



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

METODY STANOVENÍ CHLORU V PALIVU

DETERMINATION OF CHLORINE IN FUELS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Pavel Saitl

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Hana Lisá, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Pavel Saitl**
Studijní program: Základy strojního inženýrství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Hana Lisá, Ph.D.**
Akademický rok: 2022/23

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

Metody stanovení chloru v palivu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Obsah chloru v palivu negativně ovlivňuje nejenom vlastní spalovací procesy, ale také má za následek poškození energetických zařízení (chlorová koroze) a podílí se výrazně na poškození životního prostředí prostřednictvím emisí (smogy, kyselá dešť, apod.). Z tohoto důvodu je podstatné obsah chloru v palivu stanovovat. Bakalářská práce bude zaměřena na podrobnou rešerši metod stanovení této látky.

Cíle bakalářské práce:

Podrobná rešerše metod stanovení chloru v palivu.
Zhodnocení vlivu chloru na spalovací procesy a následně na životní prostředí.
Zhodnocení využitelnosti nalezených postupů analýz.

Seznam doporučené literatury:

KIZLINK, Juraj. Technologie chemických látek I.: chemický průmysl, koroze, konstrukční maeriály, technické plyny, anorganické a organické produkty, dřevo, zpracování uhlí, úprava paliv. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2001. ISBN 80-214-1875-3.

OCHODEK, Tadeáš a Jan NAJSER. Zplyňování biomasy. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2014-. ISBN 978-80-248-3302-6.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

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

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

ABSTRAKT

V této práci je uvedeno a teoreticky zpracováno několik standardních metod stanovení obsahu chloru v biopalivech. Byly uvedeny výhody a nevýhody jednotlivých metod a jejich porovnání mezi sebou. Předmětem zájmu bylo také popsat chování chloru během spalovacího procesu, dopady plynného chloru na spalovací zařízení a možné potlačení rozsahu působení. V rámci provedení popisu chování chloru během spalovacího procesu byla vysvětlena vysokoteplotní a nízkoteplotní chlorová koroze, která se nejvýrazněji projevuje u kotlů spalujících paliva vyrobená z biomasy a tuhá alternativní paliva. Součástí práce je koloběh chloru v přírodě, který ukazuje, jak negativní dopad unikající plyny z kotlů spalujících biomasu a tuhá alternativní paliva mají.

Klíčová slova

Metody stanovení chloru, chlorová koroze, tuhé biopalivo, koloběh chloru

ABSTRACT

This work presents and theoretically processes several standard methods for determining the chlorine content in biofuels. The advantages and disadvantages of each method are discussed, along with their comparison to one another. Additionally, the behaviour of chlorine during the combustion process, the impacts of gaseous chlorine on combustion devices, and possible mitigation strategies are described. Within the framework of describing the behaviour of chlorine during the combustion process, both high-temperature and low-temperature chlorine corrosion, which are most pronounced in boilers burning biomass-derived fuels and solid alternative fuels, are explained. The work also includes the natural cycle of chlorine, illustrating the negative impact that escaping gases from boilers burning biomass and solid alternative fuels have.

Key words

Chlorine determination methods, chlorine corrosion, solid biofuel, chlorine cycle

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

SAITL, Pavel. *Metody stanovení chloru v palivu*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/148252>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Hana Lisá.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Metody stanovení chloru v palivu* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto Ing. Haně Lisé, Ph.D., za cenné připomínky a rady, které mi poskytla při vypracování závěrečné práce.

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 Paliva	11
1.1 Hrubý rozbor.....	11
1.2 Vlastnosti tuhých paliv	13
1.3 Tuhá fosilní paliva	13
1.4 Tuhá alternativní paliva	14
1.5 Tuhá biopaliva	14
2 Koloběh chloru v přírodě.....	16
2.1 Dopad na životní prostředí.....	17
3 Vliv chloru na spalovací procesy.....	19
3.1 Chlorová koroze.....	19
3.1.1 Způsob uvolňování chloru z paliva	21
3.1.2 Koroze v oblasti ohniště	21
3.1.3 Vysokoteplotní koroze v oblasti přehříváku a mezipřehříváku	23
3.1.4 Koroze v oblasti takzvaného „studeného konce kotle“	24
3.1.5 Koroze u kotlů s fluidním ohništěm	26
4 Metody stanovení chloru v palivu	28
4.1 Rozklad biopaliva	29
4.1.1 Spalování v uzavřené spalovací tlakové nádobě	29
4.1.2 Rozklad v uzavřené nádobě.....	29
4.1.3 Vylepšená metoda Eschka.....	31
4.1.4 Spalování za vysoké teploty v trubkové peci	32
4.2 Metody detekce	33
4.2.1 Kapalinová chromatografie iontů.....	33
4.2.2 ICP – optická emisní spektrometrie	35
4.2.3 Jodometrická titrace	35
4.2.4 Fotometrická (kolorimetrická) metoda.....	36
4.3 Zhodnocení metod rozkladu a detekce	37
ZÁVĚR.....	40
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	41
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	46

ÚVOD

Spotřeba topiva ve světě stále vzrůstá, a proto se hledají možné náhrady tradičních paliv. Řešení nabízí použití biopaliv vyráběných z biomasy a tuhých alternativních paliv, která se na první pohled zdají být neškodná, ale není to pravda. Rostliny, ze kterých se paliva vyrábí, obsahují vysoký podíl chloru. Z těchto rostlin se lištem vytvoří pelety nebo brikety určené pro vytápění. Spalováním pelet a briket z biomasy se uvolňují sloučeniny chloru, které poškozují topná zařízení a unikají v podobě emisí do ovzduší, kde mají negativní dopad na životní prostředí.

Působení uniklých plynů především při spalování rostlinné biomasy negativně ovlivňuje životní prostředí, protože se kvůli těmto plynům vrací chlorové sloučeniny do přírody v podobě kyselých dešťů, a tak narušují lesní ekosystémy. Navíc je cyklus chloru úzce spjatý s koloběhem vody na Zemi, a proto neexistuje místo, které by nebylo tímto prvkem zasaženo.

Stanovení obsahu chloru v palivech je důležité pro lepší odhad životnosti součástí, která je vystavena koroznímu působení, které vyvolává chlor a jeho deriváty. Kvůli znalostem přesného podílu chloru v topivu je umožněno navrhovat díly tak, aby degradace materiálu probíhala výrazně pomaleji a v nižší intenzitě.

Bakalářská práce se z výše uvedených důvodů zaměřuje na podrobný rešeršní popis metod stanovení chloru v palivu a zhodnotí nalezené postupy a analýzy, aby určení obsahu látky probíhalo efektivně vzhledem k možnostem pracoviště.

1 Paliva

Palivo je označení pro látku, která při sloučení s kyslíkem hoří a vydává teplo do okolního prostředí [1]. Základní dělení paliv je podle skupenství na pevná, taktéž tuhá (uhlí, brikety nebo dřevo), kapalná (benzín, nafta) a plynná (vodík, zemní plyn a LPG¹) [2]. Tuhá paliva se dále dělí na fosilní (uhlí, ropa zemní plyn), odpadní (komunální, průmyslové odpady nebo kaly z čistíren) a obnovitelná (zejména produkty z biomasy, štěpka a pelety) [3].

Hlavní složkou při výrobě kapalných paliv v energetice je ropa. Destilací ropy se získávají rozličné druhy olejů. V energetice se používají topné oleje (TO) extralehké (ELTO), lehké (LTO), těžké (TTO), které se označují také jako mazut [3].

Do plynných paliv patří všechny plyny obsahující hořlavé složky (oxid uhelnatý, vodík, plynné uhlovodíky) bez ohledu na původ a vznik tohoto plynu [4].

Jako tuhé palivo lze považovat veškeré látky nacházející se v pevném skupenství, které se účastní spalování. Tuhá paliva je možno rozdělit na tuhá fosilní paliva, tuhá odpadní paliva a tuhá biopaliva. Pro lepší určení vlastností paliva se provádí dvě základní analýzy (hrubý rozbor a rozbor elementárního obsahu). Hrubým rozbohem se určí poměrný obsah vody, popelovin, prchavá a neprchavá hořlavina [3]. Elementárním obsahem se stanoví poměrný obsah jednotlivých chemických prvků hořlaviny [4].

1.1 Hrubý rozbor

Hrubý rozbor se používá pro determinaci poměrů mezi popelovinou (A), hořlavinou (h) a vodou (W) v tuhém palivu. Pro srozumitelnější pochopení rozboru je přiložen obrázek 1 [4].

$$h + A + W = 100 \% \quad (1.1)$$

Hořlavina je segment paliva nesoucí energii ve formě tepla, které se uvolnilo při spalování [5].

přimísená voda	surové palivo		
	voda (W)	popelovina (A)	hořlavina (h)
přítěž (balast)		prchavý podíl	tuhý uhlík
spálením vznikne			
vodní pára		tuhý zbytek – škvára, popílek	spaliny

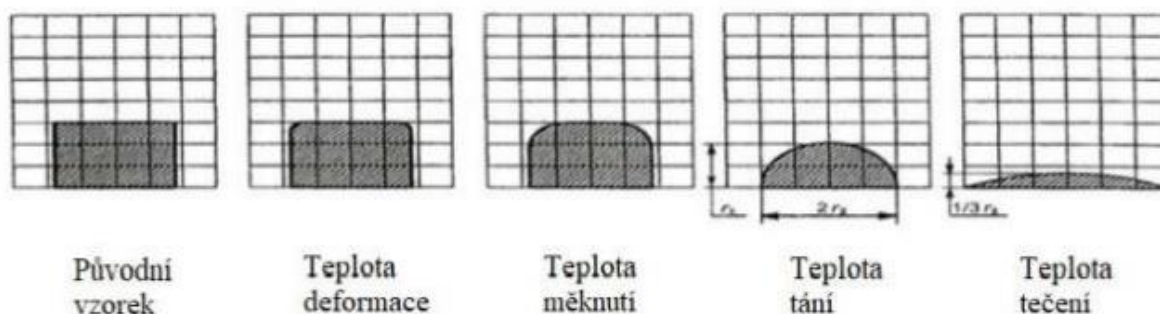
Obrázek 1 Hrubý rozbor tuhých paliv [4]

¹Zkratka používaná pro zkvalněný ropný plyn anglicky Liquefied Petroleum Gas. Této směsi se dříve říkalo propan-butan.

Obsah popelovin v palivu není možné na rozdíl od jiných parametrů nijak ovlivnit, protože se jedná o chemické složení paliva před jeho spálením (o minerály obsažené v palivu) [4].

Během hoření vzniká pevný zbytek, kterému se říká popel. Popel spadá do skupiny tuhých zbytků paliva, kam se spolu s ním řadí také saze, dehet, písek, hlína nebo kamení [6]. Popel opouští spalovací proces ve formě strusky², škváry³ nebo popílku⁴ [4].

Významnou roli zaujímají při návrhu kotle a obecně spalovacích zařízení spalující tuhá paliva charakteristické teploty popela, které předurčují chování popela [6]. Jednou z metod pro stanovení těchto teplot je způsob popsáný normou ČSN P CEN/TS 15370-1, jejíž princip tkví v ohřevu zkušebního tělesa (nejčastěji válce) vylišovaného z popela v peci [4]. Při překročení teploty tání paliva dochází k nalepování částí popela na plochy kotle. Jednotlivá stádia ohřevu válečku popisuje obrázek 2. U tuhých biopaliv tvořených většinou z biomasy se teplota tání pohybuje v nižších hladinách kolem 1000 °C, což může být pro dlouhodobější provoz zařízení velice problematické [6].



Obrázek 2 Test tavitelnosti podle normy [5]

Obsah vody v palivu snižuje výhřevnost paliva a také snižuje jeho kvalitu [5]. Voda obsažená v palivu znesnadňuje zapálení směsi, pohlcuje část uvolněného tepla a limituje spalovací teplotu, snižuje efektivitu hoření, zvyšuje rosný bod spalin a zvyšuje komínovou ztrátu [4]. V tuhých biopalivech je nezbytné znát přesný obsah vody, jelikož přímo ovlivňuje výrobní proces pelet a briket [7]. Při vyšším obsahu vody v biopalivu z biomasy není zaručena jeho vyrobiteľnosť [7]. Množství vody v rozdílných typech paliva se určuje podle normy ČSN P CEN/TS 15414-1 [4].

Podíl vlhkosti v biomase se jednoduše reguluje ještě před samotným spalovacím procesem vhodným skladováním v suchých větraných prostorech nebo příhodným transportem či sušením [6]. Dalším faktorem ovlivňující obsah vody v palivu je geologické stáří paliva. Čím je palivo starší, tím méně vlhkosti se v něm nachází [4].

Hořlavina je segment paliva přenášející energii ve formě tepla uvolněného při spalování. Celkem pět prvků tvoří hořlavinu (uhlík, vodík, síra, dusík a kyslík). Prvkům jsou přisuzovány dvojí role. Buď jsou prvky aktivní (uhlík, vodík a síra) a jejich oxidací se uvolňuje teplo, nebo

² Minerální látky v palivu, které prošly spálením při teplotách nad teplotu tečení popela [4].

³ Zbytky, které při spalování změkly nebo se spekly a jednotlivá zrna se spojila [4].

⁴ Jemné částice popela unášené spalinami ze spalovací komory.

jsou prvky pasivní (dusík nebo kyslík) a jejich spalování nezpůsobí žádnou energetickou změnu [4].

Důležitá část hořlaviny se nazývá prchavá hořlavina, kterou tvoří směs uhlovodíků [5]. Tento díl hořlaviny stabilizuje proces hoření, podněcuje vznícení paliva a jeho uvolnění nastává při teplotách přesahujících 250 °C [4]. Když prchavá hořlavina zcela nevyhoří, dochází k chemickým ztrátám nedopalem a odchází společně se spalinami kotle ven [5]. Hořlavina u tuhých biopaliv je z větší části tvořena prchavou složkou, což ukazuje tabulka 1.

Tabulka 1: Podíl prchavé části hořlaviny u vybraných paliv [8]

Palivo	Dřevo	Sláma	Traviny	Kůra	Hnědé uhlí	Koks
Obsah prchavé hořlaviny [%]	75–85	70–82	74–80	70–80	31	4

1.2 Vlastnosti tuhých paliv

Pro přesnější předpoklad chování tuhého paliva při spalování nebo transportu se určuje řada vlastností. Zde bude zmíněno pouze několik vybraných, které se týkají paliv s vyšším obsahem chloru a souvisí s degradací materiálu při spalování. Výhřevnost paliva je uvolněná energie dokonalým spálením 1 kg paliva při ochlazení spalin na 20 °C a voda obsažená ve spalinách setrvává v plynné fázi [4]. Pro paliva, která se vyrábí z biomasy, se jako nejpřesnější udává tzv. Milneho vzorec⁵ [4].

$$Q_i^r = 34100 \cdot C^r + 110270 \cdot H^r + 6860 \cdot S^r - 12000 \cdot (O^r + N^r) - 2453 \cdot W^r - 1530 \cdot A^r \quad [\text{kJ/kg}] \quad (1.2)$$

Kde C^r , H^r , S^r , O^r , N^r vyjadřují obsahy daného prvku v palivu, W^r značí obsah vody v palivu a A^r obsah popeloviny [4].

