změnu klasifikace rašeliny na speciální tuhé biopalivo. Jako hlavní argumenty uvádějí rychlost cyklu vzniku rašeliny a možnost obnovy rašelišti, čímž je popírána definice fosilního paliva. [6]



Obrázek 6: Vysušená rašelina: a) vzorek zepředu, b) vzorek v řezu [6]

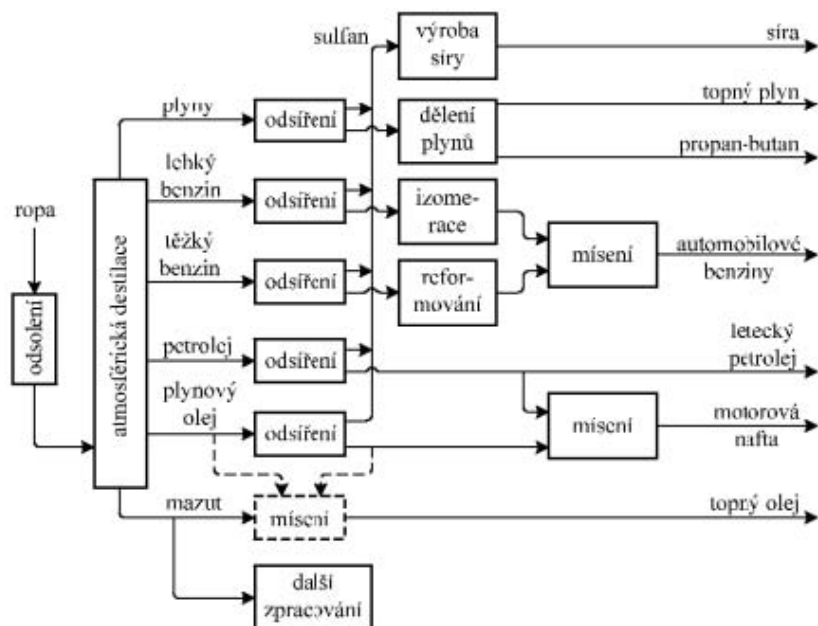
#### 1.4.2. Kapalná fosilní paliva

Kapalná fosilní paliva lze považovat za základní zdroj energie v teplárenství, energetice, ale i v dopravě. Jedná se o kapalně frakce získávané destilací ropy, případně mohou být tyto frakce dodatečně upraveny pro zlepšení vlastností. Výchozí surovinou je ropa, což je viskózní olejovitá kapalina, která je tvořena z velké části uhlovodíky – n-alkany, izoalkany, cykloalkany a aromatickými uhlovodíky. V ropě jsou dále zastoupeny dusíkaté, sirnaté a kyslíkaté sloučeniny.

Zpracování ropy je složitý a technologicky náročný proces. Základní operace procesu jsou odsolení, frakční destilace a odsíření.

Frakční destilace se skládá z atmosférické a vakuové destilace. Atmosférická destilace rozdělí ropu na lehčí frakce, složené z nižších uhlovodíků, a těžší frakce, které obsahují většinu vyšších uhlovodíků. Těžší frakce se dále rozdělí vakuovou destilací a část se přepracuje krakováním na nižší uhlovodíky. [8]

Fyzikální a chemické vlastnosti uhlovodíků jsou závislé na délce řetězce. Vyšší uhlovodíky (větší délka řetězce) se vyznačují větší výhřevností, vyšší hodnotou viskozity a vyššími charakteristickými teplotami.



Obrázek 6: Blokové schéma destilace ropy [8]

Nižší ropné frakce vysoké čistoty jsou využívány jako pohonné hmoty v dopravě. K zajištění dostatečného mazání motoru, odstraňování sloučenin uhlíku a dalších požadovaných vlastností jsou do pohonných hmot přimíchávány vhodná aditiva. Do skupiny pohonných hmot řadíme automobilové a letecké benzíny, letecký petrolej a motorovou naftu.

Energetické využití má skupina těžších ropných frakcí nazývaná topné oleje (TO). Z hlediska použití nejsou na paliva kladeny požadavky na mazací a rozpouštěcí funkci, dále jsou kladeny nižší nároky na kvalitu paliva. Topné oleje lze dle hustoty dělit na extra lehké (TOEL), lehké (LTO) a těžké (TTO).

| Palivo              | Počet C v molekule | Teplota varu [°C] | Hustota při 15°C [kg/m <sup>3</sup> ] |
|---------------------|--------------------|-------------------|---------------------------------------|
| Automobilový benzin | 3-12               | 30-210            | 720-755                               |
| Letecký benzin      | 3-12               | 60-170            | 690-720                               |
| Letecký petrolej    | 10-25              | 180-290           | 775-840                               |
| Motorová nafta      | 12-22              | 180-370           | 820-845                               |
| TOEL                | 12 a více          | 170-370           | max. 860                              |
| Ostatní topné oleje | 12 a více          | max. 400          | max. 990                              |

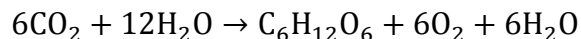
Tab. 3: Vybrané vlastnosti kapalných fosilních paliv [9]

## 1.5. Biopaliva

Biopaliva jsou produktem, který se získává úpravou rostlinné, či výjimečně živočišné hmoty. Může se jednat o úpravy mechanické (štípání, drcení) a chemické, resp. termochemické, bio-chemické či mechanicko-chemické (např. pyrolýza, fermentace či lisování).

Rostlinná hmota vzniká fotosyntézou, což je komplikovaný biochemický proces, kdy se mění energie světelného záření na energii chemickou.

Celkový průběh fotosyntézy lze kvantifikovat rovnicí:



Hlavním produktem fotosyntézy je glukóza, ze které se vytváří další biochemické sloučeniny charakteristické pro každou rostlinu. Polymerací glukózy vzniká celulóza  $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$ , základní stavební látka buněčných stěn rostlin. Většina objemu hmoty dřevin je tvořena právě celulózou. Z glukózy dále vzniká celá řada látek obsažených v rostlinách, které mohou sloužit jako surovina pro výrobu kapalných biopaliv (cukry, oleje, škroby, apod.). [10]

## 1.5.1. Biomasa

Biopaliva jsou získávána ze záměrně pěstovaných rostlin (rostlinná biomasa) nebo z odpadní biomasy.

### 1.5.1.1. Rostlinná biomasa

Mezi rostlinnou biomasu patří zemědělské a energetické, přímo pro energetické účely pěstované, plodiny. Rostlinnou biomasu dělíme na:

- **celulózové rostliny** – dřeviny, obiloviny, konopí, ozdobnice čínská (označována odborníky jako energetická plodina budoucnosti)
- **olejnaté rostliny** – len, slunečnice, řepka olejka
- **škrobno-cukernaté rostliny** – brambory, kukuřice a cukrová řepa
- **rychlerostoucí dřeviny** – hybridy dřevin, u kterých je urychlen růst

### 1.5.1.2. Odpadní biomasa

Mezi odpadní biomasu řadíme zbytky rostlinného i živočišného původu, které jsou produkovány nejrůznějšími odvětvími průmyslové a zemědělské výroby. Odpadní biomasu rozdělujeme na:

- **rostlinné odpady** – zbytky ze zemědělské výroby a úprava krajiny
- **dřevní zbytky** – zbytky z lesního hospodářství a dřevozpracujícího průmyslu (dřevařství, papírenství a nábytkářství)
- **organické odpady** – zbytky z potravinářského průmyslu (mlékárny, lihovary a cukrovary)
- **živočišné odpady** – hnůj, kejda, případně zbytky krmiv [12]

### 1.5.1.3. Využití biomasy

Energie z biomasy může být získána přímým spalováním, nebo přepracováním biomasy na využitelná biopaliva.

Způsoby přeměny biomasy na biopalivo:

- **termochemická přeměna biomasy** – suchá metoda přeměny biomasy s využitím tepla k rozkladu hmoty
  - pyrolýza – vysoko teplotní rozklad biomasy bez přístupu vzduchu. Produkty pyrolýzy jsou dřevěné uhlí, bioolej a plynná paliva.
  - zplyňování – termická přeměna biomasy na hořlavá plynná paliva

- **biochemická přeměna biomasy** – mokrá metoda přeměny biomasy
  - metanové kvašení – fermentace organické hmoty bez přístupu vzduchu, jejímž produktem je metan
  - alkoholová fermentace – přeměna sacharidů obsažených v rostlinách, pomocí fermentace v mokré prostředí a destilace, na vysokoprocentní alkohol (nejčastěji etanol)
- **fyzikálně-chemická přeměna biomasy** – kombinace mechanických (lisování) a chemických (esterifikace) procesů. Produkty fyzikálně-chemické přeměny jsou rostlinné oleje, hlavně bionafty (MEŘO). [8] [11]

### 1.5.2. Tuhá biopaliva

Tuhá biopaliva jsou ve většině případů využívána v teplárenství a energetice k výrobě tepla a elektrické energie. Nejvíce rozšířeným tuhým biopalivem jsou stromové dřeviny, z listnatých dřevin hlavně buk a dub, z jehličnatých druhů smrk a borovice. Stromy se zpracovávají na kusové dřevo řezáním na požadovanou tloušťku a délku, nebo se štípe na špalky pro pozdější vysoušení a spalování.

Dále jsou energeticky využívány zemědělské plodiny a odpady, hlavně zrna a stébla obilnin (hlavně pšenice, oves a kukuřice), stébla olejnatých rostlin (řepka, len). Sláma se zpracovává balíkováním.

Energetické rostliny se dělí do dvou skupin:

- jednoleté energetické rostliny – do této skupiny patří konopí, čirok a súdánská tráva
- vytrvalé energetické rostliny – do této skupiny řadíme lesknice, ozdobnice a křídlatka

Dřevní zbytky z procesu zpracování kmenů, tj. větve a kůra, a rostlinné zbytky ze zemědělské výroby jsou dále upravovány štěpkováním, případně lisováním pelet a briket.

| Druh paliva          | Obsah vody [%] | Výhřevnost [MJ/kg] | Měrná hmotnost |          |           |
|----------------------|----------------|--------------------|----------------|----------|-----------|
|                      |                |                    | [kg/plm]       | [kg/prm] | [kg/prms] |
| Dřevo obecně         | 20             | 14,23              | -              | -        | -         |
| Buk                  | 15             | -                  | 670            | 469      | 275       |
| Dub                  | 15             | -                  | 685            | 480      | 281       |
| Borovice             | 15             | -                  | 517            | 362      | 212       |
| Smrk                 | 15             | -                  | 455            | 319      | 187       |
| Listnaté dřevo       | 15             | 14,605             | 678            | 475      | 278       |
| Jehličnaté dřevo     | 15             | 15,584             | 486            | 340      | 199       |
| Polena (měkké dřevo) | 20             | 14,28              | -              | 400      | -         |
| Dřevní štěpka        | 30             | 12,18              | -              | -        | 210       |
| Sláma obilovin       | 10             | 15,49              | -              | 120      | (balíky)  |
| Sláma kukuřice       | 10             | 14,40              | -              | 100      | (balíky)  |
| Lněné stonky         | 10             | 16,90              | -              | 140      | (balíky)  |
| Sláma řepky          | 10             | 16,00              | -              | 100      | (balíky)  |

Tab. 4: Vlastnosti vybraných druhů tuhých biopaliv [12]

### 1.5.3. Kapalná biopaliva

Kapalná biopaliva lze definovat jako spalitelné kapalné produkty vzniklé z rostlinné, výjimečně živočišné, hmoty. Jedná se zejména o biooleje a bionaftu (MEŘO), produkty na bázi alkoholu (biolih) a případně zkapalněná plynná biopaliva.

Kapalná biopaliva lze z environmentálního hlediska rozdělit na tzv. generace:

- první generace – zemědělské plodiny a produkty z nich vzniklé
- druhá generace – energetické plodiny a odpadní biomasa
- třetí generace – aktuálně experimentálně testovaná generace biopaliv, počítá se s výrobou biopaliv z řas
- čtvrtá generace – generace biopaliv ve stadiu vědeckého výzkumu, pracuje s možností využití geneticky modifikovaných bakterií k výrobě kapalných biopaliv [13]

#### 1.5.3.1. Metylester řepkového oleje

Metylester řepkového oleje (MEŘO) patří do skupiny metylesterů mastných kyselin (FAME) a v současnosti je nejrozšířenějším kapalným biopalivem v ČR. Vyrábí se reesterifikací řepkového oleje metanolem. Rostlinné oleje, jako např. olej řepkový, jsou složeny z tzv. mastných kyselin. Mastných kyselin je mnoho druhů a každá plodina má charakteristické složení oleje. V řepkovém oleji je nejvíce zastoupena kyselina olejová (50 – 66 %), jejíž sumární vzorec je  $C_{17}H_{33}COOH$ .

| Ukazatel                       | Hodnota | Jednotka           | Metoda                      |
|--------------------------------|---------|--------------------|-----------------------------|
| Obsah esteru, min.             | 96,5    | m/m                | ČSN EN 14103                |
| Hustota při 15°C               | 860-900 | kg/m <sup>3</sup>  | ČSN EN ISO 3675<br>EN 14538 |
| Viskozita při 40°C             | 3,5-5,0 | mm <sup>2</sup> /s | ISO 3104                    |
| Obsah vody, max.               | 300     | mg/kg              | ČSN EN ISO 12937            |
| Obsah metanolu, max.           | 0,2     | % m/m              | ČSN 14110                   |
| Cetanové číslo, min.           | 51      | -                  | EN ISO 5165                 |
| Bod vzplanutí, min.            | 120     | °C                 | ČSN EN ISO 2719             |
| Filtrovatelnost CFPP, max.     |         |                    |                             |
| tř. B                          | 0       | °C                 | ČSN EN 116                  |
| tř. D                          | -10     | °C                 | ČSN EN 116                  |
| tř. F                          | -20     | °C                 | ČSN EN 116                  |
| Obsah glycerolu, max.          | 0,25    | % m/m              | ČSN EN 14105                |
| Obsah kyseliny linoleové, max. | 12      | % m/m              | ČSN EN 14103                |
| Mechanické nečistoty, max.     | 24      | mg/kg              | ČSN 65 6080<br>ČSN EN 12662 |
| Obsah fosforu, max.            | 10      | mg/kg              | ČSN EN 14107                |
| Obsah síry, max.               | 10      | mg/kg              | EN ISO 3765                 |

Tab. 5: Požadavky na kvalitu MEŘO[14]

Rostlinné oleje se jsou charakteristické poměrně vysokou výhřevností, nemají však nejvhodnější vlastnosti pro spalování (vysoká viskozita), a proto je nutná úprava pomocí reesterifikace. Hlavním cílem reesterifikace je oddělení glycerinové fáze, čímž dojde k významnému snížení viskozity paliva. [10]



Norma ČSN EN 14 214 stanovuje požadavky na kvalitu MEŘO. Dodržování předepsaných požadavků by mělo zajišťovat předepsanou funkci zařízení, která spalující MEŘO, a minimalizovat negativní dopady na životní prostředí.

### 1.5.3.2. Biolíh

Biolíh je bezvodý líh (etanol) vyráběný z biomasy. Jedná se o druhé nejrozšířenější kapalně biopalivo na území ČR a je používáno převážně jako příměs do motorových benzínů (4,1 % biosložky v benzínu, norma EN 228) nebo jako palivo E85, což je směs etanolu ( $70 \div 85\%$ ) a benzínu Natural 95 (dle normy ČSN 65 6512). [15]

| Ukazatel                            | Hodnota                | Metoda                       |
|-------------------------------------|------------------------|------------------------------|
| Relativní molekulová hmotnost       | 45,0605                | —                            |
| Koncentrace etanolu před denaturací | 99,7 %                 | ČSN 66 0805                  |
| Obsah denaturačního prostředku      | 2-4 %                  | —                            |
| Obsah vody, max.                    | 0,39 %                 | ČSN ISO 760<br>ČSN ISO 13881 |
| Hustota při 20 °C, min.             | 791 kg/m <sup>3</sup>  | ČSN ISO 758<br>ČSN 66 0805   |
| Kinematická viskozita při 20 °C     | 1,5 mm <sup>2</sup> /s | ISO 3104                     |
| Výhřevnost                          | 26,9 MJ/kg             | —                            |
| Teplota vzplanutí                   | 13 °C                  | —                            |
| Mez výbušnosti (dolní, horní)       | 3,6 %, 19%             | —                            |

Tab. 6: Vlastnosti bezvodého lihu [16]

Základními operacemi procesu výroby biolíhu je fermentace (kvašení) a destilace. Surovinou pro etanolové kvašení jsou monosacharidy (glukosa, fruktosa, atd.) a disacharidy (sacharóza, maltosa), které jsou přímo zkvasitelné na etanol. Tyto sacharidy lze získat z cukernatých surovin (cukrová řepa, cukrová třtina), nebo ze škrobnatých surovin, kde je však nutné rozštěpit škroby na sacharidy. Produktem fermentace je zralá zápara, která obsahuje 10 % etanolu. Etanol je následně oddělován destilací, v průmyslovém měřítku pomocí rektifikace, a odvodňován molekulovou filtrací. Výsledným produktem je biolíh o čistotě 99%. [15]

## 1.6. Odpady

Podle zákona č. 185/2001 Sb. (zákon o odpadech) je odpad každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit a přísluší do některé ze skupin odpadů uvedených v příloze č. 1 (Katalog odpadů) k tomuto zákonu.

Podle původu lze odpady dělit na:

- komunální odpad a odpad podobný komunálnímu – domovní a živnostenské odpady
- průmyslové odpady – odpad z textilního, papírenského či zpracovatelského průmyslu a odpad z čistíren odpadních vod (čistírenské kaly)

Zákon o odpadech také definuje závaznou hierarchii způsobů nakládání s odpady:

- a) předcházení vzniku odpadů
- b) příprava k opětovnému použití
- c) recyklace odpadů
- d) jiné využití odpadů, například energetické využití

## e) odstranění odpadů

Zákon tedy dovoluje odpady odstraňovat spalováním ve spalovnách a energeticky využívat, např. jako palivo v cementárnách, k výrobě elektrické energie. Cílem přímého spalování odpadů ve spalovnách je redukce objemu odpadů, odstranění prchavé hořlaviny a organických látek, které způsobují vznik skládkových plynů. Nevýhodou přímého spalování je vznik nebezpečných a toxických látek, které je nutno ze spalin technologicky náročnými procesy odstranit. Teplo vzniklé spalováním lze použít k vytápění.

| druh odpadu        | výhřevnost [%] | voda [%] | popelovina [%] | prchavá hořlavina [%] |
|--------------------|----------------|----------|----------------|-----------------------|
| papírový odpad     | 14             | 8        | 0,6            | 70                    |
| PVC odpad          | 19             | —        | 0,5            | 49                    |
| pryžový odpad      | 13             | —        | 63             | 36                    |
| kožený odpad       | 18             | 14       | 5              | 58                    |
| pneumatiky         | 36             | —        | 6,5            | —                     |
| pryskyřicový odpad | 17             | —        | —              | —                     |
| zeleninový odpad   | 3              | 65       | 20             | 10                    |
| městský odpad      | 4              | 12       | 60             | —                     |

Tab. 7: Hrubý rozbor vybraných odpadů [3]

K energetickému využití se hodí tzv. certifikovaná paliva. Jedná se o zpracované průmyslové a hlavně komunální odpady, u nichž je certifikováno složení a vlastnosti paliva. Výhodou používání certifikovaných paliv jsou menší legislativní, technologické a ekonomické nároky na spalování, což umožňuje více možností k nahrazení fosilních paliv, v průmyslových a energetických aplikacích, za odpady. Energetické využití odpadů je v současné době upřednostňováno před redukcí odpadů ve spalovnách. [17]

## 2. Vzorkování paliva

Důležitou operací před vlastním měřením jakosti paliva je odběr vzorku a jeho následná příprava ke zkoušení vlastností. Odběr vzorku a příprava zkušební vzorku se musí řídit zásadami správného vzorkování, které jsou pro každý druh paliva stanoveny příslušnou normou.

