



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

## ANALÝZA KONDENZÁTU ZE SPALOVÁNÍ BIOMASY

ANALYSIS OF CONDENSATE FORMED IN BIOMASS COMBUSTION

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Pavel Saitl

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Hana Lisá, Ph.D.

BRNO 2025



# Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav  
Student: **Bc. Pavel Saitl**  
Studijní program: Energetické a termofluidní inženýrství  
Studijní obor: Energetické inženýrství  
Vedoucí práce: **Ing. Hana Lisá, Ph.D.**  
Akademický rok: 2024/25

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 diplomové práce:

## **Analýza kondenzátu ze spalování biomasy**

### **Stručná charakteristika problematiky úkolu:**

V současné době se pro zvyšování účinnosti energetických zařízení začíná řešit využití kondenzačního tepla vodní páry ve spalínách, díky čemuž může být zvýšena účinnost celého energetického zařízení. Doprovodným jevem kondenzačních procesů je absorpce polutantů do vznikajícího kondenzátu. S ohledem na ochranu ovzduší a vod a nakládání s nimi je proto podstatné znát složení tohoto kondenzátu. Práce se proto bude zabývat jeho vznikem a stanovením jeho charakteristických vlastností.

### **Cíle diplomové práce:**

Rešerše charakteristiky kondenzátu a jeho tvorby v kondenzačním kotli  
Rešerše možných metod stanovení charakteristických vlastností kondenzátu  
Použití vybraných metod při experimentální charakteristice kondenzátu  
Využití charakteristiky kondenzátu pro popis spalovacího procesu ve zvoleném zařízení

### **Seznam doporučené literatury:**

Thornton, M.M., Malte, P.C. (1985). Analysis of Condensate and Gases Formed in Combustion of Model Wood Volatile Compounds. In: Overend, R.P., Milne, T.A., Mudge, L.K. (eds) Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4932-4\\_43](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4932-4_43)

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2024/25

V Brně, dne

L. S.

---

prof. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.  
ředitel ústavu

---

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.  
děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá spalováním biomasy v kondenzačním kotli a následnou analýzou vzniklého kondenzátu. Předmětem zájmu byl teoretický popis vzniku kondenzátu v kondenzačním kotli, charakteristika vybraných ukazatelů kvality vody ve vztahu ke spalovacímu procesu a rešerše standardních postupů jejich měření. V rámci experimentální části práce byla vyvinuta nová metoda stanovení rozpuštěného oxidu uhličitého pomocí plynové chromatografie a současně byla využita již vyvinutá metoda pro stanovení rozpuštěného kyslíku a dusíku. Na základě výsledků experimentálních měření vybraných ukazatelů byl zhodnocen spalovací proces a diskutovány výzvy plynoucí z provozu kondenzačního zařízení spalujícího biomasu.

### **Klíčová slova**

Kondenzát, spalování biomasy, plynová chromatografie, rozpuštěné plyny, kondenzační kotel, kvalita vody

## **ABSTRACT**

The diploma thesis is concerned with biomass combustion in a condensing boiler and the following analysis of the resulting condensate. The research focuses on the theoretical background of condensate formation in condensing boilers, the characteristics of selected water quality indicators in relation to the combustion process and includes a review of standard methods used for their measurement. In the experimental part of the work, a new method for determining dissolved carbon dioxide using gas chromatography was developed, while an established method was employed for the determination of dissolved oxygen and nitrogen. Based on the experimental results of the selected indicators, the combustion process was evaluated and challenges associated with the operation of a biomass-fired condensing system were discussed.

### **Key words**

Condensate, biomass combustion, gas chromatography, dissolved gases, condensing boiler, water quality

## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

SAITL, Pavel. *Analýza kondenzátu ze spalování biomasy*. Brno, 2025. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/164984>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Hana Lisá.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Analýza kondenzátu ze spalování biomasy vypracoval samostatně pod vedením Ing. Hany Lisé, PhD., s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu použitých zdrojů. Při jazykové a stylistické úpravě pro zlepšení plynulosti textu jsem využil nástroje umělé inteligence.

.....  
Datum

\_\_\_\_\_  
*Pavel Saitl*

## **PODĚKOVÁNÍ**

Děkuji své vedoucí diplomové práce Ing. Haně Lisé, PhD. za vstřícnost, ochotu, cenné připomínky, rady a drahocenný čas, který mi poskytla při vypracování závěrečné práce. Děkuji také všem, kteří mě podporovali během celého studijního života, ať už sdílením radostí, nebo starostí. Vážím si vás všech!

## OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Tvorba kondenzátu .....	12
1.1 Proces kondenzace.....	12
1.2 Technologie a provoz kondenzačních kotlů .....	14
1.2.1 Účinnost.....	15
1.2.2 Opatření při návrhu kondenzačních kotlů .....	17
2 Charakteristické vlastnosti kondenzátu .....	19
2.1 Složení biomasy.....	19
2.2 Česká legislativa.....	21
2.3 Doporučené limitní složení kondenzátu podle české technické normy.....	25
2.4 Zrealizovaná experimentální měření .....	26
2.5 pH.....	29
2.6 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU).....	30
2.7 Fenoly .....	30
2.8 Nerozpuštěné látky (NL) .....	31
2.9 Biochemická a chemická spotřeba kyslíku.....	31
2.9.1 Biochemická spotřeba kyslíku.....	31
2.9.2 Chemická spotřeba kyslíku.....	32
2.10 Elektrická vodivost .....	33
2.11 Teplota.....	36
2.12 Celkový organický uhlík (TOC).....	36
3 Vybrané metody stanovení pH, teploty a konduktivity kondenzátu .....	38
3.1 Metody stanovení pH vody .....	38
3.1.1 Kolorimetrické postupy .....	38
3.1.2 Potenciometrické postupy .....	38
3.2 Stanovení teploty vody .....	41
3.2.1 Odporové teploměry .....	41
3.2.2 Termoelektrické teploměry.....	42
3.3 Stanovení konduktivity vody.....	44
3.3.1 Přímá konduktometrie .....	44
4 Možné metody stanovení rozpuštěného O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> a N <sub>2</sub> v kondenzátu .....	47
4.1 Rozpuštěný kyslík .....	47
4.1.1 Winklerova metoda.....	47
4.1.2 Elektrochemická metoda s membránovou sondou .....	49
4.1.3 Metoda s optickým senzorem.....	50
4.2 Rozpuštěný oxid uhličitý .....	52
4.2.1 Titrace.....	52
4.2.2 Nedisperzní infračervená spektroskopie (NDIR) .....	53
4.2.3 Potenciometrické měření (Severinghausova elektroda) .....	54
4.3 Rozpuštěný dusík.....	55

---

4.3.1	Hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry – MS) .....	55
4.3.2	Plynová chromatografie (Gass Chromatography – GC).....	57
5	Vývoj měřicí metody pro stanovení rozpuštěných plynů v kondenzátu.....	65
5.1	Použitá měřicí technika.....	65
5.2	Vývoj metody pro stanovení CO <sub>2</sub> .....	68
5.2.1	Úvodní testy.....	68
5.2.2	Analýza s tlakovou lahví č. 1.....	69
5.2.3	Přepínání ventilu a hledání retenčního času CO <sub>2</sub> .....	70
5.2.4	Kalibrace a konečné nastavení metody.....	75
5.3	Vývoj metody pro stanovení O <sub>2</sub> a N <sub>2</sub> .....	77
6	Měření plynů pomocí standardních metod a nově vyvinuté metody.....	81
6.1	Experimentální spalovací zařízení a jeho části.....	81
6.2	Stanovení vybraných ukazatelů kvality kondenzátu tradičními metodami.....	83
6.3	Stanovení obsahu rozpuštěných plynů na plynovém chromatografu.....	85
7	Zhodnocení spalovacího procesu.....	88
7.1	Provozní režimy kotle a naměřená data.....	88
7.2	Srovnání kvality kondenzátu mezi režimy.....	89
7.3	Vliv spalovacích podmínek na obsah rozpuštěných plynů.....	91
7.4	Provozní důsledky a interpretace výsledků.....	92
	ZÁVĚR.....	94
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	95
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	101
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	103
	SEZNAM TABULEK.....	105

## ÚVOD

Spalování biomasy je v dnešní době považováno za obnovitelný zdroj energie, a proto jeho význam v energetice každoročně narůstá. Vedle rozvoje spalování biomasy je současným trendem efektivní využití latentního tepla vodní páry ve spalinách pro zvýšení účinnosti kondenzačních kotlů, potažmo celého energetického systému. Při kondenzaci se do nově vznikající kapalné fáze převádějí polutanty, které by jinak byly vypuštěny do životního prostředí. S ohledem na ochranu ovzduší, vod i samotného energetického zařízení je důležité znát složení znečišťujících látek v kondenzátu a jejich množství pro účinnější eliminaci jejich nežádoucích jevů.

Cílem práce bylo vyvinout novou metodu pro stanovení rozpuštěného kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého v kondenzátu v rámci jedné analýzy pomocí plynové chromatografie a současně změřit další charakteristiky kondenzátu standardními metodami. Na základě těchto měření je zhodnocen vliv vybraných ukazatelů na spalovací proces.

První kapitola se věnuje teoretickému základu tvorby kondenzátu, vlivu kondenzace na účinnost spalovacího zařízení a konstrukčním opatřením při návrhu teplosměnných ploch, které přicházejí do styku s kapalnou fází.

Ve druhé kapitole jsou popsány charakteristické vlastnosti kondenzátu ve vztahu k normám a legislativě České republiky. Kapitola rovněž obsahuje výsledky již realizovaných experimentálních studií zabývajících se obdobným tématem.

Třetí a čtvrtá kapitola se zabývá metodami stanovení jednotlivých ukazatelů a rozpuštěných plynů. Vysvětluje obecné zásady a principy použitých metod a porovnává různé přístupy jejich měření.

Pátá kapitola se zaměřuje na postup vývoje nové analytické metody. Popisuje dílčí výzvy včetně jejich překonávání. Závěrem kapitoly jsou nové poznatky shrnuty, je navržen další postup pro vylepšení dosavadních výsledků a je zveřejněno výsledné nastavení chromatografu.

V šesté kapitole je popsáno experimentální měření na čtyřtahovém kondenzačním kotli určeném pro testovací účely. Kapitola zahrnuje popis měřicí techniky, metodiku měření na kotelně a zhodnocení výsledků měření včetně identifikace odchylek od předpokládaného výsledku měření.

Závěrečná kapitola se zabývá vyhodnocením jednotlivých provozních režimů kotle, vlivem těchto režimů na obsah rozpuštěných plynů v kondenzátu a účinkem rozpuštěných plynů na teplosměnné plochy výměníku. V rámci této kapitoly je také vedena diskuze o souvislostech mezi naměřenými ukazateli kondenzátu a životností či návrhem výměníku s ohledem na složení odebraného kondenzátu.

## 1 Tvorba kondenzátu

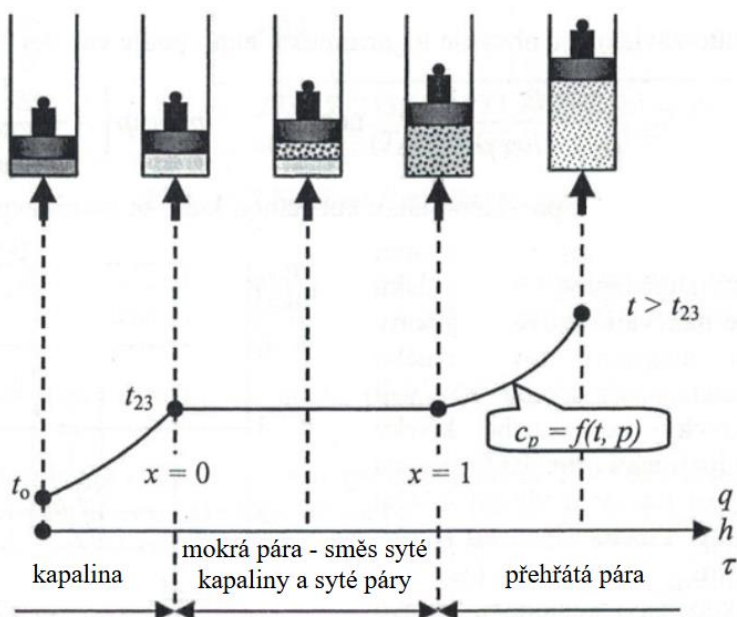
Kapitola obecně popisuje kondenzační proces i samotný kondenzát, který je znečištěn různými polutanty. Postupně jsou představeny základní pojmy, které se při práci v této oblasti vyskytují.

Tento oddíl taktéž obsahuje obecné informace o konstrukci kondenzačních kotlů, které umožňují odběr kondenzátu na konci spalovacího procesu. Složení kondenzátu poskytuje důležité informace o spalovacím procesu a kvalitě paliva.

### 1.1 Proces kondenzace

Kapalnění, též kondenzace, je fyzikální děj, při kterém pára vlivem snížení své teploty nebo zmenšováním svého objemu kapalní. Tento děj je dějem opačným k vypařování. Při odebrání tepla páře se snižuje její teplota a rovněž vnitřní energie. Při teplotě rosného bodu a dalším odebráním tepla se teplota již nesnižuje. Pára při dané teplotě a tlaku kondenzuje tak dlouho, dokud zcela nezkapalní. Odvedené teplo, které se uvolní do okolí při kondenzaci se nazývá kondenzační, latentní nebo také citelné teplo. Pokud by se teplo z látky odvádělo i nadále, teplota nově vzniklé kapaliny by opět klesala až do teploty tuhnutí. Tento proces ilustruje obrázek 1. Kondenzace se může objevit ve volném prostoru, na povrchu kapaliny nebo na povrchu chladnějšího pevného tělesa. [1], [2]

Z výše uvedené definice vyplývá, že důležitou veličinou při kondenzačních procesech je teplota rosného bodu. Tato teplota je určující pro zahájení kapalnění par ve spalinách a je funkcí tlaku. Vztah funguje i opačným směrem a lze konstatovat, že tlak kondenzace (varu) je závislý na teplotě. Teplota rosného bodu je též ovlivněna složením paliva. Pokud spaliny neobsahují prvky, jako je síra nebo chlor, kondenzuje pouze vodní pára. V opačném případě dojde nejprve ke kondenzaci par kyseliny sírové ( $H_2SO_4$ ), protože síra ve spalinách zvyšuje teplotu rosného bodu stejně jako prachové částice. Určení této teploty je náročné, protože se používají empirické vzorce, a navíc má tato teplota flukтуаční charakter kvůli změnám provozního stavu kotle. Doprovodným jevem kondenzačních procesů je absorpce polutantů do vznikajícího kondenzátu. [3]



Obrázek 1 Přeměna kapaliny v páru, upraveno z [2]

Obrázek 1 popisuje fázovou změnu jedné látky za stálého tlaku. Zprava doleva obrázek ilustruje proces ochlazování páry, následnou kondenzaci a poté další odebrání tepla, tentokrát kapalině. Místo s viditelným bodem  $x = 1$  označuje stav páry, kdy její teplota dosáhla hodnoty teploty kondenzace. Tomuto stavu se říká sytá pára. Při dalším odvodu energie se vytváří stále větší a větší množství kapaliny až do chvíle, dokud není prostor vyplněn pouze kapalinou. Tento stav je dosažen za stejné teploty rosného bodu, je označen bodem  $x = 0$  a nazývá se sytá kapalina. Směs syté kapaliny a syté páry nese název mokrá pára. Aby byl stav mokré páry dostatečně určen, je nezbytné kromě teploty a tlaku páry znát i tzv. suchost mokré páry, která se značí písmenem  $x [-]$  a vyjadřuje podíl syté páry ku celkovému množství mokré páry. Tento vztah je zapsán v rovnici (1-1). [2]

$$x = \frac{m''}{m} = \frac{m''}{m''+m'} \quad [-] \quad (1-1)$$

Kde  $m''$  je hmotnost podílu syté páry v mokré páře,  $m'$  je hmotnost podílu syté kapaliny v mokré páře a  $m$  je celková hmotnost mokré páry.

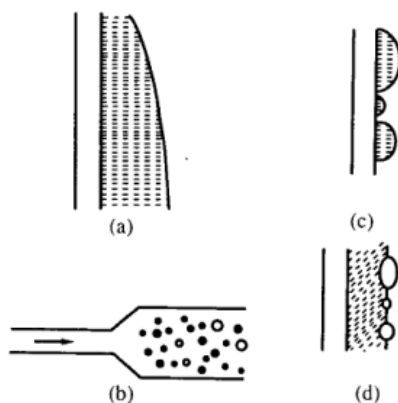
Existuje mnoho kategorizací kondenzace, ať už podle geometrie pláště, podle místa, kde ke zkapalnění dochází, podle rychlosti proudících par, typu kondenzující látky, typu trubek nebo typu kondenzace. Poslední jmenované dělení je patrné z obrázku 2 [4].

Filmová, někdy též označována jako blánová, kondenzace na obrázku 2(a) je charakteristická podle názvu vrstvou, která při kondenzaci vznikne na rovném povrchu desky nebo stěně trubky. Vzniklá kapalina vlivem gravitace stéká z povrchu dolů, a proto si film udržuje svoji stálou tloušťku. Jedná se o nejběžnější typ kondenzace. Lze ji předpokládat i při spalování biomasy. Vznik blánového filmu je podmíněn smáčivostí kondenzátu. [5]

Homogenní zkapalnění zobrazené na obrázku 2(b) je nebezpečné především pro díly nízkotlakých turbín, protože snížení tlaku nebo teploty zapříčiňuje vznik jaderných zárodků kapiček, na které se postupně nabalují další kapičky. Tyto nově vzniklé útvary způsobují erozi turbínových lopatek. Obrázek 2(b) ilustruje situaci, kdy ke snížení tlaku dochází při náhlé změně průřezu. [4]

Kapkové zkapalnění (obrázek 2(c)) se objevuje u povrchů teplosměnných ploch, které jsou pro kondenzát nesmáčivé. Iniciační proces tvorby kapek začíná zpravidla na nerovnostech a dutinách povrchu. Kapky se posléze shlukují do větších uskupení a vlivem gravitace stékají. Na nově uvolněném místě se začnou formovat jiné kapky a proces se opakuje. Výše popsáný typ kondenzace disponuje vyšším součinitelem přestupu tepla než kondenzace filmová, ale její vyvolání je podmíněno technologickými úpravami, například přidáním aditiv do parního proudu, použitím příhodných konstrukčních materiálů nebo pravidelným nanášením povlaků pro podpoření tvorby kapek. [5]

Posledním případem vyobrazeném na obrázku 2(d) je kondenzace nemísitelných kapalin. V některých případech může pára zkapalnit do dvou různých kapalných složek, například u směsi vodní páry a uhlovodíků. Na ochlazovaném povrchu se nejprve vytvoří blána tvořená výhradně jednou kapalinou, zatímco na povrchu filmu kondenzují kapky druhé kapaliny. Další variantou tohoto zkapalnění je tvorba dvou samostatných pásů kapalin. [4]



Obrázek 2 Typy kondenzace: (a) filmová kondenzace; (b) homogenní kondenzace; (c) kapková kondenzace; (d) kondenzace nemísitelných kapalin [4]

## 1.2 Technologie a provoz kondenzačních kotlů

Obecný fyzikální princip kondenzace byl vysvětlen v předchozím oddílu. V této části je pozornost zaměřena na jeho uplatnění v průmyslové praxi na kondenzačních kotlech, které využívají tento jev ke zvýšení účinnosti spalovacího zařízení. Závěrečná část podkapitoly se věnuje konstrukčním opatřením při návrhu kondenzačních kotlů, protože proces kapalnění přináší určité technické výzvy z hlediska návrhu výměníků tepla.

Kondenzační kotle představují moderní a efektivní cestu využití zbytkového odpadního tepla obsaženého ve spalinách pro ohřev vratné vody. Vodní pára obsažená ve spalinách je ochlazená pod kondenzační teplotu (teplotu rosného bodu) a vzniklý kondenzát uvolňuje teplo, které ohřívá vratnou vodu [6]. Spalinami předehřátá vratná voda se pouze dohřeje na požadovanou teplotu, čímž dochází k navýšení nejen účinnosti samotného kotle, ale i celého energetického systému. Kromě toho tento proces vede k úsporám paliva a tím i k úspoře finanční.

Proces zkapalnění a protiproudé uspořádání kondenzačního výměníku napomáhá samovolně čistit spaliny, které vznikají při spalování biomasy ještě před tím, než uniknou komínem do atmosféry. Kotle využívající tuto technologii dosahují dodatečného snížení emisí prachu v porovnání se standardními kotli, kde se tento postup nevyužívá. [6]

Kondenzace spalin je zvláště výhodná pro energetické systémy využívající vlhká paliva, jako je biomasa a její deriváty, např.: dřevní štěpka, protože tato paliva obsahují jak proměnný obsah vlhkosti, tak i vysoký obsah vlhkosti, kterého lze později efektivně využít, čímž se z vlastnosti pro většinu paliv nežádoucí stává vlastnost vyhovující. [7]

Pro optimální výkon vyžaduje kondenzace spalin nízké teploty vratné vody v rozmezí 30-40 °C. Takové podmínky maximalizují teplotní rozdíl mezi spalinami a chladicím médiem, což zvyšuje účinnost zpětného získávání tepla. Díky tomu je systém ideální pro aplikace, jako je dálkové vytápění, podlahové vytápění nebo jiné nízkoteplotní topné sítě. [8], [9]

Zařízení využívající saturační teploty pro zvýšení výkonu pro vytápění má i několik nevýhod a omezení. Jedná se o dražší a technicky složitější provedení kotle než u standardních druhů kotlů, což se promítne i do náročnější údržby. Dále se musí brát v úvahu přizpůsobení ostatních komponent systému, což může vyžadovat i stavební úpravy, například přizpůsobení komínu. [10]

### 1.2.1 Účinnost

Předností kondenzačních kotlů je jejich vysoká relativní účinnost překračující i 100 % [11]. Těto hodnoty se dosahuje při výpočtu s uvažováním výhřevnosti, nikoli spalného tepla, a proto nelze tuto účinnost označit za absolutní. Výhřevnost LHV (Lower Heating Value)  $Q_i [kJ \cdot kg^{-1}]$  je teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva a následným ochlazením spalin na požadovanou referenční teplotu, přičemž voda obsažená ve spalinách setrvává v plynné fázi [7]. Spalné teplo HHV (Higher Heating Value)  $Q_s [kJ \cdot kg^{-1}]$  je označení pro teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva a následným ochlazením spalin na požadovanou referenční teplotu, přičemž voda ve spalinách zůstává v kapalném stavu [7]. Pokud je známá hodnota spalného tepla, např. laboratorně určená pomocí kalorimetru dle ČSN ISO 1928, výhřevnost se určuje výpočtem vztahem (1-2) [10]:

$$Q_i = Q_s - r \cdot (W^r + 8,94 \cdot H^r) [kJ \cdot kg^{-1}] \quad (1-2)$$

Kde  $r [kJ \cdot kg^{-1}]$  je výparné/kondenzační teplo vody ( $r = 2454 kJ \cdot kg^{-1}$ ),  $W^r [-]$  je obsah vody v surovém palivu,  $H^r [-]$  je obsah vodíku v surovém palivu.

Rozdíl ve výše uvedených teplech je právě v teple uvolněném při fázové přeměně vody a u běžných paliv platí, že  $Q_i < Q_s$ . Účinnost kondenzačního kotle se spočítá podle rovnice (1-3), přičemž rovnici (1-3) je nezbytné doplnit o vztah (1-4) [10]:

$$\eta_K = 100 + z - (\xi_k + \xi_{cn} + \xi_{sv}) [\%] \quad (1-3)$$

Kde  $\xi_k [-]$  je komínová ztráta,  $\xi_{cn} [-]$  je ztráta chemickým nedopalem,  $\xi_{sv} [-]$  je ztráta sdílením tepla do okolí,  $z [-]$  je zisk z kondenzace vodní páry ve spalinách.

$$z = r \cdot \frac{M_K}{Q_i \cdot V_{ZP}} \cdot 100 [\%] \quad (1-4)$$

Kde  $r [kJ \cdot kg^{-1}]$  je výparné/kondenzační teplo vody,  $M_K [kg \cdot h^{-1}]$  vyjadřuje hmotnost zachyceného kondenzátu v průběhu měření,  $Q_i [kJ \cdot m_n^{-3}]$  představuje výhřevnost paliva,  $V_{ZP} [m_n^3 \cdot h^{-1}]$  je označení pro objemový průtok paliva.

Dalším vlivem měnícím výslednou účinnost spalovacího zařízení je součinitel přebytku vzduchu  $\lambda [-]$  a definuje se jako poměr skutečného množství vzduchu ( $V_{vzd sk} [m_{vzd}^3 \cdot m^{-3}]$ ) přivedeného do spalovacího prostoru<sup>1</sup> a stechiometrického (teoretického) množství vzduchu ( $V_{vzd min} [m_{vzd}^3 \cdot m^{-3}]$ ), které se spotřebuje při ideálním oxidačním procesu, jak dokládá rovnice (1-5) [10]. Spaliny bez přebytku vzduchu mají hodnotu součinitele  $\lambda = 1$ .

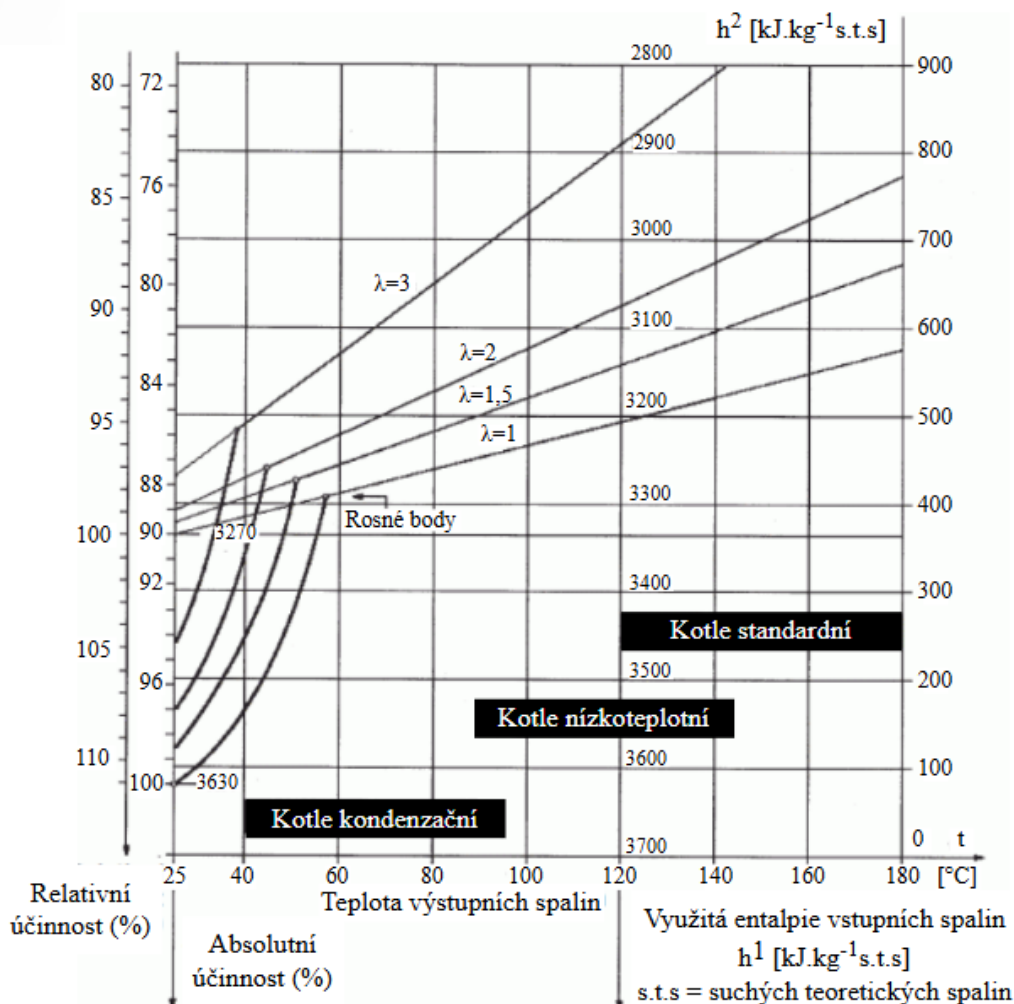
$$\lambda = \frac{V_{vzd sk}}{V_{vzd min}} [-] \quad (1-5)$$

<sup>1</sup> Je podstatné uvést přesné místo určení součinitele přebytku vzduchu, protože množství vzduchu se během spalínové cesty mění kvůli přísávání tzv. falešného vzduchu [10].

Všechny faktory výše uvedené shrnuje graf na obrázku 3, který popisuje závislost entalpie na teplotě spalin a na součiniteli přebytku vzduchu  $\lambda$ . Diagram se zaměřuje na popis kondenzačního kotle spalující zemní plyn. Z tohoto faktu vyplývá, že teploty rosných bodů se nemohou brát dogmaticky, protože při spalování biomasy budou tyto teploty různé v závislosti na složení paliva. Toto konstatování lze ověřit ze zdroje [12], který zkoumá, jak se mění účinnost zařízení a teplota rosného bodu spalin v závislosti na měnícím se přebytku vzduchu při spalování dřevní štěpky. Výsledky výše zmíněné studie se shodují s obrázkem 3, který poukazuje na klesající účinnost kotle se zvyšujícím se přebytkem vzduchu. Z grafu je možné rovněž vyčíst, že s přibývajícím vzduchem přivedeným do spalovacího procesu klesá kondenzační teplota (teplota rosného bodu) spalin.

Graf také zřetelně dokládá, že při udržování teploty vratné vody pod teplotou výstupních spalin, ideálně pod rosným bodem vodní páry obsažené ve spalinách, se výrazně zvyšuje účinnost kondenzačního zařízení. Tato účinnost je ve spodní části diagramu srovnávána se standardními a nízkoteplotními kotli. [9]

Dosahovaná účinnost kondenzačního kotle úzce souvisí s jeho návrhem, a proto je mu věnován další oddíl diplomové práce.



Obrázek 3 Diagram entalpie spalin na teplotě spalin a součiniteli přebytku vzduchu  $\lambda$ , upraveno z [9]

## 1.2.2 Opatření při návrhu kondenzačních kotlů

Při podkročení teploty rosného bodu spalin a následném zkapalňování vodní páry ve spalinách se neuvolňuje pouze latentní teplo a produktem není pouze voda. Také ostatní složky obsažené ve spalinách mění své skupenství z plynného na kapalné.

Pro spalování biomasy je typická její rozmanitost ve složení, proto se v biomase běžně vyskytují prvky jako síra nebo chlor. Z těchto prvků se po sloučení s vodní parou a po zkapalnění vytvoří na stěnách trubek kyselina sírová ( $H_2SO_4$ ) a kyselina chlorovodíková (HCl), které se výrazně podílí na nízkoteplotní korozi daného zařízení. [12]

Z tohoto důvodu musí být všechny teplosměnné plochy vyrobeny z plně korozivzdorných materiálů. Typicky se používá nerezová ocel charakteristická svou austeniticko-feritickou strukturou obohacená o legující prvky (Cr, Mo, Ni).

Důležitou vlastností použitého materiálu je též tepelná vodivost kvůli zajištění přenosu tepla. Příklady vhodných a nevhodných materiálů pro výrobu součástí, kde dochází ke kondenzaci jsou k nahlédnutí v tabulce 1. Tyto materiály jsou součástí normy ČSN EN 303-5+A1, která zpravuje o kotlích pro ústřední vytápění o jmenovitém tepelném výkonu do 500 kW. [10], [12], [13]

Tabulka 1 Materiály stanovené normou ČSN EN 303-5+A1 [13]

Materiály vhodné pro kondenzaci	16Mo3, 13CrMo4-5, X10CrAlSi7, X15CrNiSi25-21, 10CrMo9-10, X6CrNiNb18-10
Materiály nevhodné pro kondenzaci	E235, S235JR, S355JR, P235GH, P355GH, P265NB, P355NB

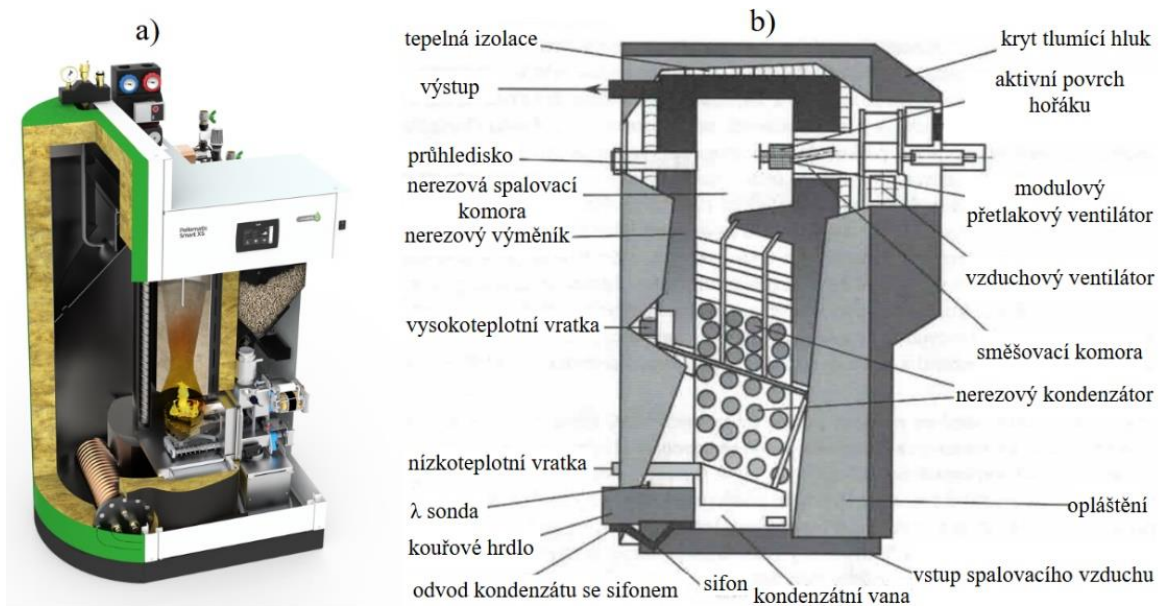
Vzhledem k záměrným kondenzačním procesům, které probíhají na teplosměnných plochách uvnitř kotle, musí být provedena opatření i na ostatních komponentách systému jako je například komínová konstrukce, která je vystavována vlhkým spalinám a musí být zákonitě vyrobena též z materiálů odolným proti korozi, vlhkosti, a navíc vnitřnímu přetlaku [10], [14]. Pro bezpečný odvod spalin je kondenzační kotel vybaven spalinovým/vzduchovým ventilátorem (obrázek 4b), protože se spaliny během saturace zchladí na příliš nízkou teplotu, a tím ztrácí schopnost vytvořit dostatečný tah v komíně [10], [15]. Systém odvodu spalin musí také zamezovat jakémukoli úniku spalin do místnosti instalace kotle a do místností, které kotel ovlivňuje [13].

Systém obsahující vodní uzávěr (sifon) je automaticky způsobilý k provozu. Vodní uzávěr (na obrázku 2b označen sifon) je navržen tak, aby zajišťoval nepřetržitou těsnost vodního sloupce o minimální výšce 25 mm, a to i při změnách provozních parametrů [13].

Kondenzát ze zařízení musí být z nejnižšího místa kotle kontinuálně odveden potrubím o vnitřním průměru nejméně 40 mm do kanalizace [13]. Ačkoliv nižší pH kondenzátu bývá zpravidla přínosem pro čističky odpadních vod, jelikož splašky jsou obecně na zásadité straně stupnice pH, kotle o vyšších výkonech musí zajistit neutralizaci vzniklé vody (zvýšit hodnotu pH na 7). [15]

Obrázek 4 poskytuje srovnání dvou kondenzačních kotlů. Kotel vlevo je od společnosti ÖkoFEN, model Pellematic Smart XS, spalující pelety. Schéma kotle vpravo je určeno pro spalování zemního plynu. Zdroj [10] uvádí, že kondenzační kotle disponují hořákem v horní části kotle, což rozporuje levá část obrázku, kde je hořák situován spíše ve spodní části zařízení. Lze se domnívat, že uvedená pozice hořáku ve zdroji [10] platí především pro kondenzační kotle spalující zemní plyn a nevztahuje se na spalování pelet z biomasy.

Nutno dodat, že variací kotlů existuje v dnešní době celá řada, takže je zde prostor pro různá správná technická provedení. Kromě této nuance je možné na základě obrázku 4 prohlásit, že schéma vpravo odpovídá skutečnému provedení kotle vlevo.



Obrázek 4 Příklady kondenzačních kotlů: a) řez kotlem na spalování biomasy od firmy ÖkoFEN b) schéma kondenzačního kotle na zemní plyn, upraveno dle [6], [10]

## 2 Charakteristické vlastnosti kondenzátu

Během tvorby kondenzátu dochází k záchytu polutantů obsažených ve spalinách do vody. Přítomnost těchto polutantů závisí na vlastnostech biomasy, provozních podmínkách a účinnosti spalovacího procesu. S ohledem na ochranu ovzduší a vod a nakládání s nimi je podstatné znát složení vypouštěného kondenzátu, především při spalování biomasy, která je tvořena rozmanitou skladbou chemických prvků.

Detailní analýza charakteristických vlastností kondenzátu umožňuje lépe porozumět jeho vlivu na ekologickou zátěž a stanovuje základ pro volbu vhodných metod jeho neutralizace a dalšího využití či likvidace.

Následující podkapitoly jsou proto věnovány složení biomasy, podmínkám vypouštění kondenzátu do odpadu, fyzikálním a chemickým parametrům kondenzátu i jednotlivým skupinám látek, které byly zachyceny a pozorovány v rámci nejen této práce, ale práce jiných výzkumných institucí.

### 2.1 Složení biomasy

Pro správnou detekci a analýzu možných znečišťujících sloučenin v kondenzátu je nezbytné znát prvkové složení spalovaného paliva. Biomasa je charakteristická svou pestrá prvkovou skladbou, což dokládá tabulka 2. Se skladbou chemických prvků biomasy souvisí její fyzikální a chemické vlastnosti. Biomasa obsahuje velký podíl uhlíku, kyslíku, vodíku, dále lze ve složení najít dusík, chlor, železo, draslík, vápník, sodík a hořčík. Podíl síry není tak významný jako u uhlí. Naopak chlor nabývá vyšších hodnot. Hmotnostní podíl minerálních látek závisí především na kvalitě půdy a hmotnostní podíl kovů na lokalitě, ze které byla biomasa vytěžena. Obecně lze prohlásit, že výskyt těžkých kovů je v biomase minimální. Tabulka 2 ilustruje chemické složení biomasy s rozptyly jednotlivých prvků. [16]

Tabulka 2 Příklad prvkového složení biomasy, upraveno z [16]

Chemická značka	Složka	Hmotnostní podíl sušiny [%]	Chemická značka	Složka	Hmotnostní podíl sušiny [%]
C	uhlík	40–46	B	bor	<0,01
H	vodík	5,5–6,5	Fe	železo	0,005–0,1
O	kyslík	40–44	F	fluor	0,05–0,08
N	dusík	1–5	Si	křemík	0,05–3
S	síra	0,05–0,08	Cu	měď	<0,01
Cl	chlor	0,02–1	Mg	hořčík	0,01–1
K	draslík	0,3–5	Mn	mangan	<0,03
Na	sodík	0,02–0,5	Zn	zinek	<0,01
Ca	vápník	0,3–0,5			

Pro nezávadnost kondenzátu vytvořeném při spalování biomasy jsou především důležité hodnoty chloru a síry v palivu. Obsah síry v palivu podporuje tvorbu lepkavých nánosů v kotli, výrazně zvyšuje teplotu rosného bodu, přispívá k rozvinutí vysokoteplotní i nízkoteplotní koroze, která je zapříčiněna zkapalněním plynné kyseliny sírové [3].

U chloru je situace obdobná. Podílí se na důlkové korozi vytvořením kapalné formy kyseliny chlorovodíkové. Chlorové deriváty jsou známé pro svoji stabilitu zůstávat v ovzduší či vodě po dlouhou dobu. [10]

Norma [17] upozorňuje na zvýšený výskyt chloru, dusíku a síry, což dokazuje tabulka 3. V tabulce 3 je vyobrazen výpis zástupců biomasy a jejich hmotnostní podíly chloru a síry. Ačkoliv síra se obecně vyskytuje v biomase pouze v malém množství ve srovnání s ostatními druhy paliv s výjimkou stébelnin a kůry, celkový obsah chloru je naopak vyšší, a to především u již zmiňovaných stébelnin (pšenice, žito, ječmen), eukalyptu, chrastice a trav obecně.

Závěr plynoucí z tabulky je takový, že záleží na druhu spalované biomasy a podle druhu spalované biomasy se stanovují předpoklady prvků, které se budou vyskytovat v kondenzátu. Jiné složení kondenzátu bude odcházet z kotle po spalování pelet z dřevní štěpky a jinou skladbu kondenzátu bude mít kotel spalující rostlinné pelety.