Mezi další vlastnosti paliva se řadí:

- granulometrie – určuje procentuální podíl jednotlivých velikostí zrn
- spékavost – determinuje teplotu, při níž se palivo začíná spékat a vychází z charakteristických teplot
- abrazivita popele – vyjadřuje schopnost popílku rozrušovat materiál otěrem. [4]

1.3 Tuhá fosilní paliva

Hlavním zástupcem tuhých fosilních paliv je uhlí. Jedná se o nejrozšířenější palivo tohoto druhu. Uhlí se rozřazuje podle jeho geologického stáří od nejstaršího na antracit, černé uhlí, hnědé uhlí a lignit. S přibývajícím geologickým stářím obvykle roste obsah uhlíku a výhřevnost a snižuje se podíl prchavé hořlaviny [4]. V současnosti je snaha opouštět spalování uhlí, protože dochází zdroje s nízkým obsahem síry, která se při procesu spalování mění na její deriváty,

⁵ Horní index r v Milneho vzorci vyjadřuje původní neupravený stav.

kteřé jsou dále vypouštěny do ovzduší a mají na něj negativní vliv [2]. Vysoký podíl síry a chloru v uhlí způsobuje též korozi kotlů, která negativně ovlivňuje chod tohoto zařízení.

Obsah chloru v uhlí není tak výrazný jako síry, což dokazuje tabulka 2, a proto se při návrhu kotle, který spaluje uhlí, kontroluje především obsah síry. To neznamenaá, že chlor není nebezpečný pro provoz kotle spalujícího fosilní paliva, protože množství chloru v uhlí je markantně ovlivněno lokací těžby daného druhu uhlí [9].

Tabulka 2: Rozdělení uhlí a jeho charakteristiky [9], [4]

Druh uhlí	Obsah uhlíku [%]	Obsah chloru [%]	Obsah síry [%]	Spalné teplo [MJ.kg ⁻¹]	Prchavá hořlavina [%]
Antracit	83,7	0,034	0,7	34,7	6,4
Černé uhlí	74,0	0,110	2,3	29,2	40,2
Hnědé uhlí	72,0	0,012	0,4	21,4	40,8
Lignit	63,3	0,030	1,1	16,5	43,6

1.4 Tuhá alternativní paliva

Tuhá alternativní palivo, zkráceně TAP, využívá především pevný komunální odpad nebo odpad ze staveb a demolic za podmínky, že není nebezpečný. Zpracování odpadu probíhá formou třídění, kde se oddělí vysoce energetické materiály (papír, dřevo a plasty) [2]. Před vyrobením TAP se eliminuje výskyt plastů se značným obsahem chloru pomocí optické technologie a taktéž se odstraní všechny železné složky odpadu [10].

TAP je klasifikováno do pěti tříd podle normy ČSN EN ISO 21640. Norma zohledňuje výhřevnost, obsah chloru a obsah rtuti. Zároveň norma [11] uvádí, že rozdělení není dostatečné a musí se zohlednit i další faktory, například koncové použití TAP, charakter vstupního materiálu nebo technologie zpracování.

Obsah chloru v TAP se různí od desetin hmotnostních procent až po jednotky. Průměrné množství chloru a síry v TAP se uvádí do 1 % [12]. Výhodou paliva je úspora fosilních paliv, rychlý způsob likvidace odpadů, separace magnetických i nemagnetických kovů pro recyklaci [4]. Mezi možná rizika lze zařadit investičně náročnou technologii, nutnost kvalifikované obsluhy, vznik HCl, HF při spalování, emise toxických kovů Hg, Cd, Pb, Ti [4]. Spoluspalování TAP vytváří ideální podmínky pro vznik a rozvoj vysokoteplotní chlorové koroze, která se projevuje v oblasti ohniště-spalovací komory, u přehříváků a mezipřehříváků [13].

1.5 Tuhá biopaliva

Tuhými biopalivy se nazývají všechna paliva vyrobená přímo nebo nepřímo z biomasy [14]. Pojem biomasa je rigorózně definovaný materiál biologického původu, ale za biomasu se nepovažují usazeniny v geologických útvech [14]. Z toho vyplývá, že biopaliva jsou na rozdíl od fosilních a odpadních paliv obnovitelné zdroje energie. Biomasa se získává dvěma základními způsoby. Buď se záměrně vyrábí, nebo se využijí odpady zemědělské, potravinářské, lesní výroby, z komunálního hospodářství, z údržby krajiny a péče o ni [8]. Biomasu tvoří dvě základní skupiny zdrojů. Jednou skupinou je skupina rostlinného původu, druhá živočišného. Rostlinná biomasa se dále rozeznává na stébeliny a dřeviny [4].

Biopaliva z biomasy vznikají různými technologickými procesy, mezi které se řadí sekání, drčení, lisování, štěpkování, řezání, a sušení [5]. Zejména při výrobě pelet sehrává zásadní roli obsah vody, který nejenže snižuje výhřevnost biomasy, ale také brání vyrobiteľnosti kvalitních pelet či briket [2].

Klasifikace tuhých biopaliv je založena na původu a zdroji. Podle těchto faktorů lze biopaliva rozčlenit do pěti skupin (dřevní biomasa, bylinná biomasa, ovocná biomasa, vodní biomasa, homogenní směsi a směsi biomasy) [15].

Norma [15] specifikuje třídy paliv na dřevní pelety nebo brikety a nedřevní pelety nebo brikety [16]. To znamená, že pod nedřevní pelety a brikety se řadí bylinná, ovocná, a vodní biomasa stejně tak jako homogenní směsi a směsi biomasy. Norma [16] zase upozorňuje na vysoký obsah chloru, dusíku a síry, aby byla zařízení na vytápění těmito peletami zvláště konstruována. Ta samá norma [16] dodává, že nedřevní biomasa má obecně zvýšené podíly chloru, fosforu, draslíku, a tak mohou být vytvořeny nebezpečné chloridy, fosforečnany a další chemické sloučeniny unikající se spalinami do ovzduší.

Mimo znečištění ovzduší se aktivní popel podílí na korozi zvláště na malých a středních vytápěcích systémech. Je vhodné mísit nedřevní pelety/brikety se dřevními alternativami nebo uhlím pro zlepšení spalovacích vlastností [2].

Obsah chloru v biomase vyjadřuje tabulka 3. Z tohoto srovnání jasně vyplývá, že největší pozor by si měli dávat provozovatelé spalovacích zařízení, kteří používají nedřevní brikety vyrobené ze sena nebo slámy. Hodnoty jsou násobně vyšší oproti dřevním ekvivalentům, kde chlor zaujímá pouze 0,01 % hmotnosti [17].

Tabulka 3: Obsah chloru a síry v biomase [17]

Původ biomasy	Obsah chloru [%]	Obsah síry [%]
Dřevo, zbytky po těžbě	0,01	0,04
Topol	0,01	0,03
Sláma – pšenice, žito, ječmen	0,40	0,10
Sláma – řepka olejka	0,50	0,30
Chrastice rákosovitá	0,60	0,20
Seno obecně	0,80	0,20
Miscanthus – sloní tráva	0,20	0,20
Krmný šťovík	0,17	0,09

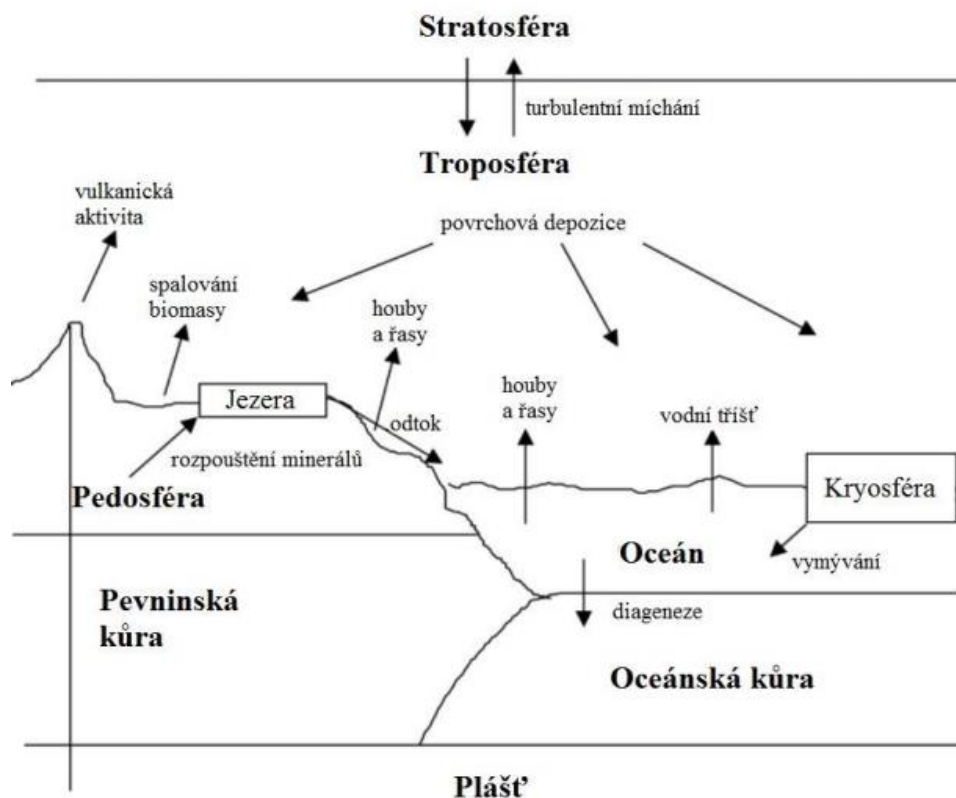
Z výše uvedených poznatků lze porovnat paliva podle obsahu chloru. Nejvyšší procentuální zastoupení je možné najít v TAP, konkrétně kolem 1 %. Druhý největší obsah mají paliva z biomasy, kde se nejvíce chloru zjistilo v peletách ze sena (0,8 %), chrastice (0,6 %) a slámy (0,4 % - 0,5 %). Nejméně chloru obsahují tuhá fosilní paliva. Konkrétně černé uhlí obsahuje 0,11 % chloru. Tyto hodnoty jasně ukazují, že nejvíce nebezpečné pro spalovací zařízení z hlediska výskytu chlorové koroze je spalování tuhých alternativních paliv. Nicméně, TAP se obvykle nespaluje samostatně, a proto se za nejrizikovější považuje kombinace biopaliv a TAP. Stanovení obsahu chloru vede k lepší predikci výskytu koroze a pomáhá vytvořit případná opatření, která zmírňují účinky koroze. Tato opatření mohou prodloužit životnost výrobku a mohou taktéž zvýšit jeho spolehlivost.

2 Koloběh chloru v přírodě

Chlor je nažloutlý vysoce reaktivní prvek vyskytující se ve všech možných sférách od atmosféry přes hydrosféru, biosféru, pedosféru až po litosféru. Řadí se mezi dvacet nejhojněji zastoupených prvků na Zemi [18]. Člověk je obklopen chlorem a jeho sloučeninami každý den. V praxi to znamená, že se podílí na fotosyntéze, přidává se do jídla v podobě kuchyňské soli (NaCl), nachází se v krevní plazmě a v žaludku, kde se spoluúčastní trávení potravy [18]. Chlor participuje při výrobě plastů, například PVC, bělicích a dezinfekčních prostředků, a proto se také používá při čištění bazénů [19].

Mezi hlavní zásobárny chloru lze zařadit následující oblasti z obrázku 3:

- zemský plášť a kůru, kde se chlor nachází v horninách;
- půdu jako zástupce pedosféry;
- jezera, řeky a podzemní vody představující sladké vody;
- oceány a moře (slané vody);
- ledovce pokrývající oblast kryosféry;
- troposféru (nejnižší vrstvu atmosféry do 18 km nad povrchem);
- stratosféru (střední vrstvu atmosféry mezi 25–35 km nad Zemí) [20].



Obrázek 3 Hlavní přírodní úložiště chloru a jeho transport mezi nimi [20]

Největší množství chloru sice zadržuje zemský plášť, ale v této oblasti je jen těžce přístupný, a proto se ze zemského pláště na povrch do ovzduší dostane pouze během sopečných erupcí ve formě kyseliny chlorovodíkové [21]. Vzhledem k tomu, že se chlor velice snadno a ve velké

míře rozpouští ve vodě, je jeho cyklus velice provázaný s koloběhem vody, ve kterém probíhá nejsnazší a nejvýznamnější přenos z jednoho úložiště do druhého [21]. V oceánu jsou deriváty chloru tvořeny mořskými organismy, a to především řasami [20]. Slané vody mají jednotnou koncentraci chloru s výjimkou jejich hladiny, kde koncentrace kolísá v závislosti na míře výparu, srážek a přítoku vody [21]. Z povrchu oceánu se pak chlor výparem a větrem transportuje do ovzduší případně na pevninu [21]. Přenos chloridových solí zajišťuje vítr, který není schopen odnést soli příliš daleko od vodních ploch, z čehož vyplývá, že vyšší koncentrace sloučenin chloru lze očekávat v blízkosti zdrojů slané vody [21]. Do troposféry se chlor též emituje v podobně spalín při spalování biomasy. Veškerá biomasa obsahuje chlor, který po zplynění přechází do stavu anorganického volného iontu Cl nebo CH₃Cl (chlormethanu), což má negativní dopad na životní prostředí [22].

Z troposféry odchází do stratosféry pouze plyny mající dostatečně dlouhou životnost (produkty spalování biomasy, chlormethan nebo chlorofluorovodíky). Hlavním zdrojem těchto plynů je spalování biomasy, ale nesmí se zapomenout ani na přenos ze suchozemských ekosystémů a oceánu. Ve střední vrstvě atmosféry způsobují tyto látky úbytek ozonové vrstvy, která chrání lidi před nebezpečným UV zářením. [22]

Atmosféra navrácí chlor v rámci kyselých dešťů do oceánu a do půdy, kde ho lesní vegetace zpracovává svými orgány. Do lesního ekosystému přispívá dávkou chloru i člověk. Během zimních měsíců, kdy se vozovky posypávají solemi (NaCl, CaCl₂, KCl), odtékají roztoky posypových solí do lesa. V lese se voda vstřebává kořeny a putuje až do listů nebo jehličí. [23]

Poslední proces, který se uskutečňuje uvnitř koloběhu chloru, je diagenese sedimentu chlorových sloučenin na dně oceánu [22]. Diagenese je označení pro soubor pochodů, jež mění minerální strukturu i texturu usazeniny [24].

2.1 Dopad na životní prostředí

I když je v České republice od roku 1995 zakázáno vyrábět zařízení obsahující freony, stále se staré výrobky v domácnostech používají (lednice, mrazáky nebo čisticí prostředky) [23]. Uniklé chlorofluorovodíky (CFC), freony, poté mohou tvořit radikály chloru (Cl·), které způsobují velmi rychlé řetězové reakce porušující ozonovou vrstvu [23].

