

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2019

Václav Jedlička

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta

**Stanovení vybraných fyzikálních vlastností
tuhé fáze AdBlue® v závislosti na teplotě**

Bakalářská práce

Václav Jedlička

Školitel: doc. RNDr. Vítězslav Straňák, PhD.

Konzultant: Ing. Martin Trojan

České Budějovice 2019

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích, 17.4. 2019

Podpis studenta:

Jedlička, V., 2019: Stanovení vybraných fyzikálních vlastností tuhé fáze AdBlue® v závislosti na teplotě. [Study of selected physical properties of AdBlue® solid phase in temperature dependence. Bc. Thesis, in Czech.] – 41 p., Faculty of Science, University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

Anotace

Bakalářská práce se zabývá fyzikálními vlastnostmi AdBlue®, které jsou spojené s problematikou jeho zamrzání v komponentech DNOx systému. Práce popisuje fungování a schéma DNOx systému, seznámí s emisními normami a obsahuje kapitolu věnovanou samotnému AdBlue®. V praktické části se práce věnuje měření pevnosti v tlaku tuhé fáze AdBlue® a stavbě zařízení k měření a signalizaci teploty při zámrzových testech.

Annotation

This bachelor's thesis is focused on physical properties of AdBlue® allied with problematics of its freezing in DNOx components. The thesis describes functions and scheme of DNOx system, explanation of emission standards and also includes a chapter about AdBlue®. Practical part of the thesis is focused on measurement of compressive strength of solid AdBlue® together with construction of system for freezing tests and temperature tracking.

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu doc. RNDr. Vítězslavu Straňákovi Ph.D. za odborné vedení, věcné připomínky a vstřícnost při konzultacích. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Martinu Trojanovi za odbornou pomoc, rady a gramatickou korekturu při zpracování bakalářské práce.

Obsah

1	Úvod.....	7
2	DNOx systém.....	8
2.1	Historie DNOx systému	8
2.2	Fungování systému.....	8
2.3	Komponenty systému DNOx	9
3	Emise a emisní normy.....	10
3.1	Evropská unie	11
3.1.1	WLTP	11
3.1.2	RDE	12
3.1.3	EURO normy	12
3.2	USA.....	14
3.2.1	Federální emisní standardy	14
3.2.2	Emisní standardy v Kalifornii.....	16
3.3	Čína	17
3.4	Indie.....	18
3.5	Ostatní země.....	19
4	AdBlue®	21
4.1	Historie	21
4.2	Výroba a skladování.....	21
4.3	Chemické a fyzikální vlastnosti	22
5	Měření pevnosti tuhé fáze AdBlue®.....	23
5.1	Výroba vzorků.....	23
5.2	Metoda měření.....	24
5.3	Měření při -20 °C	26
5.4	Měření při -30 °C	27
5.5	Měření při -40 °C	29
5.6	Zhodnocení výsledků	31
6	Stavba kontrolní aparatury na platformě Arduino	33

6.1	Měření zamrzání.....	33
6.2	Měření s kontrolním měřícím zařízením na platformě Arduino	34
6.2.1	Výroba měřícího zařízení a programování kódu	34
6.2.2	Měření s hotovým zařízením	36
7	Závěr	38
8	Seznam použitých zdrojů	39
9	Seznam příloh	41

1 Úvod

Dopravní prostředky, zejména pak automobily jsou stále více využívány. Tento rozmach ovšem přináší i svá úskalí v podobě zvyšujících se emisí oxidů dusíku a oxidu uhličitého v atmosféře. V reakci na zvyšující se rizika byly vytvořeny různé legislativní standardy pro redukci škodlivin. V návaznosti na nově vytvořené zákony musely zareagovat i automobilky, a to zavedením nových technologií, např. DNOx systémů. Jedná se o systém, využívající selektivní katalytickou redukci ke snížení množství škodlivin ve výfukových plynech. Každých několik let vyjde legislativní změna, která snižuje emisní limit na nové minimum. Samozřejmě nejideálnější variantou by bylo dostat se až k číslu 0 g/km, což by prakticky znamenalo minimální přímé znečištění atmosféry dopravními prostředky. Při vytvoření DNOx systémů muselo být syntetizováno a zavedeno nové médium obchodně označováno jako AdBlue®, které slouží jako redukční činidlo při rozkladu škodlivin. Zavedení systému s novým médiem znamenalo jeho testování přímo pro komponenty automobilů. V praxi se ukázalo, že osobní auta ve Skandinávii nebo na severu Spojených států vykazují zvýšenou poruchovost spojenou se zamrznáním AdBlue® z důvodu celoročně nízkých teplot. Tvorba tuhé fáze AdBlue® by mohla znamenat problém pro plastové komponenty DNOx systémů, a proto bylo cílem práce:

- (a) zjistit chování média při zamrznání,
- (b) rozdíl testování v laboratorních podmínkách oproti skutečnosti.