Tabulka 3 Obsah chloru a síry v různých typech biomasy [17]

Druh biomasy	Obsah chloru [% hm]		Obsah síry [% hm]	
	typická hodnota	typické rozmezí	typická hodnota	typické rozmezí
Dřevo jehličnatých stromů	0,01	<0,01 až 0,03	<0,02	<0,01 až 0,02
Dřevo listnatých stromů	0,01	<0,01 až 0,03	<0,02	<0,01 až 0,05
Kůra jehličnatých stromů	0,02	<0,01 až 0,05	0,03	<0,02 až 0,05
Kůra listnatých stromů	0,02	<0,01 až 0,05	0,03	<0,02 až 0,20
RRD (vrba)	0,03	0,01 až 0,05	0,05	0,02 až 0,10
RRD (topol)	<0,01	<0,01 až 0,05	0,03	0,02 až 0,10
RRD (eukalyptus)	0,10	<0,09 až 0,18	<0,02	<0,01 až 0,11
Sláma z pšenice, žita, ječmene	0,40	<0,10 až 1,20	0,10	<0,05 až 0,20
Sláma z řepky olejky	0,50	<0,10 až 1,10	0,30	<0,05 až 0,70
Zrna z pšenice, žita, ječmene	0,11	0,05 až 0,50	0,16	0,05 až 0,10
Zrna z řepky olejky	0,07	0,01 až 0,15	0,10	není určeno
Chrastice rákosovitá (letní žeň)	0,50	0,20 až 0,60	0,10	0,10 až 0,20
Tráva obecně	0,70	0,02 až 1,30	0,20	0,00 až 0,50

Norma [17] uvádí, že obsahy síry a chloru se v reálném provozu mohou lišit od hodnot uvedených v tabulce 3. Obsah síry může být vyšší z důvodu přimíchání vyššího podílu kůry, než je specifikováno, z příměsi organické přísady jako kukuřičná moučka či bramborová moučka. Obecnou příčinou mohou být přísady obsahující sírné sloučeniny. Za vyšší obsah chloru je zodpovědný opět vyšší obsah kůry, než je specifikováno, lokalita původu biomasy se nachází blízko pobřeží a biomasa byla vystavena vlivům mořské vody. Ke znečištění mohlo dojít též při skladování, nebo přepravě v důsledku solení silnic. [17]

Při spalování paliva rostlinného původu dochází k oxidaci paliva a tím i k tvorbě spalovacích produktů. Takovými produkty ohrožující životní prostředí jsou například oxid sírový a oxid siřičitý. Ty následně reagují s vlhkostí, která je obsažená ve spalínách, za vzniku kyseliny sírové, která způsobuje okyselování atmosféry a povrchových vod. Výše popsaný proces přispívá k tvorbě kyselých dešťů, které mají závažné ekologické důsledky. [16]

Kyselé deště degradují půdu, poškozují vegetaci, snižují pH vody, což vede k úhynu ryb a dalších organismů, které jsou citlivé na chemické složení vodního prostředí. Acidické deště

též negativně působí na potrubní a kanalizační systémy. Kyselá odváděná voda rozrušuje strukturu povrchu potrubí, degraduje materiál a tím výrazně snižuje životnost zařízení. Provozovatelé těchto systémů, vyrobených především z betonu a vápence, musí volit jiné, vhodnější materiály pro zachování dlouhé životnosti potrubí. Nejedná se pouze o potrubní systémy. Vliv kyselých dešťů se též může projevit i na sochách nebo zdraví člověka. Při vdechování aerosolu kyseliny sírové dochází k podráždění a leptání dýchacích cest. Tento aerosol je dominantní složkou tzv. londýnského smogu, který v minulosti způsobil mnoho úmrtí v důsledku závažných respiračních potíží. [18]

Během oxidačních procesů při spalování biomasy nevznikají pouze deriváty síry, ale také chloru, které jsou velmi snadno rozpustné ve vodě (hlavní zástupce HCl). Tyto produkty se nejen výrazně podílí na korozi celého energetického zařízení, ale chlorové deriváty velice negativně také působí na životní prostředí. Chlor se opět podílí na kyselých deštích, a proto je obzvláště nepříznivý pro půdní a vodní systémy. Jeho vlastností je výrazný zápach již při nízkých koncentracích, což umožňuje rychlou detekci a odchod ze zamořených prostor dříve, než se začne projevovat podráždění dýchacích cest a vedlejších cest dýchacích, silné kašláni, dušnost nebo také popálení očí a kůže. [19]

## 2.2 Česká legislativa

Znalost prvkového složení paliva nezbytným, nikoliv však jediným předpokladem pro posouzení vlivu spalovacího procesu na životní prostředí, a proto se tento úsek zaměřuje na limity koncentrací vybraných skupin látek, které jsou stanoveny v platné legislativě České republiky.

Vypouštění kondenzátu do povrchových nebo odpadních vod upravuje v české legislativě nařízení vlády č. 401/2015 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

Provozovatel zařízení produkující odpadní vodu (kondenzát) má několik možností likvidace této tekutiny. Pokud je voda odcházející z technologie čistá bez zásadnějších nečistot, smí být vypouštěna do vod povrchových. Jestliže není možné zajistit výpusť do vod povrchových, je přípustné využít vod podzemních přes půdní vrstvy [20]. Tato situace podléhá přísným emisním limitům, jak lze vyčíst z tabulky 4, kde jsou vypsány limity pro odpadní vody vypouštěné do vod povrchových. Tento způsob je nevhodný především pro ta zařízení, která nemají vlastní čisticí technologii, tudíž nemohou splnit přísnější limity pro znečištění.

Tabulka 4 Limitní hodnoty průměrného znečištění povrchových vod, upraveno z [21]

Ukazatel	Zkratka	Jednotka	Přípustné znečištění (roční průměr)
Teplota vody (maximální)	T	°C	29
Reakce vody	pH		5-9
Biologická spotřeba kyslíku	BSK <sub>5</sub> <sup>2</sup>	mg/l	3,8
Chemická spotřeba kyslíku	CHSK <sub>Cr</sub> <sup>3</sup>	mg/l	26
Celkový organický uhlík	TOC	mg/l	10
Celkový fosfor	P <sub>celk</sub>	mg/l	0,15
Celkový dusík	N <sub>celk</sub>	mg/l	6
Amoniakální dusík	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	0,23
Nerozpuštěné látky	NL	mg/l	20

Druhým způsobem, jak odvést vodu z průmyslových pracovišť, je odvod do čistírny odpadních vod (ČOV). V ČOV probíhá následné čištění, proto jsou limity na znečištění vody mírnější ve srovnání s vypouštěním do vod povrchových. Nevýhodou tohoto systému je nutná platba za dodatečné čištění a závislost na kanalizační síti. Konkrétní hodnoty ukazatelů znečištění odpadní vody vypouštěné z komunálních ČOV jsou uvedeny v tabulce 5 [21]. Hodnoty spotřeby kyslíku a nerozpuštěných látek jsou uvedeny ve formě přípustných koncentrací, které nejsou aritmetickými průměry a mohou být překročeny za určitých podmínek definovaných ve zdroji [21], příloze č. 5.

Tabulka 5 Limitní emisní hodnoty vody z komunálních ČOV, upraveno dle [21]

Kategorie ČOV nebo velikost aglomerace	CHSK <sub>Cr</sub> [mg/l]	BSK <sub>5</sub> [mg/l]	NL [mg/l]	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> [mg/l]	N <sub>celk</sub> [mg/l]	P <sub>celk</sub> [mg/l]
500 - 2 000	125	30	40	20	-	-
2 001 - 10 000	120	25	30	15	-	3
10 001 - 100 000	90	20	25	-	15	2
> 100 000	75	15	20	-	10	1

Právní předpis č. 401/2015 Sb. také vymezuje další hodnotící ukazatele vztažené přímo pro průmyslové odpadní vody, které jsou k vidění v tabulce 6, jejíž hodnoty jsou opět průměrné a mohou být překročeny za určitých podmínek definovaných ve zdroji [21], příloze č. 5. Tabulka 6 se vztahuje přímo k energetickým provozům a hodnoty ukazatelů v ní doplňují nebo upravují tabulku 5.

<sup>2</sup> Číslo 5 udává spotřebu kyslíku za pět dnů.

<sup>3</sup> Index Cr je vyjádření použité metody stanovení. V tomto případě dichroman draselný.

Tabulka 6 Přípustné znečištění odpadních vod pro výrobu elektřiny a tepla, upraveno z [21]

Ukazatel	Zkratka	Jednotka	Přípustné znečištění
Reakce vody	pH		6-10
Nerozpuštěné látky	NL	[mg/l]	40
Rozpuštěné anorganické látky	RAS	[mg/l]	1500
Uhlovodíky C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	C <sub>10</sub> - C <sub>40</sub>	[mg/l]	1

Ze srovnání tabulky 4 pro přímé vypouštění do povrchových vod s tabulkami 5 a 6 pro vypouštění kapalin po dodatečném čištění v ČOV vyplývá, že všechny ukazatele jsou kontrolovány přísněji u přímého vypouštění do vod povrchových. Tento rozdíl vyplývá z uvědomělého přístupu k přírodě a taktéž poukazuje na lidskou ohleduplnost vůči rostlinám a živočichům, kteří žijí nebo se pohybují v blízkosti řek, rybníků a jezer každý den.

Vládní nařízení č. 401/2015 Sb. stanovuje emisní standardy společně s ukazateli přípustného znečištění pro odpadní vody vypouštěné do vod povrchových. Tyto standardy slouží jako základ pro stanovení konkrétních limitních hodnot polutantů na výstupu z ČOV, nebo přímého vypouštění do povrchových vod, přičemž místní orgány mohou zpřísnit limity podle specifických potřeb ochrany vodních toků. Dokument upravující pravidla pro vypouštění odpadních vod do veřejné kanalizace se nazývá Kanalizační řád, který stanovuje limity s ohledem na kapacitu kanalizační sítě a ČOV.

Pro demonstraci kanalizačního řádu, zkonkretizování jednotlivých limitů a srovnání řádu s nařízením vlády byl vybrán kanalizační řád pro město Brno, který je poplatný i pro Fakultu strojního inženýrství a byl vytvořen Brněnskými vodárnami a kanalizacemi v souladu se zákonem č. 274/2001 Sb.<sup>4</sup>. Dokument je zevrubný a uvádí se v něm více ukazatelů než ve výše uvedených tabulkách (5 a 6), které jsou součástí vládního nařízení. Pro potřeby diplomové práce byl vybrán souhrn ukazatelů (tabulka 7), které se vztahují přímo ke kondenzátu vzniklého ze spalování biomasy.

V tabulce 7 se pracuje se dvěma novými zkratkami *sv* a *pv*. Směsný vzorek (*sv*) se dělí na tři typy (A, B a C) podle časového intervalu, po který byl vzorek získáván z odpadního toku. Prostý vzorek (*pv*) je výsledkem jednorázového odběru celého objemu vypouštěných vod najednou. Typ odběru vzorku se volí tak, aby co nejlépe popisoval stupeň znečištění vypouštěných odpadních vod vzhledem k místním a časovým podmínkám odtoku. [22]

---

<sup>4</sup> Zákon o vodovodech a kanalizacích pro veřejnou potřebu a o změně některých zákonů (zákon o vodovodech a kanalizacích)

Tabulka 7 Limitní hodnoty znečištění odpadních vod vypouštěných do kanalizace pro veřejnou potřebu, upraveno dle [22]

Ukazatel znečištění	Značka, zkratka	Jednotka	Limitní hodnota zbytkového znečištění	
			sv	pv
Teplota vody	T	°C	40	
Reakce vody	pH		6,0 - 9,0	
Biologická spotřeba kyslíku	BSK <sub>5</sub>	mg/l	600	800
Chemická spotřeba kyslíku	CHSK <sub>Cr</sub>	mg/l	1200	1600
Amoniakální dusík	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg/l	85	120
Celkový dusík	N <sub>celk</sub>	mg/l	110	150
Celkový fosfor	P <sub>celk</sub>	mg/l	15	20
Nerozpuštěné látky	NL	mg/l	550	700
Rozpuštěné látky	RL	mg/l	1000	1200
Uhlovodíky C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub>	mg/l	10	15
Chloridy	Cl <sup>-</sup>	mg/l	200	300
Sírany	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/l	100	200
Fluoridy	F <sup>-</sup>	mg/l	2	4
Hořčík	Mg	mg/l	150	300
Chrom	Cr	µg/l	50	100
Kadmium	Cd	µg/l	8	10
Nikl	Ni	µg/l	50	100
Olovo	Pb	µg/l	80	100
Měď	Cu	µg/l	1000	2000
Zinek	Zn	µg/l	2000	4000
Cín	Sn	µg/l	500	1000
Polycyklické arom. uhlovodíky (suma)	S-PAU	µg/l	2	4

Tabulky 5, 6 a 7 poskytují porovnání odlišností mezi vládním nařízením o vypouštění do vod povrchových, ať už přes ČOV, nebo ne, a místním kanalizačním řádem platícím pro město Brno. Rozsah hodnot pH je téměř totožný, ostatní ukazatele znečištění vody jsou výrazně přísnější pro odvod do vod povrchových, což je v souladu s ochranou přírody. Kanalizace vede do ČOV, takže tabulky 5, 6 a 7 ukazují limity znečištění vody před čištěním v čistírně a po čištění. Jediné kritérium, které se kontroluje přísněji v kanalizačním řádu ve srovnání s nařízením vlády, je množství rozpuštěných látek. Tento fakt může mít několik vysvětlení. Rozpuštěné látky v trubkách vedoucích do ČOV by mohly negativně poškodit trasu a způsobovat korozi nebo zanášení kanalizace. Dalším důvodem může být předpoklad nařazení roztoku po vypuštění z ČOV do řeky. Pokud má řeka vysoký průtok, snese vyšší koncentraci rozpuštěných látek. Z těchto důvodů může být nastolen přísnější limit pro rozpuštěné látky v kanalizačním systému.

### 2.3 Doporučené limitní složení kondenzátu podle české technické normy

V české technické normě ČSN EN 303-5+A1 (075303) se v chemickém složení uvádí zejména výskyt těžkých kovů v kondenzátu, jak ukazuje tabulka 8, ve které jsou jednotlivé těžké kovy vypsány s příslušnou limitní koncentrací.

Existuje několik pokusů o definici těžkých kovů například podle atomové hmotnosti, atomového čísla nebo toxicity. Nejčastěji se kovy označují jako těžké, pokud je jejich hustota vyšší než  $5 \text{ g/cm}^3$ . Těžké kovy bývají často zaměňovány za kovy toxické, ačkoliv se jejich charakteristika liší. Toxické kovy jsou kovy, které při vyšších koncentracích poškozují přírodní systémy nebo organismy. Oproti tomu některé těžké kovy (zinek, železo) jsou pro tělo dokonce prospěšné, ale pouze do určité koncentrace. [23]

Tabulka 8 Limity obsahů těžkých kovů v kondenzátu, upraveno z [13]

Chemická značka	Složka	Podíl [mg/l]
Pb	olovo	0,5
Cd	kadmium	0,05
Cr	chrom	0,5
Cu	měď	0,5
Ni	nikl	0,5
Zn	zinek	2,0
Sn	cín	0,5

Tabulky 7 a 8 se v limitech obsahu těžkých kovů neshodují. Technická norma uvádí ve všech případech buď benevolentnější, nebo stejný limitní podíl miligramů na litr kondenzátu jako kanalizační řád. Výjimku tvoří pouze měď. Domnívám se, že rozdíl spočívá v tom, že dokument vztahující se pro město Brno je přímo vytvořený vzhledem k místním podmínkám, tudíž reflektuje aktuální podmínky dané lokality. Na druhou stranu technická norma je pouze doporučením, tudíž musí být její použití obecné a pro téměř všechny druhy míst aplikovatelné. Tento fakt zdůvodňuje vyšší možný podíl těžkých kovů v kondenzátu. Pro vypouštění do odpadních vod se upřednostňuje kanalizační řád, který je spjatý se zákonem č. 274/2001 Sb., čímž právně zavazuje všechny, kdo vypouštějí odpadní vody do veřejné kanalizace.

Přítomnost těžkých kovů nelze zcela vyloučit, pouze snížit jejich koncentrace, aby splňovaly požadované limity, protože tyto kovy jsou emitovány přírodními zdroji, například při sopečné činnosti, zvětrávání hornin apod. Další zdroje těchto polutantů, které jsou mnohem významnější, pocházejí z přímé souvislosti s lidskou činností, ať už je to těžba nerostných surovin, hnojení v zemědělství, kontaminace odpadních vod nebo spalování fosilních paliv. V kondenzátu většina kovů způsobuje poškozování organismů, což je zapříčiněno jejich bioakumulační schopností a zvýšené koncentraci ve vodě. Účinky jednotlivých prvků jsou popsány v tabulce 9. [23]

Tabulka 9 Negativní účinky těžkých kovů ve vodě, upraveno z [23]

Prvek	Toxické účinky
Olovo (Pb)	kumulace v kostech, potenciální karcinogen
Kadmium (Cd)	významná bioakumulační schopnost, negativní vliv na reprodukci, poškození centrální nervové soustavy, potenciální karcinogen
Chrom (Cr)	úhyn bezobratlých, poškození žaber
Měď (Cu)	způsobuje dýchací potíže u ryb, silný algicidní účinek
Nikl (Ni)	toxický pro vodní živočichy (zejména měkkýše)
Zinek (Zn)	toxický pro vodní živočichy, podobné účinky jako měď
Cín (Sn)	poškození jater, bolesti břicha

Pro detekci a stanovení množství všech těžkých kovů obsažených ve vodě z tabulky 9 se využívají především dvě metody popsané v normách ČSN EN ISO 11885 a ČSN EN ISO 17294-2. Obě metody jsou založeny na spektrometrii využívající indukčně vázané plazma, ale jedna aplikuje hmotnostní spektrometrii a druhá emisní spektrometrii. Bližší postupy, použité přístroje a pomůcky jsou k dohledání v daných normách. [13]

Výskyt těžkých kovů v biomase není z hlediska stavby kondenzačních kotlů či případným obavám před kontaminací prostředí podstatný. Pokud se vůbec nějaké kovy v palivu z biomasy vyskytují, tak se jedná pouze o stopová množství, což dokazuje chemické složení biomasy z tabulky 2. Za nejnebezpečnější prvek lze považovat kadmium kvůli jeho velmi nízké limitní koncentraci z tabulky 8. Tento kov se vyskytuje pouze vzácně a není proto na místě se obávat jeho přítomnosti v palivech z biomasy [23].

## 2.4 Zrealizovaná experimentální měření

Tématem kondenzačních kotlů se zabývají vědecké studie po celém světě. V rámci rešerše k této diplomové práci bylo nalezeno několik výzkumů zaměřených na související problematiku, například na analýzu kondenzátu vznikajícího při spalování biomasy, srovnání kondenzátů z různých zdrojů biomasy, hodnocení snížení vypouštěných emisí ze spalovacího zařízení po zařazení kondenzační jednotky do technologického celku nebo na vliv druhu biomasy na produkci plynných znečišťujících látek.

Výzkumníci z VŠB – Technická univerzita Ostrava, zdroj [15], zkonstruovali kotel spalující netradiční druh biomasy – vlhkou štěpku. Kondenzační kotle spalující biomasy jsou tradičně konstruovány pro využití energie z pelet s malým obsahem vlhkosti, a proto volba štěpky je v tomto ohledu kuriozní.

Experimentální kondenzační kotel se skládá z následujících hlavních součástí: zásobníku paliva, šnekového podavače paliva, spalovací komory s výměníkem, zařízení pro odpopelnění, spalínového ventilátoru, kondenzační jednotky a řídicí jednotky. Kondenzační výměník je navržen jako protiproudý, aby docházelo k jeho samočištění, a je vyrobený z korozi vzdorného materiálu vzhledem k agresivní povaze kondenzátu. Nejen výměník přichází do kontaktu s agresivní kapalnou fází, ale i hořák, a proto je též vyroben z materiálu, který odolává nepříznivému prostředí. [15]

Po spalování vlhké dřevní štěpky výzkumníci odebrali vzniklý kondenzát a podrobili ho analýze. Výsledky tohoto rozboru jsou k vidění v tabulce 10. Nashromážděná kapalina obsahovala 0,13 µg/l polycyklických aromatických uhlovodíků, 2,2 mg/l fenolů, 190 mg/l nerozpuštěných látek a kyselost kapaliny odpovídala hodnotě 5,4. Jak je patrné z tabulky 10, všechny limity byly podle tehdejších norem splněny, vyjma hodnoty pH (limit pro odpadní vody je stanoven na 6-9). Důležitou roli hraje především množství vypouštěného kondenzátu, podle čehož se stanoví, jestli je vhodné kondenzát neutralizovat.

Tabulka 10 Analýza kondenzátu ze spalování vlhké dřevní štěpky, upraveno z [15]

Název látky	Množství v kondenzátu	Přípustné množství
PAU	0,13 µg/l	10 µg/l
Fenoly	2,20 mg/l	10 mg/l
Nerozpuštěné látky	190 mg/l	700 mg/l

Výzkum v Ostravě [15] není jediný v oblasti spalování biomasy. Výzkum týkající se kondenzace spalin byl proveden také v Itálii (zdroj [24]), kde byly zkoumány strategie na snížení emisí v souladu s energetickou transformací v EU. V rámci výzkumu byl navržen kondenzační výměník pro snížení množství znečišťujících látek a kontrolu polutantů prostřednictvím kondenzace spalin.

Pro spalování byla použita směs dřevní štěpky z kaštanu, olše, dubu, borovice a akátu, jejíž charakteristické vlastnosti jsou zaznamenány v tabulce 11. Palivo se šnekovým dopravníkem přivádí do spalovací komory s dieslovým hořákem pro rozběh, spaliny ve výměníku předávají teplo vzduchu, který v turbíně expanduje a je vyráběno až 100 kW elektrické energie. [24]

Tabulka 11 Vlastnosti spalované dřevní štěpky, upraveno dle [24]

	HHV [MJ/kg]	Vlhkost [%]	C [%]	H [%]	N [%]	Těžké kovy [ppm]	Mg [ppm]	Cu [ppm]
Dřevní štěpka	18,98	13,62	55,07	6,19	0,59	6,31	215,25	1,34

Během spalovacího procesu se ve spalovacím systému kromě jiného sledovala teplota pomocí termočlánků typu K, vlhkost vzduchu přístrojem Tinytag TGU 4500, obsah kyslíku byl sledován vestavěným senzorem. V kondenzační jednotce byla rovněž měřena teplota termočlánky, rychlost spalin pomocí Pitotovy trubice a chemická analýza spalin byla prováděna plynovým analyzátozem Seitron CHEMIST 600 pro měření O<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>. [24]

Odběr kondenzátu byl proveden na třech místech podél kondenzační části systému, ale pouze první a třetí odběr byly vyhodnocovány [24]. Při každém odběru kapaliny byla měřena hmotnost, teplota a rychlost tvorby kondenzátu. Ze strany spalin byla zkoumána změna množství vypouštěných emisí. Výsledky měření jsou zachyceny v tabulce 12. Hmotnost kondenzátu se výrazně lišila pro každé měření a pohybovala se v desítkách až tisících gramech, s čímž souvisela i rychlost tvorby kondenzátu, která rovněž kolísala. Teplota se pohybovala od 15 do 26 °C. Všechny vypouštěné emise po kondenzaci byly sníženy o přibližně 20 % kromě

kyslíku, jehož obsah vzrostl relativními změnami složení při kondenzaci vodní páry. Přehled konkrétních hodnot a emisí poskytuje tabulka 12.

Tabulka 12 Výsledky měření kondenzátu a emisí, upraveno dle [24]

Parametr	Kondenzát 1	Kondenzát 3
Hmotnost [g]	15–2306	897-2218
Měrná rychlost [g/min]	0,5-76,9	29,9-49,3
Teplota [°C]	20-25	15-26
Změna množství vypouštěných emisí		
CO <sub>2</sub>	- (20-25) %	
CO	- (18-20) %	
NO/NO <sub>x</sub>	- (25-32) %	
O <sub>2</sub>	+ ≈ 1,5 %	

Ze studie [24] vyplývá, že zařazením kondenzačního systému spalin dochází k částečnému přenosu emisních složek, např. NO<sub>x</sub>, nebo CO<sub>2</sub> do kapalné fáze. V této fázi mohou vytvářet kyselé složky a přispívat ke koroznímu působení a snížení životnosti zařízení, které vodu přepravuje. Pro předcházení rozsáhlých korozních účinků by se měl analyzovat i kondenzát, což podporují i výsledky této studie. Autoři článku [24] navrhují rozšířit experiment o měření emisí oxidů síry, analýzu pevných částic ve zkondenzované vodě a udělat kompletní chemický rozbor kondenzátu pro stanovení dalších škodlivých látek.

Na rozdíl od italského výzkum, který se zabývá provozními a emisními parametry kondenzační jednotky, byla studie Spojených států amerických zaměřena na několik systémů zplyňování a pyrolýzy biomasy za účelem stanovení chemických a fyzikálních vlastností kondenzátu v rámci programu Ministerstva energetiky USA. Kondenzáty zahrnovaly dehtové, vodné a smíšené fáze v závislosti na typu a provozních podmínkách reaktoru. [25]

Analýzy zahrnovaly základní rozbor (C, H, N, popel, vlhkost), viskozitu (měřena při 31 °C), hustotu (měřena při 24 °C), bod tuhnutí, výhřevnost a biologickou aktivitu [25]. Příklady výsledků kapalných složek kondenzátů zachycuje tabulka 13. Jednotlivá čísla vzorku znázorňují rozdílná odběrová místa, například Georgia nebo Florida. Nízké pH a vysoká hodnota TOC signalizují zvýšené riziko korozivních účinků a potřebu neutralizace kondenzátu před vypuštěním do odpadních vod. Studie se kromě zobrazených ukazatelů v tabulce 13 zabývala i stanovením vlhkosti, výhřevnosti, mutagenitou a nádorovou aktivitou, která byla zkoumána na myších [25].

Tabulka 13 Chemický a fyzikální rozbor vodné složky kondenzátů, upraveno dle [25]

Číslo vzorku	1	2	3	4	5	6	7
C [%]	11,3	7,0	3,3	0,8	0,5	8,1	0,1
TOC [ppm]	110100	70980	29860	11220	4990	110	-
S [%]	12	26	38	3,7	-	1,8	31
Popel [%]	0,1	1,4	1,7	0,04	0,02	0,1	0,06
pH	2,1	4,0	4,8	3,1	5,3	8,7	6,0
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,059	1,04	1,031	1,0	0,99	0,998	0,99
Dynamická viskozita [mPa·s]	1,8	1,6	1,4	1,3	1,2	1,1	1,1

Výsledky této studie říkají, že s rostoucí teplotou zplyňování klesá množství fenolických látek a roste množství karcinogenních PAU. Autoři považují chemické složení kondenzátu a vliv atmosféry reaktoru (přítomná pára, dusík, kyslík, methan, oxid uhličitý) za významný a vhodný pro další výzkum. Závěrem je zmiňováno možné využití kondenzátu v průmyslu společně s nebezpečností polycyklických aromatických uhlovodíků. [25]

Na Slovensku se autoři článku [26] zabývali měřením plynných emisí CO, CO<sub>2</sub> a NO<sub>x</sub> ze spalování třech druhů tuhé biomasy v teplovodním kotli o výkonu 20 kW. Experimentem chtěli poukázat na škodlivost domácích kotlů o malých výkonech, u kterých nedochází k žádné regulaci ani míchání paliva, na životní prostředí. Jako palivo byly zvoleny jabloňové větve po jarním řezu, smrková štěpka z truhlářské výroby a kukuřičná větvena po sklizni zrna. [26]

Výsledky studie jsou znázorněny v tabulce 14, kde se v jednotlivých sloupcích nachází vlhkost paliva, emise CO, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> a účinnost kotle. Nejvyšší průměrné emise CO byly naměřeny u kukuřičného větvena, nejnižší při spalování štěpky. Nejnižší účinnost byla zjištěna při spalování jabloňových větví. Tato hodnota již nespĺňuje vyhlášku o minimální účinnost kotle, která je stanovena na 71 %. Tento fakt je ve studii přisuzován vyšší vlhkostí paliva. Emise NO<sub>x</sub> ve všech případech zůstaly pod legislativním limitem. Aby byly hodnoty mezi sebou porovnatelné, byly naměřené hodnoty emisí přepočteny na referenční obsah kyslíku 11 %. [26]

Tabulka 14 Průměrné emise a účinnost kotle při spalování biomasy, upraveno dle [26]

Typ biomasy	Vlhkost [%]	CO [mg/m <sup>3</sup> ]	NO <sub>x</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]	CO <sub>2</sub> [%]	η kotle [%]
Jabloňové větve	27,47	482,73	114,66	4,89	66,33
Smrková štěpka	14,31	334,72	157,17	6,02	72,33
Kukuřičná větvena	12,08	650,18	149,29	1,41	73,87

Ačkoliv kotel je teplovodní, poskytuje cenné informace o množství emisních plynů obsažených ve spalinách, které při spalování v kondenzačním kotli kapalní, reagují s vodní parou a vytváří nebezpečné kyseliny, které snižují pH kondenzátu a připravují vhodné korozivní prostředí. Kromě výše uvedených plynů obsahuje biomasa také řadu organických látek, které mohou tvořit dehty a další polutanty, jak bylo popsáno ve zdrojích [15] a [25].

Zrealizovaná experimentální měření ukazují, že kondenzát vznikající při spalování biomasy je komplexní směs látek, jejichž složení závisí na typu spalovaného paliva, režimu spalování a celkových provozních podmínkách. Studie ukázaly, že kondenzát může obsahovat látky poškozující nejen provozovanou technologii, ale také lidské zdraví a životní prostředí. Pro včasnou detekci možných závad a šetrný provoz zařízení vůči životnímu prostředí se ukazuje analýza kondenzátu jako důležitý nástroj. Na základě platné legislativy a zrealizovaných experimentálních měření jsou následující podkapitoly věnovány vybraným ukazatelům charakterizující kondenzát.

## 2.5 pH

Charakteristickou vlastností kondenzátu je jeho kyselost, protože voda, která tvoří majoritní podíl v této kapalině na sebe váže ostatní produkty spalování, (většinou oxidy, polutanty, které po styku s vodou vytvoří kyselé deriváty). Z tohoto důvodu je pH kapaliny nižší, jak dokazují výzkumníci z Ostravy [15] než stanovený limit pro vypouštění do odpadních vod.

Při menších výkonech kotle a tím i menším množství kondenzátu nevyžaduje zpravidla kotelní voda neutralizaci, protože odpadní systém obsahuje vysoký podíl zásaditých látek kvůli

zásadité povaze splašků a zásaditosti čistících a pracích prostředků používaných v domácnosti [27]. Při vyšších výkonech kotlů je nutné přejít před vypuštěním kondenzátu do kanalizace k neutralizaci roztoku, neboť kyselý kondenzát způsobuje korozi nebo zabraňuje mikrobiálním procesům v čistírnách odpadních vod. Neutralizace kapaliny se provádí za pomoci mramoru nebo dolomitu, přes které voda z kotle proudí. V neutralizační jednotce se kyselé produkty vážou na náplň filtru a z filtru vytéká zneutralizovaná kapalina. Míra kyselosti závisí též na materiálu výměníku. Je-li výměník vyrobený z hliníku, přispívá k nízkému pH roztoku. Je-li použitým materiálem ocel, je riziko znečištění nižší. [28]

Tento ukazatel jakosti vody a jeho měření jsou detailně popsány v české technické normě ČSN ISO 10523 (75 7365) [29]. Měření pH se podrobněji v této práci věnuje kapitola 3.

## 2.6 Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU)

Širokou skupinu organických sloučenin zastupují polycyklické aromatické uhlovodíky, které jsou známé pro svoji toxicitu, karcinogenitu a mutagenitu, čímž jsou nebezpečné jak pro životní prostředí, tak i pro lidské zdraví. V přírodě jsou tyto látky schopné přetrvávat bez degradace po dlouhou dobu. PAU obsahují ve své molekule aromatická jádra a patří sem látky jako naftalen, acenaftylen, fluoren a další. Vznikají při nedokonalém spalování při nižších teplotách. [30]

Polyaromáty jsou výborně rozpustné v tucích a olejích, ale velmi špatně rozpustné ve vodě. Do kondenzátu se vmísí společně s prachovými částicemi a sazemí, protože se snadno ukotvují na povrchu těchto částic. Ve vodních systémech se vážou na sedimenty, které poté slouží jako zásobárny těchto látek. Nebezpečnost pro lidský organismus spočívá v dlouhodobém vystavení vlivu těchto látek, ať už vdechnutím, nebo pozřením potravy kontaminované PAU. Mezi nejzávažnější potenciální zdravotní dopady patří ohrožení vývoje plodu u nastávajících rodiček, zvýšenou pravděpodobnost výskytu nádorových onemocnění, kožní problémy vedoucí k popraskání kůže. [30]

Pro omezení těchto nebezpečných látek je důležité dbát na správný návrh spalovacího procesu a na efektivitu spalování. Kvalita paliva, správná a včasná údržba kotle taktéž podporují eliminaci emisí škodlivin. [16]

Limitní hodnoty PAU v tabulkách 7 a 10 se několikanásobně liší. Tato skutečnost může být ovlivněna geologickým podložím, těžkým průmyslem vyskytující se na ostravském území nebo dalšími lokálními vlivy. Kvůli těmto aspektům je kanalizační řád mírnější, co se týče obsahu PAU v odpadní vodě, protože přísnější limity by nebylo možné i přes veškerou snahu dodržet.

## 2.7 Fenoly

Výskyt fenolové skupiny látek je možný pouze při spalování vlhké biomasy. V závislosti na provozních podmínkách kotle se fenoly mohou dostat do atmosféry nebo do vody, kde vykazují negativní vliv na životní prostředí. Ve vodě se tyto látky shromažďují a působí toxicky na vodní organismy. Přítomnost fenolových sloučenin zapříčiňuje například úhyn ryb, narušuje jejich reprodukci a v pitné vodě se rozpoznají kvůli charakteristické pachuti. [31]

Do lidského organismu fenoly pronikají vdechnutím, kontaktem s pokožkou nebo pitím kontaminované vody. Typickými příznaky při kontaktu s nimi jsou podráždění očí, kůže a dýchacích cest, bolesti hlavy, únava, nevolnost či zvracení, v krajních případech jsou postižení jater, ledvin a srdce. [31]

## 2.8 Nerozpuštěné látky (NL)

Nerozpuštěné látky v kondenzátu při spalování biomasy patří k jedné ze základních charakteristik vody při hodnocení kvality kondenzátu, pokud má být dále využíván, nebo vypouštěn do odpadních vod. Tyto látky zahrnují zejména pevné částice popela, sazí a dalších produktů spalování, které se mohou uvolňovat během procesu kondenzace vodní páry ze spalin. Jejich přítomnost a vlastnosti mohou být ovlivněny různými faktory, jako jsou jejich hustota, skupenství, teplota apod. Přítomnost těchto látek může bránit k prosvětlení vody, vést k usazování ve výměnících tepla, což má přímý vliv na snížení účinnosti zařízení, a mít za následek korozi teplosměnných ploch. Odstraňování nerozpuštěných látek z kondenzátu se obvykle provádí mechanickou filtrací nebo odstřediváním, přičemž volba metody závisí na velikosti částic, koncentraci a požadavcích na čistotu výsledné vody. [32]

## 2.9 Biochemická a chemická spotřeba kyslíku

Biochemická a chemická spotřeba kyslíku jsou klíčovými ukazateli při rozboru odpadní vody, protože pomáhají posoudit míru znečištění vody a potenciální dopad na vodní ekosystémy.

### 2.9.1 Biochemická spotřeba kyslíku

Biochemická spotřeba kyslíku (BSK) určuje, kolik mg kyslíku na litr se za určitý časový interval (obvykle pět, nebo sedm dní) ve znečištěné vodě použije na biochemický rozklad organických látek [33]. Dolní index u ukazatele BSK, například BSK<sub>5</sub>, odkazuje na dobu, po kterou se vzorek vyhodnocuje. Ukazatel, zjednodušeně řečeno, popisuje rychlost, s jakou kyslík opouští vodu při jejím čištění. Čím je hodnota vyšší, tím je kapalina více znečištěna. Proces probíhá ve tmě, aby se předešlo fotosyntéze ve vzorku, která by zkreslila výsledky [33].

Standardní stanovení BSK probíhá podle norem ČSN EN ISO 5815-1 nebo ČSN EN 1899-2 a jejich odlišnost spočívá v naředění zkoumaného vzorku. V závislosti na očekávané koncentraci vzorku se vybere jedna z těchto dvou norem. Pro vyšší koncentrace v rozsahu od 1 mg/l do 6 000 mg/l se volí metoda zředovací (zdroj [34]), pro ostatní vzorky byla vytvořena neředěná metoda (zdroj [35]), jejíž dolní limit je určen mezi stanovitelnosti 0,5 mg/l a její horní hranice stanovitelnosti se udává 6 mg/l. [34], [35]

Dvě nejběžnější, výše uvedené, metody využívají pro stanovení BSK podobných principů. Obě využívají standardní laboratorní vybavení. Vzorky vody jsou potřeba nechat zrát při stálé teplotě 20 °C po dobu pěti nebo sedmi dní a u obou metod probíhá dvojitá měření koncentrace rozpuštěného kyslíku před a po zrání.

V postupu popsáném v normě [34] jsou obsažené přídatné kroky pro ředění a očkování<sup>5</sup> vzorku. Ředění odpadní vody je nezbytné, aby nedošlo k úplnému vyčerpání kyslíku, což by znemožnilo přesné změření BSK. Následné očkování zajišťuje dostatek mikroorganismů přítomných ve vzorku po jeho naředění, které umožní úplný rozklad organických látek. [34]

Standardní postupy s sebou nesou jednu zásadní nevýhodu, kterou je dlouhá doba stanovení BSK. Z tohoto důvodu je snaha přicházet s novými přístupy na zkrácení čekací doby při určení BSK. Tým výzkumníků [36] ve svém článku popisují několik technik a biosenzorů, které poskytují široký měřitelný rozsah, ale pouze předpovídají BSK, tudíž metody nejsou tolik

---

<sup>5</sup> Přidání mikroorganismů oxidujících složky vody

přesné jako legislativně uznávané postupy z norem. Tabulka 15 srovnává jednotlivé postupy z hlediska časové náročnosti testování.

Tabulka 15 Porovnání metod stanovení BSK, upraveno dle [36]

Technologie	Biodegradační ukazatel	Doba měření
Standardní metoda	rozpuštěný O <sub>2</sub>	5 dní
Manometrická metoda	tlak	5 dní
Biosenzor s bioluminiscenčními bakteriemi	bioluminiscenční aktivita	72 min
Mikrobiální palivové články	elektrický potenciál	315 min
Redoxní mediátorová metoda	redoxní mediátor	15 min
Biosenzor s uvězněnými bakteriemi	rozpuštěný O <sub>2</sub>	10 min
Bioreaktorová metoda	rozpuštěný O <sub>2</sub>	20 min

Nejvyšší časové úspory se dosáhne při aplikaci biosenzoru s uvězněnými bakteriemi v gelu. Metoda poskytuje online monitoring, jedná se o prediktivní způsob měření a výsledky mohou být ovlivněny difuzními procesy a růstem bakterií uvnitř gelu. O pět minut déle trvá použití redoxní mediátorové metody, při které se pomocí syntetických přenašečů elektronů (mediátorů) simuluje rozklad a predikuje se spotřeba kyslíku. Třetí nejrychlejší metoda poskytuje přímé měření elektrochemickou, nebo optickou sondou a zároveň poskytuje široký měřicí rozsah s online monitoringem. Nevýhoda spočívá nejen v nutnosti kalibrace, ale i v potřebě dostatku místa pro celou aparaturu. [36]

Na základě měření elektrického proudu generovaným bakteriemi pracují mikrobiální palivové články. Metoda trvá přes pět hodin. V praxi se tolik nevyužívá a dosahuje nižších přesností. Při použití biosenzoru s bioluminiscenčními bakteriemi se spotřeba kyslíku stanovuje za pomoci světélkujících bakterií, které reagují na přítomnost znečišťujících látek poklesem bioluminiscenční aktivity. Metoda je prediktivní, citlivá na růstové podmínky bakterií. Posledním postupem je použití manometru pro detekci poklesu tlaku při spotřebě kyslíku uvnitř zkoumaného vzorku. Jedná se o nepřímou techniku se širokým rozsahem měření. [36]

Volba metody závisí na cíli měření. Pokud je potřeba přesná hodnota BSK, použije se standardní pětidenní měření definované normami. Pokud se cílí především na rychlé, orientační a online sledování biochemické spotřeby kyslíku, biosenzory a další alternativní techniky mohou být přínosem.

## 2.9.2 Chemická spotřeba kyslíku

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) udává množství kyslíku v mg/l, které by bylo potřeba k úplnému rozložení všech organických látek obsažených ve vodě za pomoci silných chemických oxidačních látek v laboratorních podmínkách [33]. Jinými slovy lze říci, že vyjadřuje, jak silně je voda organickými látkami znečištěna. Platí, že čím vyšší je hodnota CHSK, tím větší znečištění.

Poměr mezi CHSK/BSK ukazuje, jak dobře jsou organické látky ve vodě biologicky rozložitelné. Pokud je poměr nízký (CHSK/BSK < 2), znamená to, že voda obsahuje převážně snadno odbouratelné látky, které mikroorganismy dobře zpracují, například cukry nebo alkoholy. Vysoký poměr spotřeb kyslíku ukazuje na přítomnost obtížně rozložitelných látek,

kterými mohou být ropné látky, rozpouštědla nebo průmyslové chemikálie. Tento poměr nelze obecně stanovit, protože se bude v jednotlivých odpadních vodách lišit v závislosti na zdroji odpadní vody (domácnosti, průmysl). [37]

Stanovení CHSK se provádí především dvěma konvenčními metodami, které se liší použitým oxidačním činidlem, dichromanem draselným, nebo manganistanem draselným. Kromě těchto dvou nejběžnějších metod lze pro stanovení CHSK použít i metodu ve zkumavkách nebo metodu s využitím mikrovlnného ohřevu [38]. Metoda ve zkumavkách je zanesena v normě ČSN ISO 15705, postup s dichromanem je popsán v normě ČSN ISO 6060 a použití manganistanu se věnuje norma ČSN EN ISO 8467.