Ztenčování ozonové vrstvy je z 90 % zapříčiněno antropogenně, tzn. přímou lidskou činností, protože člověk narušuje přirozenou rovnováhu mezi prvky ve stratosféře. Radikál chloru reaguje s ozonem, „odtrhne“ od něj jeden atom kyslíku a vzniká vysoce reaktivního radikálu ClO· (rovnice 2.1). Volný radikál ClO· opět reaguje s kyslíkem a tím se dostane do svého původního stavu Cl· (rovnice 2.2). Chlor přebíhá mezi těmito dvěma formami a postupně „rozebírá“ ozonovou vrstvu. [25]



Největší nebezpečí tohoto procesu spočívá v nemožnosti zabránit těmto reakcím. Jediným východiskem je omezení vypouštění škodlivých látek do ovzduší. Od roku 2000 se postupně ozonová vrstva obnovuje a není vyloučeno, že se za pár desítek let vrátí do svého původního stavu. [26]

Jak už bylo uvedeno, koloběh chloru též způsobuje kyselé deště. Za hlavní zdroje kyselých dešťů jsou sice považovány především oxidy síry a dusíku, ale během spalovacího procesu vznikají také oxidy chloru, které nelze zanedbávat především při použití paliv z biomasy. Kyselým deštěm se rozumí dešť o hodnotě pH (vyjádření míry kyselosti roztoku) nižším než 5,7. Oxidy všeho druhu se v ovzduší naváží na vodík a tím vznikají kyseliny, které se míchají se srážkami. Po dopadu takto kontaminované vody do půdy rostliny využijí zásadité prvky v zemině obsažené (draslík, hořčík nebo vápník) pro zneutralizování prostředí. Jakmile dojde k uvolnění kationtů a následnému odplavení společně s kyselinami, půda nemá dostatek živin, což vede k menší úrodnosti půdy a poklesu růstu travin. Vyšší rostliny dokonce z důvodu kyselých dešťů usychají buď částečně ve vrcholcích korun, nebo v celém objemu. [27]

Deště nepůsobí pouze na půdy a rostlinstvo, ale také na vodní ekosystémy. Snížení kyselosti vod vede k úhynu ryb, deformaci skeletů ryb, omezení reprodukční schopnosti ryb a zvýšení příjmu těžkých kovů. Postiženi jsou i obojživelníci (žáby, mloci), kteří jsou citliví na prostředí, v němž žijí. [27]

3 Vliv chloru na spalovací procesy

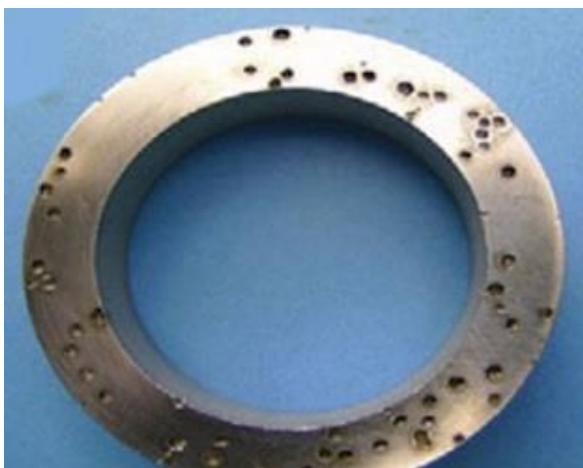
Spalovacím procesem se rozumí fyzikálně chemický děj, při kterém se uvolňuje teplo a dochází k oxidaci paliva až na jeho konečné produkty [3]. Spalování je řetězový děj, během kterého část tepla funguje jako podněcovatel pro zapálení nové směsi, zbytek je odváděn nejčastěji formou spalin [3]. Tento proces trvá do té doby, dokud není všechno palivo vyčerpáno, nebo není reakce intenzivním odvodem tepla přerušena. Výsledkem spalování jsou tyto produkty: teplo, plynné spaliny a tuhý zbytek (struska nebo popílek) [3].

V tuhých biopalivech se chlor vyskytuje v různém procentuálním zastoupení. Podle koncentrace a teploty prostředí, ve kterém dochází ke zplyňování, se chlor přeměňuje na chloridy, chlorovodík⁶ či volné ionty [28]. Produkty reakce se výrazně podílejí na korozi, kterou také urychlují, a na nepříznivém vlivu na životní prostředí v podobě emisí. Znalost chování těchto produktů i výpočet úbytku materiálu umožňuje lépe dimenzovat zařízení pracující v těchto podmínkách. Nicméně nelze úplně eliminovat účinky chloru a jeho sloučenin na spalovací procesy ani předepsat opatření, která by zabránila poškozování součástí [12].

3.1 Chlorová koroze

Pojmem koroze lze jednoduše popsat chemický nebo elektrochemický proces, při kterém dochází k degradaci vlastností materiálu [29]. Tento děj probíhá vlivem okolního prostředí působícího na sledovaný kov. Při spalování se jedná pouze o chemické reakce (oxidace kovu nebo redukce ostatních prvků účastnících se reakce), protože děj se uskutečňuje v elektricky nevodivé atmosféře [30].

Nebezpečí chloru spočívá v jeho nepředvídatelnosti. Působí na lokálních místech povrchu, kde vytváří charakteristické důlky v materiálu, kde hloubka jamky jednoznačně převládá nad průměrem [29]. Pro tento proces degradace se v angličtině používá výraz „pitting“⁷. Názornou ukázkou chlorové koroze na součásti lze vyzorovat z obrázku 4.



Obrázek 4 Důlková koroze v nerezové oceli [31]

⁶ též kyselina chlorovodíková (HCl)

⁷ z anglického slova pit, v překladu jáma

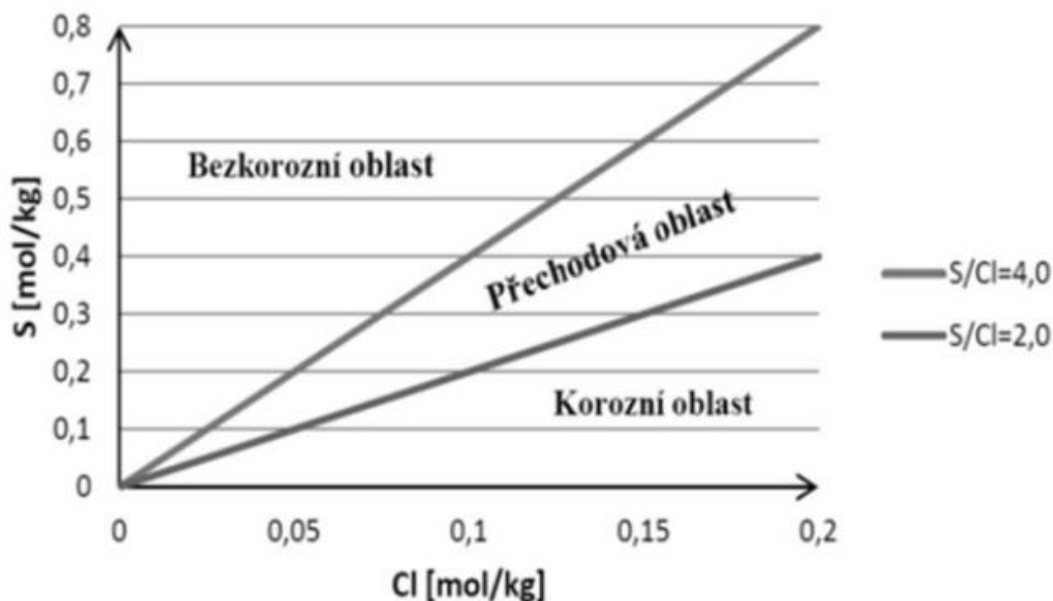
Předmět z vnějšího pohledu nevykazuje žádné mechanické změny, ale uvnitř kvůli hromadění jamek vznikají koncentrátoři napětí [29]. Množství nežádoucích iontů pronikajících do vnitřních struktur součásti nemusí být markantní, a přesto se může v součásti v krajních případech náhle objevit díra, která zapříčiní selhání funkčnosti součásti, případně i celé sestavy [32]. Otvor v součásti je extrémní případ toho, co může větší počet jamek v materiálu způsobit.

Důlkovou korozi lze spatřit především u materiálů, které jsou pokryty ochrannou pasivační vrstvou tvořenou pórovatou texturou, kam agresivní látka, jakou chlor a jeho sloučeniny jsou, proniká [29]. Příznačné pro tento typ koroze je, že převládá u vodorovných ploch. Z toho vyplývá, že u svislých se tolik nevyskytuje. Souvislost s touto vlastností může mít hromadění chloridových produktů na jednom místě [29]. Koroze se pravděpodobněji projeví u fází, které jsou v klidu (například na dně nádrže), než u fází, které proudí a míchají se [29]. K „pittingu“ je zapotřebí jistá inkubační doba, po kterou chlorové ionty pronikají do spodních vrstev kovu a postupně ho znehodnocují [32].

Palivo obsahující chlor po spálení nastartuje degradaci materiálu, jejíž účinky jsou závislé nejen na množství uvolněné látky, ale také na lokálních provozních podmínkách, které se podílejí na rychlosti úbytku hmoty při mechanismu korozního působení [12]. Z tohoto důvodu se zvláště posuzuje koroze v oblasti ohniště, přehříváků páry a oblasti takzvané nízkoteplotní koroze [12].

Projev korozního působení současně ovlivňují nežádoucí příměsi v biopalivu v podobě chloru a síry. Intenzivnější koroze proto hrozí při spálení paliva s malým obsahem síry (většinou se jedná o biomasu) nebo při aditivním odsiřování, což se děje při použití fluidního kotle [33].

Pokud vzájemný podíl těchto dvou prvků (síra/chlor) přesáhne hodnotu čtyři, koroze se neprojevuje. Naopak při vzájemném poměru menším, než dva je koroze nevyhnutelná a pokud spadne poměr do intervalu mezi hodnotou dva a čtyři, tak záleží na dalších parametrech. Výše popsanou skutečnost zobrazuje obrázek 5, na kterém jsou vyznačeny hraniční křivky podílu těchto dvou prvků. [34]



Obrázek 5 Diagram chlorové koroze [33]

Další části kapitoly pojednávají o chlorové korozi při spalování uhlí. Problematika a projev chlorové koroze při spalování uhlí je obdobná jako při spalování biomasy s tím rozdílem, že se situace pohybuje v jiných koncentračních hladinách, a proto je koroze při použití paliva z biomasy mnohem výraznější.

3.1.1 Způsob uvolňování chloru z paliva

Účinky chloru na korozi teplosměnných ploch kotlů elektrárenských a teplárenských zařízení se dříve tolik nediskutovaly, protože úbytek materiálu nebyl v tak velkém rozsahu, aby vyvolal pozornost [13]. Dnes se o této záležitosti ví a řeší se především u kotlů s fluidním ohništěm, u kotlů s aditivním odsiřováním ve spalovací komoře, u kotlů spalujících biomasu a u kotlů na spalování fosilních paliv s přídatným spalováním odpadů nebo biomasy [12].

Dříve se uvažoval chlor ve fosilních palivech jenom ve formě chloridu sodného, draselného nebo vápenatého. Současné výzkumy naznačují, že chlor se objevuje nejméně v pěti formách. V organické podobě se vyskytuje jako organohalogenové sloučeniny, v anorganické podobě potom jako samostatné minerály, které v sobě zahrnují chlor, příměs v minerálech, chloridové anionty nebo rozpuštěné soli ve vlhkosti v palivu [33].

Během testování uhlí s vyšším podílem chloru (0,54 % až 0,83 %) se stanovilo, že chlor se uvolnil za přibližně 200 ms z částic o maximální velikosti 300 μm , které reprezentují 99 % částic uhlí, které je spalováno v práškových kotlích [35].

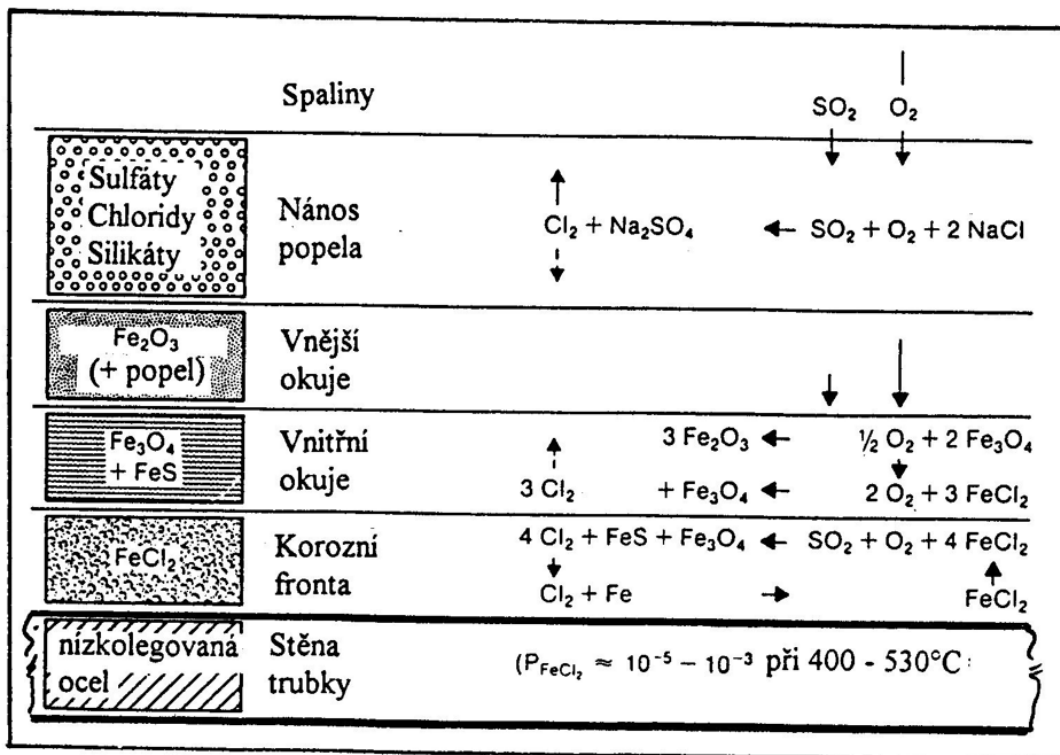
Jiná měření ukázala, že chlor se uvolňuje hlavně ve formě HCl v četnosti 80 ppm⁸ na každých 0,1 % Cl v uhlí. Měření rovněž ukázala, že pro uvolnění (40 až 60) % chloru v podobě HCl stačí velmi nízká teplota přibližně 258 °C. [12]

3.1.2 Koroze v oblasti ohniště

Ohniště je popisováno jako prostor, kde hoří palivo, a tím dochází k přeměně energie na teplo, které se později dále využívá. Teplota stěny v této oblasti se pohybuje okolo 400 °C a teplota spalin dosahuje hodnoty až 1400 °C, jejímž následkem je, že se v této sekci bude objevovat vysokoteplotní koroze [4], [12].

Průběh vysokoteplotní koroze popisuje obrázek 6. Zásadní je výskyt volného Cl₂ a HCl v přímém spojení s materiálem teplosměnné plochy [33]. Základním principem degradace trubky je především tvorba chloridu železitého (FeCl₃) a chloridu železnatého (FeCl₂) na povrchu výhřevné plochy, zplyňování chloridu železnatého v souvislosti s lokální provozní teplotou [13]. Následně se chloridy železa rozkládají reakcí s kyslíkem a oxidy síry, které difundují ze spalin ke stěně trubky [36]. Pokud materiál vlivem koroze ubývá tempem 0,25 mm/10 000 h, označuje se tento proces za normální korozi a za silnou se považují rychlosti koroze od 1,00 mm/ 10 000 h do 5,00 mm/ 10 000 h [13].

⁸ ppm = parts per milion = částic v jednom milionu



Obrázek 6 Mechanismus vysokoteplotní koroze [35]

Na základě výše popsaného systému se oxid železa vytváří ve vzdálenosti od stěny trubky a zabraňuje tak vzniku ochranné uzavřené pasivační vrstvy Fe_3O_4 na povrchu oceli [33]. Na vnějších vrstvách povrchu stěny například na okujích nebo nánosech dochází ke spotřebě kyslíku, což vytváří redukční atmosféru na korozní frontě [12]. Tato atmosféra podněcuje tvorbu chloridu železa na stěně trubky. Po sulfatizaci chloridů obsažených v popelovém nánosu vzniká dostatečně vysoký parciální tlak chloru na rozhraní mezi okujemi a materiálem stěny [35]. To pak vede k cyklickému koroznímu procesu.

Provozní podmínky, které zvyšují riziko napadení ocelových trubek výparníku vysokoteplotní korozi jsou: nedokonalé spalování, přímý dotek plamene nebo dopad částic paliva na stěnu, vysoký obsah chloru v palivu, slabé chlazení stěny prouděním, silný vnitřní nános uvnitř trubky a vysoký tepelný tok [35].