Hlavní zásadou vzorkování je odebrání reprezentativního vzorku (vzorku) z dotčeného celku. Každá částice celku nebo podcelku je pro vzorek reprezentativní a měla by mít stejnou pravděpodobnost, že bude zahrnuta do vzorku. [18]

Dodržování zásad správného vzorkování je problematické u vzorkování stacionárního materiálu (např. vzorkování z hald, z balíků a žoků, ze sila, z nákladního auta a ostatních dopravních prostředků), proto normy upravující vzorkování paliva upřednostňují odběr vzorků z pohybujícího se materiálu.

Odebrané vzorky a vzorky připravené ke zkoušení se skladují ve vhodných vzorkovnicích se zajištěnou těsností, aby nedocházelo ke změně vlhkosti vzorku a kontaminaci mechanickými nečistotami.

Vzorkovnice se vzorkem se označují štítkem, který musí obsahovat

- číslo a název vzorku
- datum, způsob a místo odběru vzorku
- datum a způsob úpravy vzorku
- hmotnost obalu a celkovou hmotnost vzorku
- značku a druh paliva
- hmotnost zásilka paliva, ze které byl vzorek odebrán
- podpis osob odpovědných za odběr a úpravu vzorků

Vlastnímu vzorkování předchází vypracování vzorkovacího plánu (vzorkovacího schématu) dle normy ČSN 44 1304, ČSN ISO 5069-1 při vzorkování tuhých paliv, dle ČSN EN 14 779 při vzorkování tuhých biopaliv, nebo dle ČSN ISO 3170, ČSN ISO 3171. Plán obsahuje informace o předpokládaných podmínkách odběru vzorků, tj. hlavně informace o použité metodě odběru a odběrném nástroji, rozvržení odběrných míst, předpokládaném množství dílčích vzorků v celkovém vzorku a hmotnosti (případně objemu) celkového vzorku.

Průběh vzorkování se zaznamenává do vzorkovací zprávy nebo vzorkovacího certifikátu, kde jsou uvedeny všechny příslušné informace o vzorkování, úpravě i distribuci vzorku. Ve zprávě musí být bezpodmínečně uvedeny jakékoliv odchylky od metod uvedených ve vzorkovacím plánu či certifikátu, důvody těchto odchylek a anomálie pozorované při měření.

## 2.1. Definice pojmů

### **celek, dodávka, zásilka**

určené množství paliva, pro které se má stanovit jakost

### **podcelek**

část celku, pro kterou se požaduje výsledek zkoušky

### **celkový vzorek** (ve starších normách nazýván hrubý vzorek)

vzorek sestávající se ze všech jednotlivých (dílčích) vzorků z podcelku, případně celku

### **dílčí vzorek**

podíl (množství) paliva odebraný jednou operací odběrného zařízení

### **společný vzorek**

vzorek shromážděný pro více než jeden účel použití

### **vzorek pro obecný rozbor**

vzorek o zrnitosti 3,15 mm (10 mm) určený pro stanovení chemických a fyzikálních vlastností

### **vzorek pro stanovení vody**

specificky odebraný vzorek pouze pro potřeby stanovení obsahu celkové vlhkosti paliva

### **analytický vzorek**

vzorek o zrnitosti 0,212 mm (1 mm) pro stanovení chemických a fyzikálních vlastností, které nelze určit vzorkem pro obecný rozbor [19]

## 2.2. Odběr vzorků tuhých paliv a biopaliv

Odběr probíhá za podmínek a postupů stanovených v ČSN 44 1304, ČSN 44 1309 v případě uhelných paliv a ČSN EN 14 778 v případě tuhých biopaliv.

### 2.2.1. Nástroje na vzorkování

Nástroje na vzorkování se dělí na mechanické vzorkovače a zařízení pro ruční odběr vzorků. Mechanické vzorkovače se používají pro odběr vzorků z proudu, či jeho přepadu, z povrchu dopravního pásu, z hald a balíků paliva, z nákladních aut a ostatních dopravních prostředků.

V případě, že je problematické či nevýhodné použití mechanického vzorkovače, tak je využíváno ruční vzorkování pomocí zařízení pro ruční odběr vzorků. Jako zařízení pro ruční vzorkování slouží vzorkovací krabice, lopaty, háky a sondy pro odběr drobných sypkých materiálů (max. rozměr menší než 25 mm)

Na odběrný nástroj kladou normy následující požadavky:

- Šířka otvoru odběrného nástroje se určí jako násobek horního jmenovitého rozměru  $D$  [mm], přičemž šířka otvoru nesmí být menší než 50 mm.

| Způsob odběru                               | Šířka otvoru |
|---------------------------------------------|--------------|
| Odběr na přepadu                            | min. 2,5 $D$ |
| Odběr z dopravních pásů                     | min. 2 $D$   |
| Odběr z dopravních prostředků, hald a pytlů | min. 1,5 $D$ |

Tab. 8: Šířka otvoru odběrného nástroje

- objem odběrného zařízení musí být takový, aby při odběru dílčího vzorku bylo vyloučeno jeho přeplnění
- po dokončení odběru dílčích vzorků se musí odběrné zařízení zcela vyprázdnit
- odběrné zařízení pro odběr vzorků z proudu musí za jedno nebo několik protnutí odebírat dílčí vzorky v celém příčném průřezu
- zařízení musí zajišťovat možnost změny časového intervalu odběru dílčích vzorků, ruční zapínání a vypínání
- vrtný vzorkovač pro odběr vzorků z balíkového paliva, z hald paliva a z paliva naloženého v dopravních prostředcích musí odebírat dílčí vzorky v hloubce ne menší než  $3/4$  výšky naloženého paliva a při odběru pomocí jeřábu ne méně než 0,4 m od povrchu naložené vrstvy paliva [18] [20]

### 2.2.3. Způsoby odběru vzorků

Z důvodu snadného dodržení podmínek správného vzorkování je upřednostňováno odebíráni vzorků z proudu pohybujícího se materiálu. Pokud není odběr z proudu možný, lze využít i jiné metody vzorkování, např. odběr z hald, balíků, lodí, železničních vagonů a ostatních dopravních prostředků.

#### 2.2.2.1. Odběr vzorků z proudu

Vzorky z proudu paliva se odebírají při nakládání nebo vykládání dopravních prostředků, rovněž také při dopravě paliva dopravními pásy. Vzorky jsou odebírány mechanickými vzorkovači, nebo ručním odběrem pomocí vzorkovacích krabic, lopat a vidlí. Ruční odběr

z dopravního pásu je dovolen při rychlosti pásu stanovené pravidly bezpečnosti určenými příslušným technikem.

Při odběru vzorků z povrchu pohybujícího se pásu se dílčí vzorky odebírají z celého průřezu proudu kolmo nebo pod úhlem k jeho ose tak, aby odběrné zařízení nevyvolávalo odpor pohybujícímu se proudu paliva [20]

Dílčí vzorky musí být odebírány ve stejných časových intervalech.

$$t = \frac{60 \cdot M}{Q \cdot n}$$

t ... časový interval odběru [min]

M ... hmotnost vzorkovaného celku [t]

Q ... výkon vzorkovacího proudu [t/hod]

n ... počet odebíraných dílčích vzorků [–]

#### 2.2.2.2. Odběr vzorků z povrchu zastaveného pásu

Tento způsob odběru vzorků se používá zejména ke kontrole běžně používaných způsobů odběru z proudu. Dílčí vzorky jsou odebírány do šablony, která těsně přiléhá k povrchu pásu a umísťuje se do přesně vymezeného místa kolmo ke směru proudu paliva. Do dílčího vzorku se zahrnuje veškerý obsah šablony a části paliva přepadlé přes hranu šablony kolmou na směr proudu. Šablonu tvoří dvě pevně spojené stěny, kolmé na povrch pásu, vzdálené od sebe minimálně o hodnotu dvojnásobného maximálního rozměru paliva. [18] [20]

#### 2.2.2.3 Odběr vzorků ze železničních vagónů, vozíků a nákladních automobilů

Z paliva naloženého do železničních vagónů, vozíků a nákladních automobilů se vzorky odebírají v těch případech, kdy není možné odebírat vzorky z proudu. [20]

Dílčí vzorky paliva o nízké zrnitosti (do 25 mm) jsou odebírány pomocí sondy, u paliv s větší zrnitostí je používán ruční odběr, nebo odběr pomocí jeřábu. Ruční odběr dílčího vzorku se provádí ze dna jamky o minimální hloubce 0,4 m od povrchu. Pro ruční odběr vzorku paliva do zrnitosti 100 mm se dílčí vzorek odebírá jednorázově, při zrnitosti nad 100 mm je odběr možné rozdělit na dvě nebo tři části při zachování potřebné hmotnosti dílčích vzorků.

Jeřáb je využíván pro odběr vzorků z dodávek paliva o velké hmotnosti (železniční vagony, nákladní automobily) za předpokladu, že šířka rozevření čelistí je větší než polovina šířky vagonu a 2,5krát větší než maximální rozměr vzorkovaného paliva.

Dílčí vzorky odebrané jeřábem mnohokrát přesahují žádanou hmotnost dílčího vzorku, proto jsou shromažďovány ve sběrném zásobníku, ze kterého jsou rovnoměrným proudem dopravovány k mechanickému vzorkovači. Mechanický vzorkovač musí z každého dílčího vzorku dodaného jeřábem odebrat nejméně tři dílčí vzorky o požadované hmotnosti. [18]

#### 2.2.2.4. Odběr vzorků z lodí a říčních člunů

Odběr vzorků z lodí a říčních člunů se provádí pouze v případech, kdy není možné použít odběr vzorků z proudu nebo z nákladního auta či vagonu. K vlastnímu odběru se používají jeřáby, které vzorky shromažďují ve sběrném zásobníku. Následně je pomocí mechanického vzorkovače z každého vzorku dodaného jeřábem oddělen minimálně jeden dílčí vzorek o požadované hmotnosti.

Četnost odběru vzorků odebraných jeřábem se určí podle vztahu: [18]

$$f = \frac{M}{q \cdot n}$$

f ... četnost odběru dílčích vzorků [–]

M ... hmotnost vzorkovaného celku paliva [t]

q ... kapacita jeřábu [t]

n ... počet odebíraných dílčích vzorků [–]

Pokud je na lodi přítomno pouze palivo jednoho typu nebo třídy zrnění, tak je odebírán jeden hrubý vzorek. V případě přepravy rozdílných typů paliv je pro každý lodní prostor nutný odběr vlastního hrubého vzorku

V případě říčních člunů může nastat situace, že není možné odebírat vzorky z proudu nebo pomocí jeřábu, tak norma dovoluje přímý odběr vzorků z člunů. [18] [20]

#### 2.2.2.5. Odběr vzorků z hromad (hald)

Vzorkování z hromad se využívá v případech, kdy nelze použít doporučené postupy odběru z dopravních pásů. Ke vzorkování paliv o nízké zrnitosti (do 25 mm) se používají sondy, pro paliva o vyšší zrnitosti se používá odběr ze dna jamek pomocí lopat či vidlí. Hloubka jamky musí být minimálně 0,4 m od povrchu, v případě odběru vzorku pro stanovení vody musí mít jamka takovou hloubku, aby se eliminoval vliv povrchové vrstvy. [18] [20]

#### 2.2.2.6. Odběr vzorků z velkých kusů paliva, balíků a pytlů

Kusové, balíkové a pytlované palivo, které má příliš velký horní rozměr (nad 100 mm), pro mechanické vzorkování a ruční vzorkování za použití lopat, vidlí a háků, se vzorkuje ručním námtkovým výběrem jednotlivých kusů. Každý vybraný kus, balík a pytel je považován za samostatný dílčí vzorek.

Minimální počet odebíraných vzorků X je určuje podle vztahu: [20]

$$X = 5 + 0,025 \cdot M$$

M ... hmotnost vzorkovaného celku [t]

Ve většině případů je nutné snížit množství vzorku pomocí metod popsanych v ČSN EN 14780, např. vrtáním, řezáním, v případě sypkých drobných materiálů odběrem pomocí sondy.

### 2.2.3. Počet dílčích vzorků v celkovém vzorku

Celkový vzorek odesílaný do laboratoře se skládá z určitého minimálního počtu dílčích vzorků. Počet dílčích vzorků je ovlivňován druhem paliva, jeho rozměry a množstvím paliva v celku, nebo podcelku, ze kterého je prováděn odběr.

#### 2.2.3.1. Tuhá paliva

Minimální počet a hmotnost dílčích vzorků, odebraných všemi způsoby, ze zásilky antracitu a černého uhlí do hmotnosti 1000 t a ze zásilky hnědého uhlí, lignitu, hořlavých břidlic a do hmotnosti 2500 t je dán tabulkou 9.

Za palivo upravené se označuje palivo upravené mokřým způsobem s maximálním obsahem popela  $A^d < 15\%$ . Ostatní druhy se považují za neupravené.

Pokud má zásilka paliva hmotnost menší než 500 t, je odebráno 16 dílčích vzorků bez ohledu na stav paliva.

| palivo            | počet dílčích vzorků n [-] | min. hmotnost dílčího vzorku m [kg] |
|-------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| palivo neupravené | 16                         | $m = 0,06 \cdot D$                  |
| paliva upravené   | 32                         |                                     |

Tab. 9: Počet a hmotnost dílčích vzorků tuhých paliv [20]

Pro zásilky o hmotnosti nad uvedenou maximální hmotnost pro příslušný typ paliva se minimální počet odebraných dílčích vzorků určí podle vztahu: [20]

$$n_1 = n \cdot \sqrt{\frac{M}{c}}$$

$n_1$  ... počet dílčích vzorků [-]

$M$  ... hmotnost vzorkovaného celku [t]

$c$  ... konstanta maximálního množství [t]

$c = 1000$  pro černé uhlí

$c = 2500$  pro hnědé uhlí a lignity

Množství dílčích vzorků odebíraných, vybranými způsoby, ze zásilek hnědé uhlí a lignitů do hmotnosti 2500t je dále upraveno normou ČSN ISO 5069-1. Konkrétně norma stanovuje minimální počet dílčích vzorků v hrubém vzorku určeném pouze pro stanovení vody a společném vzorku při vzorkování z pásů, proudu paliva, vagonů, člunů, hromad (hald). Dále také umožňuje alternativní metodu vzorkování zásilek hnědé uhlí a lignitů o hmotnosti nad 2500 t. Metoda spočívá v rozdělení zásilky na části o hmotnosti menší než 2500 t a odběr předepsaného množství dílčích vzorků z každé části.

| způsob vzorkování | neupravené palivo               |                 | upravené palivo                 |                 |
|-------------------|---------------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|
|                   | vzorek pouze pro stanovení vody | společný vzorek | vzorek pouze pro stanovení vody | společný vzorek |
| z pásů a proudu   | 16                              | 32              | 8                               | 16              |
| z vagonů a člunů  | 16                              | 48              | 8                               | 24              |
| z hromad (hald)   | 16                              | 64              | 8                               | 32              |

Tab. 10: Počet dílčích vzorků při vzorkování hnědé uhlí a lignitů [21]

Minimální počet dílčích vzorků odebíraných ze zásilky tuhého paliva ve formě uhelných briket stanovuje tabulka 11. Dílčí vzorek musí hmotnost nejméně 3 kg a obsahovat minimálně 4 brikety o rozměru 63 ÷ 95 mm.

|                      | odběr vzorků         |            |              |                        |            |              |
|----------------------|----------------------|------------|--------------|------------------------|------------|--------------|
|                      | stacionární materiál |            |              | pohybující se materiál |            |              |
| vzorkovaný celek     | < 50 t               | 50 ÷ 150 t | 151 ÷ 1000 t | 1 ÷ 3 vagony           | > 3 vagony | 150 ÷ 1000 t |
| počet dílčích vzorků | 10                   | 2 vz./10 t | 32           | 5 vz./vagon            | 25         | 48           |

Tab. 11: Počet dílčích vzorků při vzorkování uhelných briket [22]

### 2.2.3.2. Tuhá biopaliva

| skupina 1                                       | skupina 2                                                      | skupina 3                                   |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| stejnorodé palivo<br>horní jmen. rozměr < 10 mm | stejnorodé palivo<br>horní jmen. rozměr > 10 mm                | nestejnorodé palivo                         |
| například:<br>dřevěné hobliny<br>piliny         | například:<br>dřevní pelety<br>dřevní štěrka<br>palivové dřevo | například:<br>zbytky po těžbě dřeva<br>kůra |

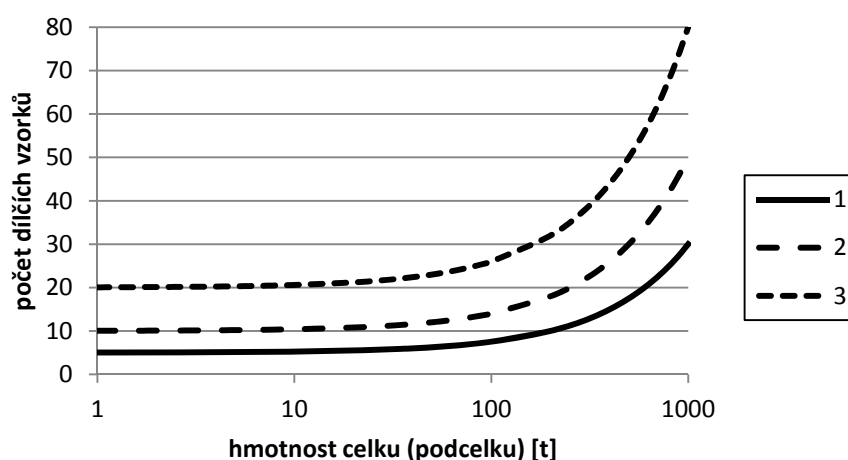
Tab. 12: Skupiny nestejnorodosti biopaliva [18]

Počet odebíraných dílčích vzorků je závislý na nestejnorodosti tuhého biopaliva. Podle nestejnorodosti je nutné biopalivo zařadit do příslušné skupiny.