2 DNOx systém

DNOx systém je hlavní součástí moderních systémů selektivní katalytické redukce (zkráceně SCR – Selective Catalytic Reduction). Hlavním důvodem pro zavádění DNOx systémů je snižování škodlivých plynů z výparových emisí na úroveň EURO norem [1].

2.1 Historie DNOx systému

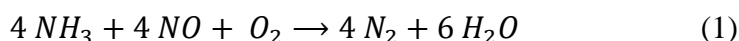
Počátky DNOx systému sahají do roku 1957. V tomto roce byla patentována selektivní katalytická redukce s použitím amoniaku (NH_3) jako redukčního činidla firmou Engelhard Corporation. Vývoj SCR pokračoval dalších 20 let a v roce 1978 byla technologie využita ve velkém měřítku v tepelných elektrárnách firmou IHI Corporation. První katalyzátor s funkcí SCR byl použit poprvé automobilovou firmou Ford v roce 1972 [2, 3].

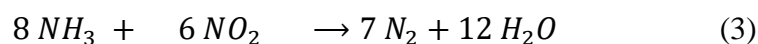
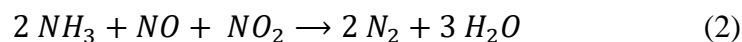
SCR technologie se dále rozšiřovala v 80. letech v Evropě, kdy se následně v 90. letech začala implementovat pro větrné turbíny a uhelné elektrárny. Začátkem 21. století byla technologie přejata a implementována do mobilních diesellových motorů. Společnosti se k SCR technologii stavěly v počátku skepticky, avšak technologie se ukázala v praxi jako velice účinná oproti jejím alternativám (např. různé absorpční technologie oxidů dusíku). Se zpřísnujícími EURO normami se v průběhu let technologie dále šířila do dalších typů motorů. V roce 2010 už většina automobilek představila implementaci SCR systémů ve svých automobilech [3, 4].

2.2 Fungování systému

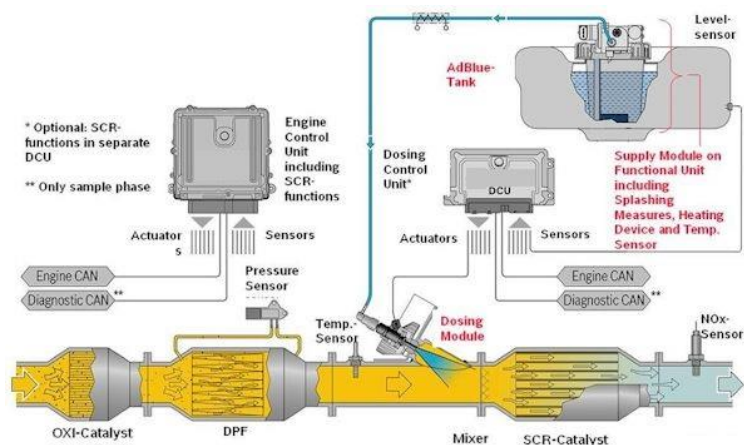
Hlavním principem fungování DNOx systému je vstřík redukčního média AdBlue® přímo do výfukových plynů, kde důsledkem selektivní katalytické redukce dochází k rozkladu oxidů dusíku na vodu (H_2O) a dusík (N_2). Jako redukční činidlo se nejčastěji využívá amoniak (NH_3) ve dvou formách. První je čistý amoniak bez obsahu vody, který je toxický, životu nebezpečný a vyžaduje skladování v tlakových nádržích a rozvod tlakovým potrubím (z důvodu vysokého tlaku při výparu). Druhou formou je vodný roztok amoniaku ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) který je méně životu nebezpečný a snáze manipulovatelný. Průmyslová varianta amoniaku s příměsí vody bývá většinou v poměru 27 % amoniaku a 73 % vody (dle hmotnosti). Jeho tlak při výparu je za normálních teplot skoro stejný jako atmosférický [3, 4, 5].

V praxi probíhá v systému selektivní katalytické redukce několik chemických reakcí:





Chemická reakce popsaná rovnicí (1) je rychlá, v rovnici (2) velmi rychlá a v rovnici (3) velmi pomalá. Nízká teplota probíhající katalytické redukce je zvyšována oxidem dusičitým (NO_2), avšak jeho vysoká koncentrace může způsobovat problémy [3, 4].