Standardní metoda s dichromanem je nenáročná, trvá přibližně dvě hodiny. Používá standardní laboratorní vybavení a je vhodná pro širokou škálu aplikací. Nicméně, využívá toxické látky, jako jsou síran stříbrný ( $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ) nebo síran rtuťnatý ( $\text{HgSO}_4$ ). V metodě se rovněž pracuje se sloučeninou chromu. Chrom je považován za polutant, což dokazuje například tabulka 8. Kvůli nebezpečnosti látek je vyžadováno nosit během zkoušky ochranný oděv, rukavice a ochranu celého obličeje. Norma [39] také uvádí, že stanovení je velmi citlivé na chybu, pokud se v testovaném vzorku vyskytují chloridy, dusitany, sulfidy nebo železnaté sloučeniny. I přes tato úskalí je metoda s dichromanem považována za přesnou při stanovení spotřeby kyslíku v městských odpadních vodách [39]. Před samotným provedením metody by se mělo pamatovat na to, že rušivý vliv uvedených látek nelze odstranit, pouze zmírnit přidáním síranu rtuťnatého. [39]

Norma [40] popisuje měření chemické spotřeby kyslíku za pomoci manganistanu draselného ( $\text{KMnO}_4$ ). Manganistan se používá pro vzorky s nižší očekávanou koncentrací znečištění, protože zde neprobíhá tak agresivní oxidace jako při použití dichromanu, a proto jsou typická nižší naměřená množství kyslíku. Metoda používá taktéž standardní laboratorní vybavení. Kromě absence toxických látek se výrazně neliší od metody s dichromanem. [40]

Alternativní metody se zpravidla zaměřují na zlepšení těch standardních, ať už zkrácením doby testování, použitím jiných chemikálií, nebo zmenšením objemu nebezpečných látek [38]. Poslední zmiňované zlepšení se týká metody ve zkumavkách, v nichž se princip zakládá na metodě [39], ale za použití menších dávek chemikálií. Metoda ve zkumavkách se uvádí jako srovnatelná se standardním postupem, ale toto tvrzení je vždy nutné ověřit [38].

Při použití mikrovlnného ohřevu se cílí především na zkrácení doby testování pomocí přívodu vysokého tepelného výkonu (550 W) ke vzorku. Ostatní kroky postupu jsou obdobné jako u standardního provedení. [38]

## 2.10 Elektrická vodivost

Fyzikální veličina, která popisuje schopnost látek vést elektrický proud se nazývá elektrická vodivost (konduktance). Značí se  $G$  a vypočítá se podle vztahu (2-1) jako převrácená hodnota elektrického odporu  $R$  [1]. Jednotkou vodivosti je 1 S (siemens). [41], [42], [43]

$$G = \frac{1}{R} \quad [S] \quad (2-1)$$

V praxi se běžněji používá název elektrická konduktivita,  $\kappa$ , která je vztažena na jeden metr a její jednotkou je proto  $[S \cdot m^{-1}]$ . Většina měřidel konduktivity ji vyhodnocuje

v jednotkách  $[\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}]^6$ . Vztah pro konduktivitu se uvádí v rovnici (2-2), kde  $\rho$  ilustruje vlastnost materiálu, rezistivitu. [41], [42], [43]

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad [\text{S}/\text{m}] \quad (2-2)$$

U roztoků se elektrická vodivost nebo konduktivita označuje také jako elektrolytická vodivost. Název odkazuje na nosiče elektrického proudu v kapalinách, kterými jsou různé druhy iontů (elektrolytů). Voda s vysokou konduktivitou naznačuje vysoký podíl rozpuštěných látek, a proto taková voda není vhodná ke konzumaci. Výjimku tvoří voda minerální, která má dokonce pozitivní vliv na lidské zdraví, pokud se spotřebitel neoddává její konzumaci v enormních dávkách. V závislosti na konkrétním složení RL ve vodě se po pravidelném požití mohou objevit průjemová onemocnění, nebo nepříjemná pachůť v ústech. Vyhláška č. 83/2014 Sb. udává mezní hodnotu konduktivity pro pitnou vodu, která činí  $125 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$  ( $125\,000 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ). [41]

Opačný extrém k vodě bohaté na minerální látky představuje voda destilovaná. Ta je považována za prakticky nevodivou, což ji zařazuje na seznam nedoporučovaných tekutin pro konzumaci. Voda bez iontů a minerálů může poškozovat střevní mikroflóru a způsobovat bolesti hlavy, křeče nebo celkové podráždění lidského organismu [44]. Jako důkaz nízké vodivosti destilované vody oproti vodě pitné slouží tabulky 16 a 17. Nízkou konduktivitu vyžadují i vodotrubné průtočné kotle, pro které se s pracovním tlakem páry do 8 MPa předepisuje hodnota konduktivity napájecí vody maximálně  $30 \mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$  [45]. Tabulka 16 dodává přehled vodivosti jednotlivých běžných typů vod. Z tabulky 16 je rovněž patrné, že odpadní vody jsou velice pestré, co se týče jejich vodivosti, protože každý zdroj odpadní vody vypouští jinou koncentraci RL, a proto se vodivost může i několikanásobně lišit mezi různými zdroji. Poslední řádek tabulky s mořskou vodou slouží jako praktický příklad, který je snadno představitelný a poskytuje srovnávací etalon pro ostatní řádky.

Tabulka 16 Příklady vodivosti různých vodních roztoků, upraveno dle [41], [42]

	Jednotky	Elektrická vodivost
Destilovaná voda	$\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	50–500
Dešťová voda	$\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$\approx 5\,000$
Pitná voda	$\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	$< 125\,000$
Domácí odpadní voda	$\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	5 000–150 000
Průmyslová odpadní voda	$\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	5 000–1 000 000
Mořská voda	$\mu\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$	3 500 000–5 000 000

Konduktivitu kondenzátu ovlivňuje nejen koncentrace RL, ale i teplota, jak dokazuje tabulka 17, která popisuje změnu elektrolytické vodivosti se změnou teploty. Změna teploty o  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  vyvolává změnu konduktivity destilované vody o přibližně 2 až 5 %.

<sup>6</sup> Přepočítání mezi  $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  a  $\text{mS} \cdot \text{m}^{-1}$ :  $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 0,1 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$

Tabulka 17 Elektrolytická vodivost destilované vody, upraveno dle [46]

Teplota [°C]	Konduktivita [ $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	Teplota [°C]	Konduktivita [ $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
0	1.074	50	17.44
10	2.255	60	25.17
20	4.201	70	34.92
25	5.544	80	46.70
30	7.202	90	60.59
40	11.49	100	76.31

Měření vodivosti probíhá standardně při teplotě 25 °C, nebo se na tuto referenční hodnotu přepočítává [41]. Přepočet probíhá buď automaticky měřidlem s teplotní kompenzací, nebo se využije ručního převodu pomocí korekčního faktoru [47]. Podrobným popisem teplotní korekce disponuje norma [47] s označením ČSN EN 27888. V tabulce 18 jsou uvedeny příklady korekčních faktorů pro vybrané teploty měření.

Tabulka 18 Korekční faktory pro přepočet elektrolytické vodivosti z  $\Theta$  °C na 25 °C, upraveno dle [45], [47]

$\Theta$ [°C]	f	$\Theta$ [°C]	f	$\Theta$ [°C]	f
1	1.857	11	1.390	21	1.091
2	1.800	12	1.354	22	1.067
3	1.745	13	1.320	23	1.044
4	1.693	14	1.287	24	1.021
5	1.643	15	1.256	25	1.000
6	1.596	16	1.225	26	0.979
7	1.551	17	1.196	27	0.957
8	1.508	18	1.168	28	0.940
9	1.467	19	1.141	29	0.921
10	1.428	20	1.116	30	0.903

Vysoká el. vodivost kondenzátu odebraného z kotle indikuje zvýšenou koncentraci RL, které přispívají k elektrochemickým reakcím urychlujícím oxidační procesy a tím zvyšují riziko koroze potrubních tras. Dlouhodobé působení tohoto prostředí může vést k tvorbě nánosů a usazenin, které snižují průtočnost systému, snižují celkovou účinnost tepelné výměny v trubkách a přispívají k neefektivnímu provozu technologického celku. Dochází také ke zvýšení rizika poruchy, a proto je důležité konduktivitu kondenzátu pravidelně sledovat, aby se předešlo výše popsaným oxidačním účinkům.

## 2.11 Teplota

Významnou organoleptickou<sup>7</sup> charakteristikou kondenzátu je jeho teplota, která ovlivňuje rychlost biologických i chemických reakcí odehrávajících se v kapalině. S ní se také mění rychlost pohybu molekul v tekutině [45]. Vliv teploty je tak významný, že i v úzkém rozptylu 30 °C se chování vody značně liší. O tomto faktu svědčí tabulka 17 ilustrující vývoj konduktivity destilované vodě v závislosti na teplotě. Teplotu vody je nutné udávat při mnoha výpočtech a testech, například při stanovení rozpustnosti tuhých látek, při stanovování BSK, při určení konduktivity apod. [45]. U kondenzátu putujícím do odpadních vod je teplota kontrolovaným parametrem a podle tabulky 7, která je vypracována v souladu s Kanalizačním řádem města Brna, nesmí teplota odpadní vody překročit teplotu 40 °C. Odpadní voda v našich zeměpisných podmínkách průměrně přitéká do čistírny odpadních vod v teplotním rozmezí od 10 do 25 °C [37].

Z uvedených skutečností vyplývá, že kondenzační teplota ovlivňuje složení kondenzátu, což má za následek různou míru agresivity koroze v kotelních výměnících a při nesprávné volbě materiálu mohou být ohroženy téměř všechny teplosměnné plochy. Na povrchu jednotlivých výměníků se pak mohou tvořit usazeniny, což má za následek zkrácenou životnost celého zařízení.

## 2.12 Celkový organický uhlík (TOC)

Ve vodě se vyskytují dvě formy uhlíku, organický a anorganický. Organicky vázaný uhlík se do vodních systémů dostává automaticky a přirozeně, jelikož se nachází v rostlinách a živočiších. Zdrojem anorganické struktury jsou typicky minerály a rudy. Součet těchto dvou složek udává množství celkového uhlíku. Tento vztah je popsán v rovnici (2-3), kde TC značí celkové množství uhlíku (Total Carbon), TOC označuje celkový organický uhlík (Total Organic Carbon) a TIC reprezentuje celkový anorganický uhlík (Total Inorganic Carbon). [45]

$$TC = TOC + TIC \quad (2-3)$$

Z poznatků uvedených výše je zřejmé, že TOC udává celkové množství organického uhlíku obsaženého ve vodném vzorku. Analýzou pomocí TOC se nestanovují jednotlivé organické složky, protože se jedná o sumární charakteristiku. [45]

Pro stanovení TOC se používá několik analytických metod, mezi které patří spalovací metoda založená na spalování vzorku a následné detekci vytvořeného CO<sub>2</sub>, persíranová metoda využívající silné oxidační činidlo pro rozklad organických látek, katalytická metoda, kde jako oxidační činidlo slouží katalyzátor a k rozkladu organických látek se taktéž využívá ultrafialového záření. Mezi těmito čtyřmi metodami nelze vybrat jednu obecně nejlepší metodu. Vše se odvíjí od požadované aplikace, kde hraje roli očekávaná hodnota TOC, objem vzorku nebo požadovaná přesnost měření. [48]

V předchozí podkapitole byl již zmíněn ukazatel chemické spotřeby kyslíku, který bývá označován jako redundantní a pro znečištění vody se občas jako postačující uvádí hodnota TOC. Stanovení obou veličin má svoje opodstatnění, a proto by se mělo provádět současně při každém rozboru vody, protože každá veličina odkazuje na jiné vlastnosti organických látek.

---

<sup>7</sup> Vlastnost zjistitelná různými smyslovými orgány. Při posuzování těchto vlastností se hovoří o senzorické analýze [42]

V některých prostředích je důležitější znát množství organických látek vztažené k množství spotřebovaného kyslíku, například při posouzení jakosti povrchových vod a biologickém čištění odpadních vod, jindy více vyhovuje stanovení TOC, zejména při analýze pitných a užitkových vod. Významným kritériem pro určení stupně oxidace přítomných organických látek je poměr mezi CHSK a TOC. [45]

### 3 Vybrané metody stanovení pH, teploty a konduktivity kondenzátu

Stanovení základních fyzikálně-chemických parametrů vody, jako jsou pH, teplota nebo elektrická vodivost, představuje zásadní bod při hodnocení systémů kvality vod, jak v laboratorních podmínkách, tak i v provozních technologiích. Tyto veličiny mají zásadní vliv na korozní procesy, biologickou aktivitu a celkovou stabilitu vodného prostředí. Výběr vhodné analytické metody závisí na přesnosti, reprodukovatelnosti, podmínkách měření a typu analyzovaného vzorku.

#### 3.1 Metody stanovení pH vody

Pro posouzení kvality vod se jako základní analytický ukazatel uvádí pH vody, který zjednodušeně říká, kolik kyselých iontů  $H^+$  je přítomných ve zkoušeném vzorku. Přesný definiční vztah je uveden v rovnici (3-1). Rovnice (3-1) ilustruje závislost pH na koncentraci kyselých oxoniových kationtech ( $H_3O^+$ , zjednodušeně  $H^+$ ) [49]. Mimo kyselých kationtů se ve vodě vyskytují i zásadité, záporné, anionty  $OH^-$  [49]. Hodnota pH se pohybuje v rozsahu od 0 do 14, kde kyselá oblast je od 0 do 7 a do zásadité oblasti spadá jakákoliv hodnota vyšší než 7. Prostředí je vyhodnoceno jako kyselé při přebytku kyselých kationtů, a naopak za zásadité je prostředí prohlášeno při převaze aniontů  $OH^-$ .

Ze vztahu (3-1) také nepřímou vyplývá, že hodnota pH je závislá na teplotě, protože množství rozpuštěných látek a jejich aktivita je ovlivněna právě teplotou. Z tohoto důvodu je nezbytné, aby při každém měření pH byla kromě samotné hodnoty pH uvedena i hodnota teploty [50].

$$pH = -\log(c(H_3O^+)) \quad (3-1)$$

Měření kyselosti/zásaditosti prostředí se věnují dvě skupiny metod, kolorimetrické a potenciometrické.

##### 3.1.1 Kolorimetrické postupy

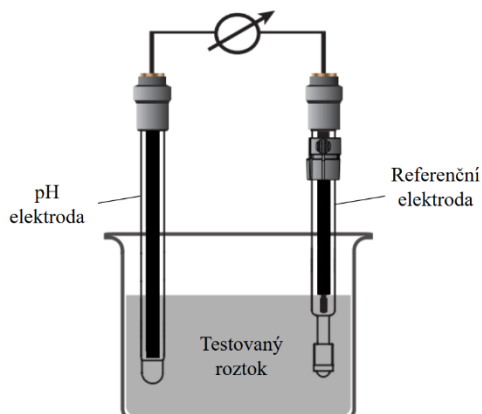
Kolorimetrické stanovení hodnoty pH patří mezi časově úsporné a jednoduché techniky. Tato metoda je založena na vizuálním barevném srovnání testovaného vzorku s barevně škálovanou stupnicí vytvořenou pomocí acidobazických indikátorů. Jako indikátory mohou být použity například lakmus, fenolftalein, methylořanž nebo methylčerveň, které se aplikují ve formě roztoků, nebo jsou tyto látky součástí indikačních papírových proužků. [49]

Metoda je vhodná pro orientační stanovení hodnoty pH vzorku, nenáročná na přístrojovou techniku, ale její nevýhoda spočívá v nižší přesnosti ve srovnání s potenciometrickými metodami [41]. Výsledky měření mohou být ovlivněny subjektivním hodnocením barev pozorujícího jedince nebo světelnými podmínkami během měření.

##### 3.1.2 Potenciometrické postupy

Pro potenciometrické měření se používá pH-metr, jehož funkce je založena na principu galvanického článku, který je tvořený dvěma elektrodami, referenční elektrodou vyrobenou z kalomelu ( $Hg_2Cl_2$ ), nebo argentchloridu ( $AgCl$ ) a indikační pH elektrodou, která bývá též označována jako iontově selektivní skleněná membránová elektroda [51]. Následně se stanoví elektromotorické napětí jako rozdíl potenciálů naměřených na obou elektrodách a tento údaj je přepočítán na výslednou hodnotu pH [50]. Obrázek 5 zobrazuje sestavu pro měření pH

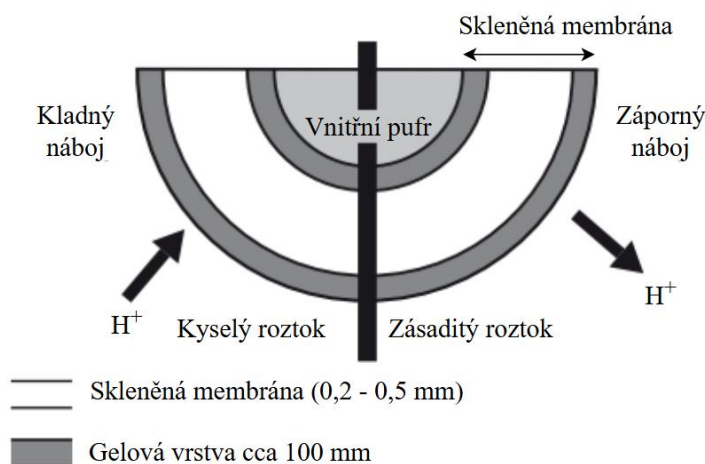
při použití jak referenční, tak i pH elektrody. Při měření je nutné elektrody dostatečně ponořit do testovaného roztoku, aby mohla probíhat reakce mezi elektrodami a vodíkovými ionty. Ze vztahu (3-1) vyplývá, že měřený potenciál je úměrný koncentraci kyselých iontů.



Obrázek 5 Schéma měření pH se dvěma elektrodami, upraveno dle [50]

Funkcí pH elektrody je stanovit výslednou hodnotu pH vzorku. Měrná elektroda je tvořena sodno-vápenatou tenkou skleněnou membránou citlivou na přítomnost  $H^+$  kationtů [51]. Na vnější straně se při kontaktu elektrody s testovaným vzorkem vytvoří hydratační gelová vrstva, kde probíhá výměna sodných iontů za vodíkové. Stejný proces probíhá i na vnitřní straně za podmínky přítomnosti vodného roztoku elektrolytu. [50]

Popis dějů uvnitř měrné elektrody přehledně poskytuje obrázek 6, kde je vidět vytvoření gelové vrstvy jak vně, tak i uvnitř skleněné membrány. Na obrázku 6 je vidět, jak pomocí difuze vodíkové ionty  $H^+$  vstupují do gelové vrstvy, nebo z gelové vrstvy vystupují v závislosti na kyselosti/zásaditosti testovaného roztoku. Je-li vzorek kyselý, ionty do vrstvy vstupují a na vnější straně se vytvoří kladný náboj. Uvnitř elektrody zůstává náboj zachován, protože se zde nachází pufr, jehož vlastností je udržování stálé hodnoty pH (stálého počtu  $H^+$  iontů), takže i potenciál uvnitř zůstává rovněž konstantní. Výsledný potenciál měrné elektrody je stanoven rozdílem mezi vnitřním a vnějším nábojem skleněné membrány. [50]

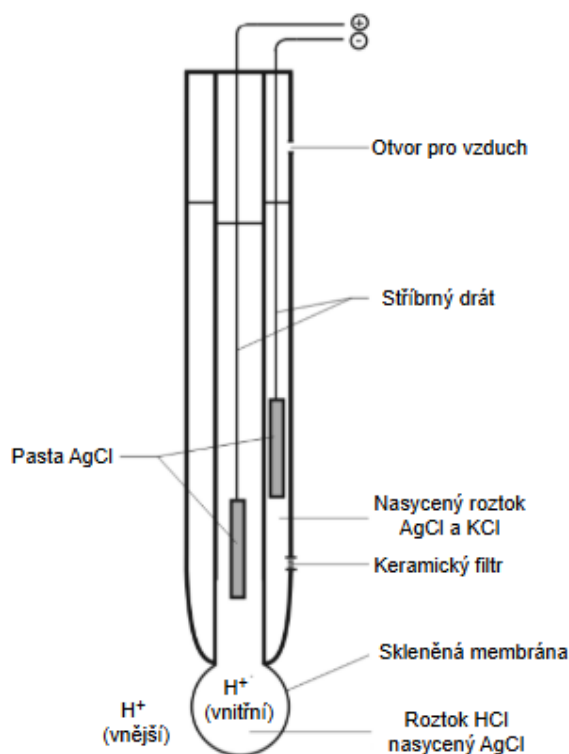


Obrázek 6 Průřez pH elektrody v závislosti na množství vodíkových iontů, upraveno dle [50]

Referenční elektroda nastavuje základní hladinu elektrického potenciálu pomocí stabilního pH prostředí, které se časově ani vzhledem k měnícím se okolním podmínkám nemění. Tělo elektrody se vyrábí ze skla, které nereaguje na přítomnost vodíkových iontů a uvnitř se nachází referenční systém zpravidla tvořený stříbrem, na kterém je vrstva chloridu stříbrného (Ag/AgCl) a elektrolyt, který musí být elektricky vysoce vodivý, což znamená vysokou koncentraci iontů. Nejčastěji se jako referenční elektrolyt používá vysoce koncentrovaný roztok KCl. Aby bylo možné uzavřít elektrický obvod, je nezbytné do elektrody vytvořit diafragmu (malý otvor), kterou referenční elektrolyt velmi pomalu proniká do testovaného vzorku. [50]

S rozvojem přístrojové techniky se od zapojení na obrázku 5 ustupuje, protože je prostorově náročné a nekompaktní. Z tohoto důvodu se dnes pro měření pH používá pouze jedna kompaktní kombinovaná elektroda, která obsahuje jak měrnou elektrodu, tak referenční elektrodu. Schéma kombinované elektrody i s popisky se nachází na obrázku 7 [50].

Referenční elektroda rovnoměrně obklopuje pH elektrodu, ale kromě této konstrukční změny zůstaly jejich vlastnosti zachovány. Použití kombinovaného uspořádání je limitováno vlastnostmi testovaného roztoku. Pokud by u testovaných roztoků hrozilo výrazné zkrácení životnosti jedné z elektrod v porovnání s druhou, doporučuje se používat elektrody samostatně. Pro teplotní kompenzaci pH nabízí kombinovaná elektroda možnost vložení teplotního čidla, čímž vzniká tzv. elektroda tři v jednom. [50], [51]



Obrázek 7 Schéma kombinované elektrody, upraveno dle [49]

Před samotným měřením se musí pro zaručení spolehlivosti a správnosti výsledků měřidlo zkalibrovat pomocí vhodného pufru v závislosti na očekávané kyselosti/zásaditosti stanovovaného vzorku. Pro neutrální prostředí se volí fosfátový pufr, pro zásaditou oblast borátový pufr a pro kyselé roztoky ftalátový pufr. [51]

Praktický postup měření vypadá následovně. Nalije se dostatek vzorku do měřicí nádoby, aby byla hladina nad diafragmou, a stanoví se teplota testovaného roztoku. Vzorek se promíchá, vloží se pH elektroda do roztoku. Na pH-metru se spustí začátek analýzy a vyčká se. Po změření vzorku se sonda vytáhne, opláchne demineralizovanou vodou, utře suchou látkou a vloží do pouzdra s koncentrovaným referenčním elektrolytem. [50]

### 3.2 Stanovení teploty vody

Teplota kondenzátu patří mezi významné ukazatele vody, jež ovlivňují provozní chod technologie a chemické i biologické procesy odehrávající se uvnitř kapaliny, a proto je tento oddíl věnován měření teploty.

Důvodů pro stanovení teploty existuje celá řada, například zjištění hodnoty teploty jako ukazatele kvality vody při odběru vzorku, monitorování podmínek ve vodních ekosystémech, kontrola dosažení konstantní teploty při odběru vzorků pitné a podzemní vody, kontrola dodržení předepsané teploty během dopravy a skladování vzorků, kontrola dodržení referenční teploty 20 °C při měření objemu nebo zjištění teploty či kontrola dodržení referenční teploty při stanovení výrazně teplotně závislých ukazatelů kvality vody [52].

Měření teploty neprobíhá napřímo, ale vždy se pozoruje změna pomocné veličiny a tato změna se následně vztahuje k teplotě. Dělení teplotních měřidel existuje celá řada, ať už podle konstrukčního návrhu teploměru, použitých materiálů, dle charakteru výstupního signálu, případně podle specifických dělicích požadavků. [53]

Příklad rozdělení teplotních snímačů:

- Mechanické – dilatační (plynové, kapalinové, parní a bimetalové)
- Elektrické (odporové kovové, odporové polovodičové, termoelektrické)
- Emisivní – radiační
- Speciální (kapalné krystaly, teploměrné barvy). [53]

Ke snímání teploty se kromě dělení výše užívá taktéž dělení na měřidla dotyková a bezdotyková. Ačkoliv jsou bezdotykové snímače pohodlnější pro užívání, měří s nižší přesností, fungují pouze v úzkém pracovním rozsahu, jsou dražší a také poskytují pomalejší odezvu než snímače dotykové. Mezi nejčastější typy dotykových snímačů patří snímače elektrické. [54], [55]

V průmyslovém prostředí se nemohou teploměry umísťovat přímo na požadované místo dané technologie, a proto se vkládají do pouzder (jímek). Pokud je námi měřené prostředí chladnější než 1200 °C, používá se jíмка ocelová. Pro vyšší teploty (až 1700 °C) se používají jímký keramické. Jímky sice ochrání teploměry, ale zároveň s sebou přináší vyšší míru nejistoty měření a delší časovou odezvu. Pro snížení časové konstanty se mohou použít termopasty na zlepšení tepelné vodivosti mezi oběma materiály. [53], [54]

#### 3.2.1 Odporové teploměry

Elektrické odporové snímače využívají, jak už název prozrazuje, převod mezi elektrickým odporem a teplotou. Při zvyšující se teplotě roste elektrický odpor, což dokazuje i vztah (3-2), který popisuje, jak se mění elektrický odpor v závislosti na materiálových vlastnostech a změně teploty.

$$R = R_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (t - t_0)] \quad (3-2)$$

V rovnici (3-2) se počítá odpor  $R$  při dané teplotě  $t$ , přičemž do vztahu vstupuje symbol  $R_0$ , což je označení pro odpor teploměru naměřený při tzv. základní teplotě ( $0\text{ °C}$  pro kovy,  $25\text{ °C}$  pro polovodiče),  $\alpha$  je teplotní vodivost (charakteristika materiálu) a jako poslední člen zde vystupuje rozdíl mezi základní teplotou a aktuální naměřenou teplotou.

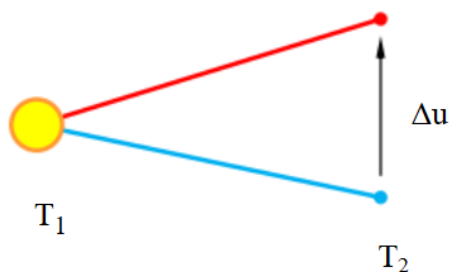
Materiály použité v kovovém teploměru mohou být ku příkladu platina (Pt) nebo nikl (Ni). Platinové teploměry jsou typické vysokou stabilitou a spolehlivostí. Jejich měřicí rozsah bývá od  $-200\text{ °C}$  do  $850\text{ °C}$  a konstrukce je tvořena platinovým drátkem zataveným do skla, nebo keramiky. V praxi se lze setkat s měřidly označenými Pt100, Pt500, Pt1000. Označení v sobě ukrývá název materiálu a hodnotu elektrického odporu při  $0\text{ °C}$ . Předností niklových teploměrů je vysoká citlivost a rychlejší časová odezva než u Pt teploměrů. Používají se pro nižší teplotní rozsahy ( $-200\text{ °C}$  až  $200\text{ °C}$ ), protože při vyšších teplotách dochází ke strukturálním změnám v materiálu, což vede k nevratným poškozením při měření elektrického odporu. Označení je obdobné jako u platinových snímačů: Ni1000, Ni5000, Ni10000. [53], [54]

Polovodičové teplotní snímače se neřídí rovnicí (3-2), ale jejich odpor roste, nebo klesá nelineárně v závislosti na tom, zda se jedná o pozistor (při zvýšení teploty se zvyšuje i odpor), nebo negastor (při zvýšení teploty se odpor snižuje). Polovodičové teploměry mají malý pracovní rozsah, nelineární růst chyby snímače a nelineární charakteristiky změn odporu na teplotě. [54]

U všech odporových teplotních snímačů se nesmí zapomínat na odpor připojovacích vodičů, který ovlivňuje výsledný měřený odpor. Aby se minimalizoval tento nežádoucí jev, je nutné volit připojovací vodiče s dostatečně velkým průřezem a co nejkratší délkou [53]. Také se musí dbát na vhodné připojení teploměrů, ideálně čtyřvodičově, protože takové zapojení kompenzuje vliv vedení [54].

### 3.2.2 Termoelektrické teploměry

Druhou početnou skupinou teploměrů jsou termoelektrické snímače teploty, tzv. termočlánky, které se skládají ze dvou materiálově rozdílných drátů. Dráty jsou na jednom konci spojené a na druhém konci připojené na těleso o předem známé teplotě. Na obrázku 8 je možné sledovat horký spojený konec s teplotou  $T_1$  a studený konec  $T_2$ , kde se po přiložení horkého konce k tělesu o neznámé teplotě měří napětí mezi oběma konci. Z popisu vyplývá, že termočlánky měří relativní změnu napětí, kterou přepočítávají na změnu teploty, a proto je důležité kompenzovat teplotu studeného konce  $T_2$ , aby nedocházelo k negativnímu ovlivňování měření. [54] [55]



Obrázek 8 Schéma termočlánku, upraveno dle [54]

Termočlánky se vyrábí v různých standardizovaných typech kombinací kovů a kalibrací v závislosti na použité normě (americká ANSI, mezinárodní IEC). Normy se liší pouze

barevným označením termočlánku, jinak jsou jejich měřicí rozsahy i nejistoty měření zachovány. Tabulka 19 uvádí většinu standardizovaných kombinací materiálů s jejich příslušným barevným označením, měřicím rozsahem, třídami přesnosti a nejistotami měření podle mezinárodní normy IEC. Skupiny J, K, N, T a E jsou vyrobeny ze základních kovů a jsou proto dostupnější, než skupiny s použitou platinou a rhodiem. Z tohoto důvodu jsou termočlánky typu J, K, T a E často používané v průmyslových aplikacích. Při pohledu na řádky snímačů K a N lze vyzorovat podobnost, skoro až shodnost. Ta je způsobena tím, že typ N má sloužit jako modernější náhrada odolnější vůči korozi ke článku K. Z porovnání jednotlivých snímačů je také zřejmé, že snímače typu R, S a B jsou vhodné především pro měření vysokých teplot a kvůli použitým ušlechtilým kovům také dražší.

Tabulka 19 Značení a vlastnosti termočlánků podle evropské normy IEC, upraveno dle [54]

Značení dle IEC	Materiál		Přesnost měření	
	+	-	Třída 1	Třída 2
<b>J</b>	Fe	Cu-Ni	-40 až 375 °C ± 1,5 °C 375 až 750 °C ± 0,4 %	-40 až 333 °C ± 2,5 °C 333 až 750 °C ± 0,75 %
<b>K</b>	Ni-Cr	Ni-Al	-40 až 375 °C ± 1,5 °C 375 až 1000 °C ± 0,4 %	-40 až 333 °C ± 2,5 °C 333 až 1200 °C ± 0,75 %
<b>N</b>	Ni-Cr-Si	Ni-Si-Mg	-40 až 375 °C ± 1,5 °C 375 až 1000 °C ± 0,4 %	-40 až 333 °C ± 2,5 °C 333 až 1200 °C ± 0,75 %
<b>T</b>	Cu	Cu-Ni	-40 až 125 °C ± 0,5 °C 125 až 350 °C ± 0,4 %	-40 až 133 °C ± 1,0 °C 133 až 350 °C ± 0,75 %
<b>E</b>	Ni-Cr	Cu-Ni	-40 až 375 °C ± 1,5 °C 375 až 800 °C ± 0,4 %	-40 až 333 °C ± 2,5 °C 333 až 900 °C ± 0,75 %
<b>R</b>	Pt-13 % Rh	Pt	0 až 1100 °C ± 1,0 °C 1100 až 1600 °C ± [1 + 0.3% x (t°C-1100)]°C	0 až 600 °C ± 1,5 °C 600 až 1600 °C ± 0,25 %
<b>S</b>	Pt-10 % Rh	Pt	0 až 1100 °C ± 1,0 °C 1100 až 1600 °C ± [1 + 0.3% x (t°C-1100)]°C	0 až 600 °C ± 1,5 °C 600 až 1600 °C ± 0,25 %
<b>B</b>	Pt-30 % Rh	Pt-6 % Rh	Není stanoveno	600 až 1700 °C ± 0,25 %

Norma [52] zabývající se stanovením teploty vody poukazuje na nutnost měřit společně s veličinami závislými na teplotě i samotnou teplotu. Norma taktéž definuje, že měřicí rozsah by měl být minimálně od -10 °C do 30 °C a jako příklady takových teploměru uvádí kapalinový,

odporový nebo termistorový teploměr. Kromě požadavků na teploměr předpis rovněž uvádí, že před samotným měřením, se musí měřidlo zkontrolovat, jestli není poškozené a jestli je zkalibrované. Výsledky měření teploty vzorku se uvádí se zaokrouhlením na jedno desetinné místo a poskytují se společně s informacemi o naměřeném pH a konduktivitě vody. Je-li naměřená teplota vody rozdílná od teploty referenční ( $25 \pm 0,5$  °C), je vhodné uvést informaci o tom, zda byla provedena korekce ostatních naměřených ukazatelů (pH a konduktivity), a to buď přímo přístrojem, nebo matematicky. [52]

### 3.3 Stanovení konduktivity vody

Měření elektrické vodivosti patří mezi základní analytické postupy sloužící k bližšímu určení vlastností vody, konkrétně k její celkové mineralizaci. Znalost konduktivity je klíčová pro technologie, kde by znečištění provozní vody mohlo vést k poruchám či snížení spolehlivosti systému.

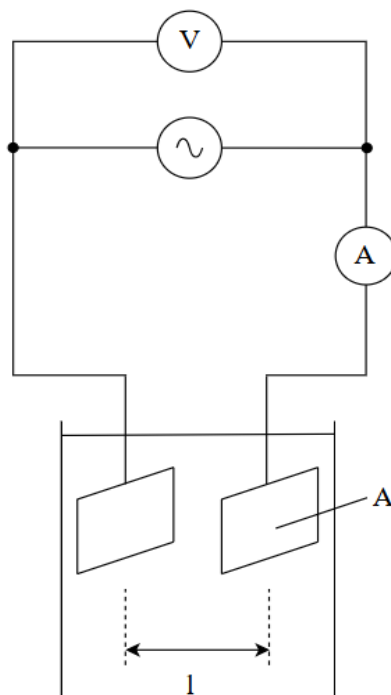
Stanovení konduktivity vody se věnují převážně dvě skupiny metod, konduktometrická titrace a přímá konduktometrie. Konduktometrickou titrací lze určit kvantitu látek, které ovlivňují vodivost, ať už kyselin, zásad, nebo rozpuštěných solí. Metoda pro účel měření kondenzátu není vhodná, protože vyžaduje odběr vzorku, je časově náročnější, vyžaduje použití chemických činidel pro provedení titrace a neumožňuje kontinuální sledování konduktivity na rozdíl od přímé konduktometrie, která sice neposkytuje údaje o konkrétním složení vodivých iontů, ale je rychlejší, jednodušší na provedení, lze s ní stanovit i nízké hodnoty koncentrací iontů a nevyžaduje žádné přídavné chemické látky. Z výše uvedených důvodů bude v práci zmíněna pouze přímá konduktometrie.

#### 3.3.1 Přímá konduktometrie

Princip stanovení elektrické vodivosti pomocí přímé konduktometrie spočívá ve schopnosti iontů vést elektrický proud, který je měřen pomocí ampérmetru a následně přepočítán pomocí Ohmova zákona a parametrů měřicí sondy na hodnotu konduktivity.

Měření konduktivity popisuje obrázek 9, na kterém je zobrazen zdroj střídavého napětí, aby se předešlo polarizování elektrod, ampérmetr a voltmetr k měření proudu a napětí. Poslední součástí je dvouelektrodová měřicí cela charakterizovaná vzdáleností elektrod (na obrázku 9 značena písmenem *l*) a průřezem (na obrázku 9 značen písmenem *A*). [56]

Materiál elektrod použitý v měřicí sondě může být platina, titan, pozlacený nikl nebo grafit [56]. Pro minimalizaci chyb při měření se místo jednoduchého dvouelektrodového zapojení používá čtyřelektrodové zapojení [43].



Obrázek 9 Schéma měření elektrické vodivosti, upraveno dle [56]

Před samotným měřením je důležité znát konstantu elektrody  $K$ , vztah (3-3), aby bylo možné následně spočítat měrnou konduktivitu ze vztahu (3-4).

$$K = \frac{l_e}{A} \quad [1/m] \quad (3-3)$$

V rovnici (3-3) symbol  $K$  značí konstantu elektrody (cely), písmeno  $l_e$  označuje vzdálenost mezi dvěma elektrodami znázorněnou na obrázku 9, písmeno  $A$  symbolizuje účinnou plochu průřezu elektrického vodiče. Konstantu elektrody určuje geometrie elektrody. [57]

$$\kappa = G \cdot K \quad [S/m] \quad (3-4)$$

Po vynásobení konstanty cely vodivosti se získá hodnota elektrické konduktivity  $\kappa$  udávající míru koncentrace iontů přítomných ve vzorku [57].

Elektrická konduktivita se měří přímo ponořením vodivostní kyvety, která je tvořena dvěma či více elektrodami do testovaného roztoku, kde se měří elektrický proud při zvoleném střídavém napětí. Pro stanovený rozsah měření norma [57] doporučuje volit elektrodovou konstantu podle tabulky 20. Dnešní přístroje umožňují nastavit hodnotu elektrodové konstanty, aby se naměřená vodivost nemusela ručně přepočítávat podle vztahu (3-4). [57]

Tabulka 20 Doporučené hodnoty elektrodových konstant, upraveno dle [57]

<b>Rozsah měření</b>	<b>Doporučená elektrodová konstanta</b>
<b>[mS/m]</b>	<b>[m<sup>-1</sup>]</b>
$\kappa < 2$	1
$0,1 < \kappa < 20$	10
$1 < \kappa < 200$	100
$10 < \kappa < 2\ 000$	1000
$100 < \kappa < 20\ 000$	5000

Vzhledem k závislosti elektrické vodivosti na teplotě je nutné zajistit porovnatelnost naměřených hodnot, kterou si učiní sám přístroj, je-li vybaven teplotní kompenzací, nebo se provede kompenzace ručně podle tabulky 18. Po měření se sonda vytáhne, opláchně se demineralizovanou vodou a osuší. [57]

## 4 Možné metody stanovení rozpuštěného O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> v kondenzátu

Stanovení obsahu rozpuštěných plynů v kondenzátu představuje důležitý analytický krok pro zajištění šetrného a efektivního provozu spalovacího zařízení. Přítomnost jednotlivých plynů ovlivňuje korozní podmínky uvnitř výměníku a tím i celkovou provozní účinnost a spolehlivost systému. Tento oddíl se proto zaměřuje na přehled metod pro stanovení rozpuštěného kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého, jejich popisu a vhodnosti použití těchto postupů v praxi.

### 4.1 Rozpuštěný kyslík

Schopnost určit množství rozpuštěného kyslíku v kondenzátu hraje důležitou roli pro všechny části spalovacího systému, protože odkazuje na potenciální tvorbu oxidačního prostředí, ve kterém je urychlena koroze kovových povrchů. Obsah O<sub>2</sub> ve vodě též ovlivňuje úroveň biologické aktivity a tím i transport kontaminantů. Mezi nejčastější metody patří metoda s optickým senzorem, metoda s elektrodami pokrytými membránou a Winklerův postup.

#### 4.1.1 Winklerova metoda

Winklerova metoda je obdobou jodometrické titrace. Metoda je popsána v normě ČSN EN 25813 [58], která stanovuje rozsah použití pro koncentrace od 0,2 mg kyslíku na litr až po přibližně 20 mg/l v případě absence rušivých zkreslujících vlivů.