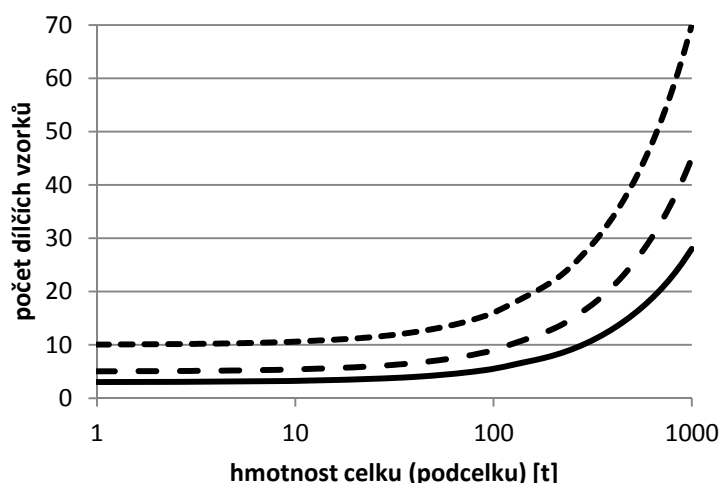
Pro příslušnou skupinu lze minimální počet dílčích vzorků, pro stacionární, nebo pohybující se materiál, určit odečtem z grafu, nebo výpočtem dle příslušné rovnice.

| skupina<br>nestejnorodosti | počet dílčích vzorků $n$ [-]   |                                |
|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
|                            | stacionární materiál           | pohybující se materiál         |
| skupina 1                  | $n = 5 + 0,025 \cdot M_{lot}$  | $n = 3 + 0,025 \cdot M_{lot}$  |
| skupina 2                  | $n = 10 + 0,040 \cdot M_{lot}$ | $n = 5 + 0,040 \cdot M_{lot}$  |
| skupina 3                  | $n = 20 + 0,060 \cdot M_{lot}$ | $n = 10 + 0,060 \cdot M_{lot}$ |

Tab. 13: Výpočet počtu odebraných dílčích vzorků biopaliva [18]



Obr. 9: Počet odebraných dílčích vzorků při vzorkování stacionárního biopaliva [18]



Obr. 10: Počet odebraných dílčích vzorků při vzorkování pohybujícího se biopaliva [18]



## 2.3. Odběr vzorků kapalného paliva

Kapalná paliva jsou homogenní, nebo nehomogenní, a lze je odebírat automatickým vzorkováním z potrubí nebo ručně vzorkovat z potrubí, nádrží a ostatních skladovacích nádob. Pro zajištění reprezentativnosti odebíraných vzorků se zavádějí bezpečnostní opatření dle ČSN EN ISO 3171 při automatickém odběru vzorků z potrubí a pro ruční odběr vzorků dle ČSN EN ISO 3170. Opatření závisí na charakteru kapaliny, způsobu odběru vzorku a povaze zkoušek, pro které je vzorek odebírán. Celý proces odběru, manipulace a skladování vzorků musí být zajištěn proti úniku odebíraných látek, aby nedocházelo k poškození životního prostředí. [23]

### 2.3.1. Odběrné nástroje a zařízení

Zařízení na vzorkování lze rozdělit na automatické vzorkovací zařízení pro odběr vzorků z potrubí a nástroje pro ruční vzorkování potrubí nádrží, kontejnerů a obalů. Automatická vzorkovací zařízení musí splňovat konstrukční, bezpečnostní a provozní podmínky dané normou ČSN EN ISO 3171. Obvykle se používají sondy s automaticky ovládaným uzavíracím ventilem, ze kterých proudí vzorek odvodní trubicí do vzorkovnice.

Nástroje pro ruční vzorkování se dělí na vzorkovače potrubí a vzorkovače nádrží. Ruční vzorkovače potrubí jsou podobné sondám pro automatický odběr, liší se pouze manuálním ovládáním uzavíracího ventilu.

Ruční vzorkovače nádrží se rozdělují podle druhu odebíraného vzorku na vzorkovače

- pro odběr lokálního vzorku
- pro odběr kmenového vzorku a vzorku ze zóny
- pro odběr průběžného vzorku
- pro odběr vzorku ze všech vrstev

Vzorkovače mají obvykle podobu skleněné, kovové, nebo plastové trubky či láhve, která je vybavena dle typu odebíraného vzorku vybavena buď uzavíracím zařízením, nebo zařízením omezujícím nátok kapaliny. Vzorkovač je připevněn k lanu z nesyntetického materiálu.

Odlišným typem jsou vzorkovače usazenin. Používají dvě různá provedení, drapákový vzorkovač a vzorkovač hutných usazenin. Drapákový vzorkovač se skládá z čelistí ovládaných pružinkou nebo pístem. Vzorkovač hutných usazenin tvoří trubka s mechanickým zatlukadlem pro průnik usazeninou. [23]

### 2.3.2. Odběr vzorků homogenních kapalin

Preferovaným způsobem odběru homogenních kapalin je automatický odběr vzorku z potrubí. Pokud není možné použít automatické vzorkování, používá se ruční odběr vzorku z potrubí nebo častější postup odběru vzorku z nádrže.

Odběr vzorků se provádí z nádrže, která je v klidu. Podle požadavků na vzorek se provádí

- odběr průběžného vzorku nebo vzorku ze všech vrstev
- obvyklý odběr pro analýzu – lokální vzorkování
  - horní, střední a spodní vzorek
  - horní a střední vzorek, vzorek od sání

Odebraný průběžný vzorek nebo vzorek ze všech vrstev nám poskytuje informace o průměrné kvalitě paliva v nádrži, nelze ho tedy použít k hodnocení homogenity.

| typ lokálního vzorku | místo odběru v nádrži            |
|----------------------|----------------------------------|
| horní                | 1/4 hloubky od hladiny kapaliny  |
| střední              | 1/2 hloubky od hladiny kapaliny  |
| dolní                | 5/6 hloubky od hladiny kapaliny  |
| od sání              | v úrovni potrubí sacího čerpadla |

Tab. 14: Místa odběru lokálních vzorků [23]

U vzorku pro analýzu se posoudí homogenita jednotlivých dílčích vzorků a v případě homogenity je možné vytvořit společný vzorek jejich smícháním. Takto vzniklý společný vzorek, tvořený alespoň jedním dílčím vzorkem z každé úrovně odběru, se bere jako homogenní a reprezentativní. [23]

### 2.3.2.1. Odběr vzorků z vertikálních válcových nádrží

Obvykle se odebírá vzorek pro analýzu, kde počet doporučený lokálních vzorků je dán výškou kapaliny v nádrži. Jelikož se odebírají vzorky z homogenní kapaliny, je možné odebrat i méně vzorků.

| výška kapaliny h [m] | doporučený lokální vzorek k odběru |         |        |
|----------------------|------------------------------------|---------|--------|
|                      | horní                              | střední | spodní |
| $h < 3$              | —                                  | X       | —      |
| $3 < h < 4,5$        | X                                  | —       | X      |
| $h > 4,5$            | X                                  | X       | X      |

Tab. 15: Odběr lokálních vzorků podle výšky kapaliny [23]

### 2.3.2.2. Odběr vzorků z horizontálních válcových a eliptických nádrží

Při odběru vzorku pro analýzu se vychází ze stejných předpokladů jako u vertikálních válcových nádrží, ale je nutné zohlednit skutečnost, že výška není největším rozměrem nádrže. V závislosti na výšce hladiny kapaliny se provede korekce výšky odběrných úrovní a počtu lokálních vzorků nutných k vytvoření společného vzorku.

| poměr výšek [%]<br>kapaliny a nádrže | výška odběru vzorku [%]<br>vztahená na výšku kapaliny |    |    | poměr lokálních vzorků<br>ve složeném vzorku |   |    |
|--------------------------------------|-------------------------------------------------------|----|----|----------------------------------------------|---|----|
|                                      | h                                                     | s  | d  | h                                            | s | d  |
| 100                                  | 80                                                    | 50 | 20 | 3                                            | 4 | 3  |
| 90                                   | 75                                                    | 50 | 20 | 3                                            | 4 | 3  |
| 80                                   | 70                                                    | 50 | 20 | 2                                            | 5 | 3  |
| 70                                   | —                                                     | 50 | 20 | —                                            | 6 | 4  |
| 60                                   | —                                                     | 50 | 20 | —                                            | 5 | 5  |
| 50                                   | —                                                     | 40 | 20 | —                                            | 4 | 6  |
| 40                                   | —                                                     | —  | 20 | —                                            | — | 10 |
| 30                                   | —                                                     | —  | 15 | —                                            | — | 10 |
| 20                                   | —                                                     | —  | 10 | —                                            | — | 10 |
| 10                                   | —                                                     | —  | 5  | —                                            | — | 10 |

Tab. 16: Korekce odběrných úrovní a složení složeného vzorku [23]

### 2.3.2.3. Odběr vzorků z ostatních typů nádrží

Odběr vzorků pro analýzu se provádí stejným způsobem jako u vertikálních válcových nádrží. Odběrné úrovně se stanoví na základě tvaru a rozdělení objemu a výšky nádrže.

### 2.3.3 Odběr vzorků nehomogenních kapalin

Doporučeným postupem odběru reprezentativního vzorku k analýze je automatický odběr z potrubí. Pokud není možné provést automatické vzorkování, lze vzorek k analýze získat ručním vzorkováním potrubí nebo nádrže.

Vzorkování z nádrže se provádí

- odběrem lokálních vzorků k vytvoření složeného vzorku
- odběrem průběžného vzorku
- odběrem vzorku ze všech vrstev

Vzorky získané ručním odběrem z potrubí, se z důvodu nehomogenity kapaliny, považují za lokální vzorky.

Při vzorkování nádrží platí pro úroveň vzorkování lokálních vzorků stejná pravidla jako pro homogenní kapaliny. Složený vzorek lze vytvořit smícháním min. 3 lokálních vzorků z různých úrovní vzorkování, nebo se analyzuje každý lokální vzorek a vypočítá se průměrné složení. Pokud se výsledky analýzy jednotlivých vrstev liší o méně než  $\pm 1 \text{ kg/m}^3$  pro hustotu a  $\pm 0,1 \text{ % (V/V)}$  pro obsah vody, je možné společný vzorek považovat za reprezentativní. [23]

## 2.4. Příprava zkušebních vzorků tuhých paliv a biopaliv

Pro potřeby laboratorních zkoušek se z odebraného vzorku vyděluje společný vzorek, který se dále dělí na vzorek pro stanovení vody a vzorek pro obecný rozbor, nebo zvláštní vzorek pro stanovení obsahu vody. Vzorek pro obecný rozbor je dále možné zpracovat na analytický vzorek.

Úprava odebraného vzorku na vzorek použitelný ke zkoušení probíhá v několika operacích, z nichž základní jsou

- redukce velikosti zrn drcením nebo mletím
- mísení
- zmenšování vzorku dělením

K upravování vzorku se přednostně používají mechanické děliče a drtiče, případně ruční úprava. Ruční dělení vzorků probíhá např. čtvrcením kuželů, metodou zploštělé hromady nebo dalšími způsoby popsány v ČSN ISO 9411.

Úprava se obvykle provádí jednostupňovou, nebo dvoustupňovou metodou. Jednostupňová metoda upravuje vzorek přímo na požadovanou zrnitost a je doporučována k úpravě vzorků do zrnitosti 45 mm.

Dvoustupňová metoda se využívá v případech, kdy není k dispozici vhodný mlýn na jednostupňovou úpravu nebo velikost zrn vzorku přesahuje 45 mm. Při tomto způsobu úpravy se vzorek nadrtí na zrnitost přibližně 20 mm, v případě potřeby se provede zmenšení nebo sušení vzorku a za pomoci dalšího mlýnu se upraví na požadovanou zrnitost. [20] [21] [24]

### 2.4.1. Vzorek pro obecný rozbor

Vzorek pro obecný rozbor, se v případě použití uzavřeného mlýnu zpracovává jednostupňovou metodou a při použití otevřeného mlýnu dvoustupňovou metodou se sušením

do rovnováhy s atmosférou, má rozměr zrna 3,15 mm, ve zvláštních případech vyžadovaných příslušnou normou zrnitost 10 mm, a hmotnost vzorku dle tabulky 17.

| druh paliva          |            | hmotnost vzorku [g] | norma          |
|----------------------|------------|---------------------|----------------|
| Tuhá paliva          | upravená   | min. 600            | ČSN 44 1304    |
|                      | neupravená | min. 2000           |                |
| Hnědé uhlí a lignity |            | 500                 | ČSN ISO 5069-2 |
| Tuhá biopaliva       |            | min. 80             | ČSN EN 14780   |

Tab. 17: Hmotnost vzorku pro obecný rozbor dle druhu paliva

## 2.4.2. Vzorek pro stanovení vody

Vzorek pro stanovení vody odebraný ze společného vzorku a zvláštní vzorek pro stanovení vody lze použít ke stanovení veškeré nebo zbylé vody. Vzorek musí mít zrnitost 3,15 mm a min. hmotnost danou tabulkou 17.

Vzorek pro stanovení veškeré vody se připravuje jednostupňovou metodou rozemletím v uzavřeném mlýnu přímo na hodnotu 3,15 mm a provede se zmenšení na požadovanou hmotnost.

Vzorek pro stanovení zbylé vody se připravuje jednostupňovým postupem a následným sušením vzorku do rovnováhy s atmosférou, nebo obvyklejší dvoustupňovou metodou. Při použití dvoustupňové metody se vzorek rozemele přibližně na zrnitost 20 mm, suší se do rovnováhy s atmosférou a následně se rozemele na zrnitost 3,15 mm. V případě potřeby se vzorek zmenší na požadovanou hmotnost. [20] [21] [24]

## 2.4.3. Analytický vzorek

Analytický vzorek se připravuje rozemletím vzorku pro obecný rozbor na zrnitost 0,212 mm, ve zvláštních případech dle příslušné normy na zrnitost 1 mm. Hmotnost vzorku závisí na druhu paliva a je dána tabulkou 18. [20] [21] [24]

| druh paliva          |            | hmotnost vzorku [g] | norma          |
|----------------------|------------|---------------------|----------------|
| Tuhá paliva          | upravená   | min. 85             | ČSN 44 1304    |
|                      | neupravená |                     |                |
| Hnědé uhlí a lignity |            | 250                 | ČSN ISO 5069-2 |
| Tuhá biopaliva       |            | min. 10             | ČSN EN 14780   |

Tab. 18: Hmotnost vzorku dle typu paliva

Obsah vody v analytickém vzorku se určuje dle metody stanovení vody v analytickém vzorku pro příslušný druh paliva. Metoda je popsána v kapitole 3.1.4.4.

## 2.5. Kapalná paliva a biopaliva

Pro kapalná paliva a biopaliva není normou zavedena jednotná úprava odebraných vzorků na zkušební vzorky. Zkušební vzorky pro stanovení jednotlivých vlastností a jakostních znaků paliva se připravují dle pokynů uvedených v příslušné normě. [23]

### 3. Měření energetických vlastností paliv

Zkoušky vlastností paliva by měly být prováděny kvalifikovanou osobou a musí probíhat za podmínek stanovených v normě příslušné metody. Pokud není možné zajistit podmínky dané normou, provádí se kalibrace zařízení nebo tzv. slepý pokus ke stanovení odchylek od požadovaných podmínek. Slepý pokus spočívá v provedení zkoušky s referenčním materiálem a porovnání naměřených hodnot s certifikovanými hodnotami referenčního materiálu. Slepého pokusu se využívá hlavně ke stanovení obsahu prvků ovlivňujících měření v materiálu vybavení, které se používá k provedení zkoušky.

Hodnota žádané vlastnosti musí být stanovena, pokud příslušná norma neurčuje jiný způsob, jako průměr dvou duplicitních hodnot, které vyhovují shodnosti měření dle normy dané metody.

O provedení zkoušky musí být sepsán protokol, který obsahuje následující informace

- identifikaci laboratoře a datum zkoušky
- identifikaci zkoušeného paliva (vzorku)
- odkaz na normu, dle které se vzorek zkouší
- použitou metodu stanovení
- výsledky zkoušky včetně jednotek, ve kterých je výsledek vyjádřen
- neobvyklé jevy a okolnosti během zkoušky
- použití postupu mimo normu nebo postupu pokládaného za volitelné
- další specifické údaje požadované příslušnou normou [25]

#### 3.1. Vlhkost

##### 3.1.1. Tuhá paliva a biopaliva

Metody používané k měření vlhkosti lze rozdělit podle základních kritérií:

- Metody přímé
  - váhová (gravimetrická)
  - destilační
- Metody nepřímé
  - Metody založené na stanovení vlhkosti na základě specifických vlastností vody
    - metody založené na odezvě některých chemických reakcí (metoda Karl Fischera, atd.)
    - pohltivost elektromagnetického záření vysokých frekvencí
    - spektrometrická metoda (NIR)
    - metoda nukleární magnetické rezonance (NMR)
    - metoda pohlcování gama a rentgenového záření
    - měření útlumu mikrovlnné energie
  - Metody založené na měření jiných veličin v souvislosti s obsahem vody
    - metody zaměřené na změnu elektrických vlastností materiálu (odporové, kapacitní, indukční)
    - metody zaměřené na změnu tepelných vlastností materiálu (změna součinitele tepelné vodivosti) [25]

### 3.1.1.1. Metody přímé

Metody přímé jsou laboratorní destruktivní metody a slouží ke stanovení obsahu vody ve všech druzích tuhých paliv a biopaliv. Princip je založen na stanovení vlhkosti oddělením vody od pevné fáze. Z principu vyplývá, že tyto metody jsou vysoce přesné, časově náročné na přípravu vzorku a provedení zkoušky.

Mezi přímé metody řadíme metodu gravimetrickou a destilační (xylenovou). Destilační metoda se primárně používá ke stanovení obsahu vody kapalných paliv, ale je použitelná i pro měření vlhkosti tuhých paliv a biopaliv. Obvykle se však používá gravimetrická metoda z důvodu jednoduchosti provedení zkoušky. Obě metody jsou podrobně popsány na konci kapitoly.

### 3.1.1.2. Metody nepřímé

Nepřímé metody lze podle principu rozdělit na dvě skupiny

- metody založené na stanovení vlhkosti na základě specifických vlastností vody
- metody založené na měření jiných veličin v souvislosti s obsahem vody

Základním znakem metod založených na měření specifických vlastností vody je stanovení obsahu vody během několika sekund a poměrně vysoká přesnost, proto se používají k on-line měření vlhkosti biopaliv, případně lze použít i pro uhelná paliva. Podle principu vyhodnocování vlhkosti lze metody aplikovat na množství materiálu, kdy je potřeba odebrat vzorek pro mimo proud a následně ho vyhodnotit, a tok materiálu, kdy je vlhkost materiálu v proudu vyhodnocena bez nutnosti odběru.

| metoda                                                                     | aplikace na množství (M)<br>nebo tok materiálu (T) | chyba<br>[%] |
|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------|
| metody založené na odezvě chemických reakcí<br>(metoda Karl Fischera, aj.) | M                                                  | 0,3 ÷ 4      |
| metoda pohltivost elektromagnetického záření<br>vysokých frekvencí         | M, T                                               | 0,1 ÷ 6      |
| spektrometrická metoda (NIR)                                               | T                                                  | 0,3 ÷ 7      |
| metoda nukleární magnetické rezonance (NMR)                                | M<br>T (pouze dřevní štěpka)                       | 0,3          |
| metoda pohlcování gama a rentgenového záření                               | M (pro hmotnost do 2kg)                            | 2            |
| metoda měření útlumu mikrovlnné energie                                    | T                                                  | 2            |

Tab. 19: Použitelnost nepřímých metod [25]

Za nevýhody těchto metod lze považovat složitost a rozměrnost měřících zařízení a jejich vysokou pořizovací cenu.