Obrázek 1: Schéma DNOx systému. Zdroj: [6].

2.3 Komponenty systému DNOx

Celý DNOx systém je kontrolován jednotkou, která řídí množství vstříkované močoviny do výfuku. Tato jednotka je zároveň schopná diagnostikovat stav močoviny v nádrži a na její nedostatek upozornit řidiče pomocí kontrolky na řídicím panelu. Samotná nádrž na močovinu musí být vyrobena z takového materiálu, který je odolný vůči vlivům močoviny a musí být schopný vydržet provozní teploty stejně jako ostatní komponenty v autě. Nádrž se vyrábí většinou z plastu. Mezi další důležité komponenty patří dávkovací a vstříkovací modul, které slouží k dodání močoviny do výfukového potrubí a jejímu dávkování ve správném poměru [7].

3 Emise a emisní normy

V různých státech funguje rozdílná emisní legislativa, která je v zásadě podobná, ale v určitých částech se liší, zejména v limitech. Státy EU a státy, které následují evropskou legislativu pro emise, aktuálně založenou na silničním testu RDE (Real Driving Emissions – měření emisí při reálné jízdě) a WLTP (Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure). WLTP je procedura, která má za cíl změřit spotřebu paliva a ukázat výfukové emise při podmínkách bližších reálnému provozu. Tato metoda byla vytvořena v roce 2017. Spojené státy a některé jihoamerické země využívají zcela nebo částečně americké legislativy FTP (Federal Test Procedure). Čína vytvořila emisní pravidla kombinací evropské a americké legislativy, zatímco Japonsko se rozhodlo přesunout k nově vytvořené WLTP proceduře. Z emisních norem vyplývá, že každý prodaný automobil musí být dopředu certifikován ve smyslu plnění emisních podmínek o výfukových plynech, bez ohledu na jeho typ [8].

V posledních letech je kladen stále větší důraz na snižování emisí, a proto byly vytvořeny normy pro regulování obsahu škodlivin v plynech. První reakcí na zvyšující se znečištění byla norma Evropské hospodářské komise OSN, zavedena v roce 1971 pod názvem EHK 15 a jejím stěžejním cílem bylo snížení emisí uhlovodíků, oxidu uhelnatého a oxidů dusíku [8, 9]. Normy v Evropské unii jsou souhrnně označovány jako EURO, a využívají je i jiné země mimo Evropskou unii. V roce 2017 prošla emisní legislativa výraznými změnami, a proto byly emise výfukových plynů rozděleny do dvou hlavních skupin [5, 7, 9]. První skupinou jsou znečišťující emise, které mají negativní dopad na lidské zdraví a kvalitu ovzduší. Mezi ně patří například:

- **nespálené uhlovodíky (HC),**
- **oxid uhelnatý (CO),**
- **oxidy dusíku (NO_x),**
- jiné pevné částice jako **saze a popel** [9].

Druhou skupinou jsou emise skleníkových plynů, které závažně ovlivňují globální klima, a proto by se na snižování emisí měly aktivně podílet státy po celém světě. Do této skupiny emisí spadá zejména

- **oxid uhličitý (CO₂),**
- **oxid dusný (N₂O),**
- **metan (CH₄)** [9].

3.1 Evropská unie

3.1.1 WLTP

Jízdní cyklus NEDC (New European Driving Cycle), jehož počátky sahají do roku 1970, byl vytvořený pro hodnocení určitých parametrů automobilů. Zahrnuje jak automobily se spalovacím motorem, tak i elektromobily, u kterých jsou měřeny nejen emise ale i dojezd. Už od vytvoření NEDC cyklu bylo jasné, že výsledky, jež udává, jsou ekonomicky nereálné a nereflexují jízdní realitu. Z tohoto důvodu se začalo v roce 2007 pracovat na nové jízdní proceduře. V roce 2014 byla publikována první verze nové jízdní procedury WLTP (Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure). Tato procedura se vztahuje i na elektromobily (zabývá se spotřebou elektrické energie a její recyklovatelností). Bere v potaz různé jízdní podmínky, situace, třídy automobilů, výbavy atd. WLTP procedura je stále rozšiřována o další témata, jako jízda v nízkých či vysokých nadmořských výškách, kritérium odolnosti nebo technické požadavky pro okamžitou diagnostiku ve vozidle [8, 10].