Pro snížení koroze v oblasti ohniště lze podniknout určitá opatření, která zmírní účinky chloru, ale nemohou ji zcela odstranit. Zaprvé se doporučuje vhodně izolovat stěny výparníku za pomoci žáruvzdorné vyzdívky [37]. Zadruhé je podstatné správné řízení spalovacího procesu, což zahrnuje zabránění vzniku redukčního prostředí při styku spalin s trubkami výparníku a také vhodné mletí paliva a volba vhodného hořáku [12]. Dalšími možnostmi, jak se bránit proti korozi, jsou nepřekročení bezpečné teploty stěny varnice a použití vyhovující oceli [35]. Běžně se používají oceli třídy 12 a 15, které nevykazují vysokou odolnost proti chlorové korozi [37]. Při předepisování materiálu se nesmí též zapomenout na dostatečně velké přídavky materiálu na korozi, které zohledňují úbytek tloušťky stěny trubky. Obecně je možné tvrdit, že vysoce legované oceli vykazují vyšší odolnost než uhlíkaté oceli [37].

3.1.3 Vysokoteplotní koroze v oblasti přehříváku a mezipřehříváku

Pro přehřátí páry z výparníku na požadované parametry a pro zvýšení účinnosti celého cyklu se používají přehříváky [38], [4]. Spalování v této oblasti je již dokončeno, teploty spalin nabývají nižších hodnot než v ohništi (900 °C až 1150 °C) a maximální teplota na povrchu trubek se udává mezi 600 °C a 650 °C [12].

Uvnitř potrubí při této povrchové teplotě již dochází k vytvoření tekutých síranů, chloridů a derivátů alkalických kovů, které se usazují na stěnách trubek [39]. Tyto látky nejenže reagují s oxidem uhličitým a urychlují proces koroze, ale také se na ně lepí další nánosy usazenin, které omezují přenos tepla potrubím [35]. Vrstvení nežádoucích látek v potrubí může v krajních případech vést až k odstávce kotlu, aby proběhlo vyčištění a uvolnění průchodu spalin trubkou [39]. Vilimec [12] uvádí, že po provedení rozsáhlých měření přehříváků z austenitické oceli byl určen empirický vztah mezi rychlostí koroze (v jednotkách nm/h) a teplotou kovu, teplotou plynu, polohou trubky v proudu spalin, obsahem chloru v palivu i chemickým složením oceli. Tento vztah popisuje rovnice (3.1) [12].

$$R = K \cdot L \cdot B \cdot (Cl - a) \cdot (T_m - b)^c \cdot (T_g - d)^e \quad [\text{nm/h}] \quad (3.1)$$

Významy jednotlivých veličin:

R – rychlost koroze

K, a, b, c, d, e – empiricky odvozené konstanty [–]

Cl – obsah chloru v palivu [% hmotnosti]

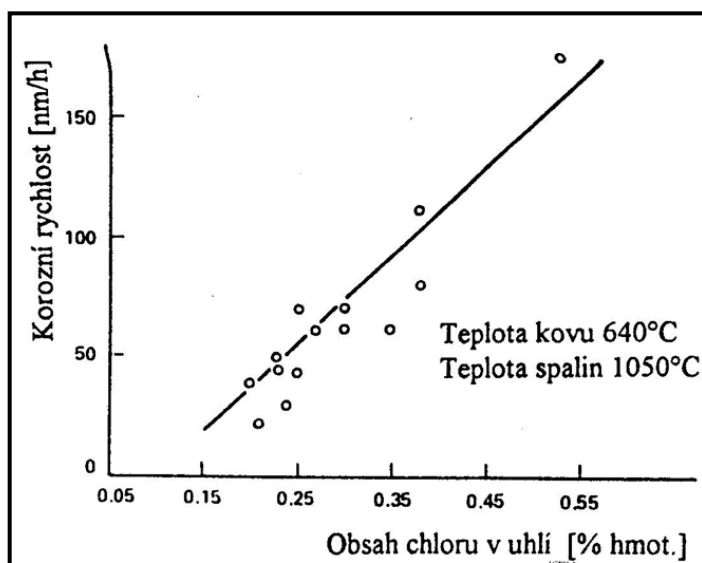
T_m – teplota na povrchu kovu [°C]

T_g – teplota spalin [°C]

L – parametr „určující trubky“ ve svazku [–]

B – proměnná stanovující slitinu, ze které je trubka vyrobena [–]

Obrázek 7 ilustruje závislost v podobě přímé úměry mezi rychlostí koroze a obsahem chloru v palivu. Což znamená, čím více chloru se v palivu nachází, tím rychlejší úbytek materiálu lze očekávat.



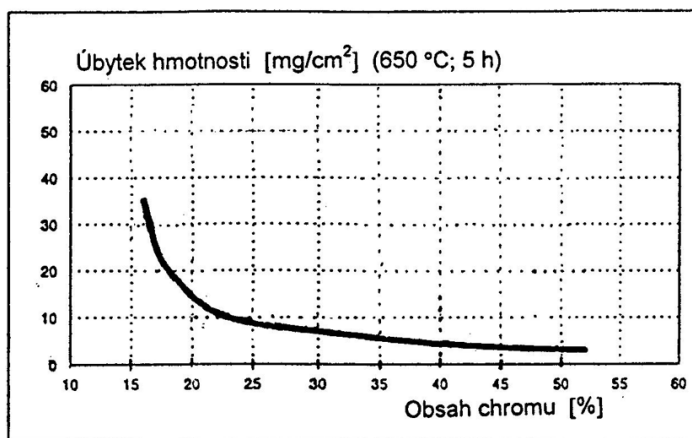
Obrázek 7 Rychlost vysokoteplotní koroze u přehříváků páry [12]

Faktory zvyšující pravděpodobnost výskytu koroze jsou velmi diverzitní – od vysokého podílu chloru v palivu přes zvýšenou teplotu stěny, cyklické namáhání, rychlé najíždění kotle do provozu až po nedokonalé spalování [35]. Je nutné učinit opatření týkající se teploty stěny trubky a ideálních podmínek provozu kotle, aby přehřívák dlouho a bezporuchově vydržel v systému. Teplota stěny značně ovlivňuje úbytky materiálu, a proto je na místě dodržovat předem stanovenou bezpečnou hodnotu teploty na stěně trubek. Tato provozní podmínka musí být striktně plněna, aby se ani lokálně nevyvolávalo riziko rychlejší degradace trubek [37]. Pro zachování ideálního prostředí během provozu je nezbytné zajistit tyto předpoklady [12]:

- dostatečné chlazení trubky přehříváku
- dohlížení na čistotu páry, aby se netvořily usazeniny na vnitřní stěně trubky
- správně řízený proces spalování
- omezení lokálně zvýšeného tepelného namáhání

Dalším způsobem, jak prodloužit životnost přehříváku, je výběr vhodného materiálu, ze kterého je součást tvořena. Volba materiálu probíhá především s ohledem na mez pevnosti při dané teplotě stěny. Následně se požaduje vysoká odolnost proti korozi na straně páry, a hlavně na straně spalin. [33]

Nesmí se též opomíjet tzv. přídavek k tloušťce stěny, který se stanovuje výpočtem podle očekávaného úbytku tloušťky stěny při probíhající chlorové korozi na daném místě [33]. Obrázek 8 ukazuje, že rychlost koroze významně snižuje vyšší množství chromu v oceli. Nejvýraznější vliv má chrom do 25 %, pak už je jeho působení takřka zanedbatelné [12].



Obrázek 8 Působení chromu na rychlost vysokoteplotní koroze [12]

3.1.4 Koroze v oblasti takzvaného „studeného konce kotle“

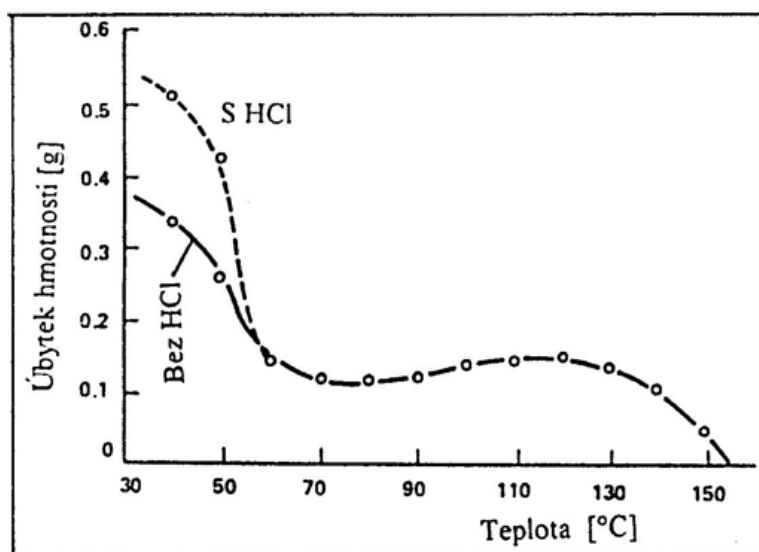
Studený konec kotle je označení pro teplosměnné plochy, u kterých se objevuje riziko kondenzace složek spalin (HCl nebo SO₃) [40]. V praxi lze studeným koncem označit ekonomizéry nebo přehříváky. Teplota těchto povrchů bývá nižší, než je teplota rosného bodu produktů vzniklých spalovacím procesem, a proto tyto produkty kondenzují a způsobují agresivní nízkoteplotní korozi [41]. Vedlejším jevem kondenzace v této části kotle je nalepování popílku a vznik usazenin, které při styku s vodní párou mohou zabránit průtoku spalin v potrubí [33].

Za nejškodlivější prvek při nízkoteplotní korozi se považuje síra, která se při spalování sloučí v oxid siřičitý (SO_2), kyslík se rozkládá na jednotlivé atomy kyslíku, a následně se oxid siřičitý sloučí s volnými atomy kyslíku na oxid sírový (SO_3) [42]. Tvorba oxidu sírového je podmínkou nízkoteplotní koroze. Oxidy síry smíchané s vodní párou vyvolávají reakci, na jejímž konci je vznik kyseliny siřičité (H_2SO_3) a kyseliny sírové (H_2SO_4) [42]. Celý proces tvorby oxidů a kyselin je popsán rovnicemi (3.2) až (3.5) [41].



Během spalování tuhých biopaliv se upozorňuje na nebezpečný výskyt chloru. To stejné platí pro studený konec kotle. V článku [42] je uvedeno, že při zvyšování koncentrace Cl v palivu se dospělo do fáze, během které se začaly vytvářet různé hygroscopické (schopné snadno pohlcovat vodu) soli, například chlorid zinečnatý (ZnCl_2) nebo chlorid vápenatý (CaCl_2), příznačné pro nízkoteplotní korozi. Tvorba těchto solí též úzce souvisí s vlhkostí par proudících v této části kotle [43]. Různé soli potřebují různou úroveň relativní vlhkosti, aby se z nich staly roztoky a mohly se podílet na nízkoteplotní korozi [43]. Z výše uvedených tvrzení vyplývá, že nízkoteplotní koroze je ovlivněna množstvím páry, složením spáleného paliva a teplotou rosného bodu jednotlivých složek spalin.

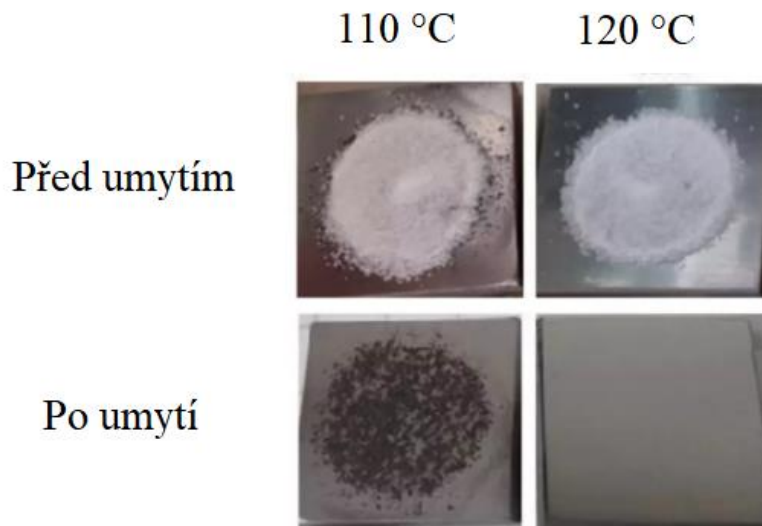
Vilimec [12] poukazuje na roli teploty, při které látky proudí studeným koncem kotle. Na obrázku 9 lze vidět, že vzorky paliva bez HCl se chovají podle očekávání a objevují se dvě maxima rychlosti koroze. Jedno maximum je při podkročení rosného bodu kyseliny sírové a druhé při dosažení rosného bodu vody [35]. Po přidání HCl se na průběhu rychlosti koroze při teplotě vyšší než 80 °C nic nezměnilo, ale druhé maximum v oblasti nižších teplot je výrazně ovlivněno příměsí kyseliny chlorovodíkové.



Obrázek 9 Úbytek hmotnosti oceli v závislosti na teplotě [12]

Z obrázku 9 také vyplývá, že rosný bod kyseliny chlorovodíkové se nachází v intervalu teplot (60–70) °C. Taktéž lze tvrdit, že při vyšších teplotách se vliv HCl neprojeví a je vytěsněn vlivy H₂SO₄. Při teplotách pod 80 °C se situace obrací a HCl vytěsňuje H₂SO₄. Kyselina chlorovodíková nijak neovlivňuje teplotu rosného bodu kyseliny sírové. [12]

Holmblad [44] zkoumá nízkoteplotní korozi způsobenou KCl za podmínek dvou různých teplot (110 °C a 120 °C) při 80% množství vodní páry v KCl. KCl se nechá působit na uhlíkatou ocel 24 hodin, poté se chlorid draselný umyje a výsledky je možné zhodnotit na obrázku 10.



Obrázek 10 KCl na uhlíkaté oceli po 24 hodinách s množstvím vody 80 %; upraveno dle [44]

Při teplotě 110 °C se jednoznačně projeví účinky „pittingu“, ale při teplotě 120 °C se žádné účinky neprojeví [44]. Pokus demonstruje, jak silně je provázáno množství vody obsažené ve spalinách a teplota teplosměnných ploch studeného konce kotle s projevy nízkoteplotní koroze.

Studený konec kotle velmi ovlivňuje teplota kondenzace par ve spalinách, a proto je na místě dodržovat teplotu stěn teplosměnných ploch a spalinových kanálů. Nemělo by docházet k porušování doporučených provozních podmínek kotle, především při najíždění kotle a odstavení kotle. Tyto dva stavy jsou pro provozní režim nejkritičtější. I když by to nemělo být primární řešení problémů s korozi, řešení nabízí výběr vhodnějšího druhu materiálu, především teplosměnných ploch a spalinových kanálů, nebo nátěr patřičnými povlaky či pogumování. [12]

3.1.5 Koroze u kotlů s fluidním ohništěm

Charakteristickým rysem fluidních kotlů je spalování paliva ve fluidní vrstvě, kterou utváří palivo, popel, odsiřovací aditivum a písek pro stabilizování procesu spalování [4]. Vznik typické tekuté vrstvy zapříčiňuje proud plynu pórovitým dnem [45]. Při zvyšování rychlosti tekutiny postupně narůstají aerodynamické síly, které se při určité prahové rychlosti fluidizace vyrovnají tíhové síle působící na částice [45]. Částice tuhé fáze se uvolňují a navzájem mísí [4].

Fluidní vrstva nabývá vlastností příznačných pro kapaliny (teče, udržuje hladinu, má hydrostatický tlak), i když je tvořena pevnými látkami [4].

Během spalování paliva v kotlích s fluidním ohništěm byly rozlišeny tři druhy koroze:

- Vysokoteplotní chlorová koroze v oblasti proudění se silnými erozivními účinky;
- Vysokoteplotní chlorová koroze pod nánosy v oblastech s uklidněným prouděním;
- Chlorová koroze u odstaveného kotle [35].