Metody založené na měření jiných veličin souvisejících s obsahem vody slouží hlavně k orientačnímu měření vlhkosti velkých kusů biopaliva. Podle změny sledované vlastnosti se metody dělí na metody:

- zaměřené na změnu elektrických vlastností materiálu (odporové, kapacitní, indukční)
- zaměřené na změnu tepelných vlastností materiálu (změna součinitele tepelné vodivosti) [25]

### 3.1.2. Kapalná paliva

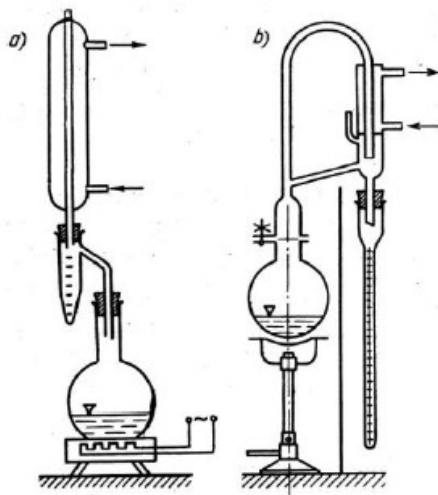
Vlhkost kapalných paliv se stanovuje výhradně laboratorní metodou, obvykle xyleneou metodou (azeotropická destilace) dle ČSN 65 6062. Při obsahu vody pod 0,03 % (m/m) je vhodné použití coulometrické titrační metody podle Karl Fischera, popsané v ČSN EN ISO 12937.

Coulometrická metoda podle Karl Fischera vyžaduje čistý a jasný vzorek bez kapek vody a mechanických nečistot. V případě, že vzorek neodpovídá požadavkům, se před homogenizací míchadlem přidá díl roztoku dioktysulfosukcinátu sodného (dokusat). Princip stanovení spočívá v titraci vzorku v coulometrickém přístroji podle Karl Fischera, kdy titrací vzniká jód. Jód se detekuje a podle Faradayova zákona se množství vody stanoví přímou úměrou k celkovému integrovanému proudu vzorku. [26]

Stanovení vody destilační metodou je použitelné pro všechna kapalná paliva a pracuje na principu azeotropické destilace vzorku vhodným ve vodě nerozpustným rozpouštědlem. Z množství získané vody se určí obsah vody v palivu.

### 3.1.3. Destilační metoda

Referenční laboratorní metoda pro stanovení obsahu vody v kapalných palivech, která je využitelná i pro tuhá paliva. Pro zkoušení tuhých paliv je nutné vzorky nadrtit a kapalně vzorky, odebrané dle ISO 3170 nebo ISO 3171, protřepávat po dobu 5 min. Viskózní a parafinické vzorky se předehtřívají na  $40 \div 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , aby je bylo možné upravit způsobem pro kapalně vzorky.



Obr. 11: Destilační aparatura: a) s kahanem  
b) s el. ohřevem [27]

Zkouška probíhá na destilační aparatuře, která se skládá z destilační nádoby, jímadla, chladiče a zařízení pro ohřev (kahan, el. ohřev). Podle druhu zkoušeného paliva se k destilaci používá vhodné ve vodě nerozpustné rozpouštědlo, které se během zkoušky vrací z jímadla zpět do destilační nádoby. [28]

| rozpouštědlo                                                      | druh paliva                                                      |
|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| toluen<br>xylen<br>technický                                      | ropa s asfalty, motorové ropné frakce, zbytkové TTO, tuhá paliva |
| ropná frakce s bodem varu $100 \div 200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ | ropa, mazuty                                                     |

Tab. 20: Rozpouštědla dle typu paliva [28]

### 3.1.3.1. Postup

Vzorek o objemu 100 cm<sup>3</sup> s přesností 1 %, nebo hmotnosti 100 g v případě pevných vzorků, se vloží do destilační baňky a přelije se 100 ml rozpouštědla. Rozpouštědlo je možné použít k vymytí odběrné nádoby, kdy postupně provedou oplachy s 50, 25 a 25 ml rozpouštědla. Pokud má vzorek vysoký bod varu, lze použít prostředky k jeho snížení, např. skleněné kuličky.

Destilační baňka se umístí do destilační aparatury a provede se její utěsnění. Po utěsnění probíhá ohřev baňky na teplotu bodu varu vzorku a následná destilace rychlostí 2 ÷ 5 kapky destilátu/s. Destilace se ukončí v okamžiku, kdy dojde k zastavení přírůstku množství vody v jímadle.

Obsah jímadla se během zkoušky obvykle zakalí, proto se k odstranění kalnosti provede ohřev jímadla v horké vodě a následné ochlazení na laboratorní teplotu. Skleněnou tyčinkou se pak setře voda z vnitřní stěny jímadla a chladiče. Získané množství vody se zaokrouhlí na nejbližší hodnotu stupnice jímadla. [28]

### 3.1.3.2. Výpočet

Množství celkové vody obsažené v kapalném palivu se určí z množství destilátu pomocí vztahu: [28]

$$X = \frac{V_0}{V} \cdot 100$$

X ... množství celkové vody v palivu [% (V/V)]  
V<sub>0</sub> ... množství vody získané destilací [cm<sup>3</sup>]  
V ... objem vzorku [cm<sup>3</sup>]

Množství vody v pevném vzorku podle stavu se vypočte z rovnice: [28]

$$X = \frac{V_0}{M} \cdot 100$$

X ... množství vody v palivu dle stavu [% (m/m)]  
V<sub>0</sub> ... množství vody získané destilací [cm<sup>3</sup>]  
M ... hmotnost vzorku [g]

### 3.1.4. Gravimetrická metoda

Laboratorní referenční metoda vhodná k měření obsahu vody všech druhů tuhých paliv (ČSN 44 1377) a biopaliv (ČSN EN 14774). Lze měřit obsah veškeré, hrubé, zbylé vody a vody obsažené v analytickém vzorku.



Obr. 12: Laboratorní sušárna [29]



Obr. 13: Sušící halogenové váhy [30]



Princip spočívá v měření úbytku vlhkosti paliva během sušení v sušárně, nebo halogenových, či infračervených, sušících váhách — zrychlená metoda stanovení popsaná v ČSN 44 1375. K sušení se používají sušárny s regulací teploty a možností 3 ÷ 5 plynulých výměn vzduchu za hodinu.

### 3.1.4.1. Hrubá voda

Na zvážení podnos se umístí vzorek s maximální velikostí zrna 20 mm. Hmotnost vzorku musí být více než 0,1 násobek hmotnosti navážky, ne méně než 500 g. Vzorek se na podnose rovnoměrně rozprostře a podnos se vzorkem se zváží s přesností 0,05 % hmotnosti navážky.

Vzorek s velkým obsahem vody je možné nechat předsoušet v místnosti s ventilací nebo v sušárně s teplotou blízkou teplotě v místnosti. Předsoušení se možné po dobu až 8 h.

Sušení pro stanovení obsahu vody probíhá při teplotě místnosti nebo v sušárně při max. teplotách udaných tabulkou. Vzorek se každou hodinu váží a následně promíchá, aby nedošlo ke ztrátě vzorku. Sušení se ukončí ve chvíli, kdy je rozdíl mezi dvěma váženími menší než tabelovaná hodnota.

| materiál             | max. teplota v sušárně [°C] | rozdíl hmotností [% hm.] |
|----------------------|-----------------------------|--------------------------|
| černé uhlí           | 50 ± 5                      | 0,1                      |
| hnědé uhlí a lignity | 40 ± 5                      | 0,3                      |

Tab. 21: Parametry sušení v sušárně při stanovení obsahu hrubé vody [31]

Množství hrubé vody  $W_{\text{ex}}$  se vypočte dle vztahu: [31]

$$W_{\text{ex}} = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

$W_{\text{ex}}$  ... množství hrubé vody v palivu [% (m/m)]  
 $m_1$  ... úbytek hmotnosti během sušení [g]  
 $m$  ... hmotnost vzorku [g]

### 3.1.4.2. Zbylá voda

Vzorek o hmotnosti 10 g a maximální velikosti zrna 3,15 mm se umístí do zvážené váženky. Váženka se vzorkem se umístí do sušárny o teplotě 105 ÷ 110 °C. Vzorky se při této teplotě suší po dobu 60 min pro černé uhlí a 90 min pro hnědé uhlí

Po dokončení sušení se váženka zakryje víčkem, ochladí se po dobu 2 ÷ 3 min na kovové podložce při teplotě místnosti a dochladí se v exsikátoru. Ochlazený vzorek se zváží a kontrolně se suší při teplotě místnosti po dobu 30 min, nebo do rozdílu 0,1 % mezi dvěma váženími.

Lze provést i zrychlené stanovení za pomoci halogenových, nebo infračervených, sušících vah. Požadavky na vzorek a dobu sušení jsou stejné, váhy za operátora sami registrují hmotnost vzorku po sušení a provádí kontrolní sušení.

Výpočet množství zbylé vody dle vztahu: [31]

$$W_{\text{h}} = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

$W_{\text{h}}$  ... množství zbylé vody v palivu [% (m/m)]  
 $m_1$  ... úbytek hmotnosti během sušení [g]  
 $m$  ... hmotnost vzorku [g]

### 3.1.4.3. Veškerá voda

Obsah veškeré vody v tuhých palivech lze stanovit jednostupňovou nebo dvoustupňovou metodou.

Jednostupňová metoda spočívá v sušení vzorku o hmotnosti min. 10 g a velikosti zrna do 3,15 mm. Vzorek se suší v sušárně při teplotě 105 ÷ 110 °C obdobným způsobem, jako při stanovení hrubé vody. Množství veškeré vody v tuhém palivu se určí z rovnice: [31]

$$W_t = \frac{m_1}{m} \cdot 100$$

$W_t$  ... množství veškeré vody v palivu [% (m/m)]  
 $m_1$  ... úbytek hmotnosti během sušení [g]  
 $m$  ... hmotnost vzorku [g]

K určení obsahu veškeré vody v původním stavu tuhého paliva se používá dvoustupňová metoda, která spočívá v součtu vody hrubé a zbylé dle vztahu: [31]

$$W_t^r = W_{ex}^r + W_h \cdot \frac{100 - W_{ex}^r}{100}$$

kde  $W_t^r$  ... množství veškeré vody v původním stavu palivu [% (m/m)]  
 $W_{ex}^r$  ... množství hrubé vody v původním stavu palivu [% (m/m)]  
 $W_h$  ... množství zbylé vody v palivu [% (m/m)]

Veškerá voda v tuhých biopalivech se určuje referenční metodou sušením v sušárně dle ČSN EN 14774-1, nebo zjednodušenou metodou, dle ČSN EN 14 774-2 v případě, že není požadována vysoká přesnost (rutinní kontrola v místě výroby, aj.).

Při stanovení referenční metodou se zváží dvě identické prázdné misky s přesností 0,1 g, do jedné z misek se nasype vzorek o hmotnosti min. 300 g (obvykle 500 g) a rovnoměrně se se rozprostře. Obě misky se umístí do sušárny předehřáté na 105 ± 2 °C, kde se suší do doby, kdy je rozdíl 0,2% mezi dvěma váženími misky se vzorkem v periodě 60 minut. Po dokončení sušení se obě misky zváží a obsah veškeré vody se vypočte dle vztahu: [32]

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) - (m_4 - m_5) + m_6}{(m_2 - m_1)} \cdot 100$$

$M_{ar}$  ... množství veškeré vody v palivu [% (m/m)]  
 $m_1$  ... hmotnost prázdné misky [g]  
 $m_2$  ... hmotnost misky se vzorkem [g]  
 $m_3$  ... hmotnost misky se vzorkem po sušení [g]  
 $m_4$  ... hmotnost referenční misky [g]  
 $m_5$  ... hmotnost referenční misky po sušení [g]  
 $m_6$  ... hmotnost vlhkosti zachycené v obale [g]

Rozdíl hmotností prázdné (referenční) misky zohledňuje vliv vztlaku, který vzniká během ohřevu misek.

Zjednodušená metoda má stejný princip jako metoda referenční, ale zanedbává vliv vztlaku. Množství veškeré vody se určí ze vztahu: [33]

$$M_{ar} = \frac{(m_2 - m_3) + m_4}{(m_2 - m_1)} \cdot 100$$

$M_{ar}$  ... množství veškeré vody v palivu [% (m/m)]  
 $m_4$  ... hmotnost vlhkosti zachycené v obale [g]

### 3.1.4.5. Voda v analytickém vzorku

Z analytického vzorku tuhého paliva se odebere vzorek o hmotnosti 1 g a velikosti zrna do 10 mm a umístí se do zvážené váženky s přesností na 0,1 mg. Váženka se vloží do sušárny předehřáté na teplotu  $105 \div 110$  °C a suší se po dobu:

- 30 minut pro černá uhlí
- 60 minut pro hnědá uhlí

Po dokončení sušení se váženka uzavře víčkem,  $2 \div 3$  min se ochlazuje na vzduchu a na teplotu místnosti se dochladí v exsikátoru. Provede se měření hmotnosti vzorku a kontrolní sušení po dobu 30 min, nebo do rozdílu 0,001 g mezi dvěma váženími. [31]

Stanovení obsahu vody v analytickém vzorku biopaliva probíhá na stejném principu jako u tuhých paliv. Sušení však probíhá do dosažení konstantní hmotnosti vzorku. Za konstantní hmotnost se považuje stav, kdy rozdíl mezi dvěma váženími provedenými v intervalu 60 min je menší než 1 mg. Běžně je konstantní hmotnosti dosaženo za  $2 \div 3$  hodiny.

Obsah vody  $M_{ad}$  ( $W^a$ ) v analytickém vzorku tuhých paliv i biopaliv je dán rovnicí: [34]

$$M_{ad} = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100$$

$M_{ad}$  ... množství vody v analyt. vzorku [% (m/m)]  
 $m_1$  ... hmotnost prázdného misky [g]  
 $m_2$  ... hmotnost misky se vzorkem [g]  
 $m_3$  ... hmotnost misky se vzorkem po sušení [g]

Ke zrychlenému stanovení vody v analytickém vzorku je možné použít halogenové (infračervené) sušící váhy, které přímo určí hodnotu množství vody v analytickém vzorku paliva.

## 3.2. Spalné teplo a výhřevnost

| typ paliva                 | norma        |
|----------------------------|--------------|
| Tuhá paliva                | ČSN ISO 1928 |
| Tuhá biopaliva             | ČSN EN 14918 |
| Kapalná paliva a biopaliva | ČSN 65 6169  |

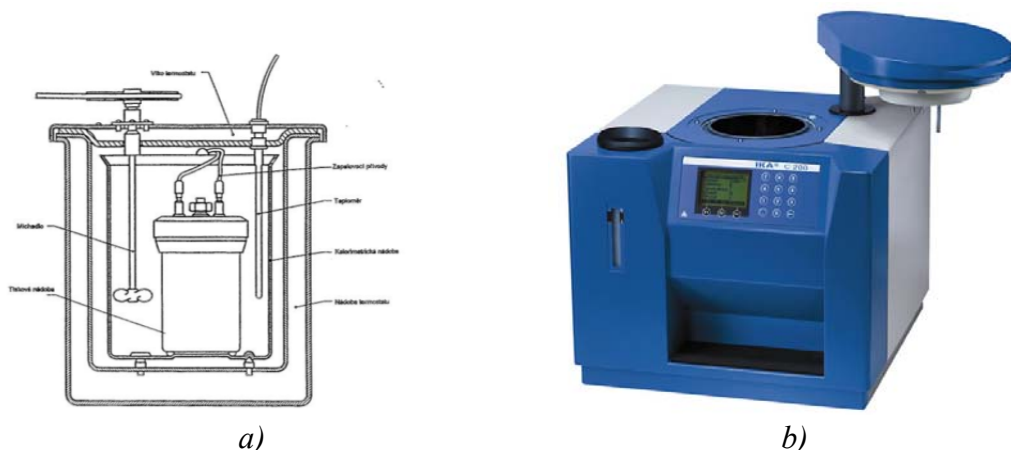
Tab. 22: Normalizace dle typu paliva

Pro tuhá i kapalná paliva a biopaliva se používá jednotný způsob stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou a určení výhřevnosti ze získaných hodnot.

### 3.2.1. Spalné teplo

Podstatou metody je spálení vzorku v kalorimetrické bombě kalorimetru a změření tepla uvolněného spálením vzorku a pomocných spalovacích látek. Ze získaného tepla je po odečtu dodatkových reakcí stanovena hodnota spalného tepla.

Zkouška je založena na úplném spálení zkoušeného kapalného paliva v kalorimetrické tlakové nádobě, tzv. bombě, v prostředí stlačeného kyslíku nasyceného vodní parou. Změří se množství tepla, které se uvolnilo při spálení paliva a pomocných látek, při vzniku vodních roztoků kyseliny dusičné a sírové v podmínkách zkoušky a vypočítá se spalné teplo.



Obr. 14: Kalorimetr: a) klasický [27]; b) automatizovaný (IKA C 200) [36]

### 3.2.1.1. Přístroje pro měření

Zkouška se provádí v kalorimetrickém systému, kalorimetru, jehož součástí je:

- tlaková nádoba s kelímkem pro spalování při tlaku do 4 MPa – kalorimetrická bomba
- kalorimetrická nádoba
- míchadlo s konstantní rychlostí
- zařízení pro měření teploty – odporové teploměry, termistory, alternativní měřicí sondy
- termostat – plášť kolem kalorimetrické nádoby se vzduchovou mezerou 10 mm mezi kalorimetrickou nádobou a termostatem
- zapalovací obvod – elektrický obvod pro zapálení vzorku ve zkušebním kelímku [35]

Kalorimetry se dělí na skupiny podle

- konstantní hmotnosti
  - kalorimetr s konstantní hmotností vody
  - kalorimetr s konstantní hmotností kalorimetru
- tepelné výměny kalorimetru s okolím

V současnosti se vyrábí automatizované, obvykle izoperibolické, kalorimetry, které zjednodušují proces zkoušky a poskytují hodnoty o stejné přesnosti jako klasické kalorimetry.

| Typ kalorimetru | definiční podmínka                                                                        |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| diatermický     | $T_{\text{bomba}} \neq T_{\text{plášť}}$                                                  |
| adiabatický     | $T_{\text{bomba}} = T_{\text{plášť}}$                                                     |
| izoperibolický  | $T_{\text{bomba}} - T_{\text{plášť}} \rightarrow 0 \text{ K, max. odchylka } 3 \text{ K}$ |
| aneroidní       | bez tekutin $\rightarrow$ kovový blok místo kalorimetrické nádoby                         |

Tab. 23: Typy kalorimetrů [35]

### 3.2.1.2. Postup pro klasický kalorimetr

Přesný postup stanovení je popsán v normě upravující stanovení spalného tepla a výhřevnosti pro příslušný typ paliva.