Součástí WLTP protokolu je WLTC (Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle) jízdní cyklus, který měl za cíl zcela nahradit NEDC v září 2018, díky více reálnému jízdnímu profilu vozidel, vycházejícího z mezinárodní databáze reálných jízd [10]. WLTP definuje tři základní třídy vozidel rozdělených podle rychlosti (kdy třetí třída je rozdělena na dvě podtřídy). Pro každou třídu vozidel je definován jeden jízdní cyklus [8, 10]. Jízdní cyklus a třída, do které vozidlo spadá, se rozděluje následujícím poměrem:

$$P_{mr} = \frac{\text{Výkon [W]}}{\text{Hmotnost při provozu [kg] - 75 kg}} \left[\frac{\text{W}}{\text{kg}} \right] [8] \quad (4)$$

Hmotnost při provozu je označení pro součet dílčích hmotností vozidla (samotná hmotnost vozidla, nádrž naplněná alespoň na 90 %, ve střední výbavě dané technickými specifikacemi výrobce, hmotnost rezervního kola atd.). Dále je od hmotnosti v provozu odečteno 75 kilogramů jako váha řidiče. Jízdní cykly jsou rozděleny do rozdílných fází podle rychlosti (malá rychlost, střední rychlost, vysoká rychlost a extra vysoká rychlost) charakteristických pro evropské dálnice [8, 10]. Testovací cyklus je tedy určen následovně:

- test pro třídu 1: $P_{mr} < 22 \text{ W/kg}$,
- test pro třídu 2: $22 \text{ W/kg} < P_{mr} < 34 \text{ W/kg}$,
- test pro třídu 3: $P_{mr} > 34 \text{ W/kg}$ [8].

3.1.2 RDE

Real Driving Emissions test má za cíl popsat testovací postup pro měření reálných emisí na silnicích pomocí přenosného vybavení. Samotný test definují statické okrajové podmínky určující povolenou okolní teplotu a výškové rozmezí. Test je definován i dynamickými okrajovými podmínkami limitujícími dynamiku provozu vozidla. RDE legislativa není ještě zcela dokončená (avšak všechny čtyři základní části byly přijaty). Z výsledků RDE testu vycházejí i další metody, které budou zakomponovány do normy EURO 6d v roce 2020. [8, 11].

3.1.3 EURO normy

První normou ze série EURO norem byla norma EURO 1 z roku 1993. Jednalo se o veliký skok v emisních normách, a proto musely být upraveny i motorové vlastnosti automobilů, kdy se začal používat bezolovnatý benzín. Do zážehových (benzínových) motorů musela být instalována lambda sonda (snímač zbytkového kyslíku ve výfukových plynech, který porovnává okolní vzduch s výfukovými plyny) spolu s řídicí jednotkou emisního systému. Řídicí jednotka reguluje směsný poměr paliva a vzduchu vedoucí ke snížení emisí. Do vznětových (dieselových) motorů začal být používán oxidačně-redukční katalyzátor (katalyzuje redoxní reakce na méně škodlivé látky, díky čemuž snižuje množství škodlivin ve výfukových plynech). EURO 1 norma nerozlišovala mezi zážehovými a vznětovými motory a společně s EURO 2 používaly pouze detekci kombinace uhlovodíku a oxidů dusíku jako měřené veličiny (rozlišeno až v EURO 3) [8, 9]. V roce 1996 vešla do platnosti norma EURO 2. Základní změnou bylo rozlišení zážehových a vznětových motorů v rámci limitních hodnot a došlo i k jejich snížení [5, 7, 8, 9].

K 1. lednu 2000 začala platit norma EURO 3. V rámci normy bylo přidáno samostatné měření emisí oxidů dusíku a uhlovodíků u benzínových motorů a také oddělené měření oxidů dusíku u dieselových motorů (nicméně kombinované také zůstalo). V důsledku normy se začal využívat filtr pevných částic u dieselových motorů způsobující snížení limitních hodnot. Tato norma přinesla velké změny, kdy do benzínových automobilů začaly být zaváděny systémy palubní diagnostiky OBD (On-Board Diagnostics) [5, 7, 8].