Titrace podle Winklera spočívá v oxidaci hydroxidu manganatého kyslíkem rozpuštěným ve vzorku. Po této reakci vzniká manganičitá sloučenina, která se okyslí, sraženina se následně rozpustí a při přebytku jodidu draselného se uvolní jód, jehož množství je ekvivalentní k množství rozpuštěného kyslíku ve zkoušeném roztoku. Uvolněný jód je stanoven titrací pomocí roztoku thiosíranu sodného. [58]

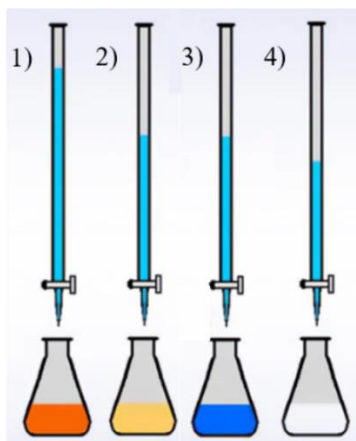
Pro tuto analytickou techniku se používá kyselina sírová, alkalický roztok, v tomto případě jodid draselný s azidem (azid sodný je prudce jedovatý), síran manganatý, jodičnan draselný, thiosíran sodný a škrob jako indikátor. Kromě chemikálií se používá standardní laboratorní vybavení a kyslíkovky, nebo úzkohrdlé skleněné lahvičky o obsahu od 130 ml do 350 ml se zabroušenými zátkami podle Winklerova návrhu. [58]

Postup této metody se skládá z následujících kroků. Nejdříve se provede odběr vzorku do skleněné lahvičky a po odběru se ihned přidají 1 ml síranu manganatého a 2 ml alkalického roztoku jodidu s azidem. Chemikálie se podsouvají těsně pod hladinu za použití pipet, aby se eliminovala kontaminace vzorku vzduchem. Po přidání činidel se láhev uzavře a jemně promíchá. Pokud se objeví bubliny, vzorek se znehodnotí a je nutné provést nový odběr. Po tomto kroku se objeví oranžovohnědá sraženina (obrázek 10 první baňka zleva). V této fázi je vzorek tzv. zafixovaný a lze jej převést do laboratoře. [59]

Následně probíhá pomalá titrace thiosíranem sodným, dokud roztok nezmění svoji barvu na světle žlutou a sraženina nebude rozpuštěna (obrázek 10 druhá baňka zleva). V dalším kroku se přidají 2 ml škrobu, roztok zmodrá (obrázek 10 třetí baňka zleva). Poté se pokračuje v titrování roztoku thiosíranem sodným pomalu po kapkách, dokud se barva kapaliny v titrační baňce nezmění na čirou (obrázek 10 čtvrtá baňka zleva). V tuto chvíli bylo dosaženo koncového bodu titrace a lze stanovit hmotnostní koncentraci rozpuštěného kyslíku v miligramech kyslíku na litr. [59]

Obrázek 10 rekapituluje barevné změny v titrační baňce během jednotlivých kroků postupu:

- 1) Oranžovohnědá sraženina vzniklá přidáním síranu manganatého a jodidu s azidem
- 2) První titrace thiosíranem sodným
- 3) Přimíchání škrobu do roztoku
- 4) Druhá titrace thiosíranem sodným po kapkách. [59]



Obrázek 10 Barevné změny vzorku v jednotlivých krocích titrace, upraveno dle [59]

Výsledné stanovení koncentrace rozpuštěného kyslíku ve vodě je dáno vztahem (4-1) a (4-2):

$$w(O_2) = \frac{M_{O_2} \cdot V_2 \cdot c \cdot f_1}{4 \cdot V_1} \quad [\text{mg } O_2/\text{l}] \quad (4-1)$$

Význam členů rovnice:

- $M_{O_2}$  molární hmotnost kyslíku [mg/mmol];
- $V_1$  objem zkoušeného vzorku nebo alikvotního podílu lahvičky  $V_0$  [ml];
- $V_2$  spotřeba roztoku thiosíranu sodného k titraci obsahu lahvičky, nebo poměrného podílu [ml];
- $c$  skutečná koncentrace roztoku thiosíranu sodného [mmol/l];

$$f_1 = \frac{V_0}{V_0 - V'} \quad [-] \quad (4-2)$$

- $V_0$  objem lahvičky [ml];
- $V'$  součet objemů roztoku síranu manganatého (1 ml) a alkalického činidla jodidu s azidem (2 ml). [58]

Winklerův postup je považován za nejpřesnější z běžně používaných metod. Výhodu představuje také skutečnost, že nevyžaduje kalibraci žádného přístroje. Metoda je ovšem časově náročná, vzorek musí být analyzován hned po odběru, jinak by došlo k ovlivnění koncentrace kyslíku a taktéž činidla použité při titraci jsou škodlivá vzhledem k životnímu prostředí, tudíž se musí likvidovat podle stanovených předpisů. [59]

#### 4.1.2 Elektrochemická metoda s membránovou sondou

Měření pomocí membránové sondy je popsáno v normě ČSN EN ISO 5814 [60], která uvádí dva používané druhy měřicích článků, polarografické a galvanické. Měření pomocí membránové sondy je vhodné jak pro terénní, tak i pro laboratorní měření, při kterých není vhodné použít Winklerovu metodu (například pro obsah látek, které na sebe vážou jod, čímž dochází ke zkreslení výsledků) [60].

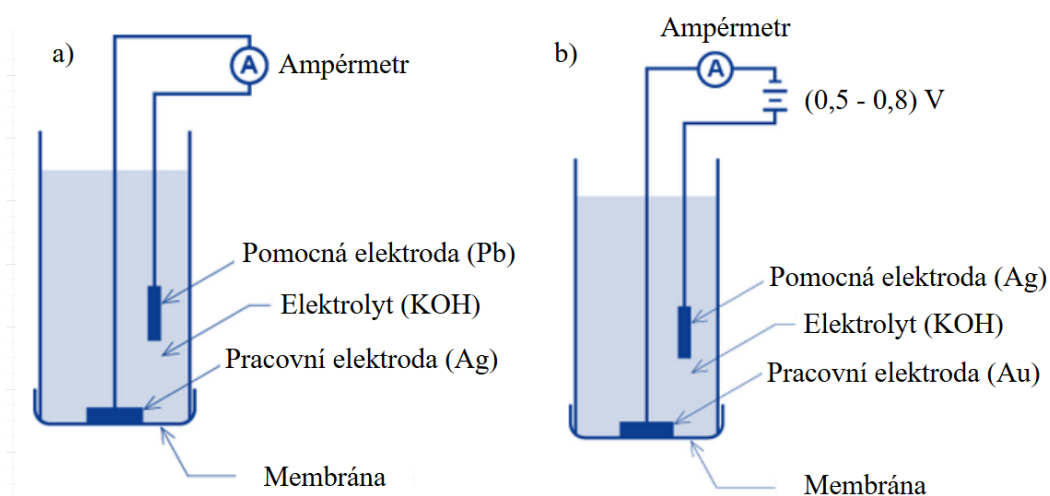
Princip měření se skládá pouze ze dvou kroků. V prvním kroku se musí přístroj zkalibrovat podle návodu výrobce a ve druhém kroku se sonda, kterou tvoří dvě elektrody, elektrolyt a je uzavřena propustnou membránou ponoří do zkoumaného vzorku tekutiny. [60]

Před samotným měřením se musí systém zkontrolovat, dle návodu výrobce. Jedná se zejména o kontrolu propustné membrány, aby nebyla poškozena. U polarografické sondy musí uplynout dostatek času pro její polarizaci a systém se musí zkalibrovat. I přes kontroly zařízení se mohou vyskytnout rušivé vlivy par chloru, bromu nebo jodu, které difundují skrz propustnou membránu a negativně ovlivňují výsledky měření. [60]

U polarografických sond po aplikaci napětí mezi pracovní a pomocnou elektrodu dochází k redukci molekul kyslíku na pracovní elektrodě, což je podporováno difuzí kyslíku skrz selektivní membránu a vznik difuzního proudu, který je úměrný rozpuštěnému kyslíku v testovaném roztoku při dané teplotě [61]. Schéma tohoto zapojení je k vidění na obrázku 11 b). Teplota vzorku nejen ovlivňuje propustnost membrány, ale také ovlivňuje reakce na elektrodách. Aby se eliminovaly nežádoucí vlivy teploty, jsou do sond zabudována teplotní čidla, a sondy provádí automatickou teplotní kompenzaci [60].

Galvanické sondy se od polarografických liší především tím, že redukce kyslíku probíhá samovolně bez potřeby vnějšího zdroje. Po propojení elektrod proudem lze stejně jako u předchozího typu měřit elektrický proud, který je úměrný spotřebě kyslíku v roztoku. Zmíněná postupná spotřeba kyslíku při měření je nevýhodou tohoto procesu měření a tato skutečnost platí pro oba typy měřidel. [62]

Obrázek 11 zobrazuje schémata obou článků a jejich vzájemných odlišností. Nejvýznamnější rozdíl je absence vnějšího zdroje napětí u galvanického typu sondy a rozdílnost materiálů jednotlivých elektrod. Pracovní elektrody jsou vyrobeny z ušlechtilých kovů jako je zlato či stříbro, materiály pomocných elektrod jsou například olovo nebo pro polarografický typ stříbro.



Obrázek 11 Schéma membránových sond a) galvanický článek; b) polarografický typ, upraveno dle [59]

Čínští vědci (zdroj [61]) provedli porovnání obou senzorů a jejich výsledky jsou uvedeny v tabulce 21, která ukazuje na silné i slabé stránky obou typů sond. Polarografický senzor vychází ze srovnání jako přesnější s delší životností, ale déle trvá, než je přístroj schopný samotného měření kvůli nutné polarizaci. Podstatným faktorem, který hraje roli při volbě metody, je nutnost vnějšího zdroje napětí u polarografické sondy, což je vykompenzováno vyššími hodnotami proudu, což poskytuje přesné laboratorní výsledky. Pro rychlá terénní měření vzorků se prokazuje jako vhodnější metoda použití galvanického senzoru. Pokud je požadována především přesná analýza vzorku, lepších výsledků se dosáhne s polarografickým senzorem.

Tabulka 21 Srovnání polarografického a galvanického senzoru, upraveno dle [61]

	Polarografický senzor	Galvanický senzor
Přesnost	Vysoká	Nižší
Doba odezvy	Dlouhá doba polarizace (5-15 min)	Krátká odezva
Životnost	Dlouhá	Krátká v závislosti na materiálu elektrod
Vnější obvod	Vyžaduje externí obvod	Nevyžaduje externí obvod
Výstupní proud	Vyšší	Nižší proud (obecně v řádech mikroampérů)
Aplikace	Nevhodný pro venkovní použití	Vhodný pro venkovní použití bez nutnosti externího napájení

#### 4.1.3 Metoda s optickým senzorem

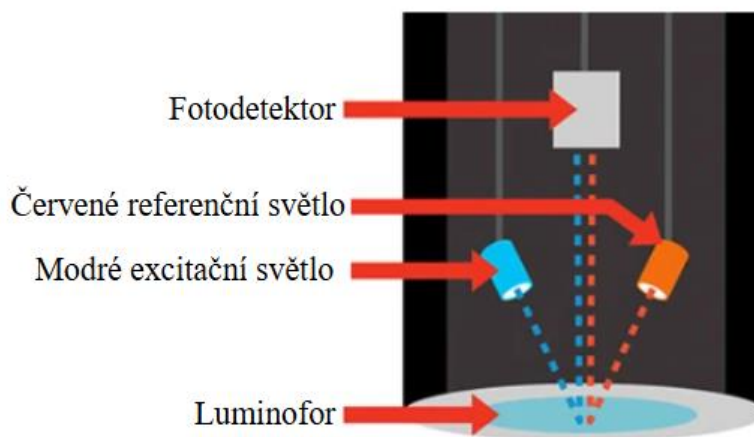
Pro postup stanovení kyslíku ve vodě pomocí senzoru, který se zakládá na zhášení fluorescence, byla sepsána norma ČSN ISO 17289, zdroj [63]. Výsledky naměřeného kyslíku lze stanovit už od hodnoty 0,1 mg/l podle návodu výrobce. Stejně jako elektrochemické měření, je i měření s optickým senzorem vhodné pro nepřetržité terénní sledování množství rozpuštěného kyslíku ve vodě. [63]

Před samotným měřením se sonda zkontroluje, jestli není fyzicky poškozena, přičemž detaily a přípustný rozsah poškození, který nebrání bezpečnému používání přístroje, stanovuje výrobce. Princip měření je obdobný jako u měření s elektrochemickými senzory. Optická sonda se musí nejprve zkalibrovat podle návodu a doporučení výrobce, poté se umístí do vodného roztoku tak, aby byla hlavice zcela ponořena. [63]

Vliv na kvalitu měření má i v optické metodě teplota. Ta ovlivňuje rozpustnost kyslíku v testovaném vzorku, jako i rychlost pohybu molekul v tekutině. Rychlejší pohyb molekul vyvolává agresivnější zhášení fluorescence, takže je nutné přístroje vybavit kompenzátořem teploty. [61], [63]

Jednotlivé části optického měřicího senzoru jsou znázorněny na obrázku 12, kde je vidět luminofor, což je fluorescenční materiál, který je umístěn v kontaktu s propustnou silikonovou membránou. Luminofor je excitován (vybuzen) do stavu s vyšší energií modrým budícím

světlem. Za přítomnosti kyslíkových molekul propuštěných membránou dochází ke srážkám s molekulami luminoforu, což má za následek snížení energetické hladiny vybuzených molekul a pohlcení jejich zářivosti. Tomuto ději se říká zhášení fluorescence a jeho výsledkem je snížení intenzity fluorescence anebo zkrácení doby života vybuzeného (excitovaného) stavu. Červené referenční světlo slouží jako kompenzátor zákalu vzorku a korektor vnitřních vlivů přístroje. Poslední částí viditelnou na obrázku 12 je fotodetektor, jehož účelem je měření intenzity fluorescence, nebo doby života fluorescence. Výsledná koncentrace rozpuštěného kyslíku je úměrná zhášení fluorescence. [61]



Obrázek 12 Části optického senzoru, upraveno dle [64]

Na rozdíl od elektrochemických metod optický senzor pohlcuje při měření obsažený kyslík ve vzorku, a proto se hodí i pro měření stojatých vodních vzorků bez nutnosti míchání či jiného vyvolávání pohybu. Metoda disponuje vysokou přesností, rychlou odezvou v řádech desítek milisekund, nízkými nároky na údržbu, dlouhou životností senzoru a taktéž se hodí pro terénní měření vzorků [61]. Mezi nevýhody se řadí především vysoké pořizovací náklady a snížená přesnost při velmi vysokých koncentracích kyslíku, protože dojde u většiny excitovaných molekul k deaktivaci [61].

Na závěr tohoto oddílu je vhodné mezi sebou porovnat tři představené metody stanovení rozpuštěného kyslíku ve vodě. Porovnání je možné vytvořit na základě několika kritérií. Prvním kritériem je přesnost, která je u všech uvedených metod na vysoké úrovni.

Druhý faktor sleduje možnost měření rozpuštěného  $O_2$  v čase, což umožňují elektrochemické a optické senzory stejně jako možnost použití těchto metod v terénním prostředí. Nejnáročnější z pohledu proveditelnosti metody se jeví Winklerova metoda, která se provádí dobře proškolenou obsluhou.

Údržba se u Winklerovy metody nehodnotí, protože se jedná o jednorázový test. U senzorů je méně náročná na údržbu metoda za použití optického senzoru, protože při dlouhodobém používání elektrochemických senzorů se musí pravidelně měnit opotřebované elektrody.

Cenově se jeví výhodně Winklerova metoda využívající standardní laboratorní vybavení. Oproti tomu optické senzory vyžadují vysokou počáteční investici do vybavení, která je vykoupena dlouhodobě nízkými provozními náklady.

Jako nejvhodnější pro měření rozpuštěného kyslíku v kondenzátu se jeví metoda s optickým senzorem, která nevyžaduje výměnu elektrod a mohou se použít i pro stojaté vzorky. Elektrochemické senzory jsou vhodnou alternativou pro svoji schopnost online a terénního monitoringu. Winklerova titrace je sice velmi přesná a standardizovaná metoda, ale její

přednosti vyniknou pouze při neměnných laboratorních měřeních, ne při reálném provozu. Vhodnost metody závisí rovněž na dostupnosti vybavení, které je v daný moment k dispozici pro měření a se kterým obsluha umí pracovat.

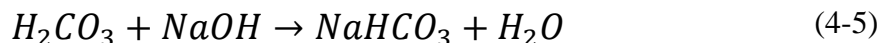
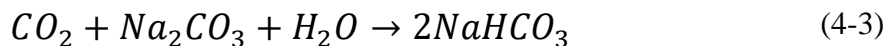
## 4.2 Rozpuštěný oxid uhličitý

Oxid uhličitý, stejně jako kyslík, vytváří snížením pH kyselé prostředí, čímž se významně podílí na elektrochemické korozi materiálů teplosměnných ploch spalovacího aparátu [45]. Ve vodném prostředí je velmi reaktivní a snadno tvoří kyseliny [45]. Obsah rozpuštěného CO<sub>2</sub> v kondenzátu je proto nutné měřit a detekovat ku příkladu pomocí následujících metod.

### 4.2.1 Titrace

Princip zkoušky byl vysvětlen v oddílu 4.1.1, proto je tato část zaměřena na odlišnosti při stanovení CO<sub>2</sub>. K provedení titrace je zapotřebí standardní laboratorní vybavení včetně Erlenmeyerovy baňky a byřety [65].

V tomto postupu je klíčová reakce oxidu uhličitého s hydroxidem sodným (NaOH) [65], nebo uhličitanem sodným (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) [66]. Podle zvoleného postupu vzniká hydrogenuhličitan sodný (NaHCO<sub>3</sub>) buď v jednom kroku podle rovnice (4-3), nebo ve dvou krocích popsanych rovnicemi (4-4) a (4-5). V prvním kroku volný CO<sub>2</sub> reaguje s vodou za vzniku kyseliny uhličité (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), rovnice (4-4), a ta následně ve druhém kroku vytváří hydrogenuhličitan, rovnice (4-5), až do hodnoty pH 8,3, kdy je dosaženo bodu ekvivalence. Kromě míchání vzorku s NaOH, nebo s Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, je také nutné stanovit bod ekvivalence pomocí fenolftaleinu, který slouží jako indikátor. Jakmile je dosaženo bodu ekvivalence, testovaný roztok se zbarví do světle růžova a v této podobě přetrvá aspoň 30 sekund. [65], [66]



Výsledná koncentrace se vypočítá podle vztahu (4-6):

$$c(CO_2) = \frac{V_t}{V_{vz}} \cdot 1000 \quad [\text{mg CO}_2/\text{l}] \quad (4-6)$$

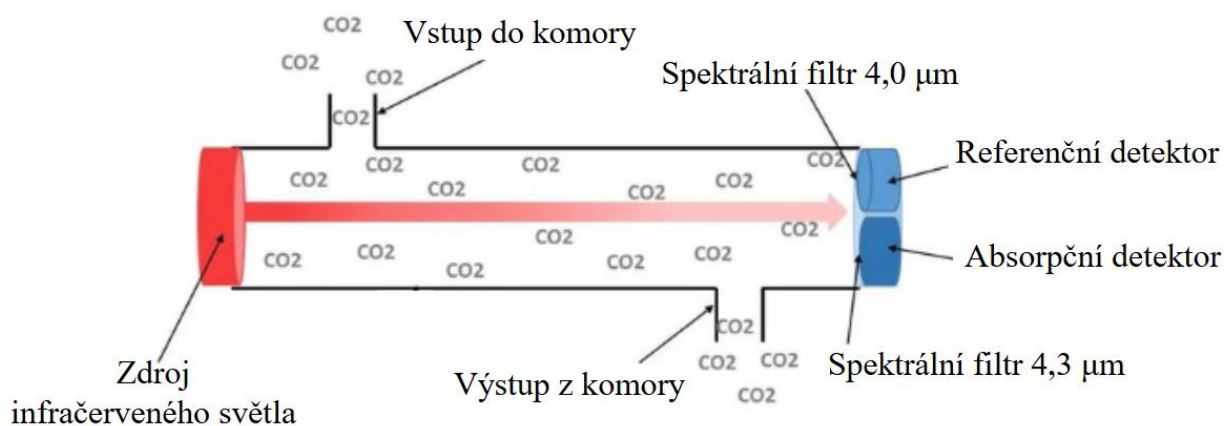
V<sub>t</sub> spotřeba titrantu [ml];  
V<sub>vz</sub> objem měřeného vzorku [ml]. [66]

Metoda je přímočará a vhodná do laboratorních podmínek, ale neumožňuje kontinuální měření vývoje obsahu oxidu uhličitého. Oxid uhličitý rychle reaguje se vzduchem, a proto je doporučeno začít měření ihned po odběru vzorku, jinak dojde k úniku a výsledek stanovení bude negativně ovlivněn. Dalším omezujícím faktorem použití této metody je přítomnost jiných kyselin, které mohou zkreslit výsledek, protože jsou titrovány spolu s CO<sub>2</sub>. [65]

#### 4.2.2 Nedisperzní infračervená spektroskopie (NDIR)

Metoda je určena pouze pro plynné vzorky, což prodlužuje postup stanovení CO<sub>2</sub> v kondenzátu o nutnost zplynění vzorku a následné najímání do nádoby, která se testuje. Princip této metody tkví v závislosti úbytku infračerveného záření na koncentraci plynu. [67]

Měřicí senzor je i s popisky hlavních částí uveden na obrázku 13. Zdroj infračerveného světla, obvykle infračervená LED dioda, nebo lampa, vyzářuje přesnou vlnovou délku pro interakci s molekulami oxidu uhličitého, což je přibližně 4,3 μm. Molekuly CO<sub>2</sub> tuto vlnovou délku pohlcují a přes filtr, který propouští světlo o vlnové délce 4,3 μm, dopadá na absorpční detektor pouze zbylá intenzita světelného záření. Každý plyn interaguje s jinou specifickou vlnovou délkou světla, proto je možné se setkat i s přirovnáním, že absorbovaná vlnová délka je jako lidský otisk prstů [67]. Zároveň tato hodnota vlnové délky zajišťuje citlivost přístroje a snižuje rušivé vlivy jiných plynů. Referenční detektor měří intenzitu nepohlceného světla, která slouží pro určení výsledné koncentrace podle vztahu . Referenční kanál slouží také ke korekci teploty i tlaku a tím zajišťuje samokalibraci senzoru. [68]



Obrázek 13 Schéma NDIR senzoru, upraveno dle [68]

Výsledná koncentrace se spočítá podle Beer-Lambertova zákona, který dává do souvislosti koncentraci látky, délku cesty světla a absorbanci světla:

$$c(\text{CO}_2) = -\frac{\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)}{(\varepsilon \cdot l)} \quad [\text{mol/l CO}_2]^8 \quad (4-7)$$

Význam jednotlivých veličin:

I intenzita záření, které prošlo na absorpční detektor [W/m<sup>2</sup>];

I<sub>0</sub> intenzita záření dopadající na referenční detektor [W/m<sup>2</sup>];

ε molární absorpční koeficient [dm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>];

l tloušťka vrstvy, přes kterou záření prochází (délka dráhy paprsku) [m]. [68]

Výhodou této techniky je její univerzálnost a široké spektrum využití v průmyslu, ať už se jedná o pivovary, výzkumné laboratoře, administrativní budovy či kontrolu vzduchu v chlazených průmyslových prostorách. Výhodou zařízení je též nízká cena a dlouhá životnost.

<sup>8</sup> Přepočet z jednotky mol/l na g/l se provede vynásobením koncentrace molární hmotností CO<sub>2</sub>.

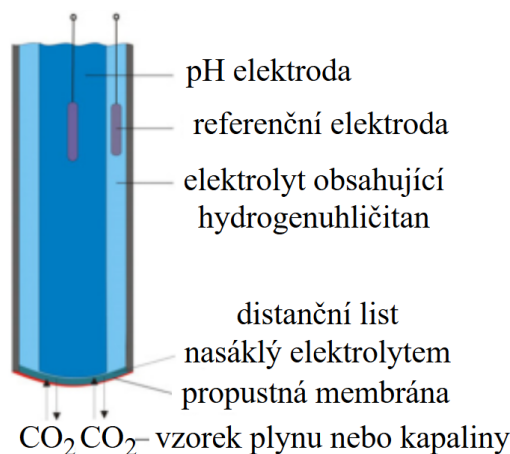
Do nevýhod lze zařadit použití další elektroniky pro vyhodnocení měření, nutnost kapalný vzorek převést do plynné podoby, nebo robustně působící senzory v porovnání s jinými měřicími technikami, a to i přes snahu čidla zmenšovat. [68]

#### 4.2.3 Potenciometrické měření (Severinghausova elektroda)

Stanovení rozpuštěného oxidu uhličitého potenciometrickým přístupem je podobné měření kyselosti roztoku, které je blíže popsáno v kapitole 3.1.2. Stanovení CO<sub>2</sub> využívá Severinghausův princip, který spočívá v reakci CO<sub>2</sub> s vodou za vytvoření kyseliny uhličité, rovnice (4-4), která dále disocijuje. Změnou pH se určí parciální tlak CO<sub>2</sub> ve vzorku, který se přepočítá na výslednou koncentraci oxidu uhličitého ve vzorku. Rovnice popisující disociaci kyseliny uhličité je označena čísly (4-8). [69]



Princip měření na Severinghausově elektrodě je vhodné vysvětlit na obrázku 14, který popisuje schéma elektrochemického senzoru. Molekuly CO<sub>2</sub> obsažené v plynném nebo kapalném vzorku vstupují přes silikonovou membránu propouštějící pouze oxid uhličitý do senzoru, kde jsou ve styku s elektrolytem přes distanční list, dokud není dosaženo rovnováhy parciálních tlaků oxidu uhličitého na obou stranách membrány. Ve vnitřním elektrolytu probíhá reakce popsaná rovnicí (4-8), což vede k produkci vodíkových kyselých kationtů, které snižují pH. Kyselost prostředí je měřena pH elektrodou a naměřené pH nepřímo odpovídá parciálnímu tlaku CO<sub>2</sub>. Jinými slovy, čím vyšší je koncentrace CO<sub>2</sub>, tím nižší je pH a roste parciální tlak oxidu uhličitého. [69], [70]



Obrázek 14 Schéma Severinghausova senzoru, upraveno dle [69]

Závislost hodnoty pH na parciálním tlaku CO<sub>2</sub> je zřejmá z následujícího vztahu:

$$pH = -\log \left( \frac{K_{CO_2} \cdot a \cdot p_{CO_2}}{[HCO_3^-]} \right) \quad (4-9)$$

Kde  $K_{CO_2}$  je rovnovážná konstanta rozpouštění CO<sub>2</sub>, která je bezrozměrná,  $a$  vyjadřuje teplotně závislý koeficient rozpustnosti CO<sub>2</sub> v jednotkách kPa<sup>-1</sup>,  $p_{CO_2}$  znázorňuje parciální tlak oxidu

uhličitého v kPa,  $[HCO_3^-]$  představuje koncentraci hydrogenuhličitanového iontu v pufru vyjádřenou v mol/l. [70]

Vzhledem k tomu, že rovnovážná konstanta a koeficient rozpustnosti jsou teplotně závislé veličiny, je nutné, aby byl přístroj vybaven kompenzátorem teploty, nebo překalibrován podle aktuální teploty měřeného vzorku. [70]

Kalibrace elektrody založené na Severinghausově principu se provádí vždy podle pravidelného harmonogramu, nebo na speciální požadavek uživatele. Vzhledem k měření kapalného vzorku je nutné připravit kalibrační roztok s přesnou koncentrací  $CO_2$  bezprostředně před samotnou kalibrací, protože rozpuštěné  $CO_2$  je v roztoku nestabilní a mohlo by unikat z tekutiny. [69]

Silnou stránkou potenciometrického měření je měření jak kapalných, tak i plyných vzorků a malé rozměry senzoru, což poskytuje velkou flexibilitu objemu vzorku. Membrána propouští pouze ionty oxidu uhličitého a čidlo disponuje vysokou citlivostí. Prostor pro zlepšení se nachází v pravidelné kalibraci, údržbě senzoru před vysycháním elektrolytu a článek je též citlivý na teplotní změny, tudíž vyžaduje teplotní korekci. [69], [70]

V praxi se pro stanovení oxidu uhličitého v kondenzátu používají tři metody: titrace, nedisperzní infračervená spektroskopie NDIR a potenciometrické měření. Titrace je velmi nenáročná metoda z hlediska vybavení a nízkých pořizovacích nákladů, ale je časově náročná a neumožňuje kontinuální měření vzorku. Navíc je výsledná koncentrace ovlivněna i jinými kyselými složkami kondenzátu.

NDIR nabízí rychlé, stabilní a kontinuální měření bez přítomnosti obsluhy. Nevýhodou je nutnost zplynění vzorku, což výrazně zvyšuje náročnost použití této metody.

Severinghausova elektroda umožňuje souvislé měření s vysokou citlivostí, malými rozměry a membrána elektrody propouští pouze molekuly  $CO_2$ . Nevýhodou je nutnost pravidelné kalibrace, postupné vysychání elektrolytu a nutná teplotní korekce.

### 4.3 Rozpuštěný dusík

Samotná přítomnost dusíku ve spalinových cestách podporuje vznik redukčního prostředí, které může snižovat množství agresivního kyslíku a oxidu uhličitého. Pokud však kondenzát obsahuje dusík, naznačuje to, že systém vykazuje provozní abnormality a obsahuje ku příkladu netěsnosti, čímž dochází ke kontaminaci kondenzátu dusíkem obsaženým ve vzduchu. Sledování množství dusíku při analýze kondenzujících spalin je proto opodstatněné.

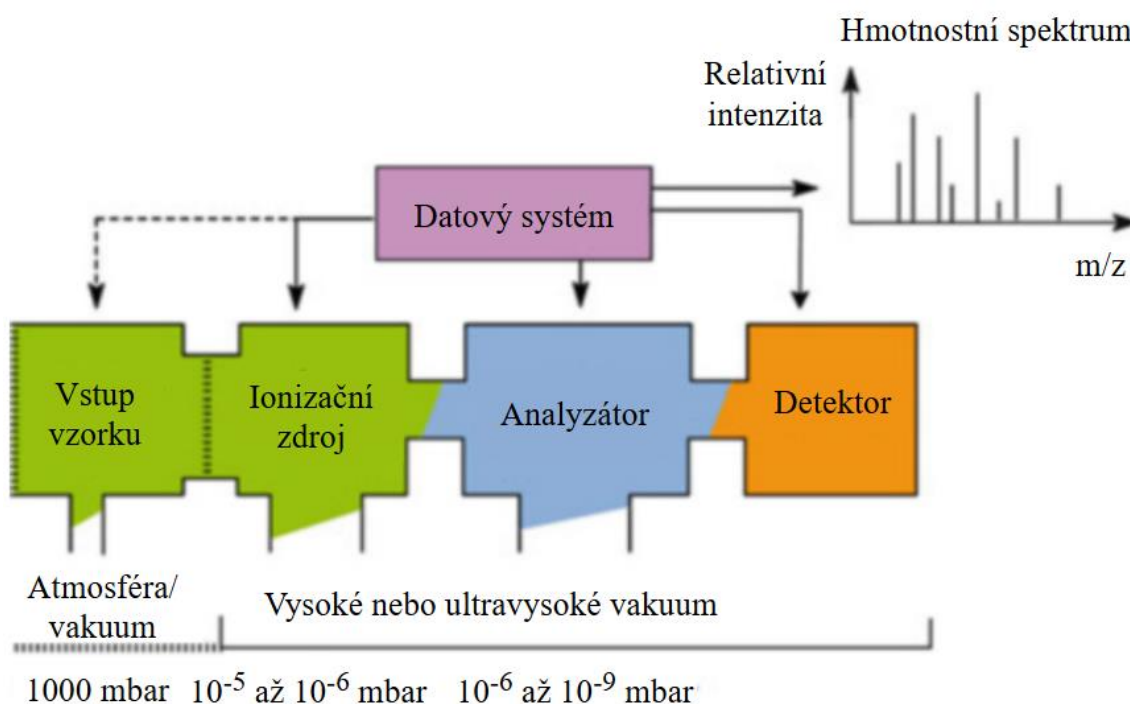
#### 4.3.1 Hmotnostní spektrometrie (Mass Spectrometry – MS)

Hmotnostní spektrometrie, zkráceně MS, je široce používaná analytická technika pro široké množství plynů (včetně  $O_2$ ,  $N_2$  nebo  $CO_2$ ), pokud se vhodně nakonfiguruje. Metoda nachází uplatnění v medicíně, fyzice, chemii, biochemii, termochemii, potravinářství, geologii, zahradnictví i vesmírných výzkumech. Díky širokému spektru použití je MS významnou metodou pro stanovení jednotlivých prvků v látce na základě jejich molekulové nebo atomové hmotnosti. Vzhledem k pestrosti aplikací, neexistuje pouze jedna univerzální metoda, ale několik typů, například s membránovým vstupem, laserovým odpařováním, nebo se MS používá v kombinaci s plynovou, či kapalinovou chromatografií. [71]

Podstatou metody je generace iontů z organických i anorganických sloučenin vhodnou technikou, následným oddělením jednotlivých iontů podle jejich poměru hmotnosti a náboje (poměr  $m/z$ ), nakonec detekce na základě poměru  $m/z$ . Testovaný vzorek je ionizován tepelně, elektrickým polem, fotony nebo energetickými ionty. [71]

Obecné schéma hmotnostního spektrometru je znázorněno na obrázku 15. Základními třemi komponentami jsou ionizační zdroj, analyzátor a detektor. Mezi pomocné části patří sběr dat a vstup vzorku. Vzorek je zaveden do systému, následně probíhá přeměna na ionty, separace iontů podle poměru  $m/z$  a měří se intenzita každého iontu. Datový systém v závěru vyhodnocuje získané spektrum, které lze pozorovat na obrázku 15 vpravo nahoře. Celý proces probíhá ve vakuu, aby se zabránilo kontaminaci vzorku se vzduchem.

Hmotnostní spektrometrie nabízí rozmanitou řadu kombinací ionizačních zdrojů, analyzátorů a detektorů a volba příslušné konfigurace závisí na konkrétní aplikaci. Pro stanovení inertních plynů jako je  $N_2$  se běžně jako ionizační zdroj používá elektronová ionizace (EI) ve spojení s kvadrupólovým analyzátozem a detekci zajišťuje sekundární elektronový multiplikátor (SEM), který detekuje ionty na základě jejich nárazu [71].



Obrázek 15 Základní schéma hmotnostního spektrometru, upraveno dle [71]

Gross [71] upozorňuje, že MS je na rozdíl od jiných spektroskopických metod destruktivní technika a testovaný vzorek je při měření nenávratně spotřebován. Pro analýzu hmotnostním spektrometrem je potřebné pouze malé množství v řádu mikrogramů, nebo dokonce méně, a proto se technika považuje za prakticky nedestruktivní.

Pro měření dusíku vzhledem k jeho nízké reaktivitě je nutné provést modifikaci základního schématu a vstup kapalného vzorku (kondenzát) je vhodné uskutečnit přes propustnou silikonovou membránu, která zajistí prostup pouze žádoucích plynů (např.  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ). Kvůli membránovému vstupu do spektrometru je možné uvolnit z kapaliny pouze plynné fáze a detekovat více plynů současně. Tato metoda se jmenuje Membránová hmotnostní spektrometrie a používá se pro ni zkratka MIMS z anglického názvu Membrane Inlet Mass Spectrometry. [72], [73]

Boedecker a kolektiv [72] používali MIMS pro analýzu rozpuštěných plynů ve vodě a zkoumali vliv použití pece na ovlivnění analýzy. Pro výpočet dusíku byla nejprve sestavena dvoubodová kalibrační křivka a poté byl vypočten poměr  $N_2 : Ar$ , rovnice (4-10),

za předpokladu 100% nasycení vzorku konzervativním plynem Ar. Nasycení závisí teplotě, tlaku a salinitě.

Rovnice (4-10) popisuje výpočet poměru dusíku a argonu ve vzorku. Člen  $I_{28} : I_{40}$  vyjadřuje poměr elektrických signálů detekovaných MIMS při  $m/z = 28$  ( $N_2$ ) a  $m/z = 40$  (Ar).  $(N_2 : Ar)_{teoretický}$  je vypočtený poměr při dané teplotě, salinitě a tlaku. Dolní index standard znamená, že veličiny byly měřeny na standardním vzorku. [72]

$$(N_2 : Ar)_{vzorek} = (I_{28} : I_{40})_{vzorek} \cdot \frac{(N_2 : Ar)_{teoretický}}{(I_{28} : I_{40})_{standard}} \quad (4-10)$$

Stanovení dusíku hmotnostní spektrometrií se vyznačuje vysokou citlivostí, protože lze analyzovat malé množství vzorku beze ztrát detekovaných částic. Detekční limit u této metody se pohybuje v široké škále hodnot v závislosti na použitých prostředcích a zkušebním vzorku. Obecně se hodnota udává mezi jednotkami až desítkami mikrogramů na litr [71]. Dalšími výhodami této metody je přímá analýza vzorku bez potřeby zplynění vzorku, rychlé měření a současná detekce více rozpuštěných plynů [73].

Omezení metody spočívá ve složitosti zařízení, nutnosti vysoce proškolené obsluhy, která si poradí s možnými interferencemi různých látek, což vytváří zkreslení výsledků. V neposlední řadě komplexnost metody je vyvážena její cenou, zařízení patří k dražším přístrojům na trhu a vyžaduje pravidelnou údržbu a kalibraci. [73]

#### 4.3.2 Plynová chromatografie (Gass Chromatography – GC)

Plynová chromatografie patří k separačním technikám, která se využívá v medicíně, těžebním, potravinářském farmaceutickém nebo petrochemickém průmyslu [74]. GC je široce používaná technika, protože umožňuje analyzovat plyny, kapaliny i pevné látky [75].

Oddělování jednotlivých složek vzorku v čase probíhá mezi dvěma fázemi, z nichž jedna je pohyblivá a druhá nepohyblivá, stacionární. Pohyblivá, mobilní, složka je podle názvu metody nosný plyn, který se pohybuje daným směrem skrz stacionární fázi a unáší testovaný vzorek [76]. Aby se mohl použít plyn jako mobilní fáze, musí být celý systém uzavřený a plynotěsný. Podmínku splňuje kovová, nebo skleněná trubice, kolona [75].

Pro snazší porozumění názvosloví v chromatografii byla vytvořena tabulka 22, která vysvětluje základní pojmy, bez kterých nelze GC popsat.

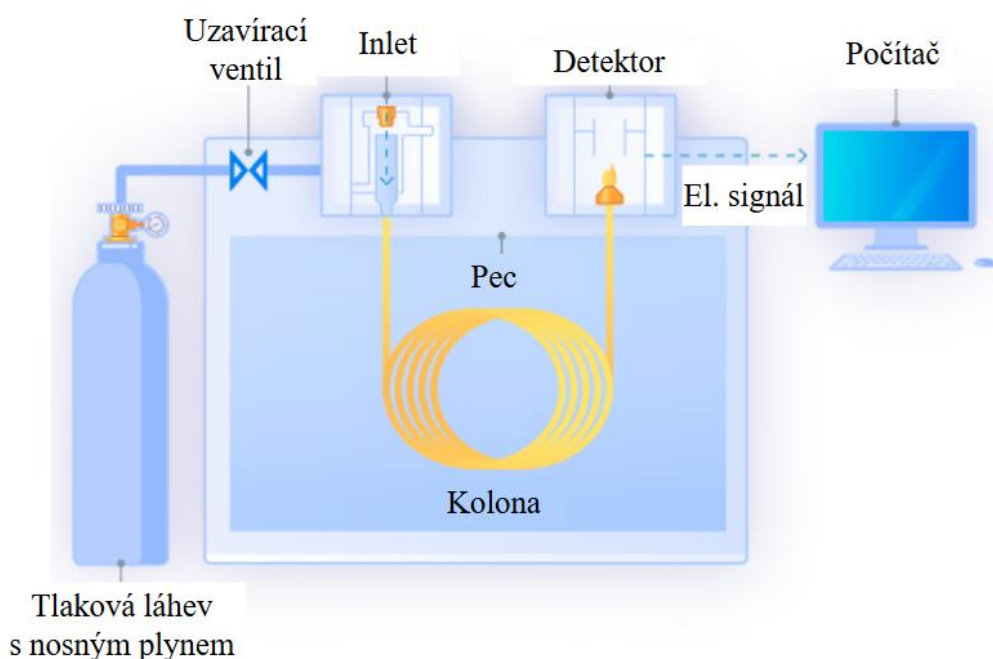
Tabulka 22 Základní pojmy v chromatografii, upraveno dle [76]

Pojem	Definice
Chromatografie	Analytická metoda separace
Chromatograf	Přístroj pro chromatografii
Chromatogram	Výstupní data z chromatografie
Analyt	Stanovovaná/separovaná látka
Stacionární fáze	Neměnná fáze uvnitř kolony
Mobilní fáze	Pohyblivá fáze (v GC plyn) nesoucí analyty kolonou
Kolona	Trubice vyplněná stacionární fází
Nosný plyn	Plyn (He, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar) používaný jako mobilní fáze
Pík	Signál na chromatogramu odpovídající jedné složce

Jak ukazuje obrázek 16, základní sestava pro použití plynové chromatografie se skládá z tlakové lahve s nosným plynem, uzavíracího ventilu, pro nastavení průtoku plynu, inletu, kudy vstupuje vzorek do přístroje, kolony, které se též říká „srdce“ chromatografu, pece udržující nastavenou teplotu kolony, detektoru a počítače pro vyhodnocení signálu [75].

K popisu průběhu analýzy slouží i obrázek 16. Nosný plyn o předem nastaveném průtoku nepřetržitě proudí z tlakové lahve do inletu, následně do kolony, a nakonec přes detektor, který se pečlivě sleduje, aby nedocházelo k přílišnému šumu při vyhodnocení [76].