Postup provedení zkoušky lze zjednodušeně rozdělit na tři části:

- stanovení efektivní tepelné kapacity kalorimetru  $C_k$  ( $\epsilon$ ) pomocí kalibrační látky
- příprava kilometrické bomby, spálení zkušební vzorku a stanovení teplotního rozdílu kapaliny v kalorimetru
- výpočet korekce měření – oprava na síru a teplotního vzestupu podle použitého typu kalorimetru

Výpočet spalného tepla při konstantním objemu  $q_{v,gr}$  se provede podle vztahu: [35]

$$q_{v,gr} = \frac{\epsilon_{(n)} \cdot \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \cdot q_{v,2}}{m_1} - \frac{Q_{sulp}}{m_1}$$

$q_{v,gr}$  ... spalné teplo paliva při konstantním objemu v analyzovaném stavu [J/g]

$\theta$  ... teplotní vzestup [K]

$\epsilon_{(n)}$  ... průměrná hodnota efektivní tepelné kapacity kalorimetru [J/g]

$Q_{fuse}$  ... podíl tepla ze spálení zapalovacího prostředku [J]

$Q_{ign}$  ... podíl tepla z oxidace zapalovacího drátku [J]

$Q_N$  ... podíl tepla uvolněného vznikem kyseliny dusičné [J]

$q_{v,2}$  ... spalné teplo pomocné spalovací látky při konstantním objemu [J/g]

$Q_{sulp}$  ... oprava na síru [J]

$m_1$  ... hmotnost vzorku [g]

$m_2$  ... hmotnost pomocné spalovací látky [g]

Spalné teplo při konstantním objemu  $q_{v,gr}$  slouží pouze k přepočtu na jiné stavy vzorku. Z praktických důvodů se spalné teplo přepočítává z konstantního objemu na bezvodý stav  $q_{v,gr,d}$  ( $Q_s$ ) rovnicí: [35]

$$q_{v,gr,d} = q_{v,gr} \cdot \frac{100}{100 - M}$$

$q_{v,gr,d}$  ... spalné teplo při konst. objemu v bezvodém stavu [J/g]

$q_{v,gr}$  ... spalné teplo při konst. objemu [J/g]

$M$  ... obsah vody v analytickém vzorku [% (m/m)]

### 3.5.2.3. Postup pro automatizovaný kalorimetr

Zvážený vzorek se umístí do spalovacího kelímku v kalorimetrické bombě, připraví se zapalovací element a na dno bomby se nalije 1 ÷ 10 ml destilované vody z důvodu ochrany nádoby a absorpce oxidů síry. Bomba se uzavře, tlakuje se kyslíkem na 3 MPa a na víko bomby se upevní zapalovací okruh.

| typ paliva                 | zkušební vzorek                                |
|----------------------------|------------------------------------------------|
| Tuhá paliva a biopaliva    | 1 g analytického vzorku                        |
| Kapalná paliva a biopaliva | 1 g vzorku připraveného dle ISO 3170, ISO 3171 |

Tab. 24: Zkušební vzorky podle typu paliva

Kalorimetr se připraví k provedení zkoušky dle pokynů výrobce, např. naplnění vodou, a bomba se vloží do kalorimetru. Podle pokynů výrobce se zadají parametry zkoušky, jako např. hmotnost vzorku a případně pomocné spalovací látky spolu s její výhřevností, a zkouška se spustí. Kalorimetr provede spálení vzorku a měření teploty vodní lázně kalorimetru. Z naměřených teplot určí teplotní vzestup a provede korekce. Výstupem zkoušky je přímo hodnota spalného tepla  $Q_s$  [J/g].

### 3.2.2. Výhřevnost

Výhřevnost při konstantním tlaku  $q_{p,net,m}$  ( $Q_v$ ) s uvažováním všech změn obsahu vody se ze spalného tepla určí dle vztahu: [35]

$$q_{p,net,m} = \{q_{v,gr,d} - 212w(H)_d - 0,8[w(O)_d + w(N)_d] \cdot (1 - 0,01 \cdot M_T)\}$$

$q_{p,net,m}$  ... výhřevnost při konst. tlaku s obsahem vody  $M_T$  [J/g]

$q_{v,gr,d}$  ... spalné teplo při konst. objemu v bezvodém stavu [J/g]

$w(X)_d$  ... obsah prvku v bezvodém stavu paliva [% (m/m)]

$M_T$  ... obsah vody, pro který se požaduje výpočet [% (m/m)]

Pokud není nutné uvažovat všechny změny stavu vody, lze výpočet výhřevnosti  $Q_i^r$  ( $Q_v$ ) zjednodušit. [35]

$$Q_i^r = Q_s - r \cdot (W^r + 8,94 \cdot H_2)$$

$Q_i^r$  ... výhřevnost paliva [kJ/kg]

$Q_s$  ... spalné teplo [kJ/kg]

$r$  ... koeficient odpovídající obsahu

1% vody ve vzorku při 25 °C

$W^r$  ... obsah vody v palivu [% (m/m)]

$H$  ... obsah vodíku v palivu [% (m/m)]

### 3.3. Popelnatost

Podstatou metody stanovení množství popela je zahřívání vzorku na teplotu, při které dochází k odpaření vody, vyhořívání hořlaviny ve vzorku paliva specifikovanou rychlostí a udržování vzorku při této teplotě do dosažení konstantní hmotnosti. Obsah popela se určí z hmotnosti zbytku vzorku po spálení.

| Typ paliva     | Norma           |
|----------------|-----------------|
| Tuhá paliva    | ČSN ISO 1171    |
| Tuhá biopaliva | ČSN EN 14775    |
| Kapalná paliva | ČSN EN ISO 6245 |

Tab. 25: Normalizace dle typu paliva

Spalování vzorku probíhá v elektrických muflových pecích s regulací teploty a možností plynulé výměny vzduchu. Spalovací kelímky musí být vyrobeny z vhodných materiálů, např. křemík, platina, porcelán. [37]



Obr. 15: Muflová pec [38]

### 3.3.1. Postup pro tuhá paliva

Na čistou zváženou misku se rovnoměrně rozprostře analytický vzorek pro obecný rozbor, připravený dle normy pro příslušný druh paliva, o hmotnosti 1 g s přesností 0,1 mg.

Miska se umístí do pece o teplotě místnosti, rovnoměrně se zvyšuje teplota po dobu 60 minut na 500°C a tato teplota se udržuje po dobu:

- 30 min pro černé uhlí
- 60 min pro hnědé uhlí

Zvýšení teploty pece na  $815 \pm 10$  °C, nebo přemístění do druhé, předehřáté, pece, a žíhání na dané teplotě nejméně 60 min.

Po ukončení žíhání se vzorek vyjme z pece, při teplotě místnosti se po dobu 10 min ochlazuje na kovové podložce a dochladí se v exsikátoru.

Zvážení ochlazené misky s přesností 0,1 mg.

V případě pochybností o dokonalém spálení se vzorek dále žihá v 15 min intervalech, dokud úbytek hmotnosti mezi intervaly není 1 mg. [37]

### 3.3.2 Postup pro tuhá biopaliva

Čistá prázdná miska se žihá v peci o teplotě  $550 \pm 10$ °C po 60 min. Po dokončení žíhání se miska vyjme, na kovové podložce se při teplotě místnosti ochlazuje po dobu 5 ÷ 10 min a dochladí se v exsikátoru bez vysoušedla. Ochlazená miska se zváží s přesností 0,1 mg.

Do misky se odváží 1 g vzorku pro obecné zkoušení, vzorek se rovnoměrně rozprostře a vloží se do chladné pece.

Vzorek se začne ohřívat na teplotu 250 °C rychlostí 5 °C/min, následně je stejnou rychlostí (po dobu 60 min) ohříván na teplotu  $550 \pm 10$  °C a žihán na dané teplotě po 120 min.

Miska se vzorkem se vyjme z pece, na kovové podložce se 5 ÷ 10 min ochlazuje při teplotě vzduchu a dochladí se v exsikátoru bez vysoušedla.

Zvážení ochlazené misky s přesností 0,1 mg.

V případě pochybností o dokonalém spálení se vzorek dále žihá v 30 min intervalech, dokud úbytek hmotnosti mezi intervaly není menší než 0,2 mg. [39]

### 3.3.3. Postup pro kapalná paliva

K provedení měření je nutná homogenizace vzorku odebraného dle ČSN ISO 3170 nebo ČSN ISO 3171. Homogenizace tekutých vzorků se provádí ručním mícháním a třepáním, nebo pomocí homogenizéru. Viskózní a tuhé vzorky se ohřívají, dokud není dosaženo dostatečné tekutosti, a poté se homogenizují jako tekuté vzorky. Pokud není vizuálně homogenního vzorku dosaženo ani po použití homogenizéru, tak je nutné vzorek vyřadit a připravit nový.

Podle velikosti vzorku se vybere spalovací kelímek vhodné velikosti. Kelímek se žihá při teplotě 700 ÷ 800 °C po dobu 10 min, ochladí se v exsikátoru a zváží se s přesností 0,1 mg. Žíhání se opakuje do doby, kdy rozdíl mezi dvěma váženými je větší než 0,5 mg.

Do kelímku se nalije zkušební vzorek o hmotnosti vybrané podle množství očekávaného popela (max. 100 g vzorku na 20 mg popela) a vloží se do pece.

| očekávaná hmotnost popela [mg] | očekávané množství popela [% (m/m)] | hmotnost zkušební vzorku [g] |
|--------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 20                             | 0,18                                | 10                           |
| 20                             | 0,10                                | 20                           |
| 20                             | 0,05                                | 40                           |
| 20                             | 0,04                                | 50                           |
| 20                             | 0,02                                | 100                          |
| 10                             | 0,01                                | 100                          |
| 1                              | 0,001                               | 100                          |

Tab. 26: Závislost hmotnosti zkušební vzorku na množství popela [40]

Zahřívání vzorku na teplotu, při které vzorek hoří mírným stejnosměrným plamenem těsně nad povrchem, a setrvání na této teplotě do doby, než plamen ustane a ze vzorku zbyde pouze uhlík a popel.

Pokud během zahřívání vzorek pění, bublá a případně ztrácí hmotu mimo kelímek, v důsledku obsahu většího množství vody, je nutné ho vyřadit a do dalšího vzorku přidat 1 ÷ 2 ml 2 – propanolu ( $C_3H_8O$ ). Při přetrvávání problému se do nového vzorku před zahříváním přidají proužky bez popelnatého filtračního papíru, směs 5 ml 2 – propanolu s 5 ml toluenu a během zahřívání se přidá směs 3 ml 2 – propanolu s 2 ml toluenu.

Pokud nedojde k dokonalému spálení vzorku na uhlík a popel, je nutné přidat ke vzorku vhodná rozpouštědla a vzorek opětovně zahřát, aby došlo k požadovanému dokonalému spálení.

Zbytek vzorku, obsahující pouze popel a uhlík, se žihá při teplotě  $775 \pm 25$  °C do chvíle, kdy z kelímku zmizí veškerý zuhelnatělý materiál.

Kelímek se vzorkem se v exsikátoru ochladí, zváží a znovu se žihá v intervalech 20 ÷ 30 min do doby, kdy rozdíl mezi dvěma váženími bude menší 0,5 mg. [40]

### 3.3.4. Výpočet množství popela

Množství popela tuhých paliv a biopaliv v původním stavu  $A^r$  v % (m/m) se vypočte podle vztahu: [37]

$$A^r = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

$m_1$  ... hmotnost prázdné misky [g]  
 $m_2$  ... hmotnost misky se vzorkem [g]  
 $m_3$  ... hmotnost misky se vzorkem po spálení [g]

Množství popela lze na bezvodý stav přepočítat podle ČSN EN 15 296, nebo určit množství popela v bezvodém stavu  $A_d$  v % (m/m) podle vztahu: [39]

$$A_d = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$M_{ad}$  ... obsah vody v palivu [% (m/m)]

Množství popela v obecném vzorku kapalných paliv a biopaliv  $A$  v % (m/m) se stanoví podle vztahu: [40]

$$A = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100$$

$m_0$  ... úbytek hmotnosti vzorku [g]  
 $m_1$  ... hmotnost vzorku [g]



### 3.4. Prchavá hořlavina

V praxi mohou nastat případy, kdy nám u tuhých paliv a biopaliv nestačí výpočet celkové hořlaviny z hrubého rozboru paliva a je nutné, z hlediska konstrukce a provozu kotlů, stanovit podíl prchavé hořlaviny v celkové hořlavině.

| druh paliva          | norma          |
|----------------------|----------------|
| černé uhlí a koks    | ČSN ISO 562    |
| hnědé uhlí a lignity | ČSN ISO 5071-1 |
| tuhá biopaliva       | ČSN EN 15148   |

Tab. 27: Normalizace zkoušky dle typu paliva

Ke stanovení prchavé hořlaviny se používá metoda založená na úbytku hmotnosti vzorku, který byl spálen za standartních podmínek bez přístupu vzduchu. Spalování probíhá v uzavřených křemenných kelímcích v elektricky vyhřívané peci při teplotě  $900 \pm 5$  °C. Při zkoušce může dojít ke ztrátě popeloviny vázané ve vzorku, což ovlivňuje získané výsledky prchavé hořlaviny. Výše ztráty popeloviny závisí na složení a množství minerálů v popelu. Je proto nutné vždy posoudit míru ovlivnění výsledku zkoušky ztrátou popeloviny a v případě ovlivnění nad přijatelnou mez použít jinou vhodnou metodu ke stanovení prchavé hořlaviny. [41]

#### 3.4.1. Postup stanovení

Před zahájením zkoušky se provede kontrola teploty v peci tak, že se do pece vyhřáté na  $900 \pm 5$  °C ( $\pm 10$  °C pro biopaliva) vloží stojan s kelímkem, nebo s více kelímkami, a pomocí termočlánku se zkontroluje teplota a rovnoměrnost teplotního pásma kolem kelímku. V případě potřeby se provede korekce, aby bylo dosaženo zkušebních podmínek.

Do stojanu se umístí kelímek s víčkem a stojan se vloží do pece vyhřáté na  $900 \pm 5$  °C ( $\pm 10$  °C pro biopaliva). Kelímek s víčkem je v peci zahříván po dobu 7 min, následně je vyjmut z pece, ochlazen na kovové podložce na teplotu místnosti a zvážen s přesností 0,1 mg.

Do ochlazeného kelímku je naváženo 1 g analytického vzorku, připraveného dle normy pro příslušný typ paliva, s přesností 0,1 mg. Vzorek se v kelímku rovnoměrně rozprostře a v případě vzorku koksu se přidají 2 ÷ 4 kapky cyklohexanu ( $C_6H_{12}$ ), aby nedocházelo k oxidaci koksu. Na kelímek se umístí víčko a kelímek se vloží do chladného stojanu. Pokud je použit stojan pro vícenásobné stanovení, tak jsou volná místa zaplněna prázdnými kelímkami s víčky.

Stojan s uzavřeným kelímkem se vloží do pece, kde jsou po dobu 7 min  $\pm 5$  s zahřívány na teplotu  $900 \pm 5$  °C ( $\pm 10$  °C pro biopaliva). Po dokončení ohřevu se stojan s kelímkem z pece vyjme, kelímek s víčkem se ochladí na teplotu místnosti a zváží s přesností 0,1 mg. [41] [42]

#### 3.4.2. Výpočet

Prchavá hořlavina pro bezvodý stav  $V_d^{daf}$  v % (m/m) se vypočítá ze vztahu: [42]

$$V_d^{daf} = \left( 100 \cdot \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} - M_{ad} \right) - \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

Prchavá hořlavina  $V^{\text{daf}}$ , pro stav jak byl analyzován, se určí dle vztahu: [42]

$$V^{\text{daf}} = 100 \cdot \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} - M_{\text{ad}}$$

$V^{\text{daf}}$  ... prchavá hořlavina v palivu [% (m/m)]  
 $m_1$  ... hmotnost prázdného kelímku [g]  
 $m_2$  ... hmotnost kelímku se vzorkem [g]  
 $m_3$  ... hmotnost kelímku se vzorkem po vyžhání [g]  
 $M_{\text{ad}}$  ... voda obsažená v palivu [% (m/m)]

### 3.5. Prvky obsažené v palivu

#### 3.5.1. Elementární prvky hořlaviny

Stanovení koncentrací dusíku (N), uhlíku (C) a vodíku (H) se u tuhých paliv se, hlavně v minulosti, provádělo pomocí chemických metod. S příchodem biopaliv se začaly při určování koncentrací uhlíku a vodíku prosazovat metody instrumentální, které při správné kalibraci přístrojů dosahují lepší přesnosti výsledků než metody chemické. V současné době jsou instrumentální metody upřednostňovány před metodami chemickými.

##### 3.5.1.1. Chemické metody

Většina chemických metod pracuje na podobném principu, liší se pouze používanými chemikáliemi, složením měřicí aparatury a spalovací teplotou. Principem metod je spalování vzorku v proudu kyslíku v plynotěsných spalovacích trubcích, s cílem provést úplnou oxidaci vodíku na vodu a uhlíku na oxid uhličitý. Produkty spalování se absorbují vhodnými činidly v absorpční trubici a stanoví se gravimetricky. Pokud při spalování vznikají produkty nedokonalého spalování, provádí se jejich žhání na katalyzátorové destičce z oxidu měďnatého ( $\text{CuO}_2$ ). Při spalování vzorku vznikají také nežádoucí produkty jako chlor, oxidy dusíku a oxidy síry. Tyto produkty se na konci trubice jímají do smotku stříbra, aby nedošlo k jejich úniku do atmosféry. [43]

| metoda                                                   | norma       |
|----------------------------------------------------------|-------------|
| Liebigova metoda                                         | ČSN ISO 625 |
| Vysokoteplotní spalovací metoda                          | ČSN ISO 609 |
| Metoda stanovení uhlíku a vodíku spalováním a z nedopalů | ČSN 44 1355 |

Tab. 28: Normalizace chemických metod pro stanovení uhlíku a vodíku

Na odlišném principu extrakce žádaných složek je založena gravimetrická metoda stanovení uhlíku z uhličitánů popsána v ČSN ISO 925. Podstatou metody je loužení vzorku v kyselině chlorovodíkové (HCl), která reaguje s uhličitany z minerálů, což má za následek rozklad reagujících uhličitánů (např.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_3$ ) a uvolňování oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ). Uvolněný oxid uhličitý se, stejně jako u ostatních metod, absorbuje vhodnými činidly v absorbéru a stanoví gravimetricky. Množství uhlíku se určí výpočtem z úbytku hmotnosti vzorku a přírůstku hmotnosti v absorbéru.

##### 3.5.1.2. Instrumentální metody

K provádění zkoušky instrumentální metodou, dle ČSN EN 15104, se používá komerční zařízení (analyzátor), ve kterém se analytický vzorek spálí v proudu kyslíku, nebo směsi kyslíku a nosného plynu. Produkty spalování jsou následně kvantitativně analyzovány

vhodnou metodou a mikroprocesor analyzátoru vypočte koncentrace složek v hmotnostních procentech.