EURO 4 norma byla zejména zaměřena na emise vznětových motorů (pevné částice a oxidy dusíku). V platnost vešla začátkem roku 2005. Stejně jako u každé předchozí verze EURO normy, museli výrobci automobilů reagovat úpravou výfukových komponentů. Začala se zavádět recirkulace výfukových plynů, kdy výfukové plyny byly přepouštěny zpět do sání, což

zapříčiňuje snižování spalovací teploty. Právě na teplotě spalování závisí množství oxidů dusíku ve výfukových plynech. Filtr pevných částic se začal používat ve většině automobilů se vznětovými motory. Stejně tak se stal povinností systém palubní diagnostiky OBD. Norma vyžaduje, aby výrobci automobilů instalovali OBD do všech automobilů. Systém palubní diagnostiky má za úkol monitorovat stav automobilu po celou dobu životnosti a za reálných podmínek kontrolovat výfukové emise tak, aby při jakékoliv závadě emise nepřekročily povolenou mez a řidič byl okamžitě informován [7, 8].

Norma EURO 5a vešla v platnost v druhé polovině roku 2009 pro nové automobily (od 1. ledna 2011 pro stávající). Základní změnou bylo měření pevných částic i u benzínových motorů (důvodem bylo hojně využívané přímé vstřikování benzínu), avšak limitní hodnoty se kromě oxidů dusíku nesnižovaly. Celkově byla norma zaměřena na pevné částice. V úpravě normy v září 2011 EURO 5b přibýlo měření pevných částic nejen v gramech na ujetý kilometr, ale i přímo množství na kilometr. Začaly být zaváděny částicové filtry [8].

Emisní norma EURO 6b byla v základní podobě zveřejněna v září 2014 a byla zaměřena zejména na oxidy dusíku. Jejich produkce byla snížena o více než 50 procent. Diesellové motory musí být vybaveny dodatečnými systémy pro redukci oxidů dusíku. Emisní limity pro benzínové i diesellové motory se značně přiblížily. V září 2018 vešla v platnost norma EURO 6c, která navíc implementuje RDE testování oxidů dusíku pro monitorování a určuje konečné limitní hodnoty pevných částic pro vznětové motory. V září 2019 bude fungovat norma 6d-Temp, která bude navíc obsahovat RDE testování za dočasných podmínek konformity (a také celou normu 6c). Konečná varianta EURO 6 normy (2020) bude EURO 6d, obsahující celou normu 6c a finální verzi RDE testování [8, 11, 12]. Do budoucna není zatím plánovaná „EURO 7“ norma pro další regulaci emisí. Uvažuje se, že další snižování emisí bude spojeno s regulací oxidu uhličitého po roce 2020 [8, 12].

Emisní limity pro EURO normy (benzínové motory)				
Norma	CO (g/km)	NO _x (g/km)	HC (g/km)	HC + NO _x (g/km)
1	3,1	-	-	1,13
2	2,2	-	-	0,5
3	2,3	0,15	0,2	-
4	1	0,08	0,1	-
5	1	0,06	0,1	-
6	1	0,06	0,1	-

Tabulka 2: Emisní normy EURO – limity (benzínové motory). Zdroj: [12].

Emisní limity pro EURO normy (diesel)				
Naftové motory				
Norma	CO (g/km)	NO _x (g/km)	PM (g/km)	HC + NO _x (g/km)
1	3,16	-	0,18	1,13
2	1	-	0,08	0,7
3	0,64	0,5	0,05	0,56
4	0,5	0,25	0,025	0,3
5	0,5	0,18	0,005	0,23
6	0,5	0,08	0,005	0,17

Tabulka 2: Emisní normy EURO – limity (naftové motory). Zdroj: [12].

3.2 USA

Ve Spojených státech amerických jsou emisní normy přiřazeny ke každému typu automobilu, dle kategorie, do které patří [13].

3.2.1 Federální emisní standardy

Federal Tier 1 standardy vešly v platnost v roce 1994. Jednalo se o první ucelení emisních norem na území USA. Výjimkou byla Kalifornie, která měla už od vytvoření federálních norem své vlastní, které byly velice podobné, avšak přísnější. Měřily se oxidy dusíku (NO_x) pro oba typy motorů, oxid uhelnatý (CO), bezmetanové uhlovodíky (NMHC - non-methane hydrocarbons) nebo celkový počet uhlovodíků (THC – Total Hydrocarbons) [5, 14]. Vozidla byla měřena pomocí FTP 75 (Federal Test Procedure). Procedura se skládala z několika částí (studený start, udržování, horké sání, start zahřátého motoru), poté se emise z každé části sečetly a vyhodnotily (v jednotce g/míle). FTP 75 test byl roku 2000 doplněn (SFTP – Supplemental Federal Test Procedure) o další testovací cykly pro měření emisí při agresivní jízdě na dálnici a o měření městských emisí při zapnuté klimatizaci v autě [5, 14].

Z důvodu rozmáhání diesellových motorů a potřeby snížení emisí oxidů dusíku byl v roce 2