Vzorek je zaváděn do inletu zpravidla pomocí mikrostříkačky, kde je ihned odpařen a odnesen nosným plynem na kolony, kde se separují jednotlivé složky vzorku podle jejich rozpustnosti v tekutinové fázi a parciálnímu tlaku. Za kolonou vstupuje nosný plyn s oddělenými složkami na detektor a na základě změn elektrického signálu je datovým procesorem vytvořen chromatogram. Chromatogram je následně podroben jak kvantitativní, tak i kvalitativní analýze. Kvantitativní vyhodnocení spočívá v porovnání retenčních časů standardního vzorku a neznámého vzorku. Při kvalitativním vyhodnocení se vypočítají jednotlivé plochy píků. [74], [75]



Obrázek 16 Schéma plynové chromatografie, upraveno dle [76]

Z hlediska reprodukovatelnosti a spolehlivosti metody je zásadní, aby nosný plyn byl inertní a neinteragoval s ostatními analyty. Nejčastěji se používá helium pro jeho kompatibilitu se všemi detektory, ale jeho cena je vyšší. Vodík poskytuje rychlou a efektivní separaci, ale je hořlavý a výbušný. Dusík jako nosný plyn nedosahuje takové rychlosti separace jako předchozí zmíněné plyny, ale je dobře skladovatelný, levný a bezpečný. Aby nosný plyn správně plnil svoji funkci, musí být koupena certifikovaná tlaková láhev. V opačném případě by nečistoty mohly způsobovat šum na detektoru, falešné píky, omezovat detekční limity a reagovat se stacionární fází v koloně. [75]

Před vstupem do inletu se vzorek stříkačkou injikuje přes nástřikový port do inletu, anebo se dávkuje přesné množství ventilem automaticky. Při dávkování ventilem se dávkovací smyčka naplní vzorkem a následně se po přepnutí ventilu celý obsah vyprázdní na kolonu [77]. Důležité

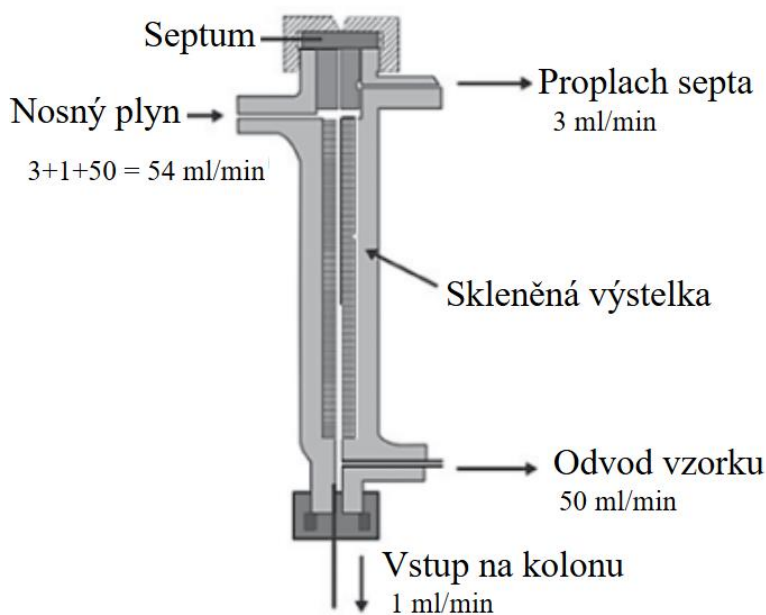
je, aby dávkování bylo provedeno rychle. Výsledné píky na chromatogramu se vyžadují úzké, a proto je rychlá injekce vzorku nezbytná pro předcházení rozšiřování pásma píky [75]. Testovaný objem vzorku se pohybuje od 0,2 do 1 ml u plynů a 1 až 2  $\mu\text{l}$  u kapalin [76]. Za účelem rychlého zplynění vzorku je zpravidla nutné inlet zahříván na požadovanou teplotu [77]. Při zvýšení analyzovaného množství se může dosáhnout lepší citlivosti, ale zároveň je zhoršena separace analytů z důvodu přetížení kolony, a proto se musí vzorek dávkovat obezřetně [76].

V inletu dochází ke kontaktu nosného plynu s testovaným vzorkem. Mezi nejčastější typy inletů patří split (s děličem toku), splitless (bez děliče toku), on-column (přímé dávkování) a PTV inlet (Programmed temperature vaporization – programované teplotní vypařování). Bez ohledu na druh inletu musí každý zajišťovat těsnost a čistotu nástřikového portu, aby vzorek neunikal ze systému měření. Při netěsnostech do systému snadno proniká kyslík ze vzduchu a zanáší do analýzy nepřesnosti. [77]

Dělicí nástřikový port je nejčastěji používaný typ inletu v GC. Schéma split inletu je zobrazeno na obrázku 17. Inlet se skládá ze septa, vstupu nosného plynu, proplachu septa, odvodu přebytečného vzorku a přívodu vzorku skleněnou výstelkou na kolonu. Injekce vzorku se provádí přes septum ze silikonu s tepelnou odolností, jehož funkcí je zajištění těsnosti nástřikového portu.

Nosný plyn vstupuje do inletu o celkovém proudu 54 ml/min, z čehož malý objem 3 ml/min se spotřebuje na proplach nečistot ze septa a zbytek pokračuje skleněnou výstelkou směrem ke koloně. Na kolonu vstupuje pouze 1 ml/min, ale většina, 50 ml/min, je odváděna pryč. Tento poměr mezi odváděným množstvím a přívodem na kolonu se nazývá split. Split je volitelný uživatelem před začátkem analýzy. Čím vyšší je poměr, tím méně vzorku vstupuje na kolonu. V tomto uvedeném příkladu při nástřiku vzorku 1 díl vstoupí na kolonu a zbylých 50 dílů je bez využití odvedeno.

Split inlet používá malé množství vzorku na koloně, což znamená rychlý průtok i separaci a díky nastavení vyššího splitu je možné testovat koncentrované vzorky. S nevýhodami se lze setkat při stopových analýzách kvůli zmíněnému malému množství putujícím na kolonu. Při výskytu těžších složek, které se mohou odpařovat pomaleji, může docházet k jejich potlačení a tím i ke zkreslení analýzy. [75]



Obrázek 17 Schéma dělicího nástřikového portu, upraveno dle [75]

Nedělicí nástřikový port disponuje stejným schématem jako dělicí inlet na obrázku 17. Rozdíl spočívá v rozdělení průtoku nosného plynu, který je typicky pouze 4 ml/min. Na proplach septa se použijí 3 ml/min a zbylý 1 ml/min pomalu vstupuje přímo na kolonu. Při nástřiku je odvod vzorku zavřený a otevře se až po vstupu vzorku na kolonu, aby přebytečné množství mohlo uniknout z portu. [76]

Metoda se využívá především při nízkých koncentracích vzorku, ve farmacii nebo biomedicíně. Nevýhodou metody je časová náročnost odpaření, nutné ředění vzorku a při neoptimalizované analýze se mohou objevit píky, které jsou příliš široké. [75]

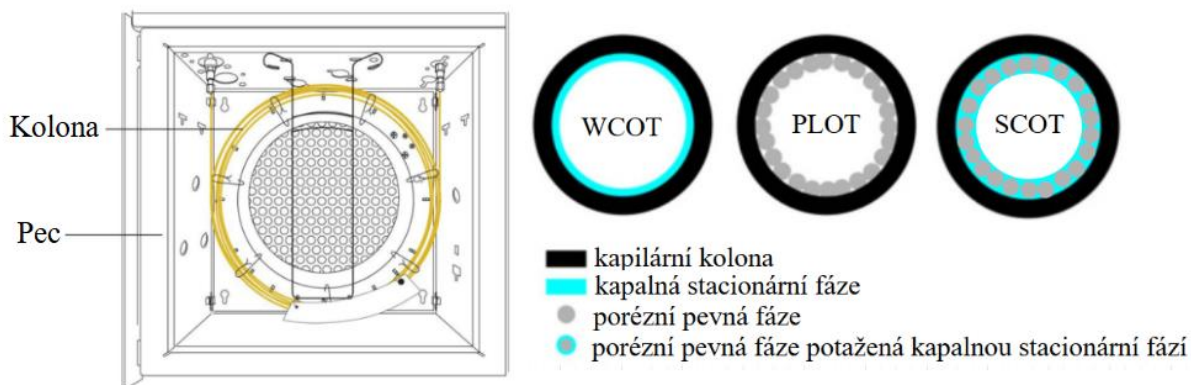
Typ nástřiku on-column, nebo také přímo na kolonu, v sobě skrývá tři typy injekce. Z nich se nejčastěji používá technika cold on-column, která spočívá v přímém nástřiku kapalného vzorku do studené skleněné výstelky, nebo studené kolony a teprve po nástřiku se celá kolona začne prohřívat. [75]

Metoda je vhodná pro teplotně nestabilní vzorky a disponuje vysokou přesností i citlivostí pro stopovou analýzu. Nevýhoda spočívá ve vysokém požadavku na čistotu testovaného média, protože hrozí přímá kontaminace kolony, což zkracuje její životnost. [76]

Posledním představeným typem inletu je PTV port s programovatelným ohřevem. Konstrukčně odpovídá inletu split/splitless, ale je obohacen o prvky s rychlejší regulací teploty. Při nástřiku vzorku je port studený a se zahříváním se začne až po vysunutí jehly. Metoda kombinuje výhody všech doposud uvedených technik. [75]

Po průchodu inletem a případném dělení vzorku je plyn unášen do „srdce“ chromatografu, do kolony, kde dochází k separaci analytů. Protože dělení jednotlivých složek je teplotně závislé, kolona je umístěna v horkovzdušné peci s regulovanou teplotou [77]. Existují dva typy kolon v plynové chromatografii, kolony kapilární a plněné. První typ kolon je dnes téměř výhradně používán, a proto se mu bude věnovat další část popisu. Kapilární kolony jsou otevřené trubice pokryté tenkou vrstvou fáze bez výplňového materiálu jako u kolon plněných. Vnitřní průměry se pohybují od 0,1 do 0,53 milimetrů, délka od 10 do 100 metrů a tloušťka filmu od 0,1 do 5,0 mikrometrů. [76]

Příklad kolony a její umístění uvnitř pece spolu s nejrozšířenějšími typy kapilárních kolon lze nalézt na obrázku 18. Skleněná trubice pokrytá tenkou vrstvou filmu se nazývá WCOT (Wall-Coated Open Tubular), SCOT (Support-Coated Open Tubular) kolona, na obrázku 18 vpravo, obsahuje adsorbovanou pevnou vrstvu potaženou kapalnou fází, čímž se zvyšuje kapacita přijímaného vzorku. S rozvojem GC tyto kolony postupně vymizely a dnes se téměř nepoužívají. Kolona s porézní vrstvou pevného adsorbentu na obrázku 18 uprostřed se nazývá PLOT (Porous Layer Open Tubular) a používá se pro lehká plynná média a těkavé látky pomocí molekulového síta, například O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>. Plot kolony jsou tvořeny pouze 5 % používaných kolon, ale mají své nezastupitelné místo především při analýze plynů. [75]

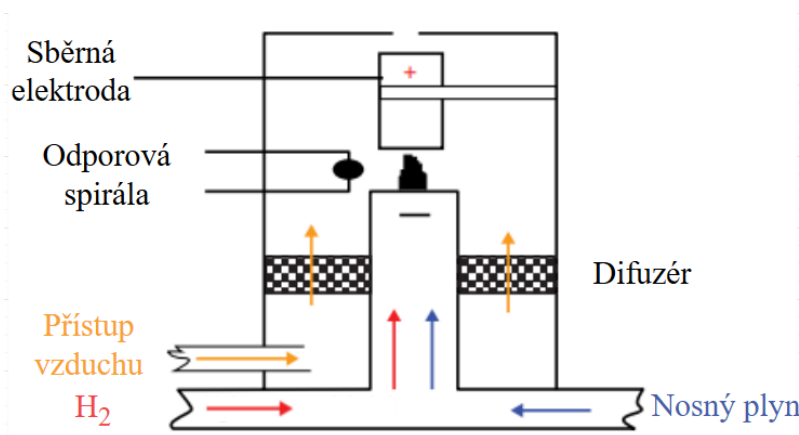


Obrázek 18 Umístění kolony v peci a druhy kapilárních kolon, upraveno dle [74] a [77]

Další součástí procesu plynové chromatografie je detekce, během které se vyeluované látky zaznamenávají a vytváří se chromatogram. Na trhu existuje mnoho detektorů, ale tato práce je omezena pouze na nejčastěji používané druhy [74].

Nejběžnější detektor je plamenový ionizační (FID), který se vyznačuje vysokou citlivostí, univerzálností s širokým měřicím rozsahem a nízkým detekčním limitem. Používá se především pro stanovení organických látek obsahující C-H nebo C-N vazby, přičemž existují výjimky, například CO, CO<sub>2</sub>, formaldehyd nebo kyselina mravenčí. [76]

Princip práce detektoru je popsán na obrázku 19. Eluát z kolony je přiveden k detektoru a smíchan s vysoce hořlavým vodíkem. Směs pokračuje k hořáku obklopeným proudem vzduchu pro podporu hoření. K zažehnutí plamene je použita odporová spirála. Při hoření jsou uvolněny ionty, které jsou zachyceny sběrnou elektrodou a vytváří elektrický proud, který generuje výstupní signál detektoru FID. Aby se zabránilo kondenzaci vodní páry, která vzniká při spalování, musí se detektor udržovat při teplotě nejméně 125 °C. V praxi se tato teplota pohybuje kolem 250 °C. [75]



Obrázek 19 Schéma plamenového ionizačního detektoru (FID), upraveno dle [75]

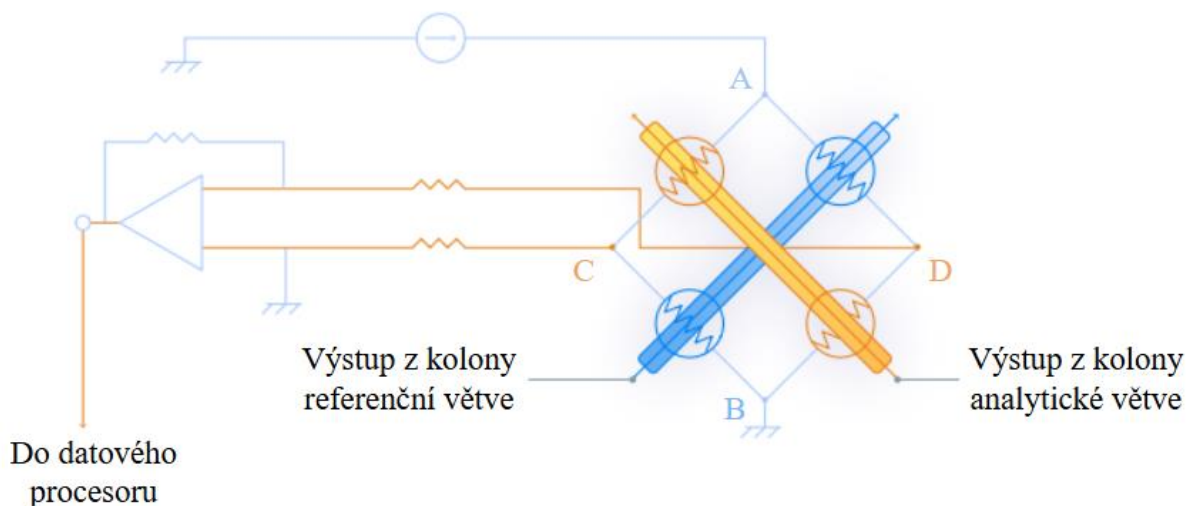
Sloučeniny, které neobsahují uhlík, neboří, a proto nejsou detektorem FID zjistitelné. Přehled takových sloučenin nabízí tabulka 23. Jak lze vidět, některé sloučeniny obsažené v tabulce uhlík obsahují, ale přesto nejsou detekovány.

Tabulka 23 Sloučeniny s malou nebo žádnou odezvou na FID, upraveno dle [75]

He	CS <sub>2</sub>	CO
Ar	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>
Kr	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Ne	NO	SiCl <sub>4</sub>
Xe	N <sub>2</sub> O	SiF <sub>4</sub>
O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>

Tepelně vodivostní detektor (TCD) využívá charakteristické hodnoty tepelné vodivosti analyzovaných látek, kterou porovnává s nosným plynem. Pokud je vodivost zkoumané látky vyšší než vodivost nosného plynu, na detektoru se zobrazí záporný pík. TCD dokáže detekovat širokou škálu plynů. Využívá se především pro analýzu permanentních plynů a pro detekci látek, které nejsou zjistitelné pomocí FID, například voda, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> nebo rajský plyn. [76]

TCD funguje na principu Wheatsonova můstku zobrazeném na obrázku 20. Schéma obsahuje čtyři filameny, vlákna, která jsou zahřátá na určitou teplotu stejnosměrným elektrickým proudem ze zdroje mezi body A a B. Proudící nosný plyn ochlazuje vlákna a nastavuje referenční stav. Při vstupu vyeluoovaných analytů do filamentů se změní jejich teplota, tím i elektrický odpor a změní se napěťový rozdíl mezi body C a D. Tento rozdíl je úměrný koncentraci analyzované látky. [75], [76]



Obrázek 20 Schéma tepelného vodivostního detektoru (TCD), upraveno dle [76]

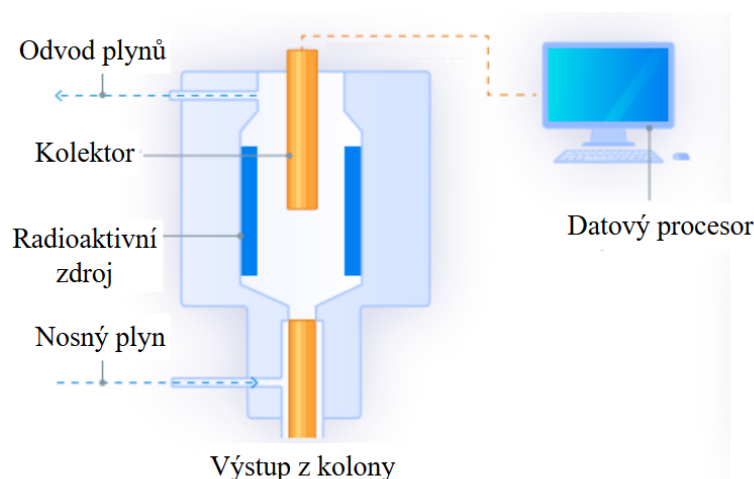
Nosný by měl mít výrazně odlišnou tepelnou vodivost ve srovnání s testovanými látkami, například argon nebo helium. Kvůli jejich vysoké ceně se používá i dusík. Tabulka 24 obsahuje srovnání tepelných vodivostí jak nosných plynů, tak i zkoumaných vzorků. Všechny tepelné vodivosti jsou vztaženy k heliu a jak je vidět z tabulky 24, nejvyšší tepelnou vodivost dosahuje vodík, následovaný heliem a dusíkem, takže volba dusíku jako nosného plynu není chybná. Tabulka 24 vznikla z experimentálně naměřených hodnot a ilustruje nutnost kalibrace pro kvantitativní analýzu [75].

Tabulka 24 Relativní tepelné vodivosti látek vztažené k He, upraveno dle [75]

Sloučenina		Tepelná vodivost
<i>Nosné plyny</i>		
Argon	Ar	12,5
Oxid uhličitý	CO <sub>2</sub>	12,7
Helium	He	100,0
Vodík	H <sub>2</sub>	128,0
Dusík	N <sub>2</sub>	18,0
<i>Vzorky</i>		
Ethan	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	17,5
Butan	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	13,5
Benzen	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	9,9
Aceton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	9,6
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12,6

Detektor se záchytem elektronů (ECD) pracuje selektivně s vysokou citlivostí vůči sloučeninám, které snadno zachytávají volné elektrony, například halogenderiváty, zejména pesticidy. Kromě pesticidů se ECD používá při analýze rtuti v životním prostředí, polychlorovaných bifenylů a odpadní vodě z kanálů. Citlivost detektoru závisí na typu halogenu a jeho množství. [76]

Schéma ECD je znázorněno na obrázku 21 a jeho princip je založen na radioaktivním zdroji, který ionizuje nosný plyn, předává mu elektrony, které jsou zachyceny kolektorem. Tok elektronů zajišťuje stabilní hodnotu elektrického proudu. Vstoupí-li do detektoru elektrofilní analyt, zachytí elektron a tím dojde k poklesu hodnoty elektrického proudu na kolektoru a procesor zakreslí pík. [75], [76]



Obrázek 21 Schéma detektoru s elektronovým záchytem, upraveno dle [76]

ECD se vyznačuje vysokou citlivostí, která ho zároveň tvoří náchylným vůči kontaminaci jiných látek. Je silně ovlivněn vodou, kyslíkem a vyžaduje absolutní těsnost systému. Další nevýhodou představuje přítomnost radioaktivního ionizačního zdroje z hlediska licenčního procesu a následné pravidelné radiační kontroly. [75]

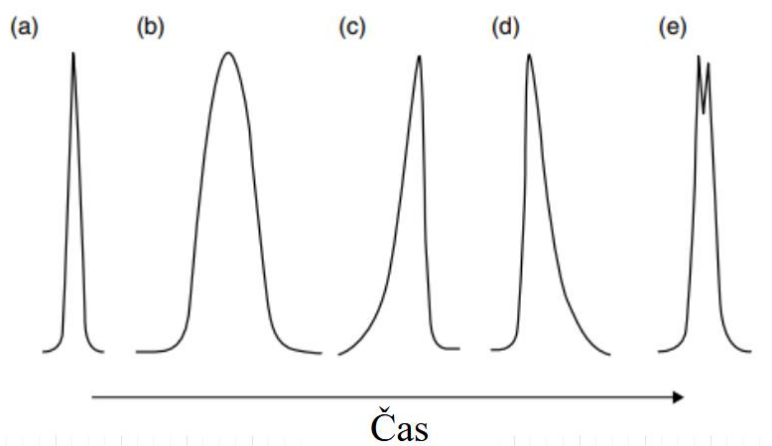
Porovnání všech tří detektorů umožňuje tabulka 25. První řádek srovnává minimální detekovatelné množství (Minimum Detectable Quantity), v čemž TCD zaostává za FID a ECD. Lineárním rozsah udává rozsah koncentrací, ve kterém je signál detektoru přímo úměrný koncentraci analytu. Odezvou je popsáno, na jaké typy látek detektor reaguje. Ze všech kritérií vychází velmi dobře FID použitelný především na organické sloučeniny a pro svoji univerzálnost, stabilitu i lineární rozsah se jako vhodný detektor jeví TCD.

Tabulka 25 Porovnání tradičních detektorů v GC, upraveno dle [75]

Parametr	FID	TCD	ECD
MDQ	$10^{-11}$ g (~50 ppb)	$10^{-9}$ g (~10 ppm)	$10^{-9}$ až $10^{-12}$ g
Lineární rozsah	$10^6$	$10^4$	$10^3$ – $10^4$
Stabilita	Výborná	Dobrá	Střední
Teplotní limit	400 °C	400 °C	400 °C
Odezva	Organické sloučeniny (kromě vody nebo anorganických plynů)	Všechny sloučeniny	Selektivní (elektrofilní látky, ale nebezpečí kontaminace vodou a kyslíkem)

Poslední úrovní procesu plynové chromatografie je zpracování a vyhodnocení dat. Vykreslení záznamu vyseparovaných analytů probíhá na počítači, který nejprve převede signál z detektoru do digitální podoby a poté přejde ke zpracování naměřených dat. [75]

Datový systém určí začátek, maximum i konec píku, výpočet plochy a výšky píku. Na základě těchto údajů je možné spočítat výslednou koncentraci analytu ve vzorku. Tvary možných píků viditelných na chromatogramu ukazuje obrázek 22. Ideální pík je symetrický, úzký, značící optimální chromatografické podmínky. Široký pík (b) může značit nízkou účinnost kolony nebo difuzi analytu. Asymetrie píku na obrázcích (c) a (d) je způsobena možným přetížením kolony, nebo vzájemným působením analytu s kolonou. Dvojitý pík značí nedokonalou separaci dvou různých látek, nebo rozštěpení jedné látky. [75]



Obrázek 22 Tvary píků: (a) ideální pík; (b) široký (broad); (c) fronting; (d) tailing; (e) dvojitý pík, upraveno dle [75]

Pro měření dusíku v kondenzátu byly představeny dvě metody, hmotnostní spektrometrie a plynová chromatografie. Jedná se o pokročilejší metody stanovení, protože dusík nelze kvůli jeho nízké reaktivitě snadno detekovat. Představené metody lze spolu kombinovat (GC pro separaci a MS pro detekci), což zajišťuje vysokou citlivost a přesnost stanovení. Postup nicméně klade vysoké nároky na obsluhu, jsou nezbytné vysoké počáteční investiční náklady a je vyžadována pravidelná kalibrace i údržba.

Obě metody jsou velmi citlivé, spolehlivé, umožňují detekci více látek najednou, ale taky náročné na kalibraci. Pořizovací náklady jsou vysoké a vyžaduje se pravidelná údržba. Každá technika má svá specifická využití a úskalí. Plynová chromatografie vyžaduje pečlivou kalibraci metody pro vyhodnocení konkrétní požadované složky vzorku, ale tímto časově náročným krokem se zabrání interferenci jednotlivých analytů. MS vyžaduje vysoké vakuum, na které je potřeba koupit dražší vybavení. MS je skvělá kvantitativní technika pro analýzu již separovaných vzorků, ale samostatně může čelit náročným výzvám. Finální volba použité techniky je taktéž ovlivněna fyzickou dostupností zařízení.

Celá čtvrtá kapitola se věnovala možným metodám stanovení rozpuštěného kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého v kondenzátu. Byla představena široká paleta technik pro měření jednotlivých plynů, byly vysvětleny principy jednotlivých měření a byly zmíněny výhody i nevýhody každé metody. Jako nejuniverzálnější metoda se jevila plynová chromatografie a hmotnostní spektrometrie kvůli možnosti stanovení více plynů zároveň. Při vývoji nové metody je vhodné pro správnost nového postupu použít také již osvědčené techniky a výsledky porovnat.

## 5 Vývoj měřicí metody pro stanovení rozpuštěných plynů v kondenzátu

Stanovení rozpuštěného  $O_2$ ,  $N_2$  a  $CO_2$  v jedné analýze kondenzátu není obvyklé, a proto na základě projektu TK05020105 s názvem *Efektivní peletový kotel s kondenzací spalin* pro Technologickou agenturu České republiky (zkráceně TAČR) bylo vypsáno zadání této diplomové práce. Nad rámec této práce byla snaha vyvinout novou měřicí metodu rozpuštěného  $O_2$ ,  $N_2$  a  $CO_2$  v rámci jednoho měření, což se nepodařilo a k měření byly použity dvě metodiky. Jeden postup na samotné měření oxidu uhličitého vyvinutý v rámci diplomové práce a již existující postup na stanovení rozpuštěného dusíku a kyslíku. Kapitola popisuje použitou měřicí techniku a jednotlivé kroky postupu při vývoji nové metody. V kapitole se nepopisují obecné principy plynové chromatografie, které byl již zmíněny v kapitole 4.3.2.

### 5.1 Použitá měřicí technika

Při vývoji metody byl použit plynový chromatograf Agilent 8860, který je zachycen na obrázku 23. Přístroj je schopný pracovat v provozních podmínkách od 15 do 35 °C s relativní vlhkostí 5 až 90 % [78]. Zařízení je vysoké 49 cm, široké 58 cm, hluboké 58 cm a váží přibližně 51 kg [78]. Agilent 8860 je vybaven automatickým i ručním dávkováním vzorku, vyhříváním split inletem, ventilovým systémem s detektory FID a TCD, kolonami HP-PLOT/Q +PT a MOLESIEVE. Součástí aparátu je také pec pro vyhřívání kolon. Jako nosný plyn se používal dusík řízený elektronickým regulátorem tlaku (EPC). Pro vyhodnocování chromatogramů byl používán software Openlab CDS.

Z obrázku 23 je patrné, že vpravo se nachází dotykový displej, kterým se ovládá nastavení systému a spouští či přerušuje analýza. Na čelní straně přístroje jsou dvířka do pece, ve které jsou umístěny kolony. Po otevření dvířek je viditelná spirálovitě stočená kolona jako na obrázku 18. Na levé horní straně obrázku je viditelný nástřikový port pro zavedení vzorku do chromatografu.



Obrázek 23 Plynový chromatograf Agilent 8860 [78]

Vstup do přístroje je zajištěn automaticky přes elektronicky řízený ventil, který reguluje množství, tlak a průtok vzorku, nebo je ručně přes nástřikový port a septum vnořena stříkačka. Inlet je u tohoto systému s dělením, tzv. splitem až do poměru 12 500:1, maximální provozní teplotou 400 °C, tlakem od 0 do téměř 690 kPa a maximálním průtokem nosného plynu 500 ml/min v případě volby dusíku [78].

Pec v tomto zařízení o rozměrech 28,0 · 30,5 · 16,5 cm lze provozovat až do teploty 425 °C s rozlišením 0,1 °C. Nárůst teploty v peci probíhá rychlostí až 75 °C/min a zchladnout ze 300 °C na 50 °C je uskutečněno za 5,7 minuty při teplotě okolí 25 °C. [78]

Systém Agilent 8860 obsahuje celkem dvě kolony. První kolona ve schématu na obrázku 24 je kolona s označením HP-PLOT/Q+PT. Délka kolony je 30 m, průměr 0,53 µm, vnitřní film dosahuje tloušťky 40,0 µm a kolona pracuje v teplotním rozsahu od -60 °C do 270 °C. Kolona se běžně používá jako náhrada za starší typ náplňových kolon, protože poskytuje lepší rozlišení analytů za kratší čas. Díky své robustnosti je typ Q preferovaným typem PLOT kolony, který je vhodný pro separaci alkanů až do C12, CO<sub>2</sub>, metanu, vzduchu, CO, kyslíkatých sloučenin, sirných sloučenin a rozpouštědel. Fáze uvnitř kapiláry je složena z polystyren-divinylbenzenu. [78]

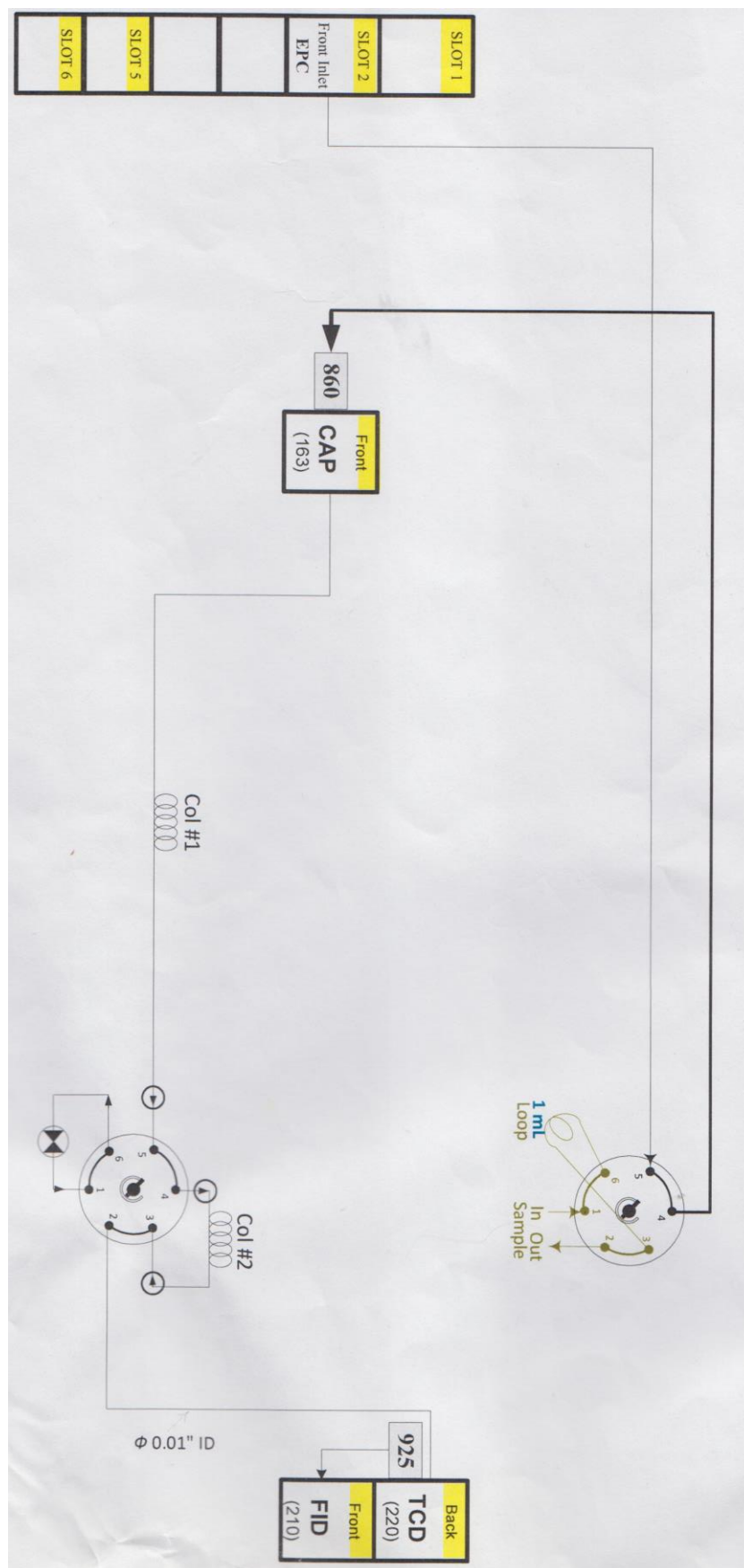
Druhá kolona HP-MOLESIEVE je dlouhá 30 m s průměrem 0,53 µm, mocností vnitřního filmu 50,0 µm a pracovním teplotním rozsahem od -60 °C do 300 °C. Kolona je rovněž typu PLOT, ale je potažena vrstvou molekulového síta, která minimalizuje výkyvy základní linie. Kolona je určena pro každodenní monitorování kvality ovzduší a separaci vzácných plynů nebo permanentních plynů, zejména O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO a CH<sub>4</sub>. [78]

Po separaci vzorku na kolonách je signál zachycen na FID a TCD, přičemž chromatograf Agilent 8860 umožňuje instalaci až třech detektorů. FID se používá zejména pro detekci organických sloučenin. Pracuje maximálně do teploty 425 °C, jeho minimální detekční limit jsou 3 pg uhlíku/s. Lineární rozsah 10<sup>7</sup> umožňuje kvantifikaci širokého spektra koncentrací bez změny detektoru. Sběr dat je prováděn s rychlostí 500 Hz. [78]

TCD je univerzální detektor sloužící zejména pro záznam permanentních plynů a látek, které nezachytí FID. Základní linie při použití tepelně vodivostního detektoru se prokazuje vysokou stabilitou a kvůli své neselektivitě je vhodný pro záchyt O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO nebo CO<sub>2</sub>. Minimální detekční limit pro tento systém je 800 pg/ml s lineárním rozsahem 10<sup>5</sup>. [78]

Schéma na obrázku 24 znázorňuje celý proces měření na plynovém chromatografu Agilent od nástřiku až po detekci. Nejprve je vzorek nástříknut přes nástříkový port do split inletu, přičemž nosný plyn je dusík. Průtok dusíku je nastaven pomocí EPC ventilu. Testovaný vzorek poté přechází na kolonu HP-PLOT/Q+PT (ve schématu Col #1). Po první separaci se v základním nastavení se zavřeným ventilem vzorek přesune na molekulové síto a dojde k separaci zbylých analytů (ve schématu Col #2). Po separaci analytů následuje detekce a záznam chromatogramu v softwaru Openlab CDS.

Vyhodnocení analýzy spočívá ve výpočtu plochy jednotlivých píků a ze známého množství nástříknutého vzorku se vypočítá výsledná koncentrace analytu ve zkoumaném vzorku. Jedna analýza trvá v řádech minut v závislosti na zvolených teplotách inletu, pece, detektorů, volbě průtoku nosného plynu, průtoku plynu kolonou a látkách obsažených ve vzorku, protože každá látka má svůj specifický retenční čas separace z kolony.



Obrázek 24 Schéma plynového chromatografu Agilent 8860

## 5.2 Vývoj metody pro stanovení CO<sub>2</sub>

Vývoj metody byl zahájen s úmyslem stanovit všechny tři rozpuštěné plyny (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>) v rámci jedné analýzy na plynovém chromatografu. Vycházelo se z analýzy pro stanovení O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>, která je popsána v kapitole 5.3.

Měření bylo zahájeno ručním nástřikem se stříkačkou od firmy Agilent s označením 5181-1273 o objemu 5  $\mu$ l zobrazenou na obrázku 25. Stříkačka disponuje rozlišitelností 0,1  $\mu$ l, její tělo je tvořeno pevně připojenou jehlou o délce 42 mm s kuželovitým hrotem pro přesné propichování sept bez poškození nástřikových portů plynových chromatografů. Píst uvnitř je vyroben z nerezové oceli, aby odolával všem testovaným vzorkům. Doporučené injikované množství výrobcem je v rozsahu 0,5 – 4,0  $\mu$ l. [78]

Při ručním nástřiku bylo důležité držet stříkačku oběma rukama. Jedna ruka určovala směr vpichu do septa a druhá stlačovala píst skrz septum, přičemž hlídala, aby nedošlo vlivem tlaku uvnitř přístroje k vystřelení pístu ze stříkačky. Jehlu bylo potřeba zasunout do nástřikového portu dostatečně hluboko, aby bylo septum s jistotou probodnuto. Jakmile byla jehla uvnitř inletu, bylo nezbytné rychle stlačit píst, vytáhnout stříkačku a zahájit analýzu. Důležitý aspekt ručního nástřiku je, aby pokaždé došlo k náběru stejného množství vzorku do stříkačky, protože množství nabraného vzorku přímo ovlivňuje reprodukovatelnost celé metody. Při odběru kapalného vzorku bylo také nezbytné eliminovat vzduchové bubliny ze stříkačky, neboť by mohly zkreslit výsledky analýzy.

Po nástřiku proběhla analýza, výsledek byl uložen a následně vyhodnocen v softwaru Openlab. Na základě vytvořeného chromatogramu se upravovalo nastavení metody a hledala se optimální konfigurace.



Obrázek 25  
Stříkačka  
Agilent

### 5.2.1 Úvodní testy

Nejprve bylo potřeba rozhodnout, zda bude metoda proveditelná a aparát bude schopen detekovat i CO<sub>2</sub>. Testy metody byly zahájeny vzorky minerální vody, která byla sycená mimo jiné i oxidem uhličitým. Úvodní nastavení chromatografu operovalo s teplotou pece 150 °C, teplotou inletu 140 °C, teplotou FID i TCD 250 °C, proudem nosného plynu 40 ml/min, proudem plynu v koloně 20 ml/min a splitem 2:1. Minerální voda se nalila do vialky, která se uzavřela septem pomocí kleští, stříkačkou byl nabrán 1  $\mu$ l kapaliny a proběhly první testy minerální vody. Při prvních měřeních nebyl zaznamenán žádný pík CO<sub>2</sub>, pouze píky vody (široký pík ovlivňující základní linii), dusíku a kyslíku, což bylo v rozporu s teoreticky očekávaným výsledkem, a proto se pokračovalo dalším experimentálním měřením se vzorkem sycené vody s vyšší koncentrací CO<sub>2</sub>. Po několika nástřicích byla identifikována netěsnost stříkačky, následně byla provedena výměna za novou a objasněna příčina přítomnosti kyslíku a dusíku v předchozím testování. Použití vody o vyšší koncentraci však nevedlo k úspěšné detekci oxidu uhličitého.

Oxid uhličitý jako malá molekula by měl separační kolonou projít velmi rychle, a proto byl původní záměr testování na vodném vzorku přehodnocen pro vyloučení interference s píkem vody, který byl zobrazen jako první pík na chromatogramu. Dalším krokem bylo nalezení co nejčistšího zdroje CO<sub>2</sub>, ideálně ve formě čistého plynu CO<sub>2</sub> za účelem stanovení přibližného retenčního času této složky při daných chromatografických podmínkách.

### 5.2.2 Analýza s tlakovou lahví č. 1

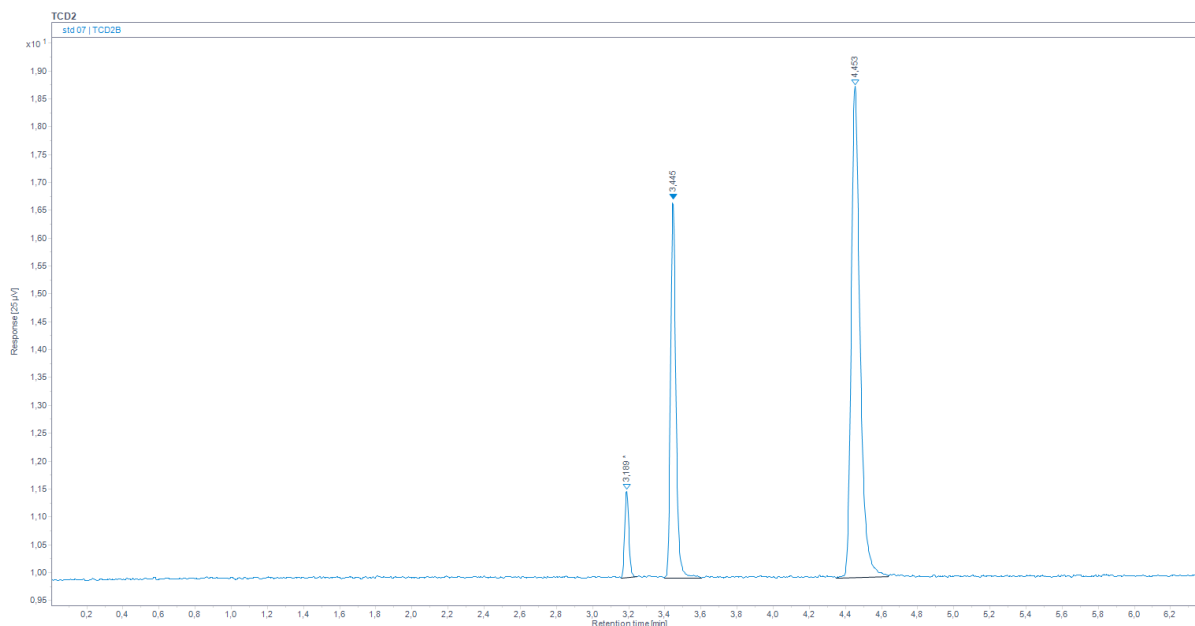
Z tlakové lahve č. 1, jejíž procentuální obsah složek je zachycen v tabulce 26, byl odebrán vzorek do skleněné lahvičky a byla provedena analýza vzorku. Vzhledem k tomu, že analyzovaný vzorek byl již v plynném skupenství, bylo možné odebrat větší objem (v tomto případě 2  $\mu$ l), neboť plyn při zvýšení teploty neexpanduje tolik jako kapalina při přechodu z kapalné do plynné fáze. Na chromatogramu byly vykresleny tři píky, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (ověřeno následným měřením čistého vzduchu) a jeden neznámý pík. Ten byl původně interpretován jako možný pík CO<sub>2</sub>, i když jeho retenční čas neodpovídal časům O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>, protože CO<sub>2</sub> má malou afinitu ke koloně, a proto jeho eluce je rychlá. Přítomnost kyslíku a dusíku byla zdůvodněna kontaminací vzorku vzduchem při najímání plynu do vialky, protože použitá tlaková láhev neobsahovala žádný kyslík, pouze 47,5 % oxidu uhelnatého spolu se 47,5 % oxidu uhličitého. Zbytek lahve byl doplněn dusíkem.