Obr. 16: Analyzátor pro analýzu C a H [45]

Analyzátor se obvykle skládá ze spalovací trubice, vhodného detektoru, mikroprocesoru pro výpočet koncentrací a výstupu pro tiskárnu či monitor. Dle normy musí analyzátor splňovat následující podmínky

- spálením vzorku dojde k převodu veškerého uhlíku (včetně uhlíku v uhlíčitanech) na oxid uhličitý, veškerého vodíku (včetně vody v minerálech) na vodní páru (mimo vodík vázaný v kyselinách a halogenidech) a veškerého dusíku na atmosférický dusík nebo oxidy dusíku
- automatické odstranění složek, které ruší analýzu, z proudu nosného plynu
- vodík vázaný v kyselinách a halogenidech musí být před analýzou vodíku přeměněn na vodní páru
- oxidy dusíku musí být před analýzou dusíku přeměněny na atmosférický dusík
- odezva detektoru, ideálně lineární, v celém rozsahu měření a přímo úměrná koncentraci produktů spalování
- při nelineárnosti odezvy schopnost korekce na přesné koncentrace
- možnost zobrazení odezvy detektoru nebo výpočtu koncentrací, případně vstup pro další vhodné údaje [44]

Přesnost analyzátoru závisí na správně provedené kalibraci před vlastním měřením. Kalibrace se provádí analýzou vhodné kalibrační látky, zejména certifikovaného nebo certifikovaného referenčního materiálu, srovnáním získaných hodnot s hodnotami kalibrační látky a případnou korekcí nastavení analyzátoru.

| certifikovaný materiál<br>(čistota > 99,9 %) | vzorec          | obsah uhlíku<br>[% (m/m)] | obsah vodíku<br>[% (m/m)] | obsah uhlíku<br>[% (m/m)] |
|----------------------------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| kys. benzoová                                | $C_7H_6O_2$     | 68,8                      | 5,0                       | 0                         |
| TRIS                                         | $C_4H_{11}NO_3$ | 39,7                      | 9,1                       | 11,6                      |
| difelamin                                    | $C_{12}H_{11}N$ | 85,2                      | 6,6                       | 8,3                       |

Tab. 29: Certifikované materiály používané ke kalibraci [44]

## 3.5.2 Chlor

### 3.5.2.1. Tuhá paliva

U tuhých paliv se ke stanovení chloru využívá metoda Eshka dle ČSN ISO 587. Princip zkoušky spočívá ve spálení analytického vzorku v oxidační atmosféře při teplotě 675 °C (875 °C pro koks), odstraněním spalitelné hmoty a extrakcí sloučenin chloru, obvykle alkalických chloridů, pomocí kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) nebo vody. Množství extrahovaných sloučenin chloru se určí titrací

- metodou podle Volharda – srážení chloridů přebytkem standartního roztoku dusičnanu stříbrného (AgNO<sub>3</sub>) a titrace pomocí thiokyanátu draselného (KSCN)
- metodou podle Mohra – titrace standartním roztokem AgNO<sub>3</sub>
- standartním roztokem AgNO<sub>3</sub> s použitím iontové selektivní elektrody [46]

Množství chloru v palivu se určí z množství použitého titračního činidla podle vztahů pro příslušnou titrační metodu.

### 3.5.2.2. Tuhá biopaliva

Chlor v tuhých biopalivech se určuje podle ČSN EN 15289. Princip provedení zkoušky je obdobný jako stanovení síry v tuhých biopalivech, podrobněji popsané níže, liší se pouze detekčními metodami pro koncentrace sloučenin chloru, obvykle chloridů, v roztoku.

| detekční metoda           | norma                     |
|---------------------------|---------------------------|
| Coulometrická metoda      | DIN 38405-1 (metoda D1-3) |
| ICP                       | EN ISO 11885              |
| Iontová chromatografie    | ČSN EN ISO 10304-1        |
| Fotometrická metoda       | DIN 51752                 |
| Potenciometrická filtrace | DIN 38405-1 (metoda D1-2) |

Tab. 30: Metody vhodné pro detekci chlorových sloučenin [47]

Celkový obsah chloru ve vzorku  $W_{Cl,d}$  se určí ze vztahu: [47]

$$W_{Cl,d} = \frac{(c - c_0) \cdot V}{m} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$W_{Cl,d}$  ... množství chloru v bezvodém palivu [% (m/m)]

$V$  ... množství roztoku [l]

$c$  ... koncentrace chloridů v roztoku [mg/l]

$c_0$  ... koncentrace chloridů ve slepém pokusu [mg/l]

$m$  ... hmotnost zkušební vzorku [mg]

$M_{ad}$  ... voda obsažená v palivu [% (m/m)]

### 3.5.2.3. Kapalná paliva

Chlor je v kapalných palivech obvykle přítomen ve stopovém množství a není ho potřeba stanovovat. Při spalování směsi kapalných paliv a biopaliv, případně samotných kapalných biopaliv, se množství chlorových sloučenin ve spalínách mnohonásobně zvyšuje a stanovení chloru je už nutné.

V současné době není platná žádná národní norma, která by upravovala stanovení chloru v kapalných palivech a biopalivech. Ke stanovení chloru se tedy využívají metody pro tuhá paliva a biopaliva verifikované pro konkrétní typy kapalných paliv a biopaliv.

### 3.5.3. Síra

#### 3.5.3.4. Tuhá paliva

Stanovení síry tuhých paliv se provádí spalováním vzorku ve vhodné peci, absorpci produktů spalování a jejich analýze pro stanovení obsahu síry.

| metoda                            | norma         | analyzovaná položka | spalovací teplota [°C] |
|-----------------------------------|---------------|---------------------|------------------------|
| Metoda Eshka                      | ČSN 44 1379   | zbytek po spalování | 800 ± 25               |
| Metoda infračervené spektrometrie | ČSN ISO 19579 | spaliny             | 1350                   |
| Vysokoteplotní spalovací metoda   | ČSN ISO 351   | spaliny             | 1350                   |

Tab. 31: Metody stanovení síry v tuhých palivech [48] [49] [50]

Analýzu produktů spalování lze provádět

- extrakcí sirných sloučenin z tuhého zbytku kyselinou chlorovodíkovou (HCl), nebo peroxidem vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), následným gravimetrickým stanovením vysráženého síranu barnatého (BaSO<sub>4</sub>), vzniklého reakcí roztoku s chloridem barnatým (BaCl<sub>2</sub>), a provedením korekce na chlor – metoda Eshka
- titrací roztoku z absorberu, spaliny s peroxidem vodíku (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), tetraboritanem disodným (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>), zaznamenáním množství činidla a provedením korekce na chlor – vysokoteplotní spalovací metoda
- načítáním absorpčního signálu oxidu siřičitého (SO<sub>2</sub>) infračerveným detektorem – metoda infračervené spektrometrie

Výpočet množství síry z naměřených údajů probíhá

- podle vztahů uvedených v příslušné metodě – metoda Eshka, vysokoteplotní spalovací metoda
- přímým výpočtem v mikroprocesoru automatizovaného zařízení – metoda infračervené spektrometrie). [48] [49] [50]

Za vhodnou metodu ke stanovení síry v tuhých palivech lze označit infračervenou spektrometrii, hlavně z důvodu rychlosti a automatizace prováděného měření.

#### 3.5.3.2. Tuhá biopaliva

Síra se stanovuje pomocí metody popsané v ČSN EN 15289, která složí k určení celkového množství síry a chlóru v tuhých biopalivech.

Provedení zkoušky se dělí do tří kroků

- rozklad analytického vzorku a absorpce kyselých plynných složek v absorpčním roztoku
  - spalování v tlakové nádobě
  - výluh v uzavřené nádobě dle ČSN EN 15290 (část A – metoda B)
- detekce sloučenin síry, obvykle síranů, vhodnou metodou

| detekční metoda        | norma              |
|------------------------|--------------------|
| ICP                    | ČSN EN ISO 11885   |
| Iontová chromatografie | ČSN EN ISO 10304-1 |
| Turbidimetrická metoda | ASTM D 516-07      |

Tab. 32: Metody vhodné pro detekci síry [47]

- výpočet množství síry v bezvodém palivu  $W_{s,d}$  dle vztahu: [47]

$$W_{s,d} = \frac{(c - c_0) \cdot V}{m} \cdot 0,3338 \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$W_{s,d}$  ... množství síry v bezvodém palivu [% (m/m)]

$V$  ... množství roztoku [l]

$c$  ... koncentrace síranů v roztoku [mg/l]

$c_0$  ... koncentrace síranů ve slepém pokusu [mg/l]

$m$  ... hmotnost zkušební vzorku [mg]

0,3338 ... stechiometrický poměr relativní molární hmotnosti  
síry a síranu

$M_{ad}$  ... voda obsažená v palivu [% (m/m)]

Pro stanovení síry lze použít i automatické přístroje, které provedení zkoušky zjednoduší a urychlují. Stačí jen připravit zkušební vzorek, zadat jeho hmotnost a provést zkoušku dle pokynů výrobce zařízení. Zařízení provede spálení vzorku a detekci koncentrace síranu. V případě, že je zařízení vybaveno výpočetním mikroprocesorem a je zadána, nebo vybrána z paměti zařízení, hodnota koncentrace síranů ze slepého pokusu, lze přímo stanovit obsah síry palivu.

Metodu pro stanovení síry v tuhých biopalivech je možné, po provedení částečné nebo úplné verifikace, použít i pro tuhá paliva. Verifikace musí být stanovena zvlášť pro každý typ tuhého paliva.

### 3.5.3.3. Kapalná paliva

Metody ke stanovení síry v kapalných palivech rozdělujeme podle principu do dvou skupin:

- metody založené na spalování paliva a analýze spalin
  - oxidační mikrocoulometrie
  - spalování v kalorimetrické bombě
  - spalování dle Wickbolda
- metody založené na ozařování materiálu
  - rentgenová fluorescenční spektrometrie
  - rentgenová fluorescence s rozptylem světla

| metoda                                     | norma            | rozsah obsahu síry    |
|--------------------------------------------|------------------|-----------------------|
| Rentgenová fluorescenční spektrometrie     | ČSN EN ISO 14596 | 0,001 ÷ 2,5 [% (m/m)] |
| Rentgenová fluorescence s rozptylem světla | ČSN EN ISO 8754  | 0,03 ÷ 5              |
| Spalování v kalorimetrické bombě           | ČSN 65 6079      | 0,1 ÷ 5               |
| Oxidační mikrocoulometrie                  | ČSN EN ISO 16591 | 1 ÷ 100 [mg/kg]       |
| Spalování podle Wickbolda                  | ČSN EN 24260     | 1 ÷ 10000             |

Tab. 33: Metody stanovení síry v kapalných palivech [51] [52] [53]

Metody stanovení síry založené na spalování paliva se sestávají z několika základních operací, mezi které patří:

- spalování analytického vzorku
- absorpci plyných produktů spalování
- převedení síry na ionty oxidů síry a sirié kyseliny
  - ozonem v elektrolytu – oxidační mikrocoulometrie
  - promýváním v peroxidu vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – spalování dle Wickbolda
- stanovení obsahu síry vhodnou analytickou metodou [51] [52] [53]

Výhodou použití některé ze spalovacích metod je velká přesnost stanovení obsahu síry v palivech s nízkým obsahem síry. Mezi nevýhody lze časovou náročnost přípravy a provedení zkoušky.

V současnosti se jako perspektivnější ukazují metody založené na měření změn vlastností rentgenového záření, kterému je vzorek vystaven. Obvykle se využívá principu měření úbytku záření z důvodu rozptylu a měření změny vlnové délky záření po průchodu materiálem. Hodnoty získané opakovaným měřením jsou pomocí kalibračních křivek přepočteny na obsah síry v palivu. K měření se používá kompaktní měřicí zařízení, což výrazně zkracuje čas nutný pro přípravu zkoušky.

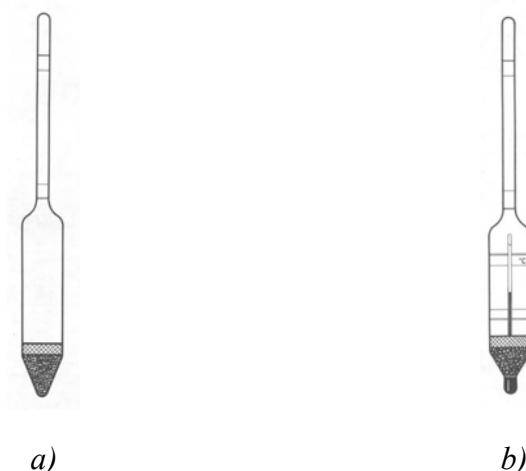
### 3.7. Hustota kapalných paliv

Hustota kapalných paliv se přesně stanoví pomocí laboratorních metod, které ke zkoušení využívají vzorky odebrané a připravené dle ISO 3170 a ISO 3171. Pokud stačí pouze orientační hodnota viskozity paliva, lze ji provádět přímo v proudu paliva za pomoci speciálních průtočných měřidel.

#### 3.7.1. Laboratorní metody

Mezi laboratorní metody stanovení hustoty patří

- stanovení hustoty hustoměrem
- stanovení hustoty pyknometrem
- metoda oscilační U-trubice



Obr. 17: Hustoměr pro ropné výrobky [54]: a) běžný, b) s teploměrem

Stanovení hustoty pomocí hustoměru, popsané v ČSN EN ISO 3675, je vhodné pro určení hustoty pohyblivých průhledných kapalin, včetně ropy a homogenních směsí ropy s neropnými produkty. Podstata metody spočívá v ohřátí vzorku na určenou teplotu, jeho přenesení do válce hustoměru a ponoření hustoměru. Válec hustoměru a hustoměr je temperován přibližně na teplotu vzorku. Po ustavení teplotní rovnováhy mezi válcem, vzorkem a hustoměrem se odečte hodnota ze stupnice hustoměru.

Metoda oscilační U-trubice, popsaná ČSN EN ISO 12185 je založena na frekvenci oscilace vzorku v temperované vzorkovací cele. Hustota se určí na základě porovnání oscilačních frekvencí vzorku a oscilační kletce. Tato metoda je vhodná pro libovolné kapaliny o hustotě  $600 \div 1100 \text{ kg/m}^3$  a může být použita k určení hustoty kapalin s libovolným tlakem par. Pro tuto metodu existují automatizovaná zařízení, která zrychlují provedení zkoušky při zachování přesnosti metody. K dostání jsou i zařízení schopná provádět jak stanovení hustoty, tak i viskozity.

Stanovení hustoty pomocí pyknometru, dle ČSN EN ISO 3838, lze použít ke stanovení hustoty všech kapalin. Vzhledem k přesnosti a jednoduchému provedení zkoušky se doporučuje užití této metody.

Zkouška spočívá v porovnání hmotností stejných objemů vzorku a vody v uzavřených kapilárních pyknometrech a výpočtu hustoty kapaliny  $\rho$  podle vztahu: [56]

$$\rho = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot \rho_{\text{voda}}$$

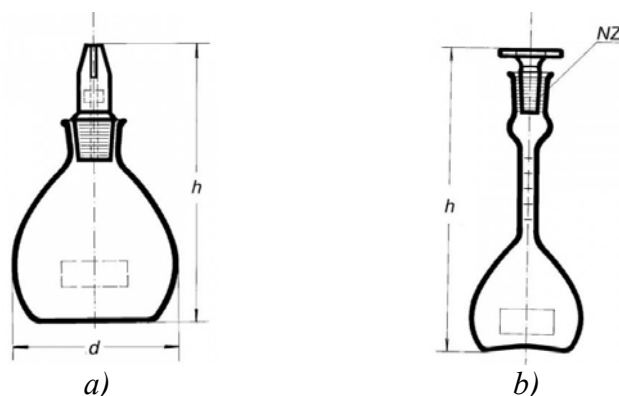
$\rho$  ... hustota kapaliny [ $\text{g/cm}^3$ ]

$\rho_{\text{voda}}$  ... hustota vody [ $\text{g/cm}^3$ ]

$m_1$  ... hmotnost prázdného pyknometru [g]

$m_2$  ... hmotnost pyknometru s vodou [g]

$m_3$  ... hmotnost pyknometru se vzorkem [g]

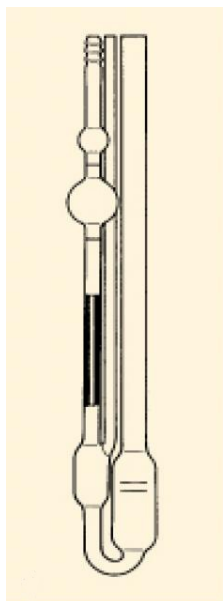


Obr. 18: Pyknometr [55]: a) Gay-Lusacův; b) Reischauerův

### 3.7. Viskozita kapalného paliva

K přesnému stanovení kinematické viskozity se používá laboratorní metoda stanovení kinematické viskozity dle ČSN 65 6216. Pro potřeby průmyslu, se místo laboratorní metody, používá stanovení viskozity pomocí rotačních viskozimetrů, nebo kontinuální stanovení kinematické viskozity v proudu kapalného paliva. Rotační viskozimetry přímo udávají hodnotu kinematické viskozity. Pokud je požadována dynamická viskozita, provede se výpočet z kinematické viskozity.





Obr. 19: Ubbelohdeho viskozimetr [57]



Obr. 20: Rotační viskozimetr [58]

### 3.8.1. Laboratorní metoda stanovení viskozity

Laboratorní metoda stanovení kinematické viskozity je založena na měření doby průtoku zkoušené kapaliny, kdy je pohyb kapaliny způsoben působením gravitační síly, přes kalibrovaný kapilární viskozimetr s dobou průtoku kapaliny minimálně 200 s. Minimální doba průtoku je zavedena z důvodu potlačení vlivu kinetické energie kapaliny na kinematickou viskozitu. Pro měření lze použít i automatizované kapilární viskozimetry s vhodným rozsahem měření.

| typ viskozimetru                                                                  | rozsah měřené kinematické viskozity [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ] |
|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| <b>Modifikované viskozimetry podle Ostwaldova principu pro průzračné kapaliny</b> |                                                                |
| Canon-Fenske                                                                      | 0,5 ÷ 20 000                                                   |
| Pinkevič (VPŽ-4)                                                                  | 0,6 ÷ 17 000                                                   |
| <b>Viskozimetry s visící hladinou pro průzračné kapaliny</b>                      |                                                                |
| Ubbelohde                                                                         | 0,3 ÷ 100 000                                                  |
| VPŽ-2                                                                             | 0,6 ÷ 17 000                                                   |
| typ BS/IP/SL (VPŽ-1)                                                              | 0,6 ÷ 100 000                                                  |
| <b>Viskozimetry s obráceným průtokem pro průzračné a neprůzračné kapaliny</b>     |                                                                |
| Cannon-Fenske-Opaq (VNŽ)                                                          | 0,4 ÷ 20 000                                                   |
| typ BS/IP/RF                                                                      | 0,6 ÷ 300 000                                                  |

Tab. 34: Kapilární viskozimetry používané pro měření [59]

#### 3.8.1.1. Příprava vzorku

Vzorek ke zkoušení, odebraný, dle ISO 3170 nebo ISO 3171, se filtruje, přes síto s průměrem ok 75  $\mu\text{m}$ . Pokud vzorek obsahuje vodu, provede se její vysušení bezvodým síranem sodným nebo chloridem sodným a vzorek se přefiltruje přes papírový filtr.