Jako jediná technologie poskytuje tekutá vrstva ohniště ideální podmínky pro snižování emisí SO_2 přimícháváním vápence do spalovaného paliva [4]. Regulace oxidů síry, tzv. odsiřování, je prováděno dvěma způsoby. První způsob odsiřování využívá vápno obsažené v popelu spáleného paliva [33]. Pro splnění emisního limitu SO_2 první způsob nestačí, a proto se do paliva přidává vápenec, aby bylo dosaženo vhodného požadovaného poměru Ca/S [12]. Pokud se dávkuje do hořlavé směsi vápenec, mění se mechanismus koroze. Během koroze nedochází k přeměně chloridů na sulfáty, ale na ochlazovaných teplosměnných plochách započne zkapalňování chloridů, které nasměrují korozní mechanismy i při malém množství chloru v palivu [12]. Napadení ohniště korozí probíhá především lokálně [35].

Ne všechno vápno při odsiřování zreaguje, a proto zbylé vápno reaguje s chlorem za vzniku chloridu vápenatého (CaCl_2). Tomuto jevu napomáhají vysoké teploty v oblasti ohniště i samotné odsiřování spalin. Výsledkem tohoto průběhu je podpora korozních procesů v oblasti ohniště a přehříváků, kde probíhá koroze stejně jako u práškových kotlů, s tím rozdílem, že je nutné zohlednit vyšší obsah kalcia v nánosech na trubkách. [12]

Aby se omezila koroze u kotlů s fluidním ohništěm, navaří se například ochranná vrstva v místech s vyšší pravděpodobností vzniku trhlinek. V oblasti výparníku se jako opatření používá vyzdívka z karbidu křemíku (SiC) a pro předejití koroze z důvodu dlouho odstaveného kotle je jednoduše snaha se těmito odstávkám vyvarovat v co největší míře. Mimo tyto zásahy se klade důraz na správný provoz kotle, ať už se jedná o dávkování vápence nebo o přívod vzduchu. [12]

4 Metody stanovení chloru v palivu

Z poznatků uvedených v kapitole 1 vyplývá, že nejvyšší procentuální zastoupení chloru v palivech mají biopaliva z biomasy a tuhá alternativní paliva. TAP nelze spalovat samostatně, a proto je nejdůležitější stanovovat hodnoty chloru v palivech vyrobených z biomasy. Určení chloru v topivu probíhá ve dvou fázích. První krok se zaměřuje na rozklad paliva a najímání jeho plynných kyselých komponent do roztoku, aby poté mohl proběhnout druhý krok postupu, stanovení konkrétních sloučenin v roztoku detekčními metodami [28].

Pro vyčištění nádob, ve kterých probíhá rozklad biopaliva, a zároveň pro zpřesnění metod se používá slepý pokus. Slepý pokus spočívá v provedení všech kroků postupu jako při standardním měření s tím rozdílem, že se vynechá přidání testovacího vzorku [46]. Tímto způsobem se stanoví obsahy chloru a dalších prvků v činidlech použitých při zkoušce i znečištění ze zařízení a vzduchu laboratoře. Naměřené množství musí být nepodstatné vzhledem k množství obsaženém ve vzorku paliva. Výsledek slepého pokusu se musí odpočítat od výsledného obsahu látky ve vzorku. [28]

Před prvním měřením je nezbytné provést kalibraci přístroje, aby se při experimentu dosahovalo konzistentních výsledků, které jsou zatíženy stejnou nejistotou měření. To také znamená, že kalibrace se musí provádět pokaždé stejným způsobem. Během první analýzy vzorku se dle pokynů výrobce vytvoří kalibrační funkce, která se podle nutnosti může upravovat i v průběhu analýzy. Přístroj se zkontroluje a provede se opakovaná analýza CRM (certifikovaného referenčního materiálu), ze které se zkonstruuje kontrolní tabulky. Jakmile se provede první rozbor, předepíše se vztah mezi naměřenými veličinami a veličinami referenčními. [28]

Konečný obsah chloru v bezvodém stavu se po měření určí z rovnice (4.1) [47]:

$$w_{Cl,d} = \frac{(c_r - c_0) \cdot V}{m} \cdot 100 \cdot \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad [\%] \quad (4.1)$$

Významy jednotlivých veličin:

$w_{Cl,d}$ – hmotnostní podíl chloru [%]

c_r – koncentrace chloridu v roztoku [mg/l]

c_0 – koncentrace chloridu v roztoku slepého vzorku [mg/l]

V – objem roztoku [l]

m – hmotnost použitého zkušebního podílu vzorku [mg]

M_{ad} – obsah vody ve zkušebním podílu vzorku [%]

Rovnice (4.1) v sobě zahrnuje obsah vody ve vzorku paliva, a proto je nezbytné toto množství znát. K určení obsahu vody v palivu se používá například metoda sušení v sušárně podle normy ČSN EN ISO 18134-1 [2].

4.1 Rozklad biopaliva

4.1.1 Spalování v uzavřené spalovací tlakové nádobě

Rozklad paliva probíhá spalováním v kyslíkové atmosféře a následným odběrem všech kyselých složek do absorpčního roztoku. Výhodou této metody je možnost spolu s obsahem chloru určit také množství spalného tepla a výhřevnosti vzorku. [28]

Pro tuto metodu je zapotřebí demineralizovaná voda, čistý kyslík, látka podporující spalovací proces (je povoleno používat například kyselinu benzoovou, polyethylenové sáčky, parafinický olej nebo acetobutyátové kapsle) a zkušební vzorek paliva, jehož nominální rozměr nesmí přesahovat hodnotu 1 mm a chystá se podle normy ČSN EN ISO 14780. [28]

Jako pomůcky pro tuto metodu slouží:

- Analytické váhy s citlivostí 0,1 mg;
- Lis na pelety, který je schopen lisovat pelety s přibližným průměrem 13 mm;
- Spalovací tlaková nádoba, která těsní, aby při spalování neunikaly plyny do okolí. Požaduje se, aby konstrukční řešení nádoby umožňovalo snadné vyprázdnění obsahu nádoby po spalovacím procesu. Vnitřní povrch je povoleno vyrábět z jakéhokoli materiálu, který neovlivňuje chování látek během hoření ani s nimi nereaguje, například korozivzdorná ocel;
- Kelímek z křemenného skla, odměrné baňky, válce, zkrátka obecné vybavení laboratoře. [28]

Samotná metoda začíná odvážením přibližně 1 g paliva, poté se vyrobí slisováním peleta, která drží pevně při sobě a zváží se na analytických váhách [48]. Vzorek se následně přenesení do kelímku z křemenného skla, který se položí do spalovací tlakové nádoby na stanovené místo. Do nádoby se přidává 1 ml vody, ale není to striktním pravidlem. Podle normy [28] se smí použít větší množství vody, nebo naopak taky žádné. Před zahájením hoření se utáhne víčko a do nádoby se přivede kyslík, který v nádobě zvýší tlak na hodnotu 30 barů [48]. Po dokončení procesu se nejprve nádoba odtlakuje, pak se obsah přelije do odměrné baňky. Nakonec se kelímek i nádoba pečlivě omyjí vodou tak, aby se popel vzniklý při spálení transportoval společně s vodním výplachem do odměrné baňky a baňka se naplnila po značku určující konkrétní hodnotu objemu. [28]

4.1.2 Rozklad v uzavřené nádobě

Za použití této metody se vzorek rozloží pomocí činidel, teploty a tlaku. Existují dvě cesty postupu při použití této metody. První je provést rozklad přímo na vzorku paliva a druhá používá popel vypálený na 550 °C. [46]

K této metodě je nutné si připravit deionizovanou vodu, kyselinu dusičnou (HNO_3) o koncentraci vyšší než 65 %, peroxid vodíku (H_2O_2) s koncentrací 30 %, 40% kyselinu fluorovodíkovou (HF), se kterou se musí pracovat velmi obezřetně, protože je zdraví škodlivá, kyselinu boritou (H_3BO_3) o koncentraci 4 % a certifikovaný referenční materiál, kterým se metoda zkalibruje (vhodný je list špenátu nebo rajčete, případně jehličí z borovice). [46]

Aparaturu pro tento experiment tvoří:

- Ohřívací pec vhodná pro rozklad materiálu. Doporučuje se odporová pec, kterou je povoleno užívat nad teploty 220 °C s přesností ± 10 °C, nebo mikrovlnná trouba vyrobená pro laboratorní účely a vybavená teplotním čidlem;
- Analytické váhy s přesností na 0,1 mg;
- Plastová odměrná baňka;
- Nádoba sloužící pro rozklad paliva (obvykle vyrobená z teflonu). [46]

Rozklad se provádí dvěma způsoby. První postup je provedení výluhu přímo na vzorku paliva. Rozemletý stejnorodý vzorek (500 mg) odvážený s přesností 1 mg se smíchá s 8,0 ml HNO₃, 1,0 ml HF a 4,0 ml H₂O₂⁹ [28]. Před uzavřením nádoby se směs nechá odstát alespoň pět minut, aby se předešlo příliš rychlému nárůstu tlaku, který by mohl překročit limit únosnosti a poškodit nádobu [46]. Po uzavření nádoby se začne s pomalým ohřevem. Podle dostupné laboratorní techniky se volí dva způsoby ohřevu:

- Při ohřevu v odporové peci se výluh postupně ohřívá po dobu jedné hodiny na teplotu 220 °C (hodnota je vztažena k teplotě pece ne vzorku) a další jednu hodinu se na této teplotě udržuje.
- Použití mikrovlnné trouby je obdobné, ale s kratší délkou trvání. Prvotní ohřev se provádí na teplotu 190 °C (hodnota teploty je vztažena k teplotě vzorku) po dobu 15 minut a v druhém kroku se tato teplota udržuje dalších 20 minut. [46]

Po ohřevu následuje vychladnutí směsi až na teplotu v místnosti, aby se přidala kyselina boritá do směsi a zneutralizovala účinky kyseliny fluorovodíkové. Následně se nově vzniklý výluh znovu ohřeje podle použité techniky těmito způsoby:

- Odporová pec se zprudka ohřeje na teplotu 180 °C a na této teplotě setrvá 15 minut.
- Mikrovlnná trouba se rychle ohřeje na 150 °C a na této teplotě setrvá 15 minut. [46]

S koncem reohřevu směsi dochází k vychlazení a přesunu výluhu do odměrné baňky. Nádoba, v níž výluh do té doby setrval, se pečlivě vypláchne a získaná voda se také přidá do odměrné baňky. Objem baňky se doplní patřičným množstvím deionizované vody s ohledem na metodu detekce. [46]

Druhý postup rozkladu je pomocí popela získaného žiháním při teplotě 550 °C. Popel se musí připravit přesně podle normy ČSN EN ISO 18122, aby nedocházelo k ovlivnění metody [49]. Po získání dostatečného množství popela se odměří 50 mg popela s přesností 0,1 mg a přidá se 3,0 ml HNO₃, 2,0 ml HF a 2,0 ml H₂O₂. Směs se nechá odstavit stejně jako v případě prvního postupu a poté se nádoba zavře. Ostatní kroky metody se shodují s postupem popsáním výše (ohřev, vychladnutí, neutralizace HF, reohřev, vymytí nádoby a přelití výluhu do odměrné baňky s doplněním o deionizovanou vodu). [46]

⁹ Norma [46] uvádí nižší množství peroxidu, ale pro zabránění úniku chloru z výluhu je vyšší dávka opodstatněná.

4.1.3 Vylepšená metoda Eschka

Standardní rozklad metodou Eschka spočívá v žíhání vzorku se směsí Eschka v oxidační atmosféře tak, aby z chloru v palivu vznikaly chloridy, které se za přispění kyseliny dusičné získají ve formě výluhu a detekují se dalšími metodami [50].

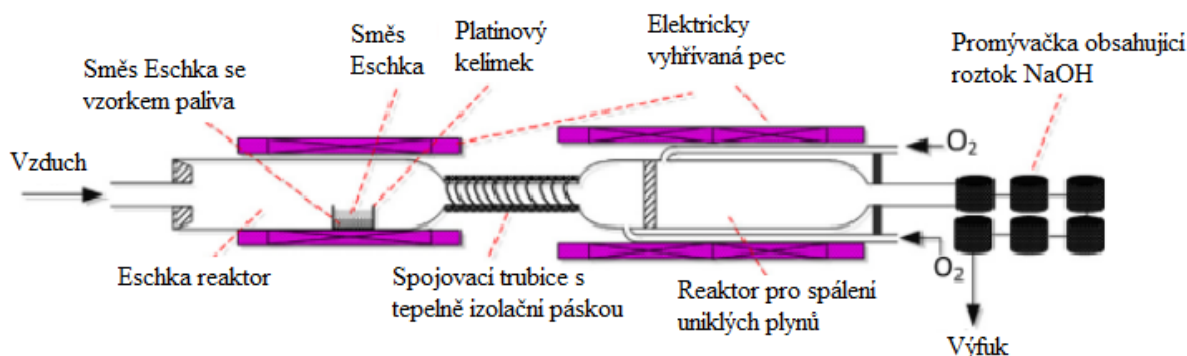
Tradiční Eschkova metoda i ostatní spalovací metody mohou vést k chybám měření z důvodu částečného úniku chloru, a proto byla vytvořena vylepšená Eschkova metoda, která se v základu opírá o tradiční způsob analýzy, ale je vylepšená o přeměnu uniklého chloru na kyselinu chlorovodíkovou a pomocí roztoku hydroxidu sodného uniklý chlor zachycuje. [51]

Na tento experiment je zapotřebí vzorek paliva, Eschkova směs, kterou tvoří vyžíhaný oxid hořečnatý (MgO) a bezvodý uhlíčan sodný (Na_2CO_3) v poměru 2:1 [50]. Dalšími látkami, které se objevují v experimentu, jsou vzduch, roztok hydroxidu sodného (NaOH) a dva proudy kyslíku, které slouží pro spoluspalování uniklého chloru z první komory [51].

K pokusu se využije:

- Analytické váhy s přesností 0,1 mg;
- Odměrné laboratorní sklo;
- Elektricky vyhřívaná pec;
- Platinový kelímek o objemu přibližně 25 ml;
- Skleněná spojovací trubice s tepelně izolační páskou;
- Promývačka;
- Dvě komory, ve kterých bude probíhat spalování. [51]

Nejprve se na analytických váhách odváží 150 mg zkušebního podílu vzorku, který je smíchán se 300 mg Eschkovy směsi v platinovém kelímku [51]. Kelímek se jemně poklepe, aby se obsah urovnal a přidá se ještě jeden díl směsi Eschka (200 mg) tak, aby rovnoměrně kryla vzorek v nádobě [50]. Platinová miska se vloží do elektricky vyhřívané pece předehřáté na teplotu 675 °C po dobu dvou hodin, kam proudí vzduch o průtoku 2 l/min [51]. Spojovací trubka je předehřátá na 975 °C a nádoba na spálení uniklých částic se předehřívá na teplotu 675 °C stejně jako reaktor s kelímkem [51]. Proud spalin z první nádoby se přivádí do druhého reaktoru, kam proudí dvěma trubičkami kyslík o průtoku 400 ml/min [51]. Ve druhé komoře s kyslíkem probíhá znovu spalovací proces, při kterém vznikne z uniklého chloru kyselina chlorovodíková, která je zachycena roztokem NaOH ve formě chloridů v promývačce [51].