Tabulka 26 Složení tlakové lahve č. 1

CO <sub>2</sub>	CO	N <sub>2</sub>
[%]	[%]	[%]
47,5	47,5	5,0

Aby došlo k výraznějším odstupům retenčních časů, snižovala se i teplota pece. Snižováním teploty pece se také eliminovalo možné splnutí dvou odezev v jednu. Provedlo se ještě pár zkušebních nástřiků plynu z lahve č. 1, vygenerovaný chromatogram neukázal žádnou výraznou změnu a tyto výsledky se porovnály se vzduchem přítomným v laboratoři. Nakonec byl proveden ještě další pokus o snížení teploty až na 60 °C, který rovněž nepřinesl žádný nový poznatek. Snižováním teploty pece se pouze prodloužily dle očekávání retenční časy.

Na obrázku 26 je vykreslený chromatogram z výše popsaného měření při použití plynu z tlakové lahve č.1. Chromatogram zachycuje změnu napětí na TCD detektoru v čase, z čehož vyplývá, že na ose x je zobrazen retenční čas píků v minutách a na ose y je vyneseno napětí v jednotkách  $\mu$ V. Základní linie je ustálena kolem hodnoty 10  $\mu$ V až do třetí minuty. V čase 3,2 minuty došlo k záchytu kyslíku, poté v čase 3,4 min byl zachycen dusík a jako poslední byl zachycen pík CO. Hypotéza, že se jedná o pík oxidu uhelnatého, byla potvrzena na základě dalších postupů. V dané fázi vývoje nebylo možné jednoznačně určit identitu dané složky. Jedinou jistotou byla absence jedné očekávané složky.



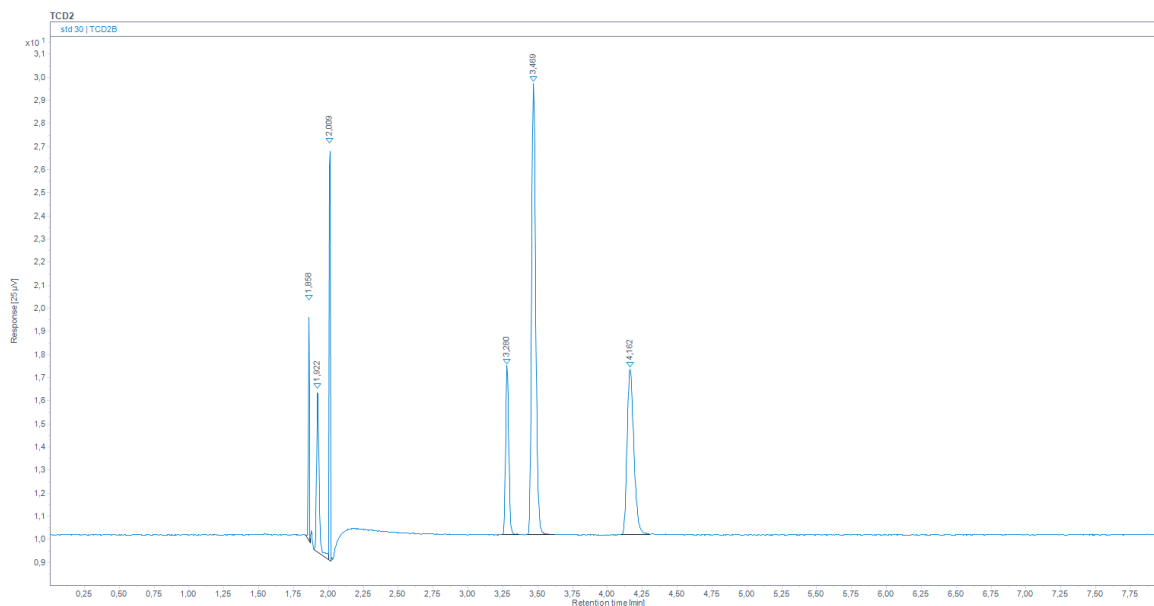
Obrázek 26 Chromatogram měření plynu z tlakové lahve č.1

V základním nastavení chromatografu byl vzorek nejprve zplyněn, poté prošel kolonou PLOT/Q a následně byl ještě separován na molekulovém sítu. Experimentálně bylo zjištěno, že molekulové síto zachycuje molekulu oxidu uhličitého, a proto nebylo možné pozorovat na obrázku 26 všechny čtyři píky.

### 5.2.3 Přepínání ventilu a hledání retenčního času $\text{CO}_2$

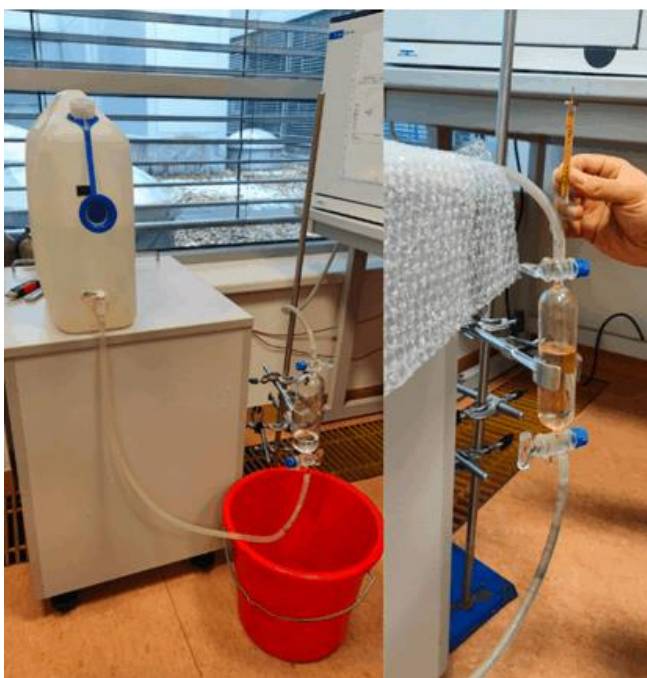
Kolona PLOT/Q separuje oxid uhličitý a ostatní složky jsou poté separovány na molekulovém sítu. Za účelem částečné separace zkoušeného plynu pouze na koloně PLOT/Q, bylo nezbytné použití ventilu a jeho přepínání pro usměrnění toku jednotlivých analytů. Experimentálně byl zjištěn retenční čas eluce  $\text{CO}_2$  pomocí otevírání a zavírání ventilu. Bez zásahu obsluhy byl v základním nastavení ventil zavřený, čímž byl průchod na molekulové síto otevřen a při otevření ventilu byla cesta do molekulového síta uzavřena. Pro hlubší pochopení manipulace s ventily slouží schéma na obrázku 24. Včasným otevíráním nebo zavíráním ventilu se reguloval průchod analytů jednotlivými kolonami. Kromě hledání optimálního chodu ventilu se hledala i vhodná teplota pece, protože s klesající teplotou pece se zvětšuje rozlišitelnost analytů a zvyšují se retenční časy. Na druhou stranu je s klesající teplotou omezena schopnost vypařování vzorku.

Na obrázku 27 je chromatogram s otevřením ventilu v čase 1,85 min a zavřením ventilu v čase 2,0 min. Analýza probíhala s teplotou pece 115 °C, teplotou inletu 140 °C, přičemž se jednalo o nástrík vzduchu o objemu 2 µl. Píky ve zmíněných časech jsou způsobeny manipulací s ventilem a mezi nimi je pík oxidu uhličitého. Zbylé analyty jsou dostatečně separovány. Toto měření dokázalo, že je metoda funkční, detekuje  $\text{CO}_2$  i ostatní plyny, ale nebylo možné určit přesné množství plynu. Z tohoto důvodu bylo nutné provést kalibraci pomocí splitu a nástríku plynu s přesně definovaným obsahem plynů.



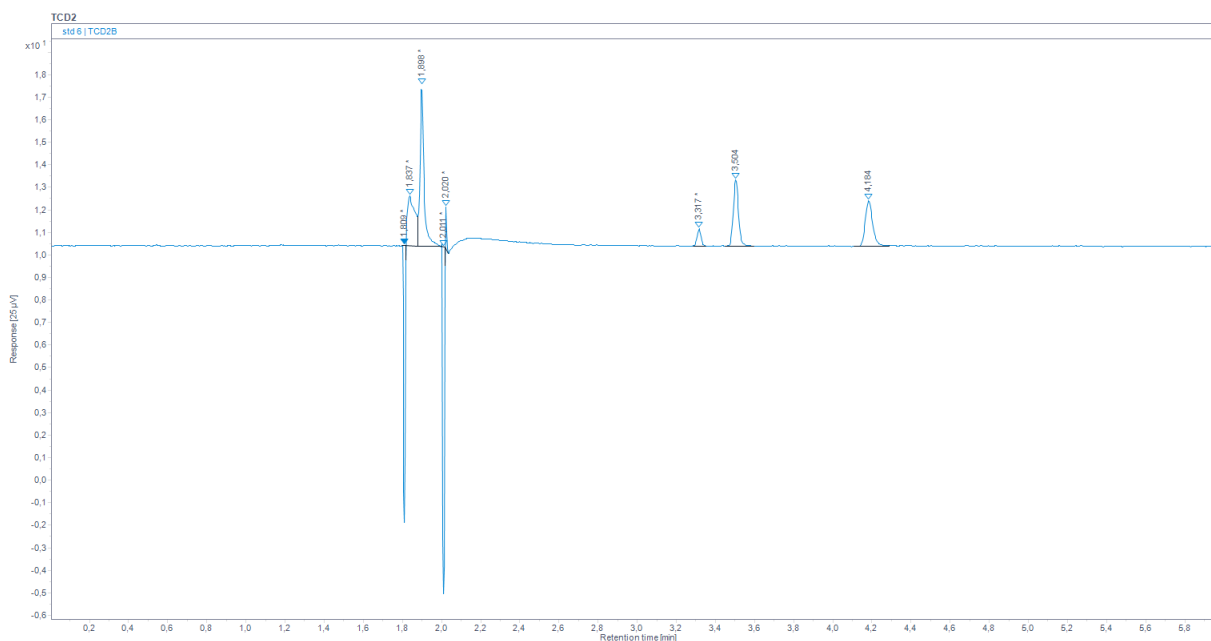
Obrázek 27 Záznam analýzy vzduchu s přepínáním ventilů, teplota pece 115 °C

Při zachování ručního nástřiku bylo potřeba sestavit aparaturu pro odběr z tlakové lahve do laboratorního skla a ze skla do stříkačky. K těmto účelům byla sestavena aparatura vyfocena na obrázku 28. Na levé části snímku se nachází celá aparatura a napravo je zachycena simulace přímého odběru do stříkačky. Skleněná vzorkovnice, tzv. myš, se naplnila vodou v laboratoři, následně se připojila přes redukční ventil a silikonovou hadičku přímo na tlakovou láhev. Došlo k otevření ventilu a plyn postupně tlačil vodu ven. Po naplnění nádoby se ventil zavřel. Reversibilním způsobem se plyn odebíral ze skleněné nádoby. Voda ho vytlačela zespoda nahoru a na trase docházelo k odběru vzorku stříkačkou z hadice ústící z bezpečnostních důvodů ven z místnosti (imitace odběru na obrázku 28 vpravo).



Obrázek 28 Aparatura pro odběr vzorku do stříkačky

V tomto nastavení proběhlo celkem pět měření se splitem 10:1, aby se přiblížilo reálným koncentracím v kapalných vzorcích. Jeden z chromatogramů zachycených TCD detektorem se nachází na obrázku 29, kde je možné sledovat, jak velký vliv může mít přepínání ventilu na celý záznam analýzy. Nastavení chromatografu: Teplota pece 115 °C, inlet 140 °C, množství vzorku 2 µl, split 10:1. Spínání ventilu bylo provedeno v časech 1,8 a 2,0 minuty, uprostřed tohoto intervalu se nachází pík CO<sub>2</sub>, poté následuje O<sub>2</sub>, které se v tlakové lahvi nenacházelo, N<sub>2</sub> a CO.



Obrázek 29 Chromatogram po odběru ze silikonové hadice

Po těchto pěti měřeních se vazelína z otočného ventilu myši dostala do stříkačky, kterou tímto ucpala. Nebylo možné pokračovat v měření a stříkačka se musela vyčistit. Jakmile byla stříkačka v pořádku, pokračovalo se v testování opakovatelnosti metody. Měření vykazovala velkou nestabilitu a téměř každé měření se stejným kalibrovaným plynem dosahovalo odlišných výsledků. Stříkačka byla identifikována jako poruchový prvek z důvodu úniku plynu.

Vzhledem ke skupenství kondenzátu by bylo vhodné, aby i kalibrace byla provedena ručním nástřikem, ale kvůli nedostatečné plynůstnosti se muselo od ručního nástřiku ustoupit. Chyba při injektování vzorku se projevila v každém měření jiným množstvím přivedeného plynu, což znemožňuje jakoukoli opakovatelnost metody. Pro kalibraci bylo proto zvoleno automatické přesné dávkování přes ventil z boku přístroje. Závěrečné měření bylo provedeno ručním nástřikem, protože stříkačka kapalinu bezpečně udržuje.

Kvůli přechodu na automatické dávkování vzorku ventilem byl změněn postup metody. Výstup dávkovací kapiláry z přístroje byl ponořen do kádinky s vodou ke kontrole proudění vzorku plynu do přístroje. Jakmile bylo najímáno dostatečné množství vzorku, dávkovací kapilára byla vyjmuta z kádinky a bylo zahájeno měření. Tato aparatura je zachycena na obrázku 30. Vlevo dole je tlaková láhev č. 1, nad ní se nachází chromatograf, na kterém je nalepené schéma (obrázek 24). Na chromatografu stojí kádinka, uvnitř které je kapilára probublávající vodu v kádince. Po změně systému dopravy vzorku do přístroje bylo upraveno i množství vstříkovaného plynu na 1 ml.

Změna aparátu se rovnala též úpravě metodiky, a proto se musely najít i nové vhodné časy otevírání a zavírání ventilu tak, aby se nekřížil pík vytvořený ventilem a zároveň, aby nedocházelo k ustržení píků ostatních eluovaných analytů. Bylo celkem vyzkoušeno přes 25 měření ve snaze najít optimální čas otevření a zavření ventilu, ale bez úspěchu. Při dřívějším otevření ventilu se zmenší píky dusíku a oxidu uhelnatého, při dřívějším zavření ventilu byl limitován pík oxidu uhličitého. Obecně při prodlužování intervalu zavření kolony MOLESIEVE se vytrácely píky dusíku a oxidu uhelnatého. Naopak během zkracování intervalu byl ustržen kus píku oxidu uhličitého. Byla vyzkoušena i změna splitu na 5:1 i 10:1, aby se zmenšila velikost píku  $\text{CO}_2$ , což by umožnilo zkrátit interval, kdy je přístup na molekulové síto uzavřeno. Ani změna splitu nepomohla.

Myšlenka se zkrácením intervalu neprůchodnosti molekulového síta se zdála být správným směrem, a proto pro další fázi testování byla použita druhá tlaková láhev s nižší koncentrací  $\text{CO}_2$ . Nižší koncentrace oxidu uhličitého byla výhodná i proto, že v kondenzátu se očekávalo menší zastoupení tohoto plynu, než tomu bylo u první tlakové lahve. Složení druhé tlakové lahve obsahuje tabulka 27. Tlaková lahev obsahovala acetylen, oxid uhličitý, uhelnatý, ethan, ethylen, vodík, methan, kyslík i dusík, což je velmi rozmanitá skupina molekul.



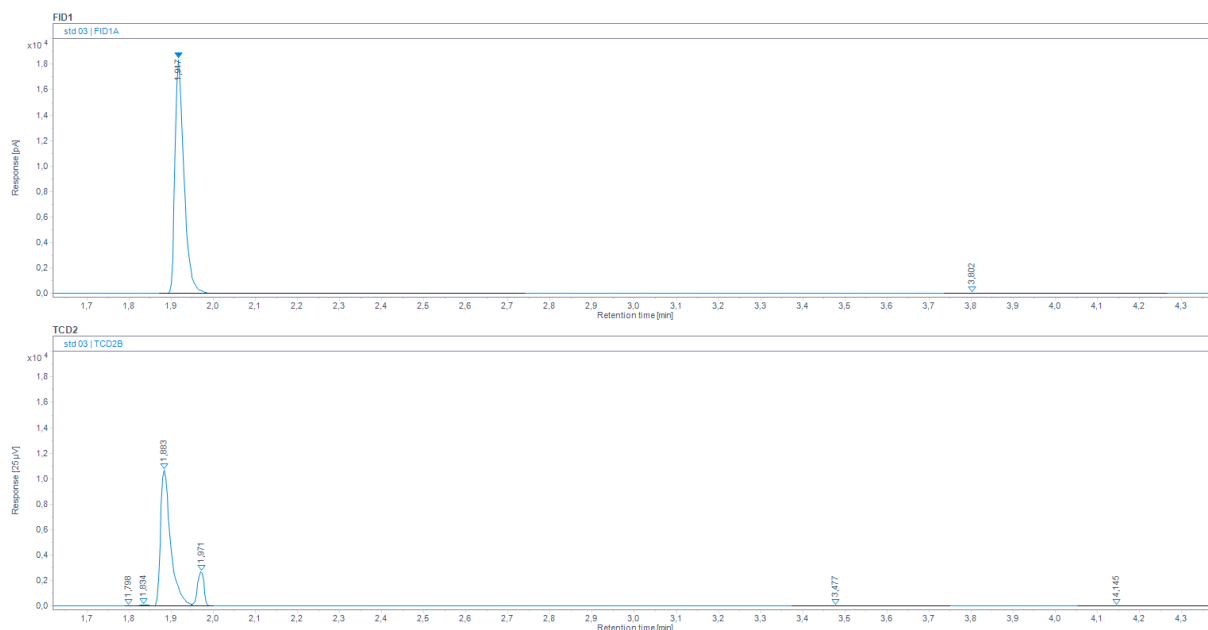
Obrázek 30 Aparatura s bočním dávkováním vzorku

Tabulka 27 Složení tlakové lahve č. 2

$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CO}$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{O}_2$	$\text{N}_2$
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
0,32	16,97	14,00	1,00	0,30	8,00	5,00	0,10	54,31

S druhou tlakovou lahví bylo provedeno celkem šest měření, během kterých se měnil především split z 2:1 přes splity 5:1, 10:1, 20:1, 30:1 až po 40:1. Při vyhodnocení docházelo k vysokému skoku na detektoru FID kvůli přítomným organickým sloučeninám a vzorek

obsahoval příliš mnoho rušivých signálů, které snižovaly přehlednost chromatogramu pro optimalizaci metody. Na obrázku 31 je zobrazena jedna z analýz při použití druhé tlakové lahve. Vložení chromatogramu z FID detektoru slouží jako důkaz zachycení organických složek ve vzorku. TCD detektor zobrazuje pouze záchyt oxidu uhličitého, ačkoliv plyn obsahuje přes 50 % dusíku, který nebyl vůbec zaznamenán rovněž jako oxid uhelnatý. Nastavení chromatografu: Teplota pece 115 °C, otevření ventilu v čase 1,8 min, uzavření v čase 1,96 min, teplota inletu 140 °C, split 2:1, průtok nosného plynu 40 ml/min, průtok kolonou 20 ml/min, objem nástřiku vzorku 1 ml. Po skončení analýzy došlo na plamenově ionizačním detektoru k eluci zbylých organických sloučenin, což nepřispívá vývoji metody, protože to znamená, že by musel být prodloužen celkový čas jednoho měření, aby se stihly separovat všechny látky. Kvůli důvodům uvedeným výše byla druhá tlaková láhev z vývoje metody vyřazena a pokračovalo se s původní tlakovou lahví.



Obrázek 31 Záznam FID a TCD detektorů při analýze z tlakové lahve č. 2

S původní tlakovou lahví bylo provedeno dalších 25 měření s různými časy otevření a zavření ventilu i změnou splitu vzorku. Možnost měnit split byla limitována tlakem nástřikového portu, který byl schopen snést, aby zachoval těsnost přístroje. Po překročení určitého tlakového limitu mohlo dojít k sykotu, který vycházel z přístroje a během hrubého překročení tlaku plynový chromatograf sám upozornil na netěsnost ostrým pípáním.

Vývoj metody pokračoval s novou kalibrační tlakovou lahví o složení obsaženém v tabulce 28. Tato láhev obsahovala nejméně CO<sub>2</sub> ze všech, aby došlo k co největšímu přiblížení ke koncentraci reálného vzorku.

Tabulka 28 Složení tlakové lahve č. 3

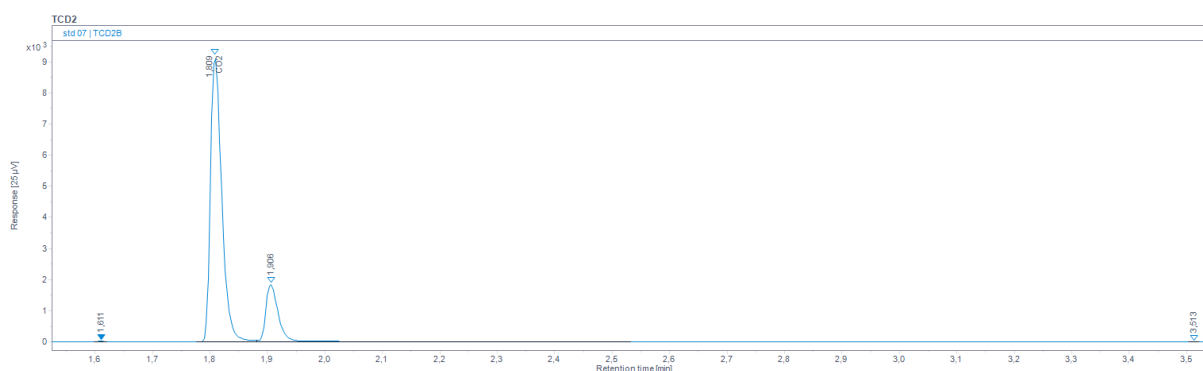
CO <sub>2</sub>	NO	CO	SO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
15,060	0,040	0,045	0,045	84,810

Měření se třetí tlakovou lahví probíhalo obdobně jako s tou první. Bylo vyzkoušeno 13 časů pro sepnutí ventilu i změna splitu, ale všechno nasvědčovalo tomu, že dochází k nedokonalé separaci CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub> na první koloně PLOT/Q, přičemž se tyto analyty eluovaly na detektoru v „okně“ mezi otevřením/zavřením ventilu společně a jejich píky byly slité.

Výše uvedený poznatek spolu s faktorem přítomnosti vody, jenž je vysvětlen v následujícím oddílu 5.3 byly hlavními důvody, proč se metodu pro současnou analýzu kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého nepodařilo vyvinout.

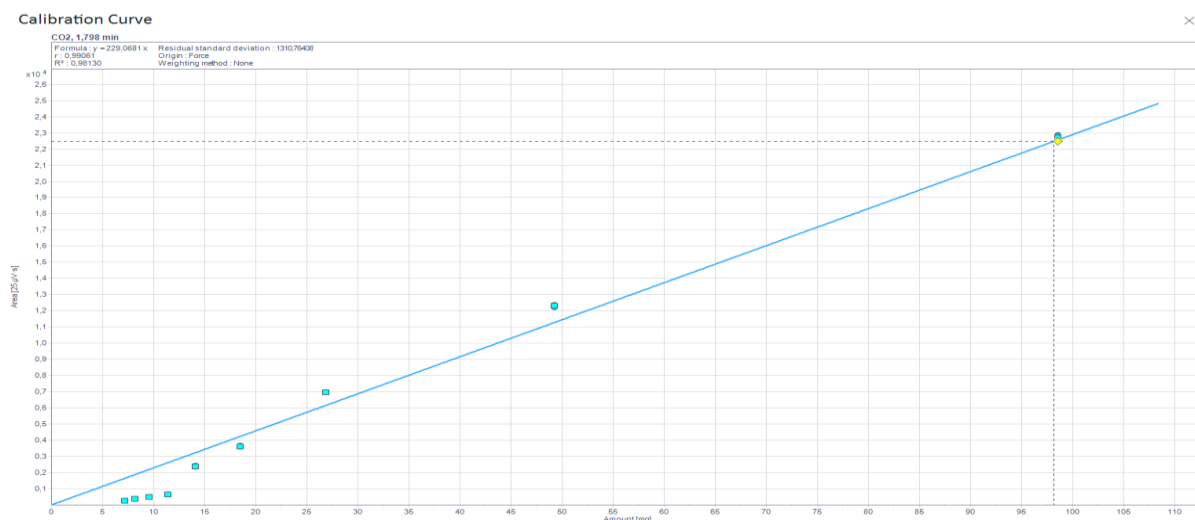
#### 5.2.4 Kalibrace a konečné nastavení metody

Vývoj metody nebyl kompletně neúspěšný, protože se alespoň podařilo vyvinout metodu pro stanovení samotného oxidu uhličitého. Pokud se ventil pouze otevřel a zabránil se vstup analytům na MOLESIEVE kolonu, došlo k separaci oxidu uhličitého v jednom píku a zbytek složek ze vzorku se slil a vyobrazil se v píku druhém. Na obrázku 32 je zobrazen záznam chromatogramu při měření kalibrační křivky s nastavením inletu na 140 °C, teplotou pece 115 °C, splitem 5:1, otevřením ventilu v 1,6 min a zavřením v čase 3,5 min, nástřikem vzorku ze třetí lahve a množstvím 1 ml plynu.



Obrázek 32 Chromatogram z měření pro vytvoření kalibrační křivky

Na obrázku 33 je vynesena kalibrační křivka CO<sub>2</sub> vytvořená pomocí devíti bodů a proložena přímkou. Jednotlivé body kalibrační křivky byly získány měnícím se splitem. Koeficient determinace, tzv. „r kvadrát“, udávající míru kvality modelu byl pro regresní přímkou oxidu uhličitého vypočítán jako hodnota  $R^2 = 0,9813$ , což lze považovat za dostatečnou přesnost proložení přímkou jednotlivými pro běžné použití kvantitativní metody.



Obrázek 33 Kalibrační křivka oxidu uhličitého

Během vývoje metodiky pro stanovení rozpuštěného oxidu uhličitého bylo nutné nastavit dostatečnou teplotu v nástřikovém portu pro zaručené odpaření kapalného vzorku na 140 °C, musela se upravit teplota pece na 115 °C, aby se píky analytů nepřekrývaly, ale zároveň nedocházelo ke kondenzaci par uvnitř přístroje. Na základě předchozích zkušeností bylo konečné nastavení ventilu ustanoveno na otevření v čase 1,0 minuty a zavření ventilu proběhlo automaticky po ukončení měření, což bylo vhodné nastavení na to, aby byl detekován oxid uhličitý a nebyl omezen ostatními složkami vzorku. Split byl s ohledem na očekávané množství zvolen 2:1, proud nosného plynu byl nastaven na 40 ml/min, proud v koloně byl 20 ml/min a objem nástřiku kapalného vzorku byl zvolen 2 µl, aby se zajistilo odpaření celého vzorku a zvýšilo se množství detekovaných látek v kondenzátu.

V každé analytické metodě je důležité znát dva parametry: mez detekce LOD<sup>9</sup> a mez stanovitelnosti LOQ<sup>10</sup>. Tyto parametry determinují citlivost metody na detekci a schopnost kvantifikace analytu. LOD se udává jako nejnižší koncentrace, kterou je schopen přístroj detekovat, to znamená, že je signál vyšší než šum. LOQ určuje nejnižší koncentraci analytu, kterou lze kvantitativně vyhodnotit s předem definovanou přesností systému. Vztahy pro výpočet těchto parametrů jsou uvedeny v rovnicích (5-1) a (5-2). [79]

Pro kalibrační křivku oxidu uhličitého byla stanovena mez detekce na 0,354 µg/l a mez stanovitelnosti na 1,179 µg/l. Obě hodnoty byly vypočítány podle rovnice (5-1) a (5-2).

$$LOD = \frac{3 \cdot \text{standardní odchylka šumu}}{\text{směrnice kalibrační křivky}} \quad [\mu\text{g/l}] \quad (5-1)$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot \text{standardní odchylka šumu}}{\text{směrnice kalibrační křivky}} \quad [\mu\text{g/l}] \quad (5-2)$$

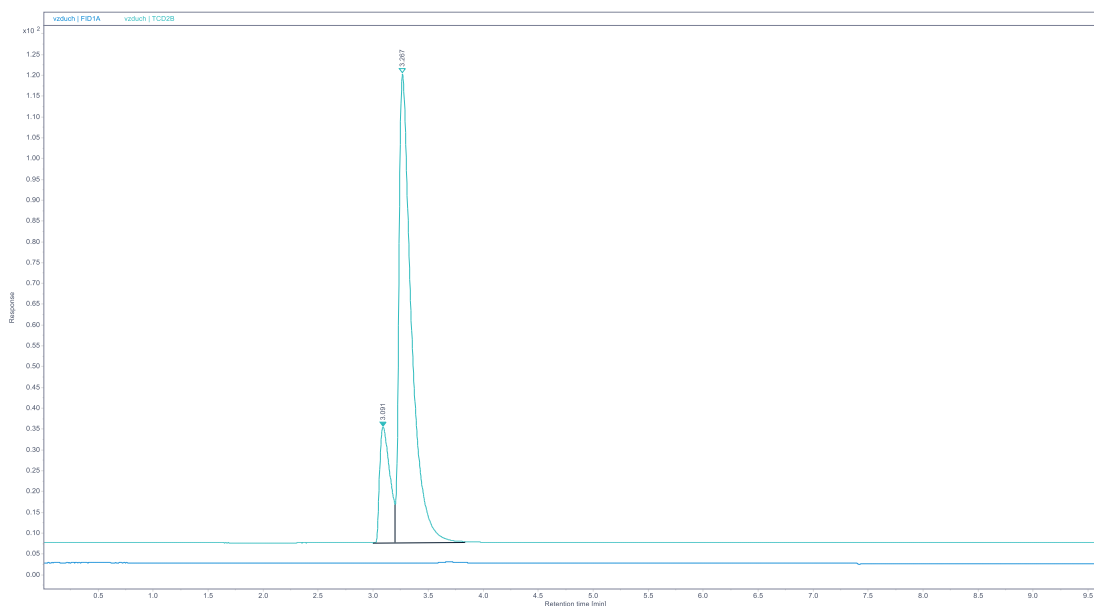
<sup>9</sup> LOD z anglického termínu Limit of Detection

<sup>10</sup> LOQ z anglického termínu Limit of Quantification

### 5.3 Vývoj metody pro stanovení O<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>

Metoda byla vyvinuta již před vypsáním zadání této diplomové práce v rámci projektu TAČR. Postup stanovení rozpuštěného kyslíku a dusíku probíhal na stejném plynovém chromatografu Agilent 8860 jako vývoj metody pro oxid uhličitý.

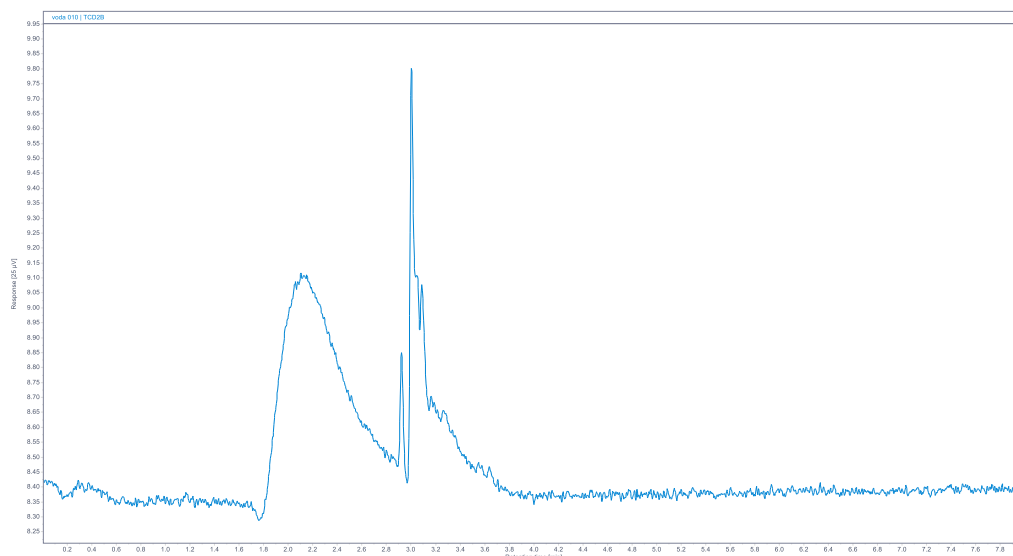
Vycházelo se z rutinně využívané metodiky pro stanovení permanentních plynů s počáteční teplotou pece 120 °C a zvýšenou teplotou inletu ze 140 na 250 °C ve srovnání s metodou pro stanovení oxidu uhličitého. Vývoj metodiky začal pokusem stanovení kyslíku a dusíku ze vzduchu v laboratoři pomocí ručního nástřiku na tepelně vodivostním detektoru. Na obrázku 34 lze pozorovat jak FID, tak TCD detektor a dva píky, které se překrývají, z čehož vyplývá, že se musí snížit teplota pece, aby došlo k lepším výsledkům separace. První pík je eluovaný kyslík, druhý pík dusík.



Obrázek 34 Chromatogram z počátečního testu metody s teplotou pece 120 °C

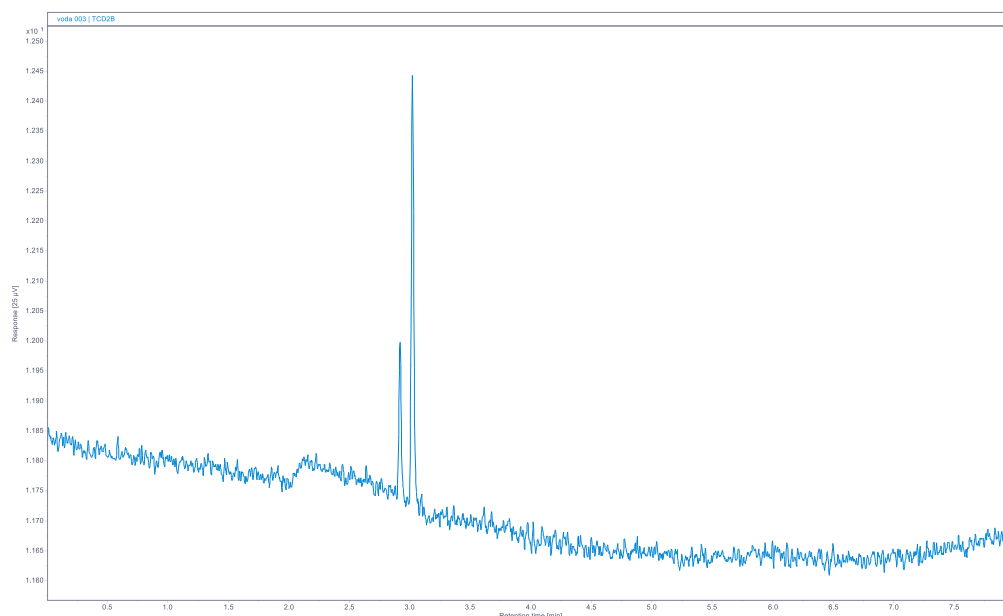
Při snížení teploty pece na 110 °C došlo k lepší separaci obou plynů, ale zároveň se zvýšilo nebezpečí kondenzace uvnitř kolony, což by se mohlo projevit výrazným snížením životnosti a omezení schopnosti separace kolony. Z tohoto důvodu se pokračovalo v testování dalších vzorků.

Obrázek 35 zachycuje test na modelovém vzorku vody, kterým byla sycená vzduchem, při teplotě pece 160 °C. První pík je voda, která se projevuje po vyplavení z kolony širokým píkem ovlivňujícím i ostatní eluované složky vzorku. Přítomnost vody ve vzorku a její schopnost tvořit široký rozsáhlý pík byly jedním z důvodů, proč se nepovedlo stanovit všechny tři rozpuštěné plyny zároveň, protože pík oxidu uhličitého mohl být schován v píku vody. Na obrázku 35 se po vodě uvolnil z kolony pík kyslíku a po něm pík dusíku. Píky vody, kyslíku a dusíku se vzájemně překrývají, a proto bylo nutné nastavit vhodnou teplotu pece pro minimalizaci vlivu vodného vzorku na výsledky analýzy.



Obrázek 35 Chromatogram z testu metody na modelovém vzorku s teplotou pece 160 °C

Výsledná konfigurace chromatografu musela nejen dostatečně separovat analyty, aby nedocházelo k překryvům, ale také eliminovat vliv vody na eluované látky. V průběhu hledání optimální teploty pece byly zkoušeny v pořadí následující teploty: 120, 110, 160, 180, 200, 190, 175, 170, 130, 165, 110 a 150 °C. Chromatogram s použitou teplotou pece 150 °C je zachycen na obrázku 36. Na chromatogramu je sice možné vidět drift<sup>11</sup> základní linie, ale ilustruje značnou eliminaci vlivu vody na vzorek a zároveň nastavení metody dovoluje plynům, aby se neovlivňovaly. Z důvodů popsaných výše bylo nastavení teploty pece zvoleno na 150 °C.

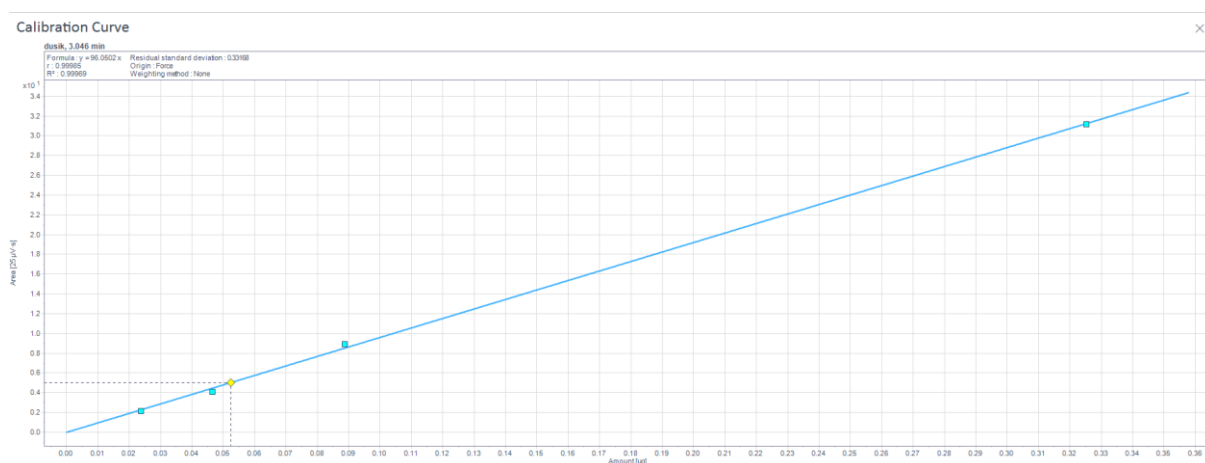


Obrázek 36 Chromatogram s výsledným nastavením teploty pece 150 °C

<sup>11</sup> Označení pro změnu pozice základní linie zejména vlivem teploty, testovanými vzorky, nebo jiným nastavením metody v chromatografu.

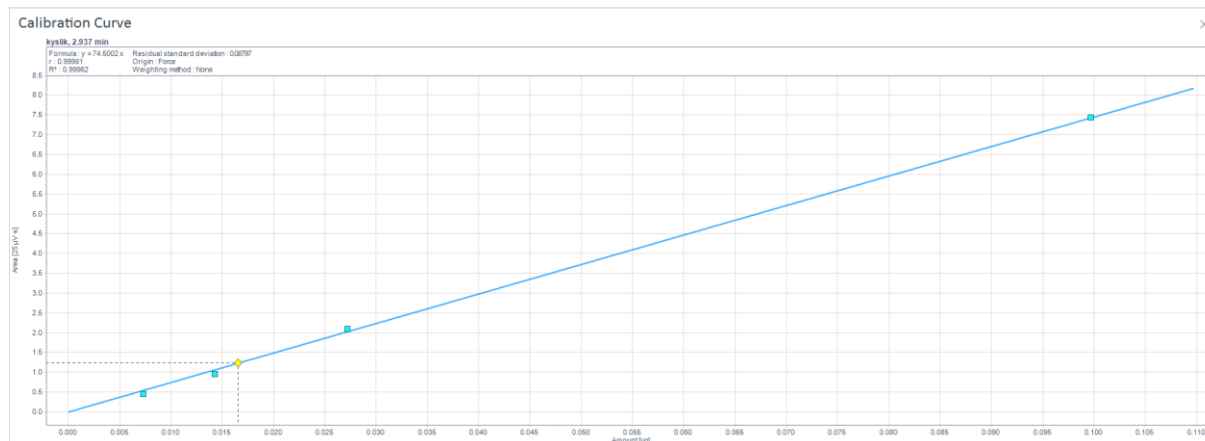
Před samotným měřením se nově vyvinutá metoda musela zkalibrovat. Kalibrace byla provedena nástřikem vzduchu a výsledek byl porovnán s vypočítanými hodnotami z teoretického obsahu jednotlivých složek ve vzduchu a objemu nástřikovaného vzorku.