Viskózní vzorky a vzorky ve formě gelu se před filtrací zahřejí na teplotu 50 ÷ 100  $^{\circ}\text{C}$ , aby splňovaly podmínky pro zkoušení daného typu. Ze vzorků zbytkových topných olejů

a podobných parafinických produktů je nutné odstranit nerozpustné parafinické složky, které by mohly ovlivňovat měření. Odstranění složek se provádí zahříváním vzorku na teplotu 50 °C za stálého míchání nebo třepání, poté se v uzavřené baňce vloží do vroucí lázně na dobu 30 min a za stálého míchání se v sušárně přefiltrují.

### 3.8.1.2. Postup měření

Viskozimetr se naplní zkoušeným vzorkem způsobem předepsaným pro daný typ viskozimetru. Viskozimetr se vloží do temperovací lázně, ohřívá se na předepsanou teplotu měření, obvykle 30 min. V případě potřeby se provede úprava množství vzorku na požadovanou hodnotu.

Za použití talku nebo podtlaku se naplní kapilára viskozimetru do výšky předepsané pro daný typ viskozimetru, obvykle do výšky asi 5 mm nad první rysku.

Stanovení doby volného průtoku vzorku mezi ryskami. Pokud je doba výtoku menší než 200 s, použije se kapilára menšího průměru a měření se opakuje.

Kinematická hodnota viskozity se vypočítá jako průměr tří po sobě jdoucích měření, která se od sebe neliší o více než 0,2 %, respektive 0,35 % při použití viskozimetrů s obráceným průtokem. [59]

### 3.8.1.3 Výpočet kinematické a dynamické viskozity

Kinematická viskozita  $\nu$  v vzorku kapalného paliva se vypočítá podle vzorce: [59]

$$\nu = c \cdot \tau$$

$\nu$  ... kinematická viskozita [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]

$c$  ... konstanta viskozimetru [ $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ]

$\tau$  ... aritmetický průměr doby výtoku [s]

Dynamická viskozita  $\eta$  se určí podle rovnice: [59]

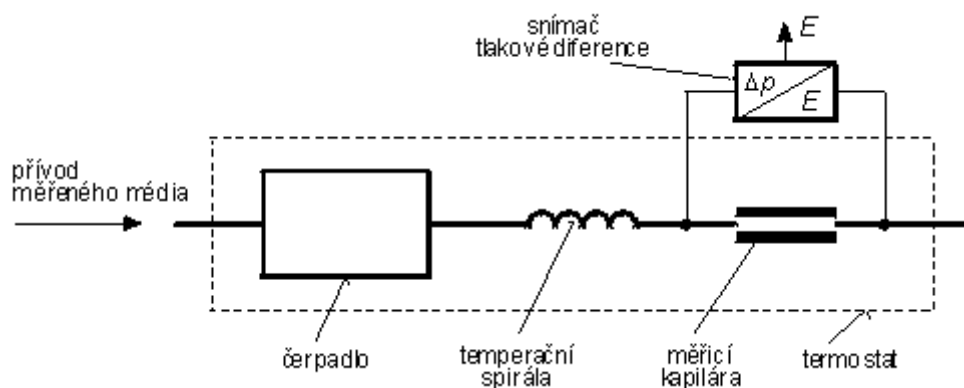
$$\eta = \nu \cdot \rho$$

$\eta$  ... dynamická viskozita [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ]

$\nu$  ... kinematická viskozita [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]

$\rho$  ... hustota vzorku při teplotě, při níž se stanovovala viskozita [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

### 3.8.2. Stanovení viskozity v proudu kapaliny



Obr. 21: Schéma průtokového viskozimetru [60]

Na hodnotě viskozity přímo, nebo nepřímo, závisí další vlastnosti kapaliny, proto je nutné při spalování kapalných paliv kontinuálně měřit viskozitu v potrubí, které dopravuje palivo k hořákům. K měření se používají průtokové viskozimetry, které pracují na principu měření tlakové ztráty v kapiláře při laminárním proudění. Vzorek se obvykle ohřívá, aby měl při průchodu kapilárou vyšší rychlost. Tato skutečnost se musí zohlednit ve výpočtu viskozity. Zařízení je obvykle vybaveno výpočtním mikroprocesorem, takže jsou získány přímo hodnoty kinematické, případně i dynamické, viskozity.

## 4. Laboratorní ověření metodiky měření

Měření bylo provedeno v laboratoři paliv EÚ FSI s cílem ověřit metodiky stanovení vlhkosti, popelnatosti a spalného tepla, respektive, výhřevnosti paliva.

K měření byl použit soubor 15 vzorků tuhých biopaliv, které šlo podle vzhledu rozdělit do dvou skupin:

- vzorky dřevní štěpky – štěpka dřevní hmoty s kůrou a příměsí drobných částic, např. prachu, jehličí a drcených listů
- vzorky odpadních zbytků po těžbě dřeva – směs nestejnorodých dřevních zbytků s vysokou vlhkostí, zeminy, prachu a drobného kameniva

Zkušební vzorek pro obecný rozbor byl připraven ručním výběrem z dodaného vzorku a namletím části vzorku pro obecný rozbor vznikl analytický vzorek.

### 4.1. Popelnatost

Zkouška stanovení popela byla provedena dle ČSN EN 14775 (Tuhá biopaliva – Stanovení obsahu popela).

| vzorek | m <sub>1</sub> [g] | m <sub>2</sub> [g] | m <sub>3</sub> [g] | A [%]        |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------|
| 6/1    | 7,4668             | 9,3075             | 7,5866             | <b>6,51</b>  |
| 6/2    | 8,3153             | 10,0579            | 8,4399             | <b>7,15</b>  |
| 6/3    | 7,5918             | 8,8182             | 7,6319             | <b>3,27</b>  |
| 6/4    | 8,5551             | 10,7460            | 8,6656             | <b>5,04</b>  |
| 11/1   | 7,4668             | 9,1877             | 7,5104             | <b>2,53</b>  |
| 11/2   | 7,7758             | 9,7899             | 8,0483             | <b>13,53</b> |
| 11/3   | 8,0944             | 9,9347             | 8,3362             | <b>13,14</b> |
| 12/1   | 8,7252             | 10,4623            | 8,7656             | <b>2,33</b>  |
| 12/2   | 9,2036             | 11,0327            | 9,5511             | <b>19,00</b> |
| 12/3   | 9,2028             | 11,2213            | 9,4394             | <b>11,72</b> |
| 12/4   | 8,0941             | 9,6121             | 8,1349             | <b>2,69</b>  |
| 12/5   | 7,5920             | 9,6789             | 7,6892             | <b>4,66</b>  |
| 13/1   | 7,7759             | 9,6406             | 7,8365             | <b>3,25</b>  |
| 13/2   | 8,7253             | 9,9006             | 8,8687             | <b>12,20</b> |
| 13.12. | 8,3160             | 10,0650            | 8,3757             | <b>3,41</b>  |

Tab. 35: Popelnatost zkušebních vzorků

Připravené čisté a prázdné spalovací misky byly zváženy a do každé misky se nasypal analytický vzorek o hmotnosti cca 2g. Misky se vzorky byly umístěny do muflové pece přehřáté na 550 °C a při této teplotě žháný po dobu 120 min. Vyžíhané vzorky se nechaly ochladit na vzduchu a poté se zvážily.

Množství popela vzorku paliva A [%] v původním stavu se určilo dle vztahu

$$A = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

$m_1$  ... hmotnost prázdné misky [g]  
 $m_2$  ... hmotnost misky se vzorkem [g]  
 $m_3$  ... hmotnost misky se vzorkem po spálení [g]

Ukázkový výpočet pro vzorek 6/1, pro ostatní vzorky analogicky:

$$A = \frac{7,5866 - 7,4668}{9,3075 - 7,4668} \cdot 100 = 6,5084 \text{ [%]}$$

## 4.2. Vlhkost

Ke stanovení veškeré vody v palivu byla použita zjednodušená metoda popsaná v ČSN EN 14775 (Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda).

Do zvážených prázdných misek bylo nasypáno 103,7 ÷ 126 g vzorku a misky se umístily do laboratorní sušárny o teplotě 105 °C. Při této teplotě byly vzorky vysoušeny po dobu 240 min a po dokončení vysoušení se misky se vzorky zvážily.

| vzorek | $m_1$ [g] | $m_2$ [g] | $m_3$ [g] | $M_{ar}$ [%] |
|--------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| 6/1    | 12,8      | 138,8     | 81,2      | <b>45,7</b>  |
| 6/2    | 12,8      | 125,5     | 76,2      | <b>43,7</b>  |
| 6/3    | 13,0      | 126,0     | 67,5      | <b>51,8</b>  |
| 6/4    | 13,0      | 136,2     | 78,4      | <b>46,9</b>  |
| 11/1   | 12,8      | 129,1     | 63,1      | <b>56,7</b>  |
| 11/2   | 12,9      | 134,5     | 82,4      | <b>42,8</b>  |
| 11/3   | 13,0      | 129,3     | 86,7      | <b>36,6</b>  |
| 12/1   | 13,0      | 128,1     | 65,8      | <b>54,1</b>  |
| 12/2   | 12,9      | 123,2     | 86,3      | <b>33,5</b>  |
| 12/3   | 12,7      | 116,4     | 75,8      | <b>39,2</b>  |
| 12/4   | 13,1      | 118,8     | 79,0      | <b>37,7</b>  |
| 12/5   | 12,8      | 138,4     | 82,3      | <b>44,7</b>  |
| 13/1   | 12,8      | 131,8     | 68,5      | <b>53,2</b>  |
| 13/2   | 12,8      | 121,4     | 90,5      | <b>28,5</b>  |
| 13.12. | 13,0      | 119,5     | 70,9      | <b>45,6</b>  |

Tab. 36: Veškerá voda ve zkoušených vzorcích

Množství vody ve vzorku  $M_{ar}$  ( $W^r$ ) [%] se určilo dle vztahu:

$$M_{ar} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

$m_1$  ... hmotnost prázdné misky [g]  
 $m_2$  ... hmotnost misky se vzorkem [g]  
 $m_3$  ... hmotnost misky se vzorkem po vysoušení [g]

Ukázkový výpočet pro vzorek 6/1, pro ostatní vzorky analogicky:

$$M_{ar} = \frac{138,8 - 81,2}{138,8 - 12,8} \cdot 100 = 45,7 [\%]$$

### 4.3. Spalné teplo a výhřevnost

Spalné teplo a výhřevnost zkoušených vzorků se určila podle ČSN EN 14918.

Ke stanovení spalného tepla byl použit automatický kalorimetr IKA C 200, ve kterém probíhalo spalování analytických vzorků o hmotnosti 1 g v kalorimetrické bombě s kyslíkovou atmosférou o tlaku 3 MPa.

Získané hodnoty spalného tepla byly na výhřevnost přepočteny pomocí vztahu:

$$Q_i^r = Q_s - r \cdot (W^r + 8,94 \cdot H_2)$$

$Q_i^r$  ... výhřevnost paliva [kJ/kg]  
 $Q_s$  ... spalné teplo [kJ/kg]  
 $r$  ... koeficient odpovídající obsahu 1% vody ve vzorku při 25 °C  
 $W^r$  ... obsah vody v palivu [% (m/m)]  
 $H$  ... obsah vodíku v palivu [% (m/m)]

Ukázkový výpočet výhřevnosti pro 6/1, pro ostatní vzorky analogicky:

dáno:  $Q_i^r = 10123 - 24,42 \cdot (45,7 + 8,94 \cdot 6) = 7697 \text{ [J/g]}$   
 $r = 24,42$   
 $W^r = 45,7 \text{ [% (m/m)]}$   
 $H_2 = 6 \text{ [% (m/m)]}$

| vzorek | 1. zkouška              |             | 2. zkouška              |             | $Q_s$ [J/g] | $Q_i^r$ [J/g] | $Q_i^r$ [MJ/kg] |
|--------|-------------------------|-------------|-------------------------|-------------|-------------|---------------|-----------------|
|        | $m_{\text{vzorek}}$ [g] | $Q_s$ [J/g] | $m_{\text{vzorek}}$ [g] | $Q_s$ [J/g] |             |               |                 |
| 6/1    | 1,1407                  | 10123       | —                       | —           | 10123       | 7697          | 7,70            |
| 6/2    | 1,1160                  | 10009       | —                       | —           | 10009       | 7631          | 7,63            |
| 6/3    | 1,1299                  | 11228       | —                       | —           | 11228       | 8654          | 8,65            |
| 6/4    | 1,1127                  | 9549        | —                       | —           | 9549        | 7093          | 7,09            |
| 11/1   | 1,1190                  | 9522        | —                       | —           | 9522        | 6826          | 6,83            |
| 11/2   | 1,1422                  | 8487        | 1,1320                  | 8738        | 8613        | 6256          | 6,26            |
| 11/3   | 1,1375                  | 10323       | —                       | —           | 10323       | 8119          | 8,12            |
| 12/1   | 1,1347                  | 9515        | —                       | —           | 9515        | 6883          | 8,88            |
| 12/2   | 1,1369                  | 11131       | 1,1734                  | 10808       | 10970       | 8843          | 8,84            |
| 12/3   | 1,1482                  | 10192       | —                       | —           | 10192       | 7926          | 7,93            |
| 12/4   | 1,1653                  | 15378       | 1,2032                  | 14927       | 15153       | 12923         | 12,92           |
| 12/5   | 1,0972                  | 9057        | 1,1333                  | 9455        | 9256        | 6855          | 6,86            |
| 13/1   | 1,1271                  | 9573        | —                       | —           | 9573        | 6964          | 6,96            |
| 13/2   | 1,0982                  | 11875       | 1,0892                  | 12208       | 12042       | 10037         | 10,04           |
| 13.12. | 1,1589                  | 8847        | —                       | —           | 8847        | 6423          | 6,42            |

Tab. 37: Spalné teplo a výhřevnost zkoušených vzorků

## 4.4. Souhrn výsledků

| vzorek | A [%] | M <sub>ar</sub> [%] | Q <sub>i</sub> <sup>r</sup> [MJ/kg] |
|--------|-------|---------------------|-------------------------------------|
| 6/1    | 6,51  | 45,7                | 7,70                                |
| 6/2    | 7,15  | 43,7                | 7,63                                |
| 6/3    | 3,27  | 51,8                | 8,65                                |
| 6/4    | 5,04  | 46,9                | 7,09                                |
| 11/1   | 2,53  | 56,7                | 6,83                                |
| 11/2   | 13,53 | 42,8                | 6,26                                |
| 11/3   | 13,14 | 36,6                | 8,12                                |
| 12/1   | 2,33  | 54,1                | 8,88                                |
| 12/2   | 19,00 | 33,5                | 8,84                                |
| 12/3   | 11,72 | 39,2                | 7,93                                |
| 12/4   | 2,69  | 37,7                | 12,92                               |
| 12/5   | 4,66  | 44,7                | 6,86                                |
| 13/1   | 3,25  | 53,2                | 6,96                                |
| 13/2   | 12,20 | 28,5                | 10,04                               |
| 13.12. | 3,41  | 45,6                | 6,42                                |

Tab. 38: Souhrn naměřených vlastností vzorků

Podle stanovených charakteristik lze vzorky paliva rozdělit do dvou skupin:

- paliva s nízkou výhřevností ( $6 \div 9$  MJ/kg), vysokou vlhkostí ( $33 \div 57$  %) a popelnatostí ( $2,5 \div 19$  %) silně závislou na množství přimíslených částic → vhodné pro kotle konstruované na nízko výhřevnou biomasu s vysokým podílem vlhkosti a popelnatosti
- paliva s průměrnou výhřevností ( $10 \div 13$  MJ/kg), vyšší vlhkostí ( $29 \div 38$  %) a popelnatostí ( $2,7 \div 12,2$  %) silně závislou na množství přimíslených částic → palivo je možné užít v kotlích na biomasu i na tuhá paliva, např. místo hnědého uhlí

## 4.5. Zhodnocení zkoušky

Stanovení vlastností paliva bylo provedeno podle popisu v příslušných normách s ohledem na vybavení laboratoře. Zkouškou získané hodnoty lze považovat pouze za orientační, protože nebylo dodrženo několik základních pravidel vzorkování a měření.

Vzorky dodané do laboratoře byly opatřeny pouze značkou, chyběly údaje o způsobu a podmínkách odběru vzorku, proto nelze, už před započítáním zkoušení vzorků, považovat za reprezentativní. Příprava vzorků pro obecné zkoušení, s ohledem na omezené vybavení laboratoře, probíhala, místo normovaného dělení homogenizované dodávky, ručním výběrem zkoušeného vzorku z nehomogenizované dodávky paliva, díky čemuž se opět musí vzorek prohlásit za nerepresentativní. Pro přípravu analytických vzorků byl k dispozici mlýnek, u kterého docházelo při drcení větších zrn k zahřívání vzorku a úbytku vlhkosti vzorku, takže došlo ke změně vlastností a vzorek přestal být reprezentativní pro danou dodávku paliva.

Při výpočtu žádané vlastnosti nebyl u většiny vzorků dodržen základní předpoklad, že výsledná hodnota musí být určena průměrem dvou duplicitních stanovení. U stanovení vlhkosti paliva došlo i porušení postupu měření, jelikož sušení vzorku nebylo ukončeno na základě ověřování podmínky konce sušení dle normy, ale po uplynutí doby 240 min. Doba sušení se zvolila na základě předchozích měření, kdy podmínky konce sušení se dosáhlo

po 240 min. Z výše popsaných důvodů nelze ani hodnoty získané měřením považovat za reprezentativní pro danou dodávku paliva.

## Závěr

Metody a vybavení nutné k měření energetických vlastností paliv prodělaly v posledních 20 letech výrazný vývoj s cílem zjednodušit laboratorní metody měření, umožnit kontinuální měření vybraných vlastností v proudu paliva. Impulsem k tomuto pokroku byl nástup biopaliv, požadavek průmyslu na zrychlení měření a standardizování národních norem s normami evropskými (EN) a mezinárodními (ISO).

V průmyslové praxi se začínají prosazovat metody kontinuálního měření vlastností v proudu paliva. Tyto metody lze použít pouze k měření vybraných vlastností paliva, např. vlhkosti. Obvykle se používají metody založené na úbytku mikrovlnného či rentgenového záření. Výhoda tohoto způsobu stanovení vlastností je rychlost měření, nevýhodou je závislost velikost chyby na homogenitě paliva. Je proto vhodné kontinuální měření používat pro homogenní paliva, kde lze za ideálních podmínek dosahovat přesnosti srovnatelné s laboratorními metodami. V případě použití kontinuálního měření pro měření v proudu paliva dochází k měření pouze lokálního vzorku s chybou až do řádu desítek procent, proto není možné měření považovat za reprezentativní pro celý proud.