Obrázek 11 Schéma vylepšené metody Eschka; upraveno dle [51]

4.1.4 Spalování za vysoké teploty v trubkové peci

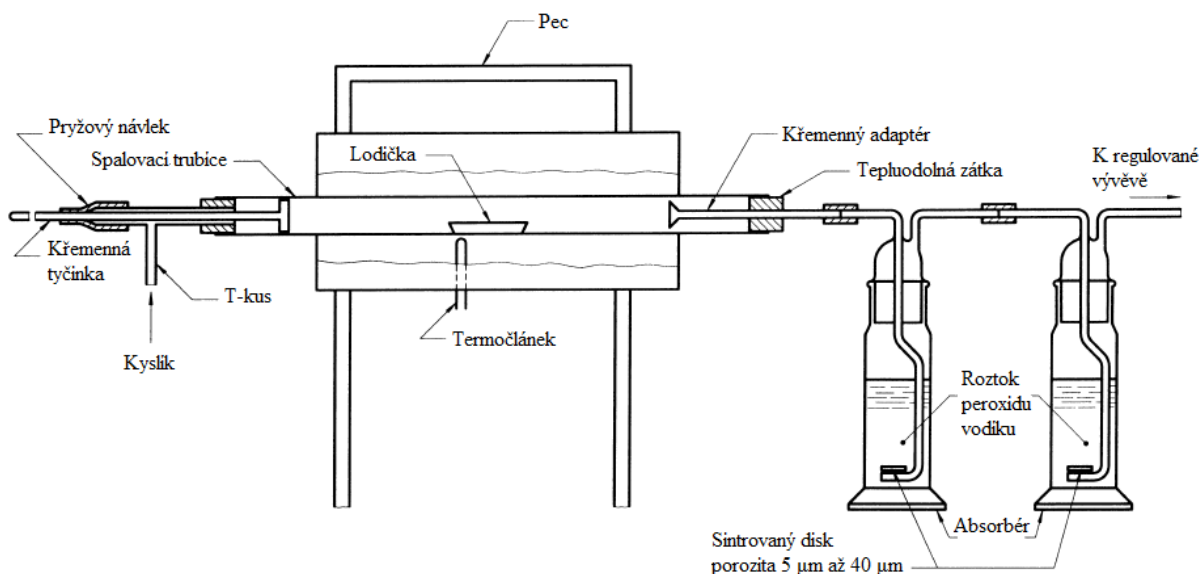
Princip metody tkví ve spalování navážky vzorku paliva v trubkové peci za vysoké teploty (přes 1 000 °C) [52]. Plyny vyvolané spalováním se extrahují peroxidem vodíku (H_2O_2) a konečný obsah chloru se stanovuje jednou z metod detekcí [53]. Použití této metody přináší své riziko v podobě nedokonalého spálení směsi, což vede k nepřesnosti výsledků [52]. Na druhou stranu je tato metoda snadná, poměrně rychlá a opakovatelná [52].

Během rozkladu se použije vzorek spalovaného paliva, jemně mletý oxid hlinitý (Al_2O_3), peroxid vodíku (H_2O_2), kyslík (O_2) a roztok směsného indikátoru, který tvoří methylčerveně a methylenová modř [53].

Metoda využívá těchto přístrojů (taktéž na obrázku 12):

- Analytické váhy s přesností 0,1 mg;
- Pec vytápěna elektricky nebo odporově schopna vydržet teplotu 1350 °C;
- Spalovací trubice;
- Spalovací lodička z porcelánu;
- Drát odolávající teplotě pro vytažení lodičky z pece;
- Křemenná nebo ocelová tyčinka, se kterou se lodička během procesu posouvá;
- Absorbér pro jímání žádaných látek. [53]

Před zahájením spalování se pec rozehřeje na teplotu 1 050 °C a během zahřívání pece se odváží 200 mg pevného paliva. Navážené palivo se nanese do lodičky a rovnoměrně se rozprostře. Stejným způsobem se nanese přibližně 200 mg oxidu hlinitého. Než se vloží směs do trubky, je nutné přidat roztok peroxidu do absorbérů, zkontrolovat teplotu pece a nastavit proud kyslíku na hodnotu 400 ml/min. Porcelánová loď se směsí se vloží na okraj trubky a postupně se posouvá křemenným adaptérem směrem do středu trubky, kde je nejvyšší teplota. Kompletní doba spalování činí 40 minut. Poté se drátem vyndá lodička ven z trubky, nechá se vychladnout, všechny pomůcky se umyjí a roztok z umývání se nalije do absorbéru. [52]



Obrázek 12 Schéma spalování v trubkové peci; upraveno dle [53]

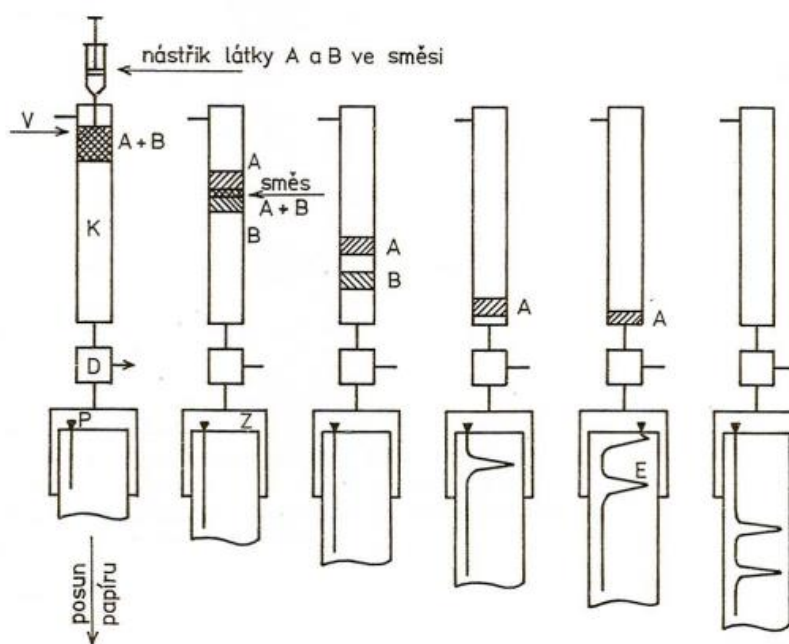
4.2 Metody detekce

V dnešní době, kdy je dostupnost prostředků téměř neomezená, se využívá celá řada technik pro zjištění elementárního obsahu roztoku. Tato podkapitola je věnována nejpoužívanějším analýzám, které se podílely na tvorbě normy ČSN EN ISO 16994 (v seznamu zdrojů [28]).

4.2.1 Kapalinová chromatografie iontů

Chromatografie tvoří nejběžnější část všech detekčních metod. Pracuje se dvěma nemísitelnými fázemi: První se nazývá mobilní fáze, která se pohybuje, druhá nese název stacionární a setrvává v klidu [54]. Obecně se pro jakoukoli stacionární fázi používá název sorbent a pro jakoukoli pohyblivou část eluent [54]. Jako sorbent u kapalinové chromatografie se používá měnič aniontů (anex) a jako mobilní fáze se upotřebí vodné roztoky hydroxidů nebo roztoky solí slabých jednosytných nebo dvojsytných kyselin (například uhličitany nebo hydrogenuhličitany) [55]. Při této metodě se z podílu vzorku odstraní nerozpuštěné látky, pokud brání v provedení zkoušky a sledované anionty jsou vyseparovány kapalinovou chromatografií, kterou následuje detekce vodivostním detektorem (CD) [55].

Princip separace vzorku, který obsahuje více zkoumaných složek, se odehrává v koloně. Kolona se zaplní sorbentem a přidá se mobilní fáze, která začne postupovat sorbentem určitou rychlostí. Na začátek kolony se přivede vzorek o více složkách a ty postupují kolonou. V pohybu složkám napomáhá mobilní fáze, ale ani jedna ze složek se nepohybuje rychleji než eluent, protože jednotlivé molekuly složek přechází z jedné fáze, kde se urychlují, do druhé, kde je sorbent zastaví. Během cesty kolonou každá molekula vzorku vymění svoji pozici mezi fázemi několikrát. Z toho vyplývá, že čím větší interakce se odehrává uvnitř kolony, tím větší retenční čas složka bude mít. Po průchodu kolonou jsou obě složky vyseparované a záznam izolace provádí chromatograf. Pro názornou představu je přiložen obrázek 13. [54]

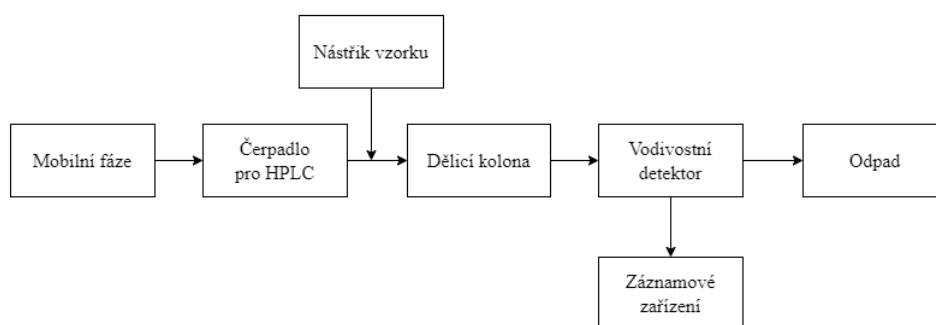


Obrázek 13 Schéma postupu a dělení složek v koloně [54]

K tomuto experimentu se využije voda bez organických a anorganických nečistot, hydrogenuhličitan sodný (NaHCO_3), uhličitan sodný (Na_2CO_3), hydroxid sodný (NaOH), hydroxid draselný (KOH), chloridy (NaCl) pro vytvoření kalibračních roztoků [55].

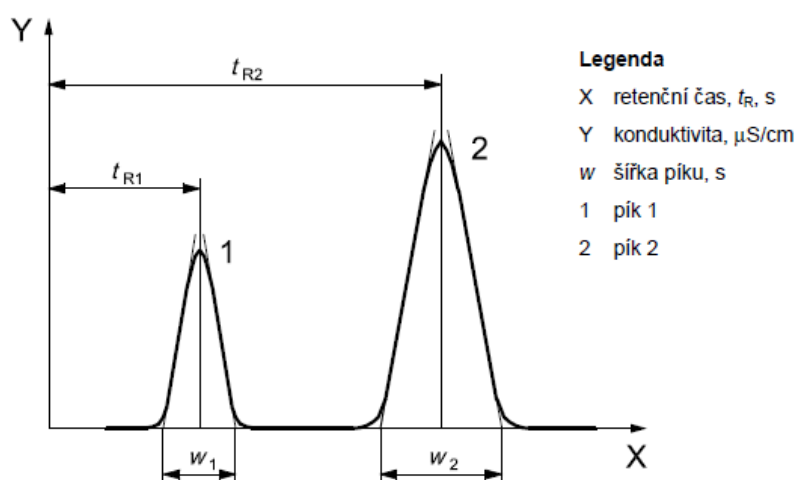
Sestava pro měření se skládá z:

- Nekovového čerpadla vhodného pro HPLC (high-performance liquid chromatography) obvykle pístové, které zajišťuje rovnoměrný průtok mobilní fáze;
- Přístroje na dávkování vzorku s dávkovací smyčkou;
- Dělicí kolony;
- Nádržky na mobilní fázi;
- Vodivostního detektoru (CD);
- Zařízení pro zisk a vyhodnocování údajů (například počítač se softwarem). [55]



Obrázek 14 Diagram sestavy pro kapalinovou chromatografii iontů; upraveno dle [55]

Aparatura určená ke chromatografii iontů se připraví dle pokynů výrobce. Do systému se vypustí mobilní fáze a čeká se, dokud se neustálí hladina základní linie. Poté se provede kalibrace sestavy včetně výpočtu regresní přímky, provede se slepý pokus a vše je připraveno k měření. Roztok vzorku se vpraví do chromatografu a naměří se píky. Z porovnání retenčních časů a píků kalibračních vzorků s měřeným vzorkem se identifikují anionty obsažené v roztoku včetně jejich koncentrací (obsah ploch nebo výšek píku dle kalibrační funkce viz obrázek 15). Tato metoda umožňuje kvantitativně měřit vzorky s koncentrací vyšší než 0,1 mg/l. [55]



Obrázek 15 Obecný příklad záznamu chromatogramu; upraveno dle [55]

4.2.2 ICP – optická emisní spektrometrie

Metoda spočívá v pozorování emise elektromagnetického záření volnými atomy látek v plynném stavu [54]. Do plynného stavu se roztok přemění pomocí zmlžovače a následně je přiveden k plazmovému hořáku, kde proběhne excitace [56]. Při optické emisní spektrometrii (OES) se sleduje emisní spektrum buzené radiofrekvenčním indukčně vázaným plazmatem (ICP), které má čárový charakter (při konkrétní vlnové délce je zaznamenána čára charakteristická pro daný prvek) [57]. Metoda se dělí na kvantitativní část a na kvalitativní část. Poloha čar ve spektru vyjadřuje, jaký konkrétní prvek se ve vzorku nachází, ale koncentraci prvku určuje intenzita jednotlivých čar měřená na detektoru [57]. Signály z detektoru se přenesou do počítače, který signály řídí a vyhodnocuje [56].

ICP–OES disponuje značnou výhodou v podobě multielementární analýzy a také dobrou reprodukovatelností [57]. Na druhou stranu se mohou při experimentu vyskytnout rušivé vlivy (například překrytí spektrální čáry prvku nebo změna viskozity testovaného vzorku, který má vysokou koncentraci obsažených látek), které škodí výsledkům analýzy [56]. Mezi další nevýhody patří vysoká pořizovací cena a velká spotřeba argonu [57].

Pro provedení experimentu je třeba zajistit vodu bez organických a anorganických nečistot, kyselinu dusičnou (HNO_3), peroxid vodíku (H_2O_2), kyselinu sírovou (H_2SO_4) kyselinu chlorovodíkovou (HCl) pro kalibraci přístroje, argon (Ar) a roztok vzorku. [56]

Do této metody patří tyto přístroje:

- Radiofrekvenční generátor;
- Omezovač průtoku plynu do zmlžovače;
- Zmlžovač, který přeměňuje roztok na aerosoly;
- Atomový emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem;
- Zásobník plynného argonu;
- Standardní laboratorní vybavení (odměrné baňky, válce, kádinky). [56]

Veškerý postup musí být v souladu s pokyny výrobce přístroje. V prvním kroku se přístroj nastaví a kalibruje se předem známými roztoky [56]. V druhém kroku je třeba zkontrolovat odchylku naměřených hodnot (nesmí být vyšší než 5 %) a v případě nesplnění limitu se musí přístroj zkorigovat dle pokynů výrobce [56]. Po každých 10 měřeních se kontroluje kalibrace a pokud se odhalí větší odchylka měření, pokus se zastaví a přístroj se znovu zkalibruje [56]. Vyhodnocení koncentrace prvku provádí software přístroje, který sestojí kalibrační graf a s pomocí emisních signálů se stanoví hmotnostní koncentrace prvku [56]. Přístroj je schopný detekovat a stanovit obsah prvků v roztoku od koncentrace 0,041 mg/l [58].

4.2.3 Jodometrická titrace

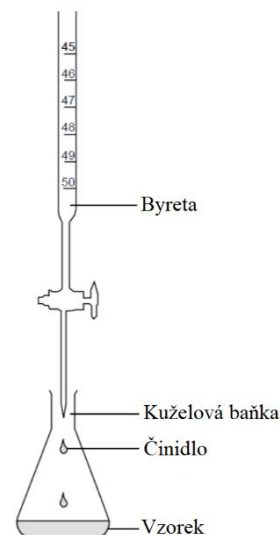
V analytických metodách se pro stanovení obsahu jednotlivých látek v roztoku běžně používá titrace. Pro její provedení stačí mít titrační činidlo (v tomto experimentu jodičnan draselný), neznámý vzorek a zařízení pro dávkování činidla po kapkách [59]. Důležitou roli v tomto chemickém procesu plní bod ekvivalence, kterého je snaha při přidávání činidla do roztoku dosáhnout [54]. Dosažení tohoto bodu lze zkoumat pozorováním změn v roztoku, nebo měřením vlastností vyšetřovaného vzorku [54].