Kalibrační křivka dusíku je vynesena na obrázku 37, na kterém je vidět celkem pět bodů tvořících výslednou proloženou přímkou. Jednotlivé body se získávaly změnou nastavení splitu. Koeficient determinace, tzv. „r kvadrát“, udávající míru kvality modelu byl pro regresní přímkou dusíku vypočítán na hodnotu  $R^2 = 0,9997$ , což lze považovat za velmi kvalitní výsledek nastavení pro kvantitativní metodu. Pro kalibrační křivku dusíku byla stanovena mez detekce na  $0,531 \mu\text{g/l}$  a mez stanovitelnosti  $1,770 \mu\text{g/l}$ .



Obrázek 37 Kalibrační křivka dusíku

Kalibrační křivka kyslíku je vynesena na obrázku 38, na kterém je zobrazeno rovněž pět bodů tvořících výslednou přímkou. Jednotlivé body se získávaly stejně jako u křivky dusíku. Koeficient determinace pro tuto křivku byl určen  $R^2 = 0,9996$ , což lze opět pokládat za vhodný výsledek nastavení pro kvantitativní metodu. Pro kalibrační křivku kyslíku byla stanovena mez detekce na  $0,685 \mu\text{g/l}$  a mez stanovitelnosti  $2,282 \mu\text{g/l}$ .



Obrázek 38 Kalibrační křivka kyslíku

Při vývoji metody pro stanovení rozpuštěného kyslíku a dusíku bylo nezbytné upravit teplotu v peci na výsledných 150 °C bez přepínání ventilů, aby mohlo dojít k dostatečné separaci kyslíku a dusíku bez překryvu na druhé koloně (molekulovém sítu). Byla zvednuta teplota inletu na 250 °C a bylo vyzkoušeno celkem dvanáct různých nastavení teploty pece. Na základě měření byla výsledná metodika měření dusíku a kyslíku zvolena takto: Teplota pece 150 °C, teplota inletu 250 °C, nástřik manuální, split 2:1 se split flow 40 ml/min, teplota detektoru TCD 250 °C, průtok plynu na koloně 20 ml/min.

V kapitole 5 byl popsán měřicí přístroj i postup při vývoji metody pro stanovení kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého. Byly objasněny jednotlivé kroky vývoje a důvody, proč se k problematice přistupovalo daným způsobem. Stanovení všech tří plynů se ve výsledku nepovedlo, protože CO<sub>2</sub> je zachytáván na molekulovém sítu, proto byla snaha pomocí redukčního ventilu „obejít“ kolonu s molekulovým sítem. Tento krok byl provázen kolizemi ostatních píků s píkem oxidu uhličitého a znemožňoval přesnou kvantifikaci analytů ve vzorku. Přítomnost samotné vody přinesla další nejistotu měření, protože široký pík vody mohl v sobě obsahovat ukrytý pík CO<sub>2</sub>, který byl tím pádem neviditelný.

Namísto metody stanovení všech zmíněných plynů v jedné analýze byla vyvinuta metoda pro stanovení samotného CO<sub>2</sub> v kapalném vzorku s výsledným nastavením přístroje: Teplota inletu 140 °C, teplota pece 115 °C, otevření ventilu po jedné minutě bez zavření ventilu při analýze, množství kapalného vzorku 2 µl, split 2:1, teplota detektorů 250 °C, split flow 40 ml/min, proud plynu na koloně 20 ml/min. Pro stanovení množství dusíku a kyslíku v kondenzátu byla použita již dříve vyvinutá metoda v rámci projektu TAČR. Další vývoj metody by mohl spočívat ve výměně kolony, která by umožňovala separaci všech složek najednou.

## 6 Měření plynů pomocí standardních metod a nově vyvinuté metody

Vývoj metod popsany v kapitole 5 sloužil jako příprava pro reálné měření rozpuštěných plynů v kondenzátu získaném ze spalování pelet z biomasy. Kapitola 6 popisuje kotel, ze kterého byl odebrán kondenzát, experimentální uspořádání, postup experimentálního měření, veličiny stanovené pomocí standardních technik i nově vyvinuté metody.

### 6.1 Experimentální spalovací zařízení a jeho části

Měření reálného vzorku ze spalování biomasy proběhlo na kondenzačním kotli se čtyřmi tahy zkonstruovaným jako experimentální jednotka, z čehož vyplývá, že se nejedná o sériově vyráběný produkt a není ještě na trhu. Pro tento experiment byly použity běžně dostupné dřevní pelety od firmy BIOMAC s označením TOP A1, jejichž hrubý rozbor je k nahlédnutí v tabulce 29 a prvkový rozbor je znázorněn v tabulce 30.

Tabulka 29 ukazuje výsledky hrubého rozboru, do kterého patří stanovení vlhkosti, podílu popela a hořlaviny v palivu. Navíc bylo změřeno i spalné teplo pro všechny stavy vzorku. Nízká vlhkost pelet snižuje riziko nedokonalého spalování a nadměrné tvorby emisních složek ve spalinách. Obsah popela je také nízký, a proto tvorba nánosů a usazenin je omezena. Vysoký podíl prchavé hořlaviny značí, že spalování probíhá zejména ve fázi plamene a výhřevnost spalné teplo přes 20 MJ/kg odkazuje na kvalitu dřevních pelet.

Tabulka 29 Hrubý rozbor dřevních pelet BIOMAC

Vlhkost	Popel		Prchavá hořlavina		Spalné teplo		
	původní	bezvodý	původní	bezvodý	původní	bezvodý	hořlavina
[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[MJ/kg]	[MJ/kg]	[MJ/kg]
7,95	0,35	0,38	77,02	83,66	18,76	20,38	20,46

Prvkový rozbor z tabulky 30 se shoduje s typickým složením biomasy popsaném v tabulce 2 v kapitole 2.1. Hodnoty uhlíku a vodíku jsou esenciálními prvky pro hoření. Kyslík snižuje potřebu přivádět do procesu vnější vzduch, ale může vést k tvorbě vodní páry uvnitř spalinových cest a vyšší tvorbě kondenzátu. Nízký obsah dusíku a absence síry signalizují nízkou produkci  $\text{NO}_x$  a  $\text{SO}_2$ .

Tabulka 30 Prvkový rozbor dřevních pelet BIOMAC

<b>Původní vzorek [%]</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	
	0,04	46,01	6,05	0,00	39,60	
<b>Sušina [%]</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	<b>Hořlavina v sušině</b>
	0,05	49,98	6,57	0,00	43,02	99,62
<b>Hořlavina [%]</b>	<b>N</b>	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>S</b>	<b>O</b>	
	0,05	50,17	6,59	0,00	43,19	

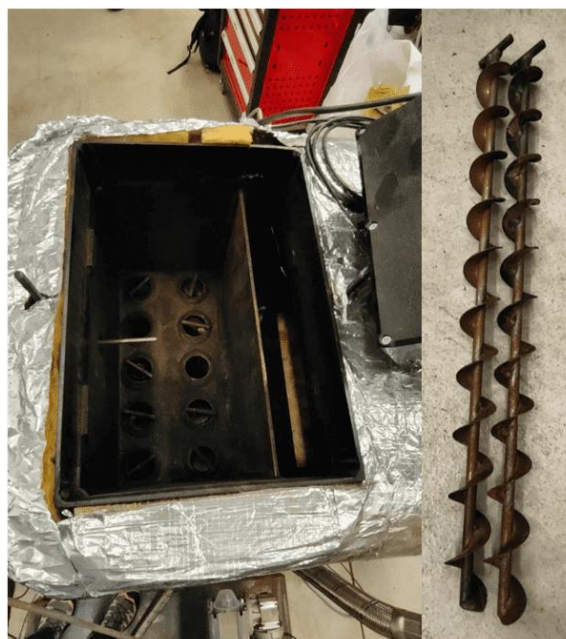
Spalovací zařízení použité při experimentálním měření je demonstrováno na obrázku 39. Vlevo pod zeleným plechovým krytem se nachází zásobník se šnekovým podavačem paliva, který je napojen na rotační hořák KIPI o nominálním výkonu 12 kW. Hořák je zasunut

do radiačně zaizolovaného kotlového tělesa, které je schopno přenášet tepelný výkon až do 24 kW. Kotlové těleso je zakončeno komínem s odtahovým ventilátorem. V pravé dolní části těla kotle lze vidět dva odběry kondenzátu, které byly použity pro měření.



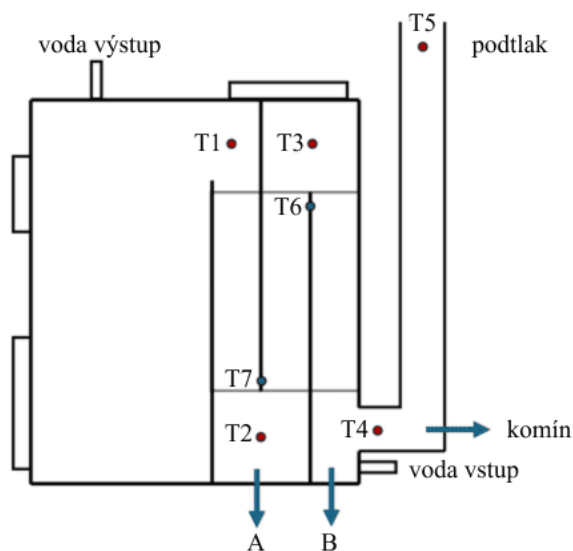
*Obrázek 39 Kondenzační experimentální jednotka*

Vnitřní část kotle je vyložena šamotovými deskami sloužícími zejména jako tepelná izolace kovové konstrukce, akumulace tepelné energie a ochrana proti chemické korozi. Aby spaliny efektivněji předávaly teplo ve výměníku, obsahuje spalinovod i vyjímatelné šroubovitě kovové prvky, tzv. turbulátory, které zpomalují teplé spaliny a ty mohou předávat teplo v kotli po delší dobu, čímž se zvyšuje jeho účinnost. Kvůli přítomnosti turbulátorů zajišťující lepší promíchání spalin je kotel vybaven ventilátory, aby byl zajištěn dostatečně silný odtah spalin. Turbulátory a jejich umístění v kotli je zachyceno na obrázku 40.



*Obrázek 40 Umístění turbulátorů v kotli (vlevo); konstrukce turbulátorů (vpravo)*

Obrázek 41 popisuje schéma měření experimentální jednotky. Jediný rozdíl během měření ve srovnání se schématem spočívala ve změně umístění teploměru T4, který byl umístěn až za spalínovým ventilátorem, ne na výstupu z kotle. Na obrázku 41 body A a B reprezentují dvě odběrná místa kondenzátu, teploty T1 až T5 znázorňují měření teploty spalin a měření teploty vody probíhalo na vstupu vody, v bodech T6, T7 a na výstupu vody z kotle. Systém je navržen tak, aby se napájecí voda ohřála ze 30 °C na 45 °C.



Obrázek 41 Schéma experimentálního kotle s vyznačeným měřením teplot a dvěma odběry

## 6.2 Stanovení vybraných ukazatelů kvality kondenzátu tradičními metodami

Na kondenzačním kotli byla provedena celkem tři měření v různých režimech s odběry kondenzátu. Kotel pracoval v nominálním (1. měření), sníženém (2. měření) a minimálním (3. měření) režimu, aby se získala celá škála možných složení kondenzátu. Před samotným zahájením odběru kondenzátu bylo nutné počkat, až se výkon kotle ustálí. Po ustálení výkonu kotle byly do prostoru A a B podle schématu na obrázku 41 umístěny dvě odměrné kádinky a zahájen časový záznam odběru. Průběh odběru a umístění kádinek je zachyceno na obrázku 42. Odběr A vlevo je dále označován jako odběr č. 1, odběr B je dále značen jako odběr č. 2.



Obrázek 42 Odběr kondenzátu během experimentálního měření

Po odebrání minimálně 100 ml kondenzátu v každé kádince bylo měření ukončeno, byla zapsána délka měření a kádinky byly přemístěny k měřicí aparatuře vybraných ukazatelů, která je k vidění na obrázku 43. Bylo stanoveno pět parametrů kondenzátu: teplota pH, elektrická vodivost, koncentrace rozpuštěného kyslíku a objem. Objem kondenzátu byl změřen odměrnými kádinkami, ostatní měřidla byla zachycena na obrázku 43. Aparatura se skládala z pH metru, který se nachází na levé straně, a oxymetru, což je přístroj s fialovým okrajem na pravé straně stolu. Oxymetr měřil teplotu a rozpuštěný kyslík v kondenzátu pomocí membránové sondy. Černá sonda umístěná v levém stojanu měřila elektrickou vodivost a modrá sonda postavená na základně stojanu měřila pH kondenzátu.

Průběh měření započal distribucí objemu kondenzátu do tří kádinek a jedné vialky, která se využila při měření na plynovém chromatografu. Na vialku bylo nasazeno septum, utěsněno kleštěmi a vialka byla pro pozdější identifikaci označena číslem měření a odběru. V další fázi se do kádinek vložily jednotlivé sondy a počkalo se, až se počáteční výkyvy hodnot zobrazené na displeji měřičů ustálí. Po odečtu a zápisu hodnot byly sondy opláchnuty destilovanou vodou a opatrně otřeny papírovou utěrkou, aby nedošlo k poškození senzoru a nepřesnému měření přístroje.



Obrázek 43 Aparatura pro měření vybraných ukazatelů kondenzátu standardními postupy

Výsledky měření jsou shrnuty v tabulce 31. Při nominálním výkonu bylo požadovaného objemu dosaženo nejrychleji a zároveň docházelo k nejrychlejší kondenzaci v jednotkách mililitrů za minutu.

Nejteplejší kondenzát byl poskytnut měřením na nominální výkon, jak v prvním, tak i ve druhém odběru. Absolutně nejvyšší teplota kapaliny byla 28,0 °C. Kvůli takřka trojnásobné délce měření byl nejchladnější kondenzát naměřen při měření na minimální výkon kotle a odběr pocházel z druhého odběru s hodnotou 21,6 °C.

Hodnota pH byla při nominálním a sníženém výkonu téměř totožná, kdy se její hodnoty pohybovaly kolem 6,0 až 6,2 jednotek. V režimu na minimální výkon došlo k jejímu nárůstu až na hodnotu 6,5. Nejvyšší elektrická vodivost, 589  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , byla naměřena z kondenzátu

odebraného při optimálním výkonu, což naznačuje nejvyšší podíl iontů v kondenzátu. Naopak nejnižší hodnota elektrické vodivosti pocházela ze stejného měření, ale z odběru druhého.

Hodnoty rozpuštěného kyslíku se velmi lišily v rozmezí od 6,2 mg/l až po 7,5 mg/l. Nejnižší obsah kyslíku ve vzorku byl naměřen při sníženém výkonu z druhého odběru a nejvyšší hodnota byla detekována při minimálním výkonu ze vzorku odebraným z prvního místa odvodu kondenzátu.

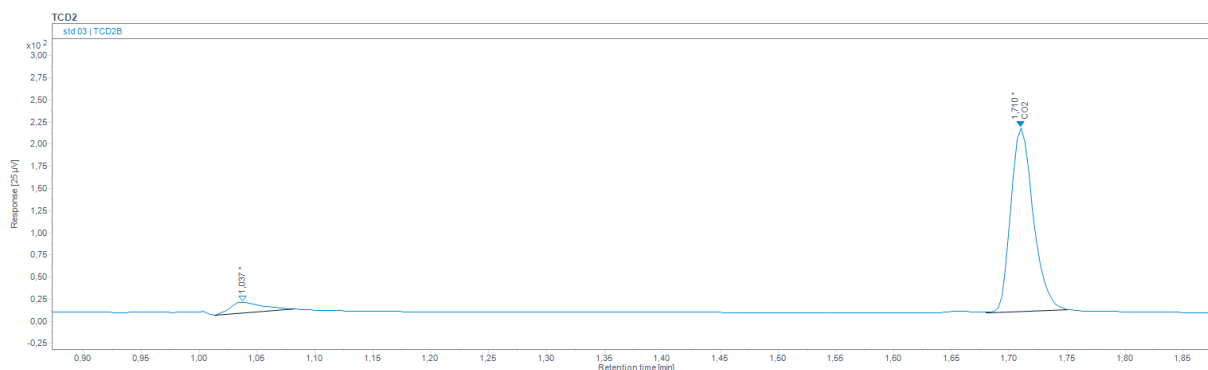
Tabulka 31 Stanovení vybraných ukazatelů standardními metodami

Měřená veličina	Nominální výkon		Snížený výkon		Minimální výkon	
	1. odběr	2. odběr	1. odběr	2. odběr	1. odběr	2. odběr
Doba měření [min]	20		30		64	
Teplota [°C]	28,0	22,3	24,2	22,2	22,6	21,6
pH	6,1	6,0	6,0	6,2	6,5	6,5
El. konduktivita [μS/cm]	589	189	244	206	293	263
Rozpuštěný O <sub>2</sub> [mg/l]	6,3	7,2	6,5	6,2	7,5	6,7
Objem kondenzátu [ml]	189,5	93,5	140,5	103,5	111,5	118,5

### 6.3 Stanovení obsahu rozpuštěných plynů na plynovém chromatografu

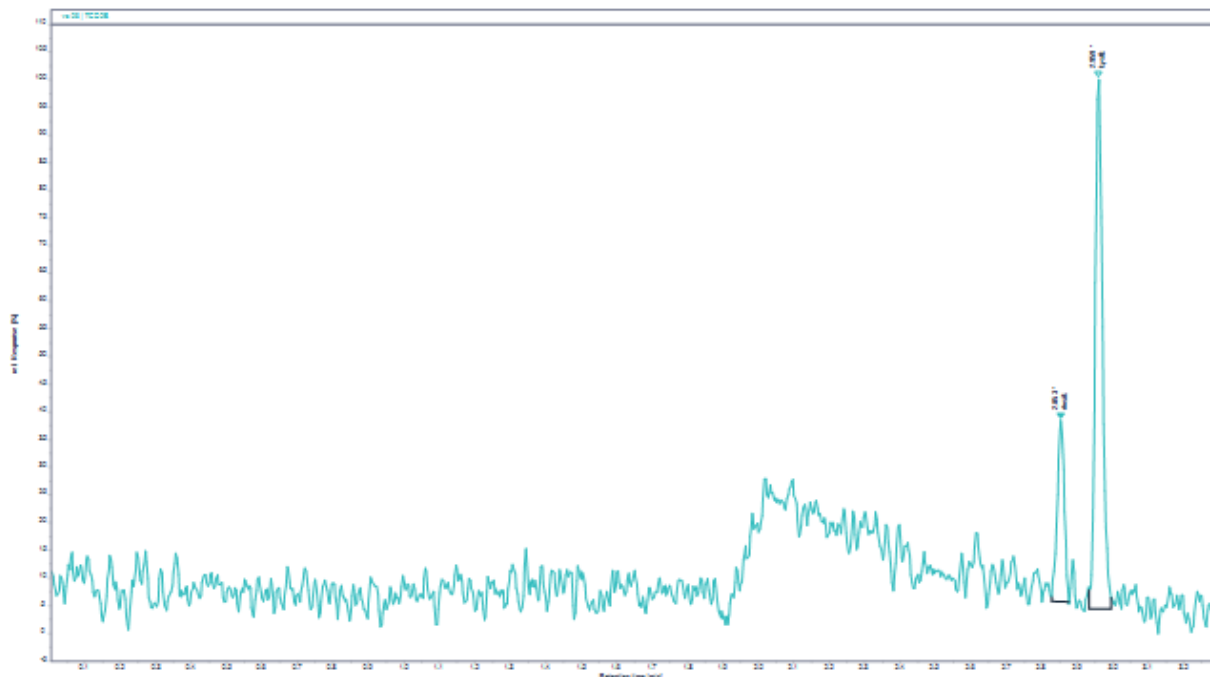
Po ukončení měření na kotelně byly těsně uzavřené vialky přemístěny do laboratoře s plynovým chromatografem. Začalo se stanovením obsahu CO<sub>2</sub> v kondenzátu. Zapnul se chromatograf, spustila se požadovaná metoda a z vialek bylo odebráno stříkačkou přesně 2 μl kondenzátu, které bylo injektováno do nástřikového portu. Po prvním měření byl vytvořen chromatogram a následně provedeno kontrolní měření stejného vzorku. Při opakovaném měření byly zaznamenány výrazné rozdíly mezi první a druhou analýzou, protože mohlo docházet k únikům oxidu uhličitého z roztoku kvůli jeho těkavosti. Z tohoto důvodu se vždy uvažovala pouze první hodnota měření ze dvou uskutečněných.

Na obrázku 44 se nachází chromatogram z analýzy kondenzátu ze spalování biomasy s optimálním výkonem kotle. Vzorek pocházel z prvního odběrného bodu. V souladu s metodikou popsanou v sekci 5.2.4 lze vidět jeden pík v čase 1,0 minuty, který byl způsoben otevřením ventilu a v čase 1,71 minuty byl zachycen detektorem pík CO<sub>2</sub>. Kondenzát kromě CO<sub>2</sub> obsahoval i ostatní látky, které byly separovány po konci analýzy a zformovaly násobně vyšší i širší druhý pík, ve kterém nebylo možné identifikovat jednotlivé analyty.



Obrázek 44 Chromatogram z měření kondenzátu odebraného při 1. měření z 1. odběru

Pro úplnost analýzy bylo po stanovení CO<sub>2</sub> změřena i koncentrace kyslíku a dusíku. Bylo nabráno rovněž 2 µl vzorku do stříkačky a proběhlo měření podle metodiky popsané v části 5.3. Opět se proměřilo všech šest vzorků z vialek. Následně byly vykresleny chromatogramy, přičemž jeden z nich je znázorněn na obrázku 45, na kterém lze pozorovat široký pík vody, který je následován píky kyslíku a dusíku v časech 2,85 minuty a 2,96 minuty.



Obrázek 45 Chromatogram z měření kondenzátu odebraného při 2. měření z 1. odběru

Chromatogramy byly následně ručně integrovány v prostředí softwaru Openlab CDS, byly vypočteny plochy jednotlivých píků, které byly přepočteny na koncentrace v mg/l, jak znázorňuje tabulka 32. Tabulka 32 popisuje výsledky chromatografické analýzy kondenzátu a poskytuje srovnání, jak mezi jednotlivými odběry, tak i mezi jednotlivými měřeními. Nejvyšší koncentrace oxidu uhličitého (dokonce řádově) byla naměřena v prvním odběru prvního měření, nejvyšší poměr kyslíku v druhém odběru druhého měření a nejvyšší podíl rozpuštěného dusíku bylo naměřeno také ve druhém odběru druhého měření. Podrobnější údaje jsou obsaženy v tabulce 32. Možné důvody výskytu konkrétního množství analytů v kondenzátu jsou popsány v rámci kapitoly 7.

Tabulka 32 Naměřená množství rozpuštěných plynů na plynovém chromatografu

Měřená veličina	Nominální výkon		Snížený výkon		Minimální výkon	
	1. odběr	2. odběr	1. odběr	2. odběr	1. odběr	2. odběr
Rozpuštěný O <sub>2</sub> [mg/l]	4,5	6,4	5,3	6,5	6,3	5,3
Rozpuštěný N <sub>2</sub> [mg/l]	4,4	5,3	5,4	5,8	5,6	5,0
Rozpuštěný CO <sub>2</sub> [mg/l]	1822,5	276,0	172,5	27,0	10,5	12,0

V této kapitole byla popsána aplikace nově vyvinuté metody na reálném vzorku kondenzátu ze spalování dřevních pelet. Byla popsána kondenzační jednotka i její jednotlivé části, byl objasněn postup při stanovení vybraných parametrů kondenzátu standardními metodami i postup práce na plynovém chromatografu s vyhodnocením chromatogramu.

Obsah rozpuštěných plynů v kondenzátu se výrazně lišil v závislosti na provozním režimu kotle a odběrném místě. Podrobný rozbor a interpretace výsledků včetně vlivu na spalovací proces jsou diskutovány v následující kapitole.

## 7 Zhodnocení spalovacího procesu

Experiment a následná měření byla realizována za účelem stanovení množství rozpuštěných plynů v kondenzátu a dalších ukazatelů kvality kondenzátu vznikajícího při spalování biomasy. Tato kapitola se věnuje diskuzi nad naměřenými parametry, jejich interpretací, možným příčinám a důsledkům z hlediska technického stavu spalovacího zařízení.

### 7.1 Provozní režimy kotle a naměřená data

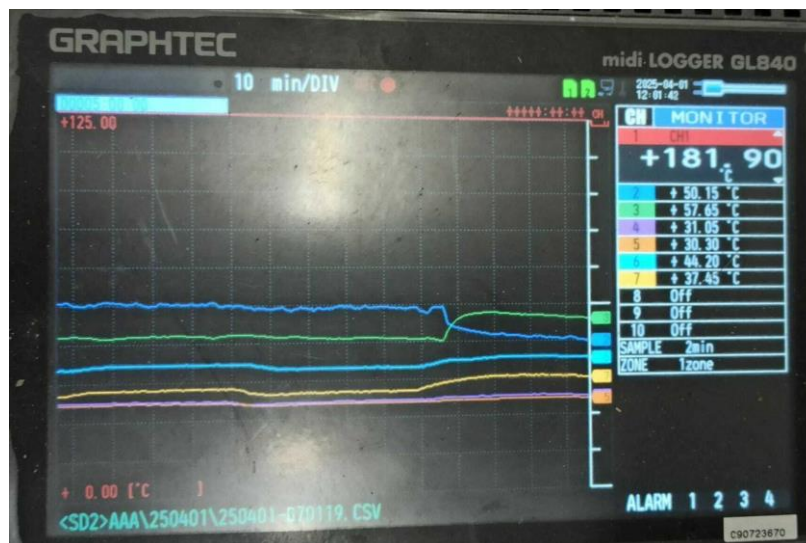
Během experimentálního měření, popsaného v kapitole 6, pracoval kondenzační kotel v nominálním, sníženém a minimálním režimu. Na základě naměřených parametrů byla vytvořena tabulka 33 porovnávající provozní režimy kotle z hlediska vstupní a výstupní teploty, jak spalin, tak i napájecí vody a emisí vzniklých při spalování.

Tabulka 33 Porovnání měřených parametrů v závislosti na provozním režimu kotle

Režim	Výkon [kW]	Teplota vody [°C]			
		Vstup	Výstup	T6	T7
Nominální	11,4	29,9	46,4	43	34
Snížený	7,8	30,3	46,2	42	33
Minimální	4,1	30,2	41,6	41	34
Režim	Teplota spalin [°C]				
	T1	T2	T3	T4	T5
Nominální	284	66	53	32	31
Snížený	258	62	52	30	30
Minimální	175	46	54	29	29
Režim	O <sub>2</sub> [obj. %]	NO <sub>x</sub>	CO	TOC	
				[mg/m <sup>3</sup> ] (10 % O <sub>2</sub> )	
Nominální	9,44	127	64	0,74	
Snížený	11,84	128	98	0,71	
Minimální	13,89	140	270	7,03	

Experimentální jednotka byla navržena na ohřev vody ze 30 na 45 °C. Tohoto cíle bylo dosaženo v nominálním režimu, jak při výkonu 11,4 kW, tak i sníženém režimu poskytujícím výkon 7,8 kW. Při vyšším výkonu proudí výměníkem větší množství spalin, a proto průběh teplot T1 až T3 v prvních dvou měřeních úměrně klesal vzhledem k výkonu kotle.

Třetí měření při minimálním výkonu bylo provázeno podfukem spalin pod plechovou přepážkou uvnitř kotle, která se nachází mezi měřenými body T1 a T3 na schématu kotle na obrázku 41. Tento jev je patrný i na fotografii kontinuálního měření průběhu teplot uvnitř kotle na obrázku 46, kde se modrá křivka tvořena časovým záznamem hodnot teploty T2 kříží se zelenou křivkou, která znázorňuje průběh teploty T3 uvnitř kotle. Z tohoto důvodu je teplota T2 nižší než teplota T3 ve srovnání s ideálními spalovacími podmínkami. Teploty T4 a T5 jsou ve všech provozních režimech srovnatelné a odkazují na dostatečný přenos tepla uvnitř výměníku.



Obrázek 46 Fotografie záznamu měření teploty spalin a vody při minimálním výkonu kotle

Kromě teplot byly měřeny i obsahy plynů přítomných ve spalinách. Obsah kyslíku ve spalinách narůstal úměrně snižujícímu se výkonu kotle, protože spalinový ventilátor byl předdimenzován pro provoz spalovacího zařízení na snížený výkon. Emise  $\text{NO}_x$  i CO jsou srovnatelné a nízké v porovnání s provozem ostatních zařízení uvedených v kapitole 2.4 *Zrealizovaná experimentální měření*, a proto kotel nepředstavuje abnormálně zvýšené riziko znečištění a vliv na životní prostředí při svém provozu.

Hodnota celkového organického uhlíku obsaženého ve spalinách je při provozu kotle v nominálním i sníženém režimu velmi nízká ( $0,74$  a  $0,71 \text{ mg/m}^3$ ), a svědčí o vhodných spalovacích podmínkách během spalovacího procesu. Naopak při měření s minimálním výkonem došlo k prudkému nárůstu TOC na hodnotu  $7,03 \text{ mg/m}^3$ , z čehož vyplývá, že se zhoršila účinnost spalování a docházelo k neúplnému spalování, které mohlo vést ke zvýšené tvorbě CO až na hodnotu  $270 \text{ mg/m}^3$ , což potvrzuje tabulka 33. Hodnota TOC  $7,03 \text{ mg/m}^3$  ve spalinách pravděpodobně nepředstavuje významně limitující faktor pro provoz zařízení z hlediska dopadu na životní prostředí. Vyšší hodnota TOC však může přispívat ke vzniku podmínek podporujících rozvoj koroze, což by mohlo snížit celkovou životnost zařízení při dlouhodobém provozu kotle na minimální výkon.

## 7.2 Srovnání kvality kondenzátu mezi režimy

V každém provozním režimu kondenzačního kotle byl odebrán vzorek kondenzátu, který byl podroben testování. Stanovovaly se celková doba měření odběru, objem, teplota, pH, elektrická konduktivita, rozpuštěný kyslík stanovený tradičním způsobem i plynovým chromatografem. Na plynovém chromatografu byl také stanoven obsah rozpuštěného dusíku a oxidu uhličitého.

V závislosti na spalovacím režimu se měnilo barevné složení kondenzátu. Pro srovnání nominálního a minimálního režimu byly vyfoceny dvě dvojice kádinek s kondenzáty zobrazené na obrázku 47. První dvojice na levé polovině obrázku pochází ze spalování v nominálním režimu, přičemž první kádinka zleva je z prvního odběru a kádinka vpravo je z odběru druhého. Při nominálním výkonu lze pozorovat světlejší odstíny kondenzátů, což lze vysvětlit optimálními podmínkami spalování a nižším obsahem polutantů ve spalinách (vyšší hodnota TOC,  $7,03 \text{ mg/m}^3$ , a CO,  $140 \text{ mg/m}^3$ , při nižším výkonu).

Kondenzát z měření při nominálním výkonu z prvního odběrného místa vykazuje tmavší barvu než kondenzát z druhého odběrného místa. Tato skutečnost pravděpodobně souvisí s vyšším obsahem polutantů a iontů přítomných v kapalně fázi, jak dokazuje hodnota elektrické conductivity z tabulky 31. Hodnota elektrické conductivity z prvního odběru byla  $589 \mu\text{S}/\text{cm}$  a z druhého odběru  $189 \mu\text{S}/\text{cm}$ . Zvýšený obsah iontů může mít vliv na reaktivitu spalin se stěnami kotle, kde může vytvářet kyseliny narušující povrch výměníku a přispívat ke vzniku nízkoteplotní koroze. Koroze následně vede ke snížení účinnosti a následné životnosti systému, což vede k nezbytným odstávkám, které snižují rentabilitu systému.

Druhá dvojice kádinek na obrázku 47 pochází z měření minimálního výkonu kondenzačního kotle. Na pravé straně se nachází kondenzát z druhého odběru, levá kádinka je z prvního odběru. Toto měření bylo silně ovlivněno podfukem pod plechovou clonou v těle kotle, což může naznačovat, že většina polutantů obsažených ve spalinách zkondenzovala až ve třetím tahu kotle. Kondenzace ve třetím tahu kotle se projevila zbarvením kapaliny do sytě žluté barvy naznačující velký výskyt organických látek s možnou přítomností dehtů kvůli nedokonalému spalování při minimálním výkonu kotle.



Obrázek 47 Porovnání kondenzátů při nominálním (vlevo) a minimálním (vpravo) výkonu kotle

Vliv režimu kotle přímo souvisí s množstvím kondenzátu odebraným za minutu, jak dokazuje tabulka 31. Při nominálním výkonu bylo zkondenzováno  $14,15 \text{ ml}/\text{min}$ , při sníženém výkonu  $8,13 \text{ ml}/\text{min}$  a při minimálním výkonu  $3,59 \text{ ml}/\text{min}$ . Předpokládám, že tato skutečnost souvisí s množstvím paliva, které prochází výměníkem a návrhem kondenzačního kotle. Zároveň měření při nominálním a sníženém výkonu ukázala, že více spalin kondenzuje již v prvním odběru, protože spaliny jsou dostatečně zchladlé při průchodu bodem měření T2 ze schématu na obrázku 41, a proto kondenzuje větší množství vodní páry obsažené ve spalinách již v prvním odběrném místě. Výjimku opět tvořil třetí provozní režim, kdy docházelo ke křížení průběhu teplot, což je patrné z obrázku 46. Zmíněné hodnoty teplot T2 lze nalézt v tabulce 33.

Teplota kondenzátu pravděpodobně souvisela s délkou měření, protože kondenzát odstátý 20 minut nevyrovná svoji teplotu tak rychle s okolím jako kapalina, která má na vyrovnání teploty trojnásobně delší čas.

Kyselost měření při nominálním a sníženém výkonu byla prakticky stejná a pohybovala se v rozmezí hodnot 6,0 až 6,2, což odkazuje na vyšší pravděpodobnost výskytu kyselých složek v kondenzátu ve srovnání se třetím měřením, kde bylo zaznamenáno pH s hodnotou 6,5. Všechny pH hodnoty kondenzátů splňují limit stanovený Kanalizačním řádem města Brna znázorněným v tabulce 7, to znamená, že tento ukazatel nebrání bezpečnému vypouštění kondenzátu do odpadních vod, dokonce bez nutnosti chemické neutralizace kondenzátu.

### 7.3 Vliv spalovacích podmínek na obsah rozpuštěných plynů

Na plynovém chromatografu byly použity dvě metody, jedna pro stanovení obsahu rozpuštěného kyslíku a dusíku, druhá metoda se použila pro stanovení obsahu rozpuštěného oxidu uhličitého. Výsledky jsou zaznamenány v tabulce 32.

Obecně lze konstatovat, že nominální a snížený režim jsou velmi podobné ve svých trendech obsahu rozpuštěných plynů, jelikož množství rozpuštěného kyslíku i dusíku je v kondenzátu z prvního odběrného místa vždy nižší v porovnání s druhým, což dle mého názoru je způsobeno tím, že u těchto plynů ještě neproběhlo rozpuštění ve vodě, anebo se podílely na vytvoření jiných reakčních produktů. Podobnost mezi nominálním a sníženým režimem je potvrzena i vyšším obsahem oxidu uhličitého v kondenzátu odebraném v prvním místě na kotli. Měření při minimálním výkonu vykazuje opět opačné výsledky v porovnání s nominálním a sníženým režimem výkonu kotle. Hodnoty jak kyslíku, tak dusíku jsou zvýšené v druhém odběrném místě a jejich hodnoty jsou téměř zrcadlové k hodnotám naměřeným při sníženém výkonu kotle. Tento jev může být způsoben podfukem pod clonou, protože s teplotou kondenzátu klesá rozpustnost plynů v kapalině.

Vyšší obsah kyslíku podporuje vznik oxidačního prostředí, což vede k tvorbě oxidů na povrchu teplosměnných ploch, jejich degradaci, snížení účinnosti a v krajních případech i poruchu zařízení.

Palivo BIOMAC obsahuje výrazně nižší množství dusíku než kyslíku, což ukazuje prvkový rozbor z tabulky 30, ale přesto při experimentu bylo naměřeno řádově srovnatelné množství těchto dvou prvků. Spalovacího procesu se kromě paliva účastní i vzduch, který obsahuje přibližně ze 78 % dusík a 21 % kyslík, a proto byla koncentrace dusíku řádově stejná jako koncentrace kyslíku.

Spojitosť mezi vyšším výkonem ventilátoru (vyšším obsahem kyslíku ve spalinovodu) a vyšším obsahem  $O_2$  v kondenzátu z žádných ukazatelů výsledků není zřejmá. Zvýšený obsah kyslíku se projevil pouze v tvorbě  $NO_x$  a zejména CO odkazující na nedokonalé spalování během provozu na minimální výkon.

Rámcově je celkový obsah oxidu uhličitého v kondenzátu vyšší než množství rozpuštěného kyslíku a dusíku, protože kyslík má vysokou afinitu k uhlíku, a proto tvoří ve velkém množství molekuly oxidu uhličitého. Obsah zachyceného  $CO_2$  v kondenzátu prudce klesá s každým měřením z původních 1822,5 mg/l až na nejnižší naměřenou koncentraci 10,5 mg/l. Nejvyšší hodnota pocházela z měření při nominálním výkonu z prvního odběrného místa, která se řádově liší v porovnání s ostatními obsahy z tabulky 32. Lze předpokládat, že důvodem takto rozdílného a vysokého výskytu oxidu uhličitého souvisí s nejvyšším výkonem spalovacího zařízení, to znamená nejvyšším množstvím spáleného paliva za jednotku času a nejvyššími provozními teplotami uvnitř kotle, které působí jako katalyzátor pro většinu chemických reakcí. Dalším významným faktorem mohl být čas odběru vzorku, protože  $CO_2$  je těkavý plyn, který se velmi rychle uvolňuje z vody, a proto kratší doba mezi odběrem a plynotěsným uzavřením vzorku znamenala nižší pravděpodobnost úniku  $CO_2$  z roztoku.

Pro budoucí vývoj metody stanovení rozpuštěného kyslíku, dusíku a oxidu uhličitého v kondenzátu navrhuji testování s jiným typem kolony, která je schopna separovat všechny analyty najednou. Použitím pouze jedné kolony by se metoda zjednodušila, nebylo by potřeba přepínat ventily, píky by nebyly slité, „neusekávaly“ by se, a celkový postup by se mohl podobat vývoji metody stanovení  $O_2$  a  $N_2$ . Alternativou ke koupi nové kolony by mohlo být spojení GC s jinou analytickou technikou, například MS. Omezení při použité hmotnostní spektrometrii je citlivost na obsah vody ve vzorku. Ten při častějším výskytu nenávratně poškozuje iontový zdroj hmotnostního detektoru, a proto hmotnostní spektrometrie není vhodná

na pravidelné rutinní analýzy, pouze nárazové. Dalším možným způsobem rozvoje metody může být rozšíření stanovovaných plynů o další polutanty, například oxid siřičitý.

Měření při minimálním výkonu kotle vykazuje opačný trend v obsahu  $\text{CO}_2$  způsobené pravděpodobně vyšší teplotou T3 (54 °C) v porovnání s teplotou T2 (46 °C) ze schématu na obrázku 41. Tyto hodnoty jsou také zaznamenány v tabulce 31. Tento nízký obsah oxidu uhličitého pravděpodobně souvisí s dobou, po kterou byly odběrné kádinky vystaveny okolnímu prostředí v blízkosti výpustě z kotle a tím byly vytvořeny vhodné podmínky pro reakci oxidu uhličitého se vzduchem a únikem z kapalné fáze do okolí. Pro další zvýšení přesnosti a zpřesnění měření by mohl být odběr kondenzátu zrealizován bez přímého kontaktu odběrné nádoby se vzduchem, aby se zabránilo možným reakcím oxidu uhličitého se vzduchem.

Záchytem všech plynů do kondenzátu klesá množství vypouštěných emisí ze zařízení, ale jejich přítomnost v kapalné fázi je alarmující pro provozovatele zařízení kvůli možnému výskytu elektrochemické koroze.

#### 7.4 Provozní důsledky a interpretace výsledků

Z výše popsané diskuze vyplývá, že provozní režim kondenzační jednotky silně ovlivňuje účinnost spalování a výsledné složení kondenzátu, který má vliv na životnost zařízení. Provoz v nominálním i sníženém režimu podle výsledků z měření emisních hodnot spalin a kondenzátu umožňuje velmi dobré spalování, což je prokázáno nižší hodnotou TOC, nižším obsahem CO a  $\text{NO}_x$ , světlejší barvou kondenzátu bez ohledu na místo odběru. Tyto ukazatele nepřímo dokazují i pravděpodobnou vyšší účinnost spalovacího zařízení. Minimální výkon kotle poskytl vhodný kontrast k nominálnímu režimu provozu kotle. Kondenzát byl tmavší, pravděpodobně v důsledku výrazně zvýšené hodnoty TOC a odkazuje na horší podmínky pro spalování.

Obsah  $\text{CO}_2$  v kondenzátech z nominálního a sníženého režimu byl zvýšený, čímž se zvýšila pravděpodobnost tvorby kyselin, například kyseliny dusičné. Tvorba této kyseliny je popsána v kapitole 4.2.1, v rovnici (4-4). Vyšší obsah kyselin ve spalinách lze odvodit i z hodnot pH a vodivosti. Kyselé prostředí poté přispívá k rozvoji elektrochemické koroze, která snižuje účinnost výměníku, jeho životnost a zkracuje interval plánovaných servisních odstávek pro údržbu zařízení, což se promítá i do rentability zařízení.