Laboratorní metody jsou vysoce přesné a některé metody, obvykle referenční, slouží k verifikaci ostatních způsobů měření. Princip metod ve většině případů spočívá na gravimetrickém stanovení úbytku hmotnosti vzorku sušením či spálením nebo stanovení hmotnosti sloučenin, které jsou získány reakcí vzorku s vhodnými chemickými látkami. V současné době u vybraných vlastností, např. prvkový rozbor paliva, se prosazují instrumentální metody, které spočívají v detekci požadovaných prvků pomocí titrace a chromatografie. Instrumentální metody je možné verifikovat na každý druh paliva a používat jako metody referenční.

V současnosti tedy existuje velké množství normovaných metod měření a nové metody neustále přibývají. Normalizace nových metod probíhá vydáním nových samostatných norem, což způsobuje celkovou nepřehlednost normalizované metodiky měření. Často také dochází ke vzniku duplicitních norem nebo kolizím mezi normami z důvodu špatně navržené platnosti a použití normy. K obnovení přehlednosti metodiky měření vlastností paliv je však nutné provést promyšlené systémové kroky, jako např. revizi platných norem a seskupení používaných metod do logických celků, které by byly normalizovány ucelenou třídou norem. Dalším systémovým krokem by byla změna ve způsobu přejímání norem EN a ISO. Nově by nedocházelo k přejímání norem pouhým překladem či verifikací, ale přebíraná norma by se formou změny začlenila do příslušných platných norem.



## Seznam použité literatury

- [1] NOVÁČEK, Pavel. *Udržitelný rozvoj*. 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010, 430 s. ISBN 978-80-244-2514-6.
- [2] LANDA, Stanislav. *Paliva a jejich použití: celost. vysokoškolská učebnice*. 2., rozš. vyd. Praha: SNTL, 1956, 362 s.
- [3] BALÁŠ, Marek. *Kotle a výměníky tepla*. Vyd. 1. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2009, 109 s. ISBN 978-80-214-3955-9.
- [4] NOSKIEVIČ, Pavel. *Biomasa a její energetické využití*. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 1996, 68 s. ISBN 80-7078-367-2.
- [5] MEDEK, Jaroslav. *Hydraulické pochody*. Vyd. 4. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004, 339 s. ISBN 80-214-2640-3.
- [6] JIRÁSEK, Jakub, Martin SIVEK a Petr LÁZNIČKA. *Ložiska nerostů* [online]. Ostrava: Anagram, 2010, 1 CD-ROM [cit. 2013-02-02]. ISBN 978-80-7342-206-6. Dostupné z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/loziska/index.html>
- [7] Tzb-info.cz. *Hnědé uhlí a norma ČSN ISO 1928* [online]. [cit. 2012-11-24]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3173-hnede-uhli-a-norma-csn-iso-1928>
- [8] BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. *Základy zpracování a využití ropy*. 2., přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 2006, 254 s. ISBN 80-708-0619-2.
- [9] Česká rafinářská, a. s. *Naše výrobky* [online]. [cit. 2013-03-17]. Dostupné z: <http://www.ceskarafinerska.cz/cz/nase-vyroby.aspx>
- [10] BABINEC, František. *Aplikovaná fyzikální chemie*. 1. vyd. Brno: VUT Brno, 1991, 200 s. ISBN 80-214-0367-5.
- [11] JANDAČKA, J. a kol.: *Biomasa jako zdroj energie*. Žilina 2008, 156 s. ISBN 978-80-969161-3-9
- [12] Tzb-info.cz. *Přehled energetických plodin, jejich vlastností a přepočty jednotek*. [online]. [cit. 2013-02-26]. Dostupné z: <http://www.tzbinfo.cz/tabulky-a-vypocty/98-prehled-energetickych-plodin-jejich-vlastnosti-aprepocty-jednotek>
- [13] Nazeleno.cz. *Biopaliva* [online]. [cit. 2013-02-06]. Dostupné z: <http://www.nazeleno.cz/biopaliva.dic>
- [14] ČSN EN 14 214 (65 6507): *Kapalné ropné výrobky - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje - Technické požadavky a metody zkoušení*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ Praha, 2013
- [15] MELZUCH, Karel a Mojmír RYCHTERA. *Lihovarnictví a výroba lihovin: Syllabus k předmětu* [online]. 2010-05-14 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: [http://eso.vscht.cz/cache\\_data/1174/www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/liho.pdf](http://eso.vscht.cz/cache_data/1174/www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/liho.pdf)
- [16] PLP a.s., Trmice. *Kvasný líh - Bioethanol, Podniková norma PN 10-PLP-07* [online]. 2007 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: [http://www.plp.cz/data/PND\\_bioethanol.pdf](http://www.plp.cz/data/PND_bioethanol.pdf)
- [17] spalovaniodpadu.cz. *Energetické využití odpadů* [online]. [cit. 2013-02-26]. Dostupné z: <http://www.spalovaniodpadu.cz/energeticke-vyuziti/>

- [18] ČSN EN 14 778 (83 8211): *Tuhá biopaliva - Vzorkování*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2012
- [19] ČSN ISO 1213-2 (44 1319): *Tuhá paliva. Terminologie. Část 2: Termíny vztahující se ke vzorkování, zkoušení a analýze*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 1994
- [20] ČSN 44 1304: *Tuhá paliva. Metody odběru a úpravy vzorků pro laboratorní zkoušení*, FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO NORMALIZACI A ZKOUŠENÍ, Praha, 1989
- [21] ČSN ISO 5069-1 (44 1313): *Hnědá uhlí a lignity - Zásady vzorkování - Část 1: Vzorkování pro stanovení obsahu vody a obecný rozbor*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 1997
- [22] ČSN 44 1309: *Tuhá paliva - Odběr, úprava vzorků a mechanické zkoušky briket*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2006
- [23] ČSN ISO 3170 (65 6005): *Kapalné ropné výrobky - Ruční odběr vzorků*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2005
- [24] ČSN EN 14 780 (83 8213): *Tuhá biopaliva - Příprava vzorku*. ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2012
- [25] BALÁŠ, Marek a Jiří MOSKALÍK: *Měření vlhkosti paliv*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy X“, VUT v Brně, 2009, ISBN 978-80-214-4027-2
- [26] ČSN EN ISO 12937 (65 6059): *Ropné výrobky - Stanovení vody - Coulometrická titrační metoda podle Karl Fischera*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2003
- [27] BAŠUS, Vladimír. *Příručka měřicí techniky pro strojírenství a energetiku*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 924 s.
- [28] ČSN 65 6062: *Ropné výrobky. Stanovení obsahu vody*, ÚŘAD PRO NORMALIZACI A MĚŘENÍ, Praha, 1983
- [29] Labicom s.r.o. *Laboratorní sušárna Memmert* [online]. [staženo 2013-03-17]. Dostupné z: <http://www.labicom.cz/administrace/ckfinder/userfiles/images/Memmert-1.jpg>
- [30] Hepnar.cz. *Analýzátor vlhkosti RADWAG* [online]. [staženo 2013-03-17]. Dostupné z: <http://www.hepnar.cz/shop/download/susici-vahy-radwag-max.jpg>
- [31] ČSN 44 1377: *Tuhá paliva - Stanovení obsahu vody*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2004
- [32] ČSN EN 14774-1 (83 8220): *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 1: Celková voda - Referenční metoda*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2010
- [33] ČSN EN 14774-2 (83 8220): *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 2: Celková voda - Zjednodušená metoda*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2010
- [34] ČSN EN 14774-3 (83 8220): *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu vody - Metoda sušení v sušárně - Část 3: Voda v analytickém vzorku pro obecný rozbor*, ÚŘAD

- PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2010
- [35] ČSN EN 1928 (44 1352): *Tuhá paliva - Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2010
- [36] IKA®-Werke GmbH & Co. KG (IKA. com). *Calorimetersystem IKA C 200* [online]. [staženo 2013-03-17]. Dostupné z: [http://www.ika.com/ika/product\\_art/images/8802500\\_1.jpg](http://www.ika.com/ika/product_art/images/8802500_1.jpg)
- [37] ČSN ISO 1171 (44 1378): *Tuhá paliva - Stanovení popela*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2011
- [38] Elsklo spol. s r.o. *Katalog pecí* [online]. [staženo 2013-04-28]. Dostupné z: <http://www.elsklo.cz/cs/katalog-peci/laboratorni-muflova-pec.html>
- [39] ČSN EN 14775 (83 8210): *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu popela*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2010
- [40] ČSN EN ISO 6245 (65 6063): *Ropné výrobky - Stanovení popela*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2004
- [41] ČSN ISO 562 (44 1366): *Černá uhlí a koks - Stanovení prchavé hořlaviny*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2011
- [42] ČSN EN 15148 (83 8222): *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu prchavé hořlaviny*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2010
- [43] ČSN ISO 609 (44 1354): *Tuhá paliva - Stanovení uhlíku a vodíku - Vysokoteplotní spalovací metoda*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2001
- [44] ČSN EN 15104 (83 8216): *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu celkového uhlíku, vodíku a dusíku - Instrumentální metody*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2011
- [45] LECO Instrumente. *Analyzátor Series 628* [online]. [staženo 2013-04-28]. Dostupné z: <http://cz.leco-europe.com/product/chn628-series/>
- [46] ČSN ISO 587 (44 1361): *Tuhá paliva - Stanovení chloru s použitím Eschkovy směsi*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2001
- [47] ČSN EN 15289 (83 8226): *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu celkové síry a celkového chloru*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2011
- [48] ČSN 44 1379: *Tuhá paliva. Stanovení veškeré síry. Metodou Eschka*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 1996
- [49] ČSN ISO 15579 (44 1395): *Tuhá paliva - Stanovení síry metodou infračervené spektrometrie*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2008
- [50] ČSN ISO 351 (44 1353): *Tuhá paliva - Stanovení obsahu veškeré síry - Vysokoteplotní spalovací metoda*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2001

- [51] ČSN EN ISO 14596 (65 6036): *Ropné výrobky - Stanovení síry - Dlouhovlnná disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2008
- [52] ČSN EN ISO 16591 (65 6034): *Ropné výrobky - Stanovení obsahu síry - Oxidační mikrocoulometrická metoda (ISO 16591:2010)*, ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ, Praha, 2010
- [53] ČSN EN 24260 (65 6077): *Ropné výrobky a uhlovodíky - Stanovení obsahu síry. Metoda spalování podle Wickbolda (ISO 4260:1987)*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 1996
- [54] laboratorni-potreby.cz. *Hustoměry všeobecné* [online]. [staženo 2013-04-28] Dostupné z: <http://www.laboratorni-potreby.cz/areometry-hustomery/areometry-hustomery-vseobecne/>
- [55] VERKON s.r.o. *Pyknometry* [online]. [staženo 2013-04-14] Dostupné z: <http://www.verkon.cz/pyknometry/>
- [56] ČSN EN ISO 3838 (65 6010): *Ropa a kapalně nebo tuhé ropné výrobky - Stanovení hustoty nebo relativní hustoty - Metody s kapilárním uzátkovaným pyknometrem a děleným bikapilárním pyknometrem*, ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, 2004
- [57] BDL Czech Republic s.r.o. *Viskozimetr Ubbelohde* [online]. [staženo 2012-12-21] Dostupné z: <http://www.bdl-cee.com/viskozimetr-ubbelohde-skleneny-kinematicky>
- [58] SYNPO a.s. *Laboratorní viskozimetry a reometry* [online]. [staženo 2012-12-21] Dostupné z: <http://www.synpo.cz/viskozimetry.htm>
- [59] ČSN 65 6216: *Ropné výrobky. Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity*, ÚŘAD PRO NORMALIZACI A ZKOUŠENÍ, Praha, 1982
- [60] Šedivý, Václav. *Převodníky: skripta pro předmět automatizace a regulace* [online]. [cit. 2013-01-26]. Dostupné z: <http://ing.vaclav.sedivy.sweb.cz/vyuka/skripta/automatizace/prevodniky.pdf>

## Seznam použitých zkratk a symbolů

| Značka                      | Jednotka                    | Význam                                                                                   |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| A                           | $[\%(\text{m/m}); \%(V/V)]$ | obsah popela v kapalných palivech                                                        |
| A <sup>d</sup>              | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah popela v palivu v bezvodém stavu                                                   |
| A <sup>r</sup>              | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah popela v původním stavu paliva                                                     |
| C                           | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah uhlíku v palivu                                                                    |
| c                           | [t]                         | konstanta maximálního množství dodávky paliva                                            |
| c                           | $[\text{mm}^2/\text{s}^2]$  | konstanta viskozimetru                                                                   |
| c                           | [mg/l]                      | koncentrace chloridů (síranů) v roztoku                                                  |
| c <sub>0</sub>              | [mg/l]                      | koncentrace chloridů (síranů) ve slepém pokusu                                           |
| D                           | [mm]                        | horní jmenovitý rozměr                                                                   |
| $\frac{dc}{dy}$             | $[\text{s}^{-1}]$           | gradient rychlosti                                                                       |
| f                           | [–]                         | četnost odběru dílčích vzorků                                                            |
| H                           | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah vodíku v palivu                                                                    |
| h                           | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah hořlaviny v palivu                                                                 |
| h                           | [m]                         | výška kapaliny v nádrži                                                                  |
| M                           | [g]                         | hmotnost vzorku určeného ke zkoušení                                                     |
| M                           | [t]                         | hmotnost dodávky paliva                                                                  |
| M <sup>ad</sup>             | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah vody v analytickém vzorku                                                          |
| M <sup>ar</sup>             | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah vody ve vzorku za stavu „jak byl analyzován“                                       |
| M <sub>lot</sub>            | [t]                         | hmotnost dodávky paliva                                                                  |
| M <sub>T</sub>              | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah vody, pro který je požadován výpočet                                               |
| m                           | [kg]                        | hmotnost vzorku (elementu) paliva                                                        |
| m <sub>i</sub>              | [kg]                        | hmotnost složky ve směsi paliv                                                           |
| m <sub>0</sub>              | [g]                         | úbytek hmotnosti vzorku během zkoušky                                                    |
| m <sub>1</sub>              | [g]                         | hmotnost prázdné zkušební misky                                                          |
| m <sub>2</sub>              | [g]                         | hmotnost misky se vzorkem                                                                |
| m <sub>3</sub>              | [g]                         | hmotnost misky se vzorkem po sušení                                                      |
| m <sub>4</sub>              | [g]                         | hmotnost referenční misky                                                                |
| m <sub>4</sub>              | [g]                         | hmotnost vlhkosti z obalu                                                                |
| m <sub>5</sub>              | [m]                         | hmotnost referenční misky po sušení                                                      |
| m <sub>6</sub>              | [m]                         | hmotnost vlhkosti z obalu                                                                |
| N                           | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah dusíku v palivu                                                                    |
| n                           | [–]                         | počet odebíraných dílčích vzorků                                                         |
| n <sub>1</sub>              | [–]                         | počet odebíraných dílčích vzorků ze zásilek o hmotnosti větší než je maximum dané normou |
| O                           | $[\%(\text{m/m})]$          | obsah kyslíku v palivu                                                                   |
| Q                           | [t/hod]                     | výkon vzorkovacího proudu                                                                |
| Q <sub>fuse</sub>           | [J]                         | podíl tepla ze spálení zapalovacího prostředku                                           |
| Q <sub>ign</sub>            | [J]                         | podíl tepla z oxidace zapalovacího drátku                                                |
| Q <sub>i</sub> <sup>r</sup> | [kJ/kg]                     | výhřevnost konkrétního druhu paliva                                                      |
| Q <sub>N</sub>              | [J]                         | podíl tepla uvolněného vznikem kyseliny dusičné                                          |
| Q <sub>s</sub>              | [kJ/kg]                     | spalné teplo konkrétního druhu paliva                                                    |
| Q <sub>sulp</sub>           | [J]                         | korekce síry při výpočtu spalného tepla a výhřevnosti                                    |

| Značka        | Jednotka              | Význam                                                      |
|---------------|-----------------------|-------------------------------------------------------------|
| q             | [t]                   | kapacita jeřábu                                             |
| $q_{v,2}$     | [J]                   | spalné teplo pomocné spalovací látky                        |
| $q_{v,gr}$    | [J/g]                 | spalné teplo v analytickém stavu při $V = \text{konst.}$    |
| $q_{v,gr,d}$  | [J/g]                 | spalné teplo v bezvodém stavu při $V = \text{konst.}$       |
| $q_{v,net,m}$ | [J/g]                 | výhřevnost při $p = \text{konst.}$ s obsahem vody $M_T$     |
| r             | [kJ/kg]               | výparné teplo vody                                          |
| S             | [%(m/m)]              | obsah síry v palivu                                         |
| $\bar{S}$     | [g/kg]                | měrná sirnatost                                             |
| T             | [°C, K]               | teplota potřebná k provedení zkoušky                        |
| t             | [min]                 | časový interval odběru                                      |
| V             | [cm <sup>3</sup> ]    | objem vzorku                                                |
| $V_0$         | [cm <sup>3</sup> ]    | množství vody získané destilací                             |
| $V^{daf}$     | [%(m/m)]              | prchavá hořlavina pro stav „jak byl analyzován“             |
| $V_d^{daf}$   | [%(m/m)]              | prchavá hořlavina v bezvodém stavu vzorku                   |
| $W^a$         | [%(m/m)]              | obsah vody v analytickém vzorku paliva                      |
| $W_{Cl,d}$    | [%(m/m)]              | množství chloru v bezvodém stavu vzorku paliva              |
| $W^{ex}$      | [%(m/m)]              | množství hrubé vody v palivu                                |
| $W^h$         | [%(m/m)]              | množství zbylé vody v palivu                                |
| $W^r$         | [%(m/m)]              | množství vody v původním stavu paliva                       |
| $W_{S,d}$     | [%(m/m)]              | množství síry v bezvodém stavu vzorku paliva                |
| $W^t$         | [%(m/m)]              | množství veškeré vody v palivu                              |
| $w(H)_d$      | [%(m/m)]              | množství vodíku v bezvodém vzorku                           |
| $w(0)_d$      | [%(m/m)]              | množství vodíku v bezvodém vzorku                           |
| X             | [%(m/m); %(V/V)]      | množství vody ve vzorku stanovené destilační metodou        |
| X             | [–]                   | počet odebíraných dílčích vzorků z balíků a kusového paliva |
| $\alpha$      | [K <sup>-1</sup> ]    | koeficient objemové roztažnosti kapaliny                    |
| $\varepsilon$ | [J/g]                 | průměrná hodnota efektivní tepelné kapacity kalorimetru     |
| $\theta$      | [K]                   | teplotní vzestup                                            |
| $\eta$        | [Pa · s]              | dynamická viskozita                                         |
| $\nu$         | [mm <sup>-2</sup> /s] | kinematická viskozita                                       |
| $\rho$        | [kg/m <sup>3</sup> ]  | hustota kapaliny                                            |
| $\tau$        | [s]                   | aritmetický průměr doby výtoku kapaliny                     |
| $\tau$        | [Pa]                  | tečné napětí                                                |