Tato metoda pro svoji realizaci potřebuje vodu, která neobsahuje chlor ani redukující látky, jodid draselný (KI), roztok kyseliny fosforečné (H_3PO_4), jodičnan draselný (KIO_3), thiosíran sodný ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) ve formě roztoku a škrob jako indikátor. [60]

Pro tento pokus se využije:

- Byreta se stupnicí do 25 ml a hodnotou jednoho dílku 0,05 ml, přičemž splňuje potřebné dávkování 30 kapek za minutu;
- Kuželová baňka o objemu 500 ml;
- Běžné laboratorní vybavení (stojan, držák na byretu apod.). [60]

Princip zkoušky vyplývá ze základního schématu titrace (obrázek 16), kde je důležité začít titrovat hned po přípravě vzorků, aby se zabránilo případné kontaminaci s okolním prostředím. Objem vzorku by neměl přesahovat 200 ml a koncentrace roztoku musí být nižší než 15 mg/l celkového chloru. V případě, že bude koncentrace vyšší, roztok se zředí deionizovanou vodou a odměří se nový vzorek. Připravený objem kapaliny se přelije do kuželové baňky o objemu 500 ml a přidají se v tomto pořadí následující složky: 1 g jodidu draselného, 2 ml kyseliny fosforečné, pipetou se odebere 10 ml roztoku thiosíranu sodného a na závěr 1 ml škrobu. Po vytvoření směsi se ihned začíná s titrací jodičnanem draselným a titruje se až do momentu změny barvy roztoku na modrou, která vydrží alespoň 30 sekund. Spotřebovaný objem jodičnanu draselného se zaznamená a vypočítá se koncentrace celkového chloru ve vzorku podle rovnice (4.2). Rozsah koncentrací, pro které lze tuto metodu použít, je od 0,71 mg/l do 15 mg/l. [60]



Obrázek 16
Schéma titrace;
upraveno dle [59]

$$c(Cl_2) = \frac{V_1 \cdot c_1 - V_2 \cdot c_2}{2 \cdot V_0} \quad [\text{mmol/l}] \quad (4.2)$$

Význam členů rovnice:

- c_1 aktuální koncentrace roztoku thiosíranu sodného [mmol/l];
- c_2 koncentrace standardního roztoku jodičnanu draselného [mmol/l];
- V_0 testovaný objem vzorku před možným zředěním [ml];
- V_1 objem standardního odměrného roztoku thiosíranu sodného použitého při vytvoření roztoku, který se přelije do kuželové baňky (10 ml);
- V_2 objem použitého jodičnanu draselného [ml]. [60]

4.2.4 Fotometrická (kolorimetrická) metoda

Jedná se o druh titrace, při které se intenzita barvy vzorku měří spektrofotometrem, nebo se barva porovná s referenční stupnicí odstínů, a proto je tato metoda přesnější oproti subjektivnímu posouzení změny barvy [61]. Metoda může být zatížena chybou z důvodu jiných sloučenin obsažených ve zkoumaném vzorku (například oxidy manganu) [62].

Správné provedení experimentu vyžaduje demineralizovanou vodu, tlumivý roztok s hodnotou pH 6,5 vytvořeným následujícím postupem. Do vody se přidá 24 g hydrogenfosforečnanu disodného (Na_2HPO_4) a 46 g dihydrogenfosforečnanu draselného (KH_2PO_4). Po rozpuštění sloučenin se do roztoku nalije 100 ml dihydrátu ethylendiamintetraoctanu disodného (disodného dihydrátu EDTA) o koncentraci 8 g/l. Pro metodu je potřeba roztok síranu N,N-dialkyl-1,4-fenylendiaminu (DPD) o koncentraci 1,1 g/l, jodid draselný (KI), kyselina sírová (H_2SO_4), hydroxid sodný (NaOH), chlornan sodný, jodičnan draselný, arsenitan sodný a zkoumaný vzorek. [62]

K této metodě se použijí tyto pomůcky:

- Porovnávač barev s vhodným spektrem pro koncentrační rozsah chloru;
- Spektrofotometr s pravoúhlými nebo válcovými kyvetami;
- Běžné laboratorní vybavení (kádinky, baňky). [62]

Ke stanovení chloru se přechází co nejdříve po zisku zkoumaného vzorku, aby se neznámá látka nekontaminovala. Pro vykonání zkoušky se odebere 100 ml vzorku o koncentraci chloru nižší než 5 mg/l, protože metodou lze stanovit pouze koncentrace v rozsahu od 0,03 mg/l do 5 mg/l. V případě vyšší koncentrace se roztok musí naředit. Proveďte se kalibrace pomocnými roztoky a stanoví se kalibrační graf. Zkušební roztok se přelije do kuželové baňky s 5 ml tlumivého roztoku DPD (v případě potřeby se smí množství zvýšit), přidá se 1 g jodidu draselného a směs se zamíchá. Vytvořený roztok se nalije do kyvety, kde se provede měření absorbance na spektrofotometru po dobu 2 minut a z kalibračního grafu se odečte výsledná koncentrace c_3 . Tato metoda je limitována rozsahem pH, ve kterém může probíhat (6,2 až 6,5), a proto se ověřuje, jestli po aplikaci tlumivého roztoku se neznámý vzorek dostane na požadovanou hodnotu pH. Koncentrace celkového chloru se následně stanoví z rovnice (4.3). [62]

$$c(\text{Cl}_2) = \frac{(c_3 - c_4) \cdot V_3}{V_4} \quad [\text{mmol/l}] \quad (4.3)$$

Význam jednotlivých veličin:

- c_3 koncentrace chloru v měřeném vzorku stanovená metodou výše [mmol/l];
- c_4 koncentrace chloru v rušivých sloučeninách oxidovaného manganu [mmol/l];
- V_3 maximální testovaný objem vzorku (100 ml);
- V_4 objem testovaného vzorku po vynuceném naředění [ml]. [62]

4.3 Zhodnocení metod rozkladu a detekce

Byly popsány čtyři způsoby rozkladu paliva a čtyři metody jeho detekce. Prvním typem rozkladu bylo spalování v kyslíkové atmosféře. Tato technika je výhodná, pokud je požadováno kromě obsahu chloru určení spalného tepla a výhřevnosti. Dalším výhodným aspektem u této techniky je její nenáročnost. Používá se standardní vybavení laboratoře, pokud se pelety koupí a pec se nachází v laboratoři. Ovšem chemikálie, kyselina benzoová, použitá při experimentu je karcinogenní. Další nevýhodu této metody vidím v pořizovací ceně lisu na pelety, která je poměrně vysoká. V neposlední řadě je možný únik plynu, když správně netěsní víčko.

Druhou technikou po spálení v tlakové nádobě byl rozklad v uzavřené nádobě. Tuto metodu pokládám za velice variabilní, protože disponuje řadou alternativních postupů, kterými se metoda stává dostupnější. Metoda je ale náročná na množství látek, které jsou potřeba k její realizaci. Roztoky využívané touto metodou jsou velice nebezpečné pro organismy, a proto se musí dbát vysoké opatrnosti při manipulaci s nimi. Celkově postup této metody považuji za zdlouhavý a určitě bych si ho pro stanovení chloru nezvolil.

Nespornou výhodou vylepšené metody Eschka je, že zabraňuje úniku spáleného chloru, který zachytí pomocí roztoku NaOH. Při pohledu na množství látek použitých během experimentu mě tato metoda odrazuje od využití, ale všechny prostředky použité při rozkladu paliva jsou nezávadné. Při provádění metody se může člověk ošklivě spálit například při vytahování kelímku z pece. Když je zmíněn kelímek, tak si nejsem jistý, jak nákladná by to byla položka při pořízení, což nepřispívá k dobrému hodnocení. Další faktor, který je nutno vzít v úvahu je velká spotřeba kyslíku, který se účastní hoření. Metoda je sice dobrá v tom, že je poměrně rychlá a neunikne plynný chlor, ale dle mého názoru má ještě prostor pro zlepšení.

Poslední metodou rozkladu je spalování v trubkové peci. Obsahuje nevýhody již zmíněné, například možný únik plynného chloru. V chemikáliích použitých v postupu se vyskytuje methylenová modř, která je klasifikována jako látka toxická. Myslím si, že materiál pece bude muset být kvalitnější, protože se celý děj odehrává ve vyšších teplotách než všechny ostatní metody. Spálení v tomto typu pece se mi jeví jako rychlé a efektivní, protože celý proces spalování zabere 40 minut.

Kdybych se měl rozhodnout, kterou metodu bych si zvolil, tak bych složitě hledal odpověď. Každá technika ukázala, že má své výhody i nevýhody, ale pokud bych měl veškeré dostupné vybavení, tak bych si zvolil buď vylepšenou metodu Eschka, která využívá unikající chlor a znovu ho nechá zreagovat, nebo spalování v uzavřené tlakové nádobě, protože se touto metodou kromě chloru určuje i spalné teplo či výhřevnost.

Popis metod detekce byl zahájen kapalinovou chromatografií. Postupy chromatografie jsou velice účinné, přehledné, hodí se pro víceprvkové rozbory, mají kontinuální detekci i vysokou rychlost. Chromatografie iontů umožňuje stanovit obsah chloru v roztocích již při nízké koncentraci 0,1 mg/l. Jako nevýhodu spatřuji, že je separace ovlivněna náplní kolony i mobilní fází a jisté látky, například organické kyseliny, sířičitany nebo kovy mohou negativně ovlivnit výsledek metody. Dále bych problém spatřoval v pořizovací ceně metody, protože je tvořena mnoha složitými komponentami, které stojí vyšší částky.

ICP–OES je nejdražší metoda z uvedených, a proto se mi jeví jako horší varianta použití než iontová chromatografie. Na druhou stranu velice se hodí pro rozbor vzorků, ve kterých je obsaženo 5 a více prvků, například pro analýzu odpadů a půd. Vyniká svojí schopností stanovit prvky v roztocích o velmi nízké koncentraci 0,041 mg/l. K užitečným vlastnostem patří také beze sporu dobrá reprodukovatelnost. Ovšem k nevýhodám je nutné přičíst velkou spotřebu argonu a také se musí dbát zvýšené opatrnosti, protože se používá kyselina sírová, což je silná žíravina.

Jodometrickou titraci charakterizují jednoduchost, nenáročnost, poměrně velká rychlost, dobrá reprodukovatelnost, ale na druhou stranu lehce podléhá nepřesnosti, protože se metoda vyhodnocuje na základě subjektivních pocitů zabarvení a určení bodu ekvivalence. Další jeho

nevýhodou při neopatrném zacházení může být potřísnění se kyselinou fosforečnou, která dráždí pokožku. Metoda se hodí pouze pro koncentrovanější roztoky, protože je použitelná v koncentračních mezích od 0,71 mg/l do 15 mg/l.

Fotometrická metoda je sice přesnější než jodometrická, ale musí být zákonitě dražší, protože je použito více prostředků při provedení této analýzy. V porovnání s jodometrickou titrací se hodí pro širší spektrum roztoků, protože se používá pro roztoky o koncentracích od 0,03 mg/l do 5 mg/l a při analýze vyšších koncentrací se vzorek naředí. Při přípravě se používá mnoha chemikálií, především pro tvorbu tlumivého roztoku, což shledávám jako nevýhodu. V neposlední řadě metoda pracuje s látkou DPD, která je toxická při požití, při styku s kůží i při vdechování.

Z metod detekce se mi jeví jako nejlepší dvě metody. Pokud bych chtěl rychle a velmi levně určit obsah chloru v palivu a měl koncentrovanější vzorek, tak volím jodometrickou titrací, i kdybych nedostal nejpřesnější výsledky. Jakmile vezmu do úvahy i přesnost a spolehlivost metody, tak bych se přiklonil k iontové chromatografii, která není tolik zatížena chybou lidského úsudku a je používána pro analýzu roztoků již od nízkých koncentrací.

ZÁVĚR

Hlavní část bakalářské práce se soustředila na popis metod stanovení chloru v palivu. Dalšími cíli bylo zhodnotit využitelnost nalezených postupů analýz a zhodnotit vliv chloru na spalovací procesy a na životní prostředí. Pro dosažení cílů závěrečné práce bylo nejprve nutné vymezit třídy paliv, popsat jejich charakteristické vlastnosti a uvést obsah chloru v daném typu paliva. Jednotlivé druhy paliv byly porovnány z hlediska chloru v nich obsažených. Nejvyšší procentuální podíl zastoupení mělo tuhé alternativní palivo, ale to se nesmí spalovat bez příměsí jiného druhu paliva, a proto se jako nejnebezpečnější palivo pro spalovací zařízení určilo tuhé biopalivo z biomasy.

Při vyhodnocování vlivu chloru na životní prostředí se zjistilo, že chlor působí velice negativně na okolní prostředí. Během zkoumání dopadu chloru byly popsány největší přírodní zásobníky chloru a byl popsán kompletní koloběh chloru, který je propojen s cyklem vody v přírodě, a proto se chlor podílí na kyselých deštích. Dalším negativním efektem popsáním v práci je rozklad ozonové vrstvy ve stratosféře.

Působení na spalovací procesy bylo popsáno ve třetí kapitole, kde se zjistilo, že v každé části kotle působí sloučeniny chloru trochu odlišným způsobem, a proto byl uveden princip vysokoteplotní a nízkoteplotní chlorové koroze jako důsledek této činnosti. Také bylo objasněno, jak vzájemný podíl obsahu síry a chloru ovlivňuje proces degradace materiálu. Rovněž byla stanovena opatření pro jednotlivé sekce kotle, aby se co nejvíce zmínil účinek chlorové koroze.

Postup metod pro stanovení chloru v palivu se dělí na dvě fáze. V první fázi se spálí vzorek paliva, který se ve druhé fázi vhodnými technikami detekuje. Práce obsahuje podrobnou rešerši těchto postupů a analýz, které jsou následně mezi sebou porovnávány. Každá metoda přistupuje k určení prvků jiným způsobem a není jednoduché rozhodnout, která analýza je nejlepší. Vše se odvíjí od konkrétní situace a podmínek, ve kterých je potřeba analýzu provádět.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Ottův slovník naučný: ilustrovaná encyklopaedie obecných vědomostí*. [Praha]: Paseka, 1996-2003. ISBN 80-7185-288-0.
- [2] BEZDÍČEK, Jiří. *METODY STANOVENÍ VLHKOSTI BIOPALIV*. Brno, 2020, 70 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124418>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Ing. Hana Lisá, PhD.
- [3] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří MOSKALÍK. Kotle a paliva. *TZB-info* [online]. [cit. 2023-04-17]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/teorie-a-schemata/8382-kotle-1-cast>
- [4] BALÁŠ, Marek. *Kotle a výměníky tepla*. 4. vydání. Brno: AKADEMICKÉ NAKLADATELSTVÍ CERM, 2022, 142 s. ISBN 978-80-214-6093-5.
- [5] TRETERA, Michal. *Vlastnosti paliv: Stanovení vlhkosti tuhých paliv*. Brno, 2019, 51 s. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/116616>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Ing. Hana Lisá, PhD.
- [6] LYČKA, Zdeněk. Výměna kotlů – specifické vlastnosti pevných paliv. In: *TZB-info* [online]. 2019 [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-pevnymi-palivy/19513-vymena-kotlu-specificke-vlastnosti-pevnych-paliv>
- [7] KOTLÁNOVÁ, Alice. Metody zkoušení fyzikálně-chemických vlastností tuhých biopaliv. In: *Biom.cz* [online]. 2010 [cit. 2023-04-19]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/metody-zkouseni-fyzikalne-chemickych-vlastnosti-tuhych-biopaliv>
- [8] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004, 286 s. ISBN 80-86534-06-5.
- [9] YUDOVICH, Ya.E. a M.P. KETRIS. Chlorine in coal: A review. *International Journal of Coal Geology* [online]. 2006, **67**(1-2), 127-144 [cit. 2023-04-21]. ISSN 01665162. Dostupné z: doi:10.1016/j.coal.2005.09.004
- [10] TUHÉ ALTERNATIVNÍ PALIVO - TAP. In: *Hofmann Group S.r.l* [online]. Veronella [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://www.hofmanngroup.com/cs/vyuziti-na-trhu/tuhe-alternativni-palivo-tap>
- [11] ČSN EN ISO 21640. *Tuhá alternativní paliva - Specifikace a třídy*. 6/2022. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2022, 32 s.
- [12] VILIMEC, Ladislav. *Stavba kotlů II*. 2. vyd. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2008. ISBN 978-80-248-1716-3.
- [13] HYŽÍK, Jaroslav. Spoluspalování tuhého alternativního paliva z mechanicko-biologické úpravy odpadů? Provozní zkušenosti říkají NE!. *All for power* [online]. 2017, 7 [cit.2023-04-22]. Dostupné z: <http://old.allforpower.cz/clanek/spoluspalovani-tuheho-alternativniho-paliva-z-mechanicko-biologicke-upravy-odpadu-provozni-zkusenosti-rikaji-ne/>
- [14] ČSN EN ISO 16559. *Tuhá biopaliva - Slovník*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2022, 44 s.
- [15] ČSN EN ISO 17 225-1. *Tuhá biopaliva - Specifikace a třídy paliv*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2022, 64 s.

- [16] ČSN EN ISO 17 225-6. *Tuhá biopaliva - Specifikace a třídy paliv - část 6: Tříděné nedřevní pelety*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2022, 16 s.
- [17] PETŘÍKOVÁ, Vlasta. Obsah chloru v biomase. In: *Biom.cz* [online]. 2008 [cit. 2023-04-23]. Dostupné z: https://biom.cz/cz/odborne-clanky/obsah-chloru-v-biomase?add_disc=1&parent_id=cb2b0b4593b662d06bac6b23b9864292#disc
- [18] SVENSSON, Teresia, Henrik KYLIN, Malin MONTELIUS, Per SANDÉN a David BASTVIKEN. Chlorine cycling and the fate of Cl in terrestrial environments. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2021, **28**(7), 7691-7709 [cit. 2023-05-19]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-020-12144-6
- [19] PETRLÍK, Jindřich a Petr VÁLEK. Chlór. In: *Arnika* [online]. Praha, 2010 [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: <https://arnika.org/toxicke-latky/databaze-latek/chlor>
- [20] ŠTANGELOVÁ, Pavla. *Přirozené zdroje a ztráty chlorovaných uhlovodíků v ekosystému smrkového lesa*. Praha, 2016, 143 s. Dostupné také z: <https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/77540/120224709.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Katedra fyzikální a makromol. chemie. Vedoucí práce Tesařová, Eva.
- [21] BARNUM, Tyler P. a John D. COATES. The biogeochemical cycling of chlorine. *Geobiology* [online]. 2022, **20**(5), 634-649 [cit. 2023-05-19]. ISSN 1472-4677. Dostupné z: doi:10.1111/gbi.12513
- [22] KEENE, W.C. a Thomas E. GRAEDEL. The Budget and Cycle of Earth's Natural Chlorine. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 1996, **68**(9), 9 [cit. 2023-05-19]. ISSN 1365-3075. Dostupné z: doi:doi 10.1351/pac199668091689
- [23] ŠVANDOVÁ, Veronika, Jaromír LITERÁK a Barbora PELÁNKOVÁ. *Sborník konference didaktiky přírodních věd DidSci+ 2021* [online]. Brno, 2021 [cit. 2023-05-19]. ISBN 978-80-210-9876-3. Dostupné z: https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/47653/1/Sborn%C3%ADk_DidSci%2B_2021.pdf#page=9
- [24] PETRÁNEK, Jan. Diagenese. In: *On-line Geologická encyklopedie* [online]. Brno, 2007 [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?diagenese>
- [25] VALEŠKA, Přemysl. *Mechanismus vzniku antarktické ozónové díry*. Praha, 2007. Bakalářská práce. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí.
- [26] CHATTERJEE, Phelan. Ozone layer may be restored in decades, UN report says. In: *BBC news* [online]. 2023 [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: <https://www.bbc.com/news/topics/c8qylylrjijt>
- [27] SINGH, Anita a Madhoolika AGRAWAL. Acid rain and its ecological consequences. *Journal of Environmental Biology* [online]. Indie, 2008, **29**(1), 10 [cit. 2023-05-19]. Dostupné z: http://www.jeb.co.in/journal_issues/200801_jan08/paper_02.pdf
- [28] ČSN EN ISO 16994. *Tuhá biopaliva - Stanovení obsahu celkové síry a celkového chloru*. 2. vydání. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [29] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek I.: chemický průmysl, koroze, konstrukční materiály, technické plyny, anorganické a organické produkty, dřevo, zpracování uhlí, úprava paliv*. 2. vyd. Brno: VUTIUM, 2001. ISBN 80-214-1875-3.

- [30] KULHANOVÁ, Veronika. *KOROZNÍ ODOLNOST VYBRANÝCH POVRCHOVÝCH ÚPRAV VE VODNÉM PROSTŘEDÍ S OBSAHEM CHLORIDŮ*. Brno, 2010. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. JAROMÍR TULKA, CSc.
- [31] KADIKAR, R. Is coating required on stainless-steel components?. In: *Hydrocarbon processing* [online]. Indie, 2021 [cit. 2023-04-28]. Dostupné z: <https://www.hydrocarbonprocessing.com/magazine/2021/july-2021/maintenance-and-reliability/is-coating-required-on-stainless-steel-components>
- [32] LI, Ping a Min DU. Effect of chloride ion content on pitting corrosion of dispersion-strengthened-high-strength steel. *Corrosion Communications* [online]. 2022, 7, 23-34 [cit. 2023-03-06]. ISSN 26672669. Dostupné z: doi:10.1016/j.corcom.2022.03.005
- [33] Stavba kotlů přednáška 14. In: *Ústav energetiky Fakulty strojní ČVUT* [online]. [cit. 2023-04-23]. Dostupné z: <https://energetika.cvut.cz/wp-content/uploads/ELO-pr13-full.pdf>
- [34] LISÝ, Martin. Obnovitelné zdroje energie a vytápění. In: *Keepwarm* [online]. Praha, 2018 [cit. 2023-04-23]. Dostupné z: https://keepwarmeurope.eu/fileadmin/user_upload/Learning_Centre/Czech_Republic/T2.3-1_Renewable_energy_sources_from_the_heating_point_of_view.pdf
- [35] KUBÍČEK, Kryštof. Způsob uvolňování chloru z paliva. In: *DOCplayer* [online]. 2017 [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/44258014-Zpusob-uvolnovani-chloru-z-paliva.html>
- [36] HARB, John Naim a Edward Elmer SMITH. FIRESIDE CORROSION IN PC-FIRED BOILERS. *Sciencedirect.com* [online]. 1990, 22 [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360128590900488>
- [37] Ekologická likvidace odpadů přednáška 13. In: *Ústav energetiky Fakulty strojní ČVUT* [online]. Praha [cit. 2023-04-24]. Dostupné z: <https://energetika.cvut.cz/wp-content/uploads/ELO-pr13-full.pdf>
- [38] ŘÍHOVÁ, Magdaléna. PŘEHŘÍVÁK PÁRY. Charakteristika přehříváku. In: *DOCplayer* [online]. 2017 [cit. 2023-04-30]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/31431572-Prehrivak-pary-charakteristika-prehrivaku.html>
- [39] SHARP, W. B. A. (Sandy). *SUPERHEATER CORROSION IN BIOMASS BOILERS: TODAY'S SCIENCE AND TECHNOLOGY* [online]. 105 [cit. 2023-04-30]. Dostupné z: <https://info.ornl.gov/sites/publications/files/Pub32757.pdf>
- [40] VAVŘIČKA, Roman. Energetické štítky zdrojů tepla a ohřivačů vody - 2.část - dokončení. In: *Topenářství instalace* [online]. 2015 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://www.topin.cz/clanky/energeticke-stitky-zdroju-tepla-a-ohrivacu-vody-2-cast-dokonceni-detail-3946>
- [41] Boiler Cold End corrosion – Mechanism and prevention methods. In: *Mechanical Engineering Site* [online]. 2022 [cit. 2023-05-01]. Dostupné z: <https://mechanicalengineeringsite.com/boiler-cold-end-corrosion-mechanism-and-prevention-methods/>
- [42] RETSCHITZEGGER, Stefan, Thomas BRUNNER a Ingwald OBERNBERGER. Low-Temperature Corrosion in Biomass Boilers Fired with Chemically Untreated Wood Chips and Bark. *Energy & Fuels* [online]. 2015, 29(6), 3913-3921 [cit. 2023-05-01]. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/acs.energyfuels.5b00365

- [43] VAINIO, Emil, Hanna KINNUNEN, Tor LAURÉN, Anders BRINK, Patrik YRJAS, Nikolai DEMARTINI a Mikko HUPA. Low-temperature corrosion in co-combustion of biomass and solid recovered fuels. *Fuel* [online]. 2016, **184**, 957-965 [cit. 2023-05-01]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2016.03.096
- [44] HOLMBLAD, Henri. *Low temperature corrosion in black liquor recovery boilers due to hygroscopic salts*. Turku, 2015. Master's Thesis. Åbo Akademi University. Vedoucí práce Nikolai De Martini and Emil Vainio.
- [45] VORÁČ, Petr. *NÁVRH A OPTIMALIZACE FLUIDNÍHO ROŠTU Z HLEDISKA FUNKČNOSTI A EKONOMIKY VÝROBY*. Brno, 2010, 75 s. Dostupné také z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=29397. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Ing. RICHARD NEKVASIL, Ph.D.
- [46] ČSN EN ISO 16967. *Tuhá biopaliva - Stanovení majoritních prvků - Al, Ca, Fe, Mg, P, K, Si, Na a Ti*. 1. vydání. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015, 28 s.
- [47] LAINKA, Pavel. *Metody pro určování vlastností biomasy*. Brno, 2014. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. Michaela Hrnčířová.
- [48] SAQIB, Naeem a Mattias BÄCKSTRÖM. Trace element partitioning in ashes from boilers firing pure wood or mixtures of solid waste with respect to fuel composition, chlorine content and temperature. *Waste Management* [online]. 2014, **34**(12), 2505-2519 [cit. 2023-05-23]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2014.08.025
- [49] ČSN EN ISO 18122. *Tuhá biopaliva - Stanovení popela*. 1. vydání. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2023, 16 s.
- [50] ČSN ISO 587. *Uhlí a koks - Stanovení chloru s použitím Eschkovy směsi*. 3. vydání. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2022, 12 s.
- [51] RAHIM, Muhammad Usman, Xiangpeng GAO a Hongwei WU. Determination of chlorine in solid fuels using an improved Eschka method. *Fuel* [online]. 2014, **129**, 314-317 [cit. 2023-05-23]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2014.03.070
- [52] WANG, Shuo, Weiyu DUAN, Cong CAO, Zheyuan YANG, Huanming LV a Zhaojun QIU. Determination of Total Sulphur and Chloride in Solid Biomass Fuel by Tube Furnace Combustion-Ion Chromatography. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [online]. 2020, **440**(4), 5 [cit. 2023-05-24]. ISSN 1755-1307. Dostupné z: doi:10.1088/1755-1315/440/4/042104
- [53] ČSN ISO 351. *Tuhá paliva - Stanovení obsahu veškeré síry - Vysokoteplotní spalovací metoda*. 3. vydání. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2001, 12 s.
- [54] KŘÍŽENECKÁ, Sylvie a Václav SYNEK. *Základy analytické chemie* [online]. Olomouc: Univerzita Jana Evangelisty Purkyně Fakulta životního prostředí, 2014 [cit. 2023-05-24]. Dostupné z: https://moodle.fzp.ujep.cz/pluginfile.php/2194/mod_resource/content/1/skripta%201ZACH%202014.pdf

- [55] ČSN EN ISO 10304-1. *Jakost vod - Stanovení rozpuštěných aniontů metodou kapalinové chromatografie iontů - Část 1: Stanovení bromidů, chloridů, fluoridů, dusičnanů, dusitanů, fosforečnanů a síranů*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009, 20 s.
- [56] ČSN EN ISO 11885. *Jakost vod - Stanovení vybraných prvků optickou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009, 28 s.
- [57] Optická emisní spektrometrie. In: *Dokumenty Univerzity Pardubice* [online]. Pardubice, 2012 [cit. 2023-05-24]. Dostupné z: <https://dokumenty.upce.cz/FCHT/kbbv-vk/instrumentalni-met-anal/opticka-emisni-spektrometrie.pdf>
- [58] WHEAL, Matthew S. a Lyndon T. PALMER. Chloride analysis of botanical samples by ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* [online]. 2010, **25**(12) [cit. 2023-05-25]. ISSN 0267-9477. Dostupné z: doi:10.1039/c0ja00059k
- [59] BARTLESON, Becca. Purpose of Titration. In: *Sciencing* [online]. Santa Monica, 2017 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://sciencing.com/purpose-titration-5406434.html>
- [60] ČSN EN ISO 7393-3. *Jakost vod. Stanovení volného a celkového chloru. Část 3: Jodometrická titrační metoda stanovení celkového chloru*. 2. vydání. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1995, 12 s.
- [61] SOCHOROVÁ, Lenka. *Fotometrická titrace v praxi z analytické chemie* [online]. Brno, 2012 [cit. 2023-05-25]. Dostupné z: https://is.muni.cz/th/z56ou/Bakalarska_prace.pdf. Bakalářská práce. Masarykova univerzita Přírodovědecká fakulta Ústav chemie. Vedoucí práce Marta Farková.
- [62] ČSN EN ISO 7393-2. *Kvalita vod - Stanovení volného a celkového chloru - Část 2: Kolorimetrická metoda s N,N-dialkyl-1,4-fenylendiaminem pro běžnou kontrolu*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018, 24 s.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
A	podíl popeloviny	%
a	empiricky odvozená konstanta	–
b	empiricky odvozená konstanta	–
c	empiricky odvozená konstanta	–
C	obsah uhlíku	%
$c(\text{Cl}_2)$	koncentrace celkového chloru	mmol/l
c_0	koncentrace chloridu v roztoku slepého vzorku	mg/l
c_1	aktuální koncentrace roztoku thiosíranu sodného	mmol/l
c_2	koncentrace standardního roztoku jodičnanu draselného	mmol/l
c_3	koncentrace chloru v měřeném vzorku	mmol/l
c_4	koncentrace chloru v rušivých sloučeninách oxidovaného manganu	mmol/l
c_r	koncentrace chloridu v roztoku	mg/l
d	empiricky odvozená konstanta	–
e	empiricky odvozená konstanta	–
H	obsah vodíku	%
h	podíl hořlaviny	%
K	empiricky odvozená konstanta	–
M	hmotnost použitého zkušební podílu vzorku	mg
M_{ad}	obsah vody ve zkušebním vzorku	%
N	obsah dusíku	%
O	obsah kyslíku	%
Q_i	výhřevnost	kJ/kg
R	rychlost koroze	nm/h
S	obsah síry	%
V	objem roztoku	l
V_0	testovaný objem vzorku před možným zředěním	ml
V_1	objem standardního odměrného roztoku thiosíranu sodného	ml
V_2	objem použitého jodičnanu draselného	ml
V_3	maximální testovaný objem vzorků v závorce (fotom. metoda)	ml
V_4	objem testovaného vzorku po vynuceném naředění (fotom. metoda)	ml
W	podíl vody	%
$W_{\text{Cl,d}}$	hmotnostní podíl chloru	%

Zkratka	Význam
CD	vodivostní detektor
CRM	certifikovaný referenční materiál
ELTO	extra lehký topný olej
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
ICP	indukčně vázané plazma
LPG	zkapalněný ropný plyn
LTO	lehký topný olej
OES	optická emisní spektrometrie
TAP	tuhé alternativní palivo
TO	topný olej
TTO	těžký topný olej