Schopnost kondenzátu zachytávat ze spalin plyny a nečistoty přispívá ke snížení emisí vypouštěných ze zařízení a šetrnosti k životnímu prostředí. Ke stejným závěrům dospěli i výzkumníci z Itálie, zdroj [24]. Pokud by kondenzát obsahoval příliš mnoho odpadních látek, musí projít čištěním v ČOV. Limitní hodnoty rozhodující o kvalitě kondenzátu byly popsány v kapitole 2.2 *Česká legislativa*, ve které je též uvedena tabulka 4 s konkrétními limity Kanalizačního řádu města Brna.

Měření kondenzátu poskytla pouze jednorázové informace vztahující se ke konkrétnímu časovému intervalu, a proto by bylo vhodnější do reálného provozu zakomponovat online monitoring klíčových parametrů (například pH, vodivosti, rozpuštěného kyslíku) systému pro přesnější plánování servisních zásahů. Na druhou stranu tento krok by zvyšoval počáteční investiční náklady technologie. Provozovatel by měl před implementací těchto technologií provést studii ohledně návratnosti investice a na jejím základě rozhodnout o preferovaném způsobu kontroly zařízení.

Vyhodnocení kondenzátu na plynovém chromatografu přineslo možnost sledování obsahu rozpuštěných plynů v kapalné fázi a umožňuje lépe předpovídat možné poruchy zařízení kvůli potenciální tvorbě kyselin uvnitř kotle. Nově vyvinutá metoda není časově náročná, protože jedna analýza probíhá řádově v jednotkách minut, nevyžaduje žádné úpravy vzorku před testováním a poskytuje vysokou citlivost stanovení. Nevýhodou je, že technologie neumožňuje online sledování. Kvůli variabilitě obsahu rozpuštěných plynů zejména oxidu

uhlíčitého ve spalování lze lépe odhadovat účinnost spalovacího procesu a posoudit dokonalost spalování uvnitř kotle.

Dlouhodobý provoz kotle na minimální výkon není vhodný z hlediska životnosti a poruchovosti systému, protože v důsledku nedokonalého spalování hrozí vyšší výskyt organických polutantů uvnitř kotle. Polutanty jsou následně emitovány do přírody, kde snižují kvalitu ovzduší. Při provozu na nominální výkon jsou podmínky spalování lepší, je vypouštěno méně emisí do životního prostředí, ale hrozí vyšší riziko elektrochemické koroze kvůli vyššímu obsahu oxidu uhličitého. Budoucí výzkum by se mohl zaměřit na hledání optimálního režimu spalování tak, aby se co nejméně znečišťovalo životní prostředí a zároveň mělo spalování co nejmenší negativní efekt na teplosměnné plochy.

## ZÁVĚR

Hlavními cíli závěrečné práce byly stanoveny rešerše charakteristiky kondenzátu a jeho tvorby v kondenzačním kotli, rešerše metod stanovení charakteristických vlastností kondenzátu, použití vybraných metod při experimentální charakteristice kondenzátu a využití charakteristiky kondenzátu pro popis spalovacího procesu ve zvoleném zařízení. Nad rámec zadání byla snaha o vývoj nové analytické metody stanovení rozpuštěných plynů v kondenzátu.

V rámci rešeršní části byly popsány zákonitosti tvorby kondenzátu, vliv na návrh kondenzačních kotlů a byly též popsány významné charakteristiky a ukazatele kondenzátu včetně jejich zasazení do kontextu české legislativy. Metody stanovení vybraných ukazatelů a rozpuštěných plynů ( $O_2$ ,  $N_2$  a  $CO_2$ ) v kondenzátu byly vysvětleny a mezi sebou porovnány. Porovnání obsahovalo uvedení výhod, nevýhod a možné výzvy, které musí být uváženy při aplikaci konkrétních postupů.

Z experimentálních měření vyplynulo, že provozní režim kondenzačního kotle spalujícího biomasu má významný vliv na výsledné složení kondenzátu a skladbu i množství vypouštěných emisí do ovzduší. Při nominálním a sníženém výkonu kotle byly naměřeny nižší hodnoty  $CO$ ,  $NO_x$  i  $TOC$ , což poukazuje na účinné spalování. Naopak spalování při minimálním výkonu vedlo k výrazně vyšší koncentraci  $TOC$ , tmavší barvě kondenzátu a vyšším hodnotám  $NO_x$  i  $CO$ . Z měření vyplývá, že dlouhodobý provoz kotle na minimální výkon není vhodný z hlediska vzrůstajícího počtu odstávek za určité období.

Kvalita kondenzátu byla posuzována dle hodnoty  $pH$ , elektrické vodivosti, teploty, barvy a také množstvím rozpuštěných plynů ( $O_2$ ,  $N_2$  a  $CO_2$ ). Výsledky ukázaly, že při vyšším výkonu je obsah rozpuštěného  $CO_2$  výrazně vyšší, což může zvyšovat riziko tvorby kyselin uvnitř spalinových cest a následné koroze. Plynová chromatografie může nepřímo přispět ke snížení emisí vypouštěných do ovzduší díky přesnému monitoringu obsahu rozpuštěných plynů v kondenzátu. Kondenzát zachytává látky, které mají potenciál znečišťovat životní prostředí.

Před zahájením měření rozpuštěných plynů v kondenzátu byl nad rámec zadání diplomové práce proveden vývoj nové analytické metody pro stanovení  $O_2$ ,  $N_2$  a  $CO_2$  v jednom kroku. I když se kvůli omezené instrumentaci přístroje nepodařilo stanovit vybrané látky v jedné analýze, byly vyvinuty dvě přesné, selektivní a citlivé metodiky stanovení, které lze rutinně využívat k měření vodných vzorků rozpuštěných plynů.

Pro pokračování ve vylepšení a vývoji metody doporučuji vyzkoušení nové PLOT kolony s vhodnější selektivitou pro separaci všech žádaných plynů, aby se předešlo nastavování časů otevírání a zavírání ventilů. Další možností rozšíření metody může být stanovení dalších rozpuštěných plynů, například  $SO_2$ , který významně snižuje  $pH$  kondenzátu a tím zvyšuje tvorbu kyselin způsobující korozi. Další výzkum by se mohl zaměřit také na automatizaci měření charakteristických vlastností kondenzátu a propojení popsaných metod s online monitoringem provozu kotlů.

## SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] SVOBODA, Emanuel. *Přehled středoškolské fyziky*. 3. vyd. Praha: Prometheus, 1998. Učebnice pro střední školy. ISBN 80-719-6116-7.
- [2] PAVELEK, Milan. *Termomechanika*. První. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2011. Učební texty vysokých škol. ISBN 978-80-214-4300-6.
- [3] LISÝ, Martin. *Kotle 5. ročník*. 2024. PowerPoint Presentace 1. a 2. přednáška.
- [4] MIFEK, Roman. *Výpočty kondenzátorů páry* [online]. Brno, 2012 [cit. 2025-01-23]. Dostupné z: <https://dspace.vut.cz/server/api/core/bitstreams/8d46fc7a-2706-4e73-9f76-9b57f8983c36/content>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Zdeněk Jegla.
- [5] ŠTECHER, Daniel. *Návrh sprchového kondenzátoru spalín* [online]. Praha, 2022 [cit. 2025-01-23]. Dostupné z: [https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/102908/F2-DP-2022-Stecher-Daniel-DP\\_Stecher.pdf?sequence=-1&isAllowed=y](https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/102908/F2-DP-2022-Stecher-Daniel-DP_Stecher.pdf?sequence=-1&isAllowed=y). Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Jan Havlík.
- [6] ÖKOFEN. Pellet condensing boiler Pellematic Smart XS. In: ÖKOFEN. *Pellet heating systems from ÖkoFEN* [online]. 2023 [cit. 2025-01-21]. Dostupné z: <https://www.oekofen.com/en-gb/pellematic-smart-xs/>
- [7] OCHODEK, Tadeáš a Jan KOLONIČNÝ. VÝZKUMNÉ ENERGETICKÉ CENTRUM. *Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy*. I. vydání. Ostrava: VŠB-Technická univerzita Ostrava, 2006, 124 s. Dostupné také z: <https://www.biomasa-info.cz/cs/doc/bio.pdf>
- [8] OBERNBERGER, Ingwald. *State-of-the-art of small-scale biomass combustion in boilers* [online]. In: . Graz, Austria, s. 39 [cit. 2025-01-21]. Dostupné z: <https://task32.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/sites/24/2017/03/05-Obernberger.pdf>
- [9] JUNKERS Typy pro topenáře (XII) - Teoretické základy kondenzační techniky. In: *Tzbinfo* [online]. 2011 [cit. 2025-01-22]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapimeplynem/7912-junkers-tipy-pro-topenare-xii-teoreticke-zaklady-kondenzacni-techniky>
- [10] BALÁŠ, Marek. *Kotle a výměníky tepla*. Vydání čtvrté. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2022. Učební texty vysokých škol. ISBN 978-80-214-6093-5.
- [11] MĚCHURA, Petr. Nejúčinnější ekologický zdroj tepla pro vytápění rodinných domků. *Biom.cz* [online]. 2010 [cit. 2025-01-20]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: [https://biom.cz/czp-rychle-rostouci-dreviny/odborne-clanky/nejucinnejsi-ekologicky-zdroj-tepla-pro-vytapani-rodinnych-domku?all\\_ids=1](https://biom.cz/czp-rychle-rostouci-dreviny/odborne-clanky/nejucinnejsi-ekologicky-zdroj-tepla-pro-vytapani-rodinnych-domku?all_ids=1)
- [12] CHEN, Qun, Karen FINNEY, Hanning LI, Xiaohui ZHANG, Jue ZHOU, Vida SHARIFI a Jim SWITHENBANK. Condensing boiler applications in the process industry. *Applied Energy* [online]. 2012, 89(1), 30-36 [cit. 2025-01-21]. ISSN 03062619. Dostupné z: doi:10.1016/j.apenergy.2010.11.020
- [13] ČESKÁ AGENTURA PRO STANDARDIZACI. *Kotle pro ústřední vytápění - Část 5: Kotle pro ústřední vytápění na pevná paliva, s ruční nebo samočinnou dodávkou, o jmenovitém tepelném výkonu nejvýše 500 kW - Terminologie, požadavky, zkoušení a značení*. 12/2023. 2023, 88 s.
- [14] SODOMKA, Waltr a Veronika BUKOVÁ. Problematika materiálu odvodu spalín při výměně plynových kotlů v rodinných domech. In: *Tzbinfo* [online]. [cit. 2025-01-22].

- Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/kominy-a-kourovody/21798-problematika-materialu-odvodu-spalin-pri-vymene-plynovych-kotlu-v-rodinnych-domech>
- [15] KOLONIČNÝ, Jan, Lubomír MARTINÍK a David KUPKA. Automatický kondenzační kotel pro spalování biomasy s vysokou vlhkostí. In: *Tzbinfo* [online]. 2015 [cit. 2025-01-20]. Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/biomasa/12969-automaticky-kondenzacni-kotel-pro-spalovani-biomasy-s-vysokou-vlhkosti>
- [16] BALÁŠ, Marek a Hugo ŠEN. Negativní vlivy energetického využití biomasy - emise. In: *Energie z biomasy*. První. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2006, s. 6, 134 s. ISBN 80-214-3310-8.
- [17] ČSN EN ISO 17225-1. *Tuhá biopaliva - Specifikace a třídy paliv - Část 1: Obecné požadavky*. 2022.
- [18] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Oxidy síry (SO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub>). In: MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2025-01-30]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/latky-v-irz/oxidy-siry-sox/so2>
- [19] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Chlor a anorganické sloučeniny (jako HCl). In: MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2025-01-30]. Dostupné z: [https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/latky/Chlor\\_a\\_anorganicke\\_slouceniny\\_Karta\\_latky\\_11012019.pdf](https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/latky/Chlor_a_anorganicke_slouceniny_Karta_latky_11012019.pdf)
- [20] PETROVÁ, Lea a Martin PTÁK. MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Odpadní vody a bezpečnost podzemních vod: OBECNÉ PRINCIPY VYPOUŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD DO VOD PODZEMNÍCH A JEHO POVOLOVÁNÍ*. Skalský Dvůr, 2022. Dostupné také z: <https://mze.gov.cz/public/portal/mze/-q359217---mF1rtFcQ/problematika-vypousteni-odpadnich-vod>
- [21] Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.: *Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech*. In: . 2015. Dostupné také z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>
- [22] BRNĚNSKÉ VODÁRNY A KANALIZACE, A.S. *Kanalizační řád pro statutární město Brno, město Kuřim, město Modřice, obce Česká a Želešice*. In: . Brno, 2022, s. 37.
- [23] BARTOŠOVÁ, Martina. *TĚŽKÉ KOVY V POVRCHOVÝCH VODÁCH*. Brno, 2017. Seminární práce. Masarykova univerzita.
- [24] COCCIA, Valentina, Ramoon BARROS LOVATE TEMPORIM, Leandro LUNGI et al. Design and Performance Analysis of a Small-Scale Prototype Water Condensing System for Biomass Combustion Flue Gas Abatement. *Sustainability* [online]. 2024, 16(12), 15 [cit. 2025-05-12]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: doi:10.3390/su16125164
- [25] ELLIOT, D.C. Analysis and comparison of biomass pyrolysis/gasification condensates: Final report [online]. 1986, 101 [cit. 2025-05-12]. Dostupné z: doi:10.2172/7049810
- [26] KAŽIMÍROVÁ, V. a R. OPÁTH. Biomass combustion emissions. *Research in Agricultural Engineering* [online]. 2016, 62(), 61-65 [cit. 2025-05-13]. ISSN 12129151. Dostupné z: doi:10.17221/69/2015-RAE
- [27] VALIŠ, Ivan. Provádění odvodů kondenzátu z kondenzačních kotlů do kanalizace. In: *Tzbinfo* [online]. 2006 [cit. 2025-01-31]. Dostupné z: <https://voda.tzb-info.cz/kanalizace-splaskova/3594-provadeni-odvodu-kondenzatu-z-kondenzacnich-kotlu-do-kanalizace>
- [28] REDAKCE TZB-INFO VE SPOLUPRÁCI S BRILON A.S. Neutralizace kondenzátu z plynových kondenzačních kotlů – ocel nebo hliník?. In: *Tzbinfo* [online]. [cit. 2025-01-

- 31]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-plynem/19515-neutralizace-kondenzatu-z-plynovych-kondenzacnich-kotlu-ocel-nebo-hlinik>
- [29] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN ISO 10523, *Jakost vod - stanovení pH*. 2010. Praha, 2010.
- [30] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU). In: MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2025-01-31]. Dostupné z: [https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/repository/latky/polycyklicke\\_aromaticke\\_uhlovodiky.pdf](https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/repository/latky/polycyklicke_aromaticke_uhlovodiky.pdf)
- [31] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Fenoly (jako celkové C). In: MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. [cit. 2025-01-31]. Dostupné z: <https://www.irz.cz/sites/irz.env.cz/files/repository/latky/fenoly.pdf>
- [32] KESLOVÁ, Anna. STANOVENÍ VYBRANÝCH PARAMETRŮ ODPADNÍCH VOD A OPTIMALIZACE ČISTÍCIHO PROCESU V PODMÍNKÁCH MALÉ ČOV [online]. Plzeň, 2019 [cit. 2025-01-31]. Dostupné z: <https://otik.zcu.cz/bitstream/11025/38231/1/BP%20-%20Anna%20Keslova.pdf>. Bakalářská práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI FAKULTA PEDAGOGICKÁ KATEDRA CHEMIE. Vedoucí práce Jan Hrdlička.
- [33] BALÁŠ, Marek. Voda. Brno, 2024, 68 s. Prezentace do předmětu Environmentální technologie.
- [34] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN EN ISO 5815-1, *Kvalita vod - stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BOD<sub>n</sub>) - část 1: Zředovací a očkovací metoda s přidávkem allylthiomocoviny*. 2020. 2020, 28 s.
- [35] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN EN 1899-2, *Jakost vod - stanovení biochemické spotřeby kyslíku po n dnech (BSK<sub>n</sub>) - část 2: Metoda pro neředěné vzorky*. 1999. Praha, 1999, 16 s.
- [36] JOUANNEAU, S., L. RECOULES, M.J. DURAND *et al.* *Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review*. *Water Research* [online]. 2014, 49, 62-82 [cit. 2025-04-11]. ISSN 00431354. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2013.10.066
- [37] GRODA, Bořivoj, Tomáš VÍTEŽ, Martin MACHALA, Jan FOLLER, David SURÝNEK a Jaromír MUSIL. *MENDELOVA ZEMĚDĚLSKÁ A LESNICKÁ UNIVERZITA V BRNĚ. Čištění odpadních vod jako nástroj k ochraně životního prostředí v zemědělské praxi a na venkově*. Brno, 2007, 58 s. Dostupné také z: [https://mze.gov.cz/public/web/file/26962/cistení\\_odpadnich\\_vod.pdf](https://mze.gov.cz/public/web/file/26962/cistení_odpadnich_vod.pdf). Metodika ve spolupráci s Ministerstvem zemědělství ČR.
- [38] ŠVÁBOVÁ, Martina. *Optimalizace koagulačního postupu při čištění odpadní vody* [online]. Brno, 2019 [cit. 2025-04-07]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/173428>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Martina Repková.
- [39] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN ISO 6060, *Jakost vod - stanovení chemické spotřeby kyslíku*. 2008. Praha.
- [40] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN EN ISO 8467, *Jakost vod - stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem*. 1997. Praha.

- [41] KOPP, Radovan. HYDROCHEMIE - nejen pro rybáře. První, 2015. Brno: Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno, 2015, 120 s. ISBN 978-80-7509-352-3.
- [42] FILTRAČNÍ MATERIÁLY. Vodivost vody a metodika měření. In: *Filtrační materiály [online]*. 2024 [cit. 2025-04-12]. Dostupné z: <https://www.filtracnimaterialy.cz/nase-novinky/vodivost-vody-a-metodika-mereni/>
- [43] MACEŠKA, Radek. MĚŘENÍ VODIVOSTI KAPALIN. Brno, 2009, 75 s. *Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D.*
- [44] EUROCLEAN. Co je destilovaná voda?. In: *EuroClean [online]*. 2012 [cit. 2025-04-13]. Dostupné z: <https://euroclean.cz/slovník/destilovana-voda/>
- [45] PITTER, Pavel. HYDROCHEMIE. Páté. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015, 792 s. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [46] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 60746-3, Vyjadřování vlastností elektrochemických analyzátorů - část 3: Elektrolytická vodivost. Září 2003. Praha, 2003, 24 s.
- [47] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 27888, Jakost vod - stanovení elektrické konduktivity. Červen 1996. Praha, 1996, 12 s.
- [48] SHETTY, Akhil a Ajay GOYAL. Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. *Materials Today: Proceedings [online]*. 2022, 65, 3881-3886 [cit. 2025-04-17]. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.07.173
- [49] FORMÁNEK, Josef. Výukové texty pro předmět Měřicí technika (KKS/MT): *Podklady k principu měření hodnoty pH a vodivosti kapalin*. 2014, 8 s. Dostupné také z: <https://home.zcu.cz/~formanek/mmvyuuka/Data/ivk-mt-soubory/14-F.pdf>
- [50] METTLER-TOLEDO AG, ANALYTICAL. Průvodce měřením pH: teorie a praxe laboratorních pH aplikací. 10/2007. Schwerzenbach, Švýcarsko, 2007, 58 s. Dostupné také z: [https://www.mt.com/dam/APPL-Pruvodce\\_teorii\\_mereni\\_pH.pdf](https://www.mt.com/dam/APPL-Pruvodce_teorii_mereni_pH.pdf)
- [51] ČAMBORKOVÁ, Lucie. Stanovení tvrdosti vody a celkové vodivosti pitné vody. Praha, 2015, 65 s. Dostupné také z: <https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/72623/130150185.pdf>. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Pedagogická fakulta, Katedra chemie a didaktiky chemie. Vedoucí práce Mgr. Ing. Štěpánka Kučková, PhD.
- [52] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN 75 7342, Kvalita vod - stanovení teploty. Praha, 2013.
- [53] RADA, Václav. Teorie měření a regulace: Měření teploty -1. Brno, 2015, 86 s. Dostupné také z: <https://www.fce.vutbr.cz/tst/rada.v/TMaR/t-mar-2015-p71p-tep1.pdf>. VUT FAST: Prezentace k předmětu Teorie měření a regulace.
- [54] HOUŠKA, Pavel. Automatizace energetických systémů (LRE): Řízení teploty. Brno, 2025, 45 s. VUT FSI: Prezentace z přednášky k předmětu Měření a regulace v energetice (LMR).
- [55] JAKAR ELECTRONICS, SPOL. S R.O. Co je termočlánek / Termoelektrický snímač teploty?. In: *JAKAR ELECTRONICS, SPOL. S R.O. Jakar.cz [online]*. 2020 [cit. 2025-04-20]. Dostupné z: <https://www.jakar.cz/advisor/co-je-termoclanek>
- [56] ŠOPÍK, Tomáš. VYUŽITÍ PROGRAMU LABVIEW V PRAKTIKU Z ANALYTICKÉ CHEMIE [online]. Brno, 2012, 62 s. [cit. 2025-04-22]. Dostupné z: [https://is.muni.cz/th/o1pbx/Tomas\\_Sopik.pdf](https://is.muni.cz/th/o1pbx/Tomas_Sopik.pdf). Bakalářská práce. MASARYKOVA

- UNIVERZITA PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA ÚSTAV CHEMIE. Vedoucí práce RNDr. Marta Farková, CSc.
- [57] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 27888, Jakost vod - *stanovení elektrické konduktivity*. Praha, 1996, 12 s.
- [58] ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT. ČSN EN 25813, Jakost vod - *STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÉHO KYSLÍKU - Jodometrická metoda*. Únor 1995. Praha, 1995, 12 s.
- [59] ATLAS SCIENTIFIC. What Is The Winkler Method For Dissolved Oxygen?. In: *ATLAS SCIENTIFIC. AtlasScientific Environmental Robotics [online]*. 2022 [cit. 2025-04-26]. Dostupné z: [https://atlas-scientific.com/blog/winkler-method-for-dissolved-oxygen/?srsltid=AfmBOorhoASyzL50oVaZGfFaCMQC\\_Q84VUQUoA1uywX5wEw5FnqooxEF](https://atlas-scientific.com/blog/winkler-method-for-dissolved-oxygen/?srsltid=AfmBOorhoASyzL50oVaZGfFaCMQC_Q84VUQUoA1uywX5wEw5FnqooxEF)
- [60] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN EN ISO 5814, *Kvalita vod - Stanovení rozpuštěného kyslíku - Elektrochemická metoda s membránovou sondou*. Květen 2013. Praha, 2013, 20 s.
- [61] WEI, Yaoguang, Yisha JIAO, Dong AN, Daoliang LI, Wenshu LI a Qiong WEI. Review of Dissolved Oxygen Detection Technology: From Laboratory Analysis to Online Intelligent Detection. *Sensors [online]*. 2019, 19(18) [cit. 2025-04-27]. ISSN 1424-8220. Dostupné z: doi:10.3390/s19183995
- [62] HORIBA ADVANCED TECHNO, CO., LTD. Diaphragm Electrode Method. In: *HORIBA ADVANCED TECHNO, CO., LTD. LAQUA Horiba [online]*. 1975 [cit. 2025-04-27]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/cze/water-quality/support/electrochemistry/the-story-of-dissolved-oxygen/methods-for-measuring-dissolved-oxygen-levels/diaphragm-electrode-method/>
- [63] ÚŘAD PRO TECHNICKOU NORMALIZACI, METROLOGII A STÁTNÍ ZKUŠEBNICTVÍ. ČSN ISO 17289, *Kvalita vod - Stanovení rozpuštěného kyslíku - Metoda s optickým senzorem*. Červenec 2015. 2015, 20 s.
- [64] Dissolved Oxygen Measurement Applications. In: *AtlasScientific Environmental Robotics [online]*. 2025 [cit. 2025-04-27]. Dostupné z: <https://atlas-scientific.com/blog/dissolved-oxygen-measurement-applications/>
- [65] HACH COMPANY. Carbon Dioxide: Sodium Hydroxide Method. In: *HACH COMPANY. Hach [online]*. 2007 [cit. 2025-05-01]. Dostupné z: <https://cdn.hach.com/7FYZVWYB/at/4jvnkwjjpg66kpghbwwzj84b/DOC3165301152.pdf>
- [66] RX MARINE INTERNATIONAL. How to determine free carbon dioxide. In: *RX MARINE INTERNATIONAL. RX Marine International [online]*. 2021 [cit. 2025-05-01]. Dostupné z: <https://www.rxmarine.com/determination-of-free-carbon-dioxide>
- [67] ATLAS SCIENTIFIC. How Does An NDIR CO2 Sensor Work?. In: *ATLAS SCIENTIFIC. AtlasScientific Environmental Robotics [online]*. [cit. 2025-05-01]. Dostupné z: <https://atlas-scientific.com/blog/how-does-an-ndir-co2-sensor-work/>
- [68] GALATISIS, Kos. How Does an NDIR CO2 Sensor Work? (latest in 2025). In: *Forensics Detectors [online]*. 2025 [cit. 2025-05-01]. Dostupné z: [https://www.forensicsdetectors.com/blogs/articles/how-does-an-ndir-co2-sensor-work?srsltid=AfmBOoqWr2qk7NbB9w12WRnNLiYiugVcHhdKpyqv0wV3VF\\_LfB2cwG\\_e](https://www.forensicsdetectors.com/blogs/articles/how-does-an-ndir-co2-sensor-work?srsltid=AfmBOoqWr2qk7NbB9w12WRnNLiYiugVcHhdKpyqv0wV3VF_LfB2cwG_e)
- [69] ZOSEL, J, W OELßNER, M DECKER, G GERLACH a U GUTH. The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration. *Measurement Science and*

- Technology* [online]. 2011, 22(7), 47 [cit. 2025-05-01]. ISSN 0957-0233. Dostupné z: doi:10.1088/0957-0233/22/7/072001
- [70] METTLER TOLEDO. CO<sub>2</sub> Theory and Best Practice [online]. *MarCom Urdorf, Switzerland*, 2017, 60 s. Dostupné také z: <https://cdn.thomasnet.com/ccp/00700594/297667.pdf>
- [71] GROSS, Jürgen H. Mass Spectrometry [online]. 3. vydání. *Switzerland: Springer International Publishing AG*, 2017, 986 s. [cit. 2025-05-09]. ISBN 978-3-319-54398-7. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-54398-7
- [72] BOEDECKER, Ashlynn R., Jason M. TAYLOR, Tyler H. TAPPENBECK, Robert O. HALL, Caleb J. ROBBINS a J. Thad SCOTT. Evaluating O<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> using membrane inlet mass spectrometry configured to minimize oxygen interference: Ar, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> using membrane inlet mass spectrometry configured to minimize oxygen interference. *Limnology and Oceanography: Methods* [online]. 2024, 22(11), 791-804 [cit. 2025-05-10]. ISSN 1541-5856. Dostupné z: doi:10.1002/lom3.10644
- [73] KANA, Todd M., Christina. DARKANGELO, M. Duane. HUNT, James B. OLDHAM, George E. BENNETT a Jeffrey C. CORNWELL. Membrane Inlet Mass Spectrometer for Rapid High-Precision Determination of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and Ar in Environmental Water Samples. *Analytical Chemistry* [online]. 1994, 66(23), 4166-4170 [cit. 2025-05-10]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac00095a009
- [74] MACEK, Paul. SHIMADZU SCIENTIFIC INSTRUMENTS, INC. GC and GC/MS for Drinking Water Analysis. I. vydání. 2019, 98 s. Dostupné také z: [https://cdn.ymaws.com/www.vwea.org/resource/collection/703D4FAA-351D-4D3A-8EC2-A2198D276DA7/Ions\\_Part\\_1\\_GCMS\\_Rev2.2.pdf](https://cdn.ymaws.com/www.vwea.org/resource/collection/703D4FAA-351D-4D3A-8EC2-A2198D276DA7/Ions_Part_1_GCMS_Rev2.2.pdf)
- [75] MCNAIR, Harold Monroe, James M. MILLER a Nicholas H. SNOW. *Basic gas chromatography. Third edition. Hoboken, NJ: Wiley*, 2019. ISBN 978-111-9450-733. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1002/9781119450795>
- [76] SHIMADZU CORPORATION. Basics and Fundamentals Gas Chromatography. First Edition. 2020, 21 s. Dostupné také z: [https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim\\_document\\_file/technical/primers/13296/icc120006.pdf](https://www.shimadzu.com/an/sites/shimadzu.com.an/files/pim/pim_document_file/technical/primers/13296/icc120006.pdf)
- [77] NAVARA, Vladimír. HPST, S.R.O. Plynová chromatografie - základy a principy. In: *Altium (HPST) [online]*. 1999 [cit. 2025-05-13]. Dostupné z: <https://hpst.cz/plynova-chromatografie-zaklady-principy>
- [78] AGILENT TECHNOLOGIES, INC. 8860 GC System. In: *AGILENT TECHNOLOGIES, INC. Agilent [online]*. 2025 [cit. 2025-05-16]. Dostupné z: <https://www.agilent.com/en/product/gas-chromatography/gc-systems/8860-gc-system>
- [79] ŠTULÍK, Karel. Analytické separační metody: [učební text pro posluchače Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy]. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2004. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0852-9.

## SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
$(I_{28}:I_{40})$	Poměr elektrických signálů	–
$(N_2:Ar)$	Poměr dusíku a argonu	–
$[HCO_3^-]$	Koncentrace hydrogenuhličitanových iontů	mol/l
$A$	Účinná plocha průřezu	m <sup>2</sup>
$a$	Koeficient rozpustnosti CO <sub>2</sub>	1/kPa
$c(CO_2)$	Koncentrace oxidu uhličitého	mgCO <sub>2</sub> /l
$c(H_3O^+)$	Koncentrace oxoniových kationtů	mol/l
$f_l$	Podíl objemů	–
$G$	Elektrická vodivost	S
$H_r$	Obsah vodíku v surovém stavu	–
$I$	Intenzita záření, které prošlo na detektor	W/m <sup>2</sup>
$I_0$	Intenzita záření dopadající na referenční detektor	W/m <sup>2</sup>
$K$	Konstanta elektrody	1/m
$K_{CO_2}$	Rovnovážná konstanta rozpouštění CO <sub>2</sub>	–
$l$	Tloušťka vrstvy	m
$l_e$	Vzdálenost elektrod	m
$LOD$	Mez detekce	μg/l
$LOQ$	Mez stanovitelnosti	μg/l
$m''$	Hmotnost syté páry	kg
$m'$	Hmotnost syté kapaliny	kg
$M_k$	Hmotnost zachyceného kondenzátu	kg/h
$M_{O_2}$	Molární hmotnost kyslíku	mg/mmol
$p_{CO_2}$	Parciální tlak CO <sub>2</sub>	kPa
$pH$	Kyselost prostředí	–
$Q_i$	Výhřevnost	kJ/kg
$Q_s$	Spalné teplo	kJ/kg
$r$	Výparné teplo	kJ/kg
$R$	Elektrický odpor	Ω
$R_0$	Elektrický odpor vodiče při základní teplotě	Ω
$R^2$	Koeficient determinace	–
$t$	Teplota	°C
$t_0$	Základní teplota	°C
$V'$	Součet objemů roztoku MnSO <sub>4</sub> a alkalického činidla	mmol/l
$V_0$	Objem lahvičky	ml
$V_1$	Objem zkoušeného vzorku nebo alikvotního podílu lahvičky	ml
$V_2$	Spotřeba roztoku thiosíranu sodného	ml
$V_t$	Spotřeba titrantu	ml
$V_{vz}$	Objem měřeného vzorku	ml

$V_{vzd\ min}$	Teoretické množství vzduchu	$m^3vzd/m^3$
$V_{vzd\ sk}$	Skutečné množství vzduchu	$m^3vzd/m^3$
$V_{zp}$	Objemový průtok paliva	$m_n^3/h$
$w(O_2)$	Koncentrace rozpuštěného kyslíku	$mgO_2/l$
$W_r$	Obsah vody v surovém stavu	–
$x$	Suchost páry	–
$z$	Zisk z kondenzace vodní páry ve spalinách	%
$\alpha$	Teplotní vodivost	$m^2/s$
$\varepsilon$	Molární absorpční koeficient	$dm^3/mol \cdot m$
$\eta_k$	Účinnost kotle	%
$\kappa$	Konduktivita	S/m
$\lambda$	Součinitel přebytku vzduchu	–
$\xi_{cn}$	Ztráta chemickým nedopalem	–
$\xi_k$	Komínová ztráta	–
$\xi_{sv}$	Ztráta sdílením tepla do okolí	–
$\rho$	Rezistivita	$\Omega \cdot m$

---

**Zkratka Význam**

<i>BSK</i>	Biologická spotřeba kyslíku
<i>ČOV</i>	Čistírna odpadních vod
<i>ECD</i>	Detektor se záchytem elektronů
<i>EPC</i>	Elektronický regulátor tlaku
<i>FID</i>	Plamenový ionizační detektor
<i>GC</i>	Plynová chromatografie
<i>HHV</i>	Spalné teplo
<i>CHSK</i>	Chemická spotřeba kyslíku
<i>IEC</i>	Mezinárodní elektrotechnická organizace
<i>LHV</i>	Výhřevnost
<i>MIMS</i>	Membránová hmotnostní spektrometrie
<i>MS</i>	Hmotnostní spektrometrie
<i>NDIR</i>	Nedisperzní infračervená spektroskopie
<i>NL</i>	Nerozpuštěné látky
<i>PAU</i>	Polycyklické aromatické uhlovodíky
<i>PLOT</i>	Porous Layer Open Tubular
<i>PTV</i>	Teplotně programovatelný port
<i>RL</i>	Rozpuštěné látky
<i>SCOT</i>	Support-Coated Open Tubular
<i>TC</i>	Celkové množství uhlíku
<i>TCD</i>	Tepelně vodivostní detektor
<i>TIC</i>	Celkový anorganický uhlík
<i>TOC</i>	Celkový organický uhlík
<i>WCOT</i>	Wall-Coated Open Tubular

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Přeměna kapaliny v páru, upraveno z [2] .....	12
Obrázek 2 Typy kondenzace: (a) filmová kondenzace; (b) homogenní kondenzace; (c) kapková kondenzace; (d) kondenzace nemísitelných kapalin [4] .....	14
Obrázek 3 Diagram entalpie spalin na teplotě spalin a součiniteli přebytku vzduchu $\lambda$ , upraveno z [9].....	16
Obrázek 4 Příklady kondenzačních kotlů: a) řez kotlem na spalování biomasy od firmy ÖkoFEN b) schéma kondenzačního kotle na zemní plyn, upraveno dle [6], [10] .....	18
Obrázek 5 Schéma měření pH se dvěma elektrodami, upraveno dle [50] .....	39
Obrázek 6 Průřez pH elektrody v závislosti na množství vodíkových iontů, upraveno dle [50] .....	39
Obrázek 7 Schéma kombinované elektrody, upraveno dle [49] .....	40
Obrázek 8 Schéma termočlánku, upraveno dle [54] .....	42
Obrázek 9 Schéma měření elektrické vodivosti, upraveno dle [56] .....	45
Obrázek 10 Barevné změny vzorku v jednotlivých krocích titrace, upraveno dle [59]..	48
Obrázek 11 Schéma membránových sond a) galvanický článek; b) polarografický typ, upraveno dle [59].....	49
Obrázek 12 Části optického senzoru, upraveno dle [64] .....	51
Obrázek 13 Schéma NDIR senzoru, upraveno dle [68].....	53
Obrázek 14 Schéma Severinghausova senzoru, upraveno dle [69] .....	54
Obrázek 15 Základní schéma hmotnostního spektrometru, upraveno dle [71] .....	56
Obrázek 16 Schéma plynové chromatografie, upraveno dle [76].....	58
Obrázek 17 Schéma dělicího nástřikového portu, upraveno dle [75] .....	59
Obrázek 18 Umístění kolony v peci a druhy kapilárních kolon, upraveno dle [74] a [77] .....	60
Obrázek 19 Schéma plamenového ionizačního detektoru (FID), upraveno dle [75].....	61
Obrázek 20 Schéma tepelného vodivostního detektoru (TCD), upraveno dle [76].....	62
Obrázek 21 Schéma detektoru s elektronovým záchytem, upraveno dle [76].....	63
Obrázek 22 Tvary píků: (a) ideální pík; (b) široký (broad); (c) fronting; (d) tailing; (e) dvojitý pík, upraveno dle [75] .....	64
Obrázek 23 Plynový chromatograf Agilent 8860 [78].....	65
Obrázek 24 Schéma plynového chromatografu Agilent 8860 .....	67
Obrázek 25 Stříkačka Agilent .....	68
Obrázek 26 Chromatogram měření plynu z tlakové lahve č.1 .....	70
Obrázek 27 Záznam analýzy vzduchu s přepínáním ventilů, teplota pece 115 °C .....	71
Obrázek 28 Aparatura pro odběr vzorku do stříkačky .....	71
Obrázek 29 Chromatogram po odběru ze silikonové hadice .....	72
Obrázek 30 Aparatura s bočním dávkováním vzorku.....	73
Obrázek 31 Záznam FID a TCD detektorů při analýze z tlakové lahve č. 2 .....	74
Obrázek 32 Chromatogram z měření pro vytvoření kalibrační křivky .....	75
Obrázek 33 Kalibrační křivka oxidu uhličitého .....	76
Obrázek 34 Chromatogram z počátečního testu metody s teplotou pece 120 °C .....	77
Obrázek 35 Chromatogram z testu metody na modelovém vzorku s teplotou pece 160 °C .....	78
Obrázek 36 Chromatogram s výsledným nastavením teploty pece 150 °C .....	78
Obrázek 37 Kalibrační křivka dusíku .....	79
Obrázek 38 Kalibrační křivka kyslíku .....	79
Obrázek 39 Kondenzační experimentální jednotka .....	82

Obrázek 40 Umístění turbulátorů v kotli (vlevo); konstrukce turbulátorů (vpravo) .....	82
Obrázek 41 Schéma experimentálního kotle s vyznačeným měřením teplot a dvěma odběry.....	83
Obrázek 42 Odběr kondenzátu během experimentálního měření .....	83
Obrázek 43 Aparatura pro měření vybraných ukazatelů kondenzátu standardními postupy .....	84
Obrázek 44 Chromatogram z měření kondenzátu odebraného při 1. měření z 1. odběru .....	85
Obrázek 45 Chromatogram z měření kondenzátu odebraného při 2. měření z 1. odběru .....	86
Obrázek 46 Fotografie záznamu měření teploty spalin a vody při minimálním výkonu kotle.....	89
Obrázek 47 Porovnání kondenzátů při nominálním (vlevo) a minimálním (vpravo) výkonu kotle.....	90

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Materiály stanovené normou ČSN EN 303-5+A1 [13] .....	17
Tabulka 2 Příklad prvkového složení biomasy, upraveno z [16].....	19
Tabulka 3 Obsah chloru a síry v různých typech biomasy [17].....	20
Tabulka 4 Limitní hodnoty průměrného znečištění povrchových vod, upraveno z [21]	22
Tabulka 5 Limitní emisní hodnoty vody z komunálních ČOV, upraveno dle [21] .....	22
Tabulka 6 Přípustné znečištění odpadních vod pro výrobu elektřiny a tepla, upraveno z [21] .....	23
Tabulka 7 Limitní hodnoty znečištění odpadních vod vypouštěných do kanalizace pro veřejnou potřebu, upraveno dle [22].....	24
Tabulka 8 Limity obsahů těžkých kovů v kondenzátu, upraveno z [13] .....	25
Tabulka 9 Negativní účinky těžkých kovů ve vodě, upraveno z [23].....	26
Tabulka 10 Analýza kondenzátu ze spalování vlhké dřevní štěpky, upraveno z [15] ....	27
Tabulka 11 Vlastnosti spalované dřevní štěpky, upraveno dle [24] .....	27
Tabulka 12 Výsledky měření kondenzátu a emisí, upraveno dle [24].....	28
Tabulka 13 Chemický a fyzikální rozbor vodné složky kondenzátů, upraveno dle [25]	28
Tabulka 14 Průměrné emise a účinnost kotle při spalování biomasy, upraveno dle [26] .....	29
Tabulka 15 Porovnání metod stanovení BSK, upraveno dle [36].....	32
Tabulka 16 Příklady vodivosti různých vodních roztoků, upraveno dle [41], [42] .....	34
Tabulka 17 Elektrolytická vodivost destilované vody, upraveno dle [46].....	35
Tabulka 18 Korekční faktory pro přepočet elektrolytické vodivosti z $\Theta$ °C na 25 °C, upraveno dle [45], [47] .....	35
Tabulka 19 Značení a vlastnosti termočlánků podle evropské normy IEC, upraveno dle [54] .....	43
Tabulka 20 Doporučené hodnoty elektrodoových konstant, upraveno dle [57] .....	46
Tabulka 21 Srovnání polarografického a galvanického senzoru, upraveno dle [61].....	50
Tabulka 22 Základní pojmy v chromatografii, upraveno dle [76].....	57
Tabulka 23 Sloučeniny s malou nebo žádnou odezvou na FID, upraveno dle [75].....	61
Tabulka 24 Relativní tepelné vodivosti látek vztažené k He, upraveno dle [75].....	62
Tabulka 25 Porovnání tradičních detektorů v GC, upraveno dle [75] .....	63
Tabulka 26 Složení tlakové lahve č. 1 .....	69
Tabulka 27 Složení tlakové lahve č. 2 .....	73
Tabulka 28 Složení tlakové lahve č. 3 .....	74
Tabulka 29 Hrubý rozbor dřevních pelet BIOMAC .....	81
Tabulka 30 Prvkový rozbor dřevních pelet BIOMAC .....	81
Tabulka 31 Stanovení vybraných ukazatelů standardními metodami .....	85
Tabulka 32 Naměřená množství rozpuštěných plynů na plynovém chromatografu.....	86
Tabulka 33 Porovnání měřených parametrů v závislosti na provozním režimu kotle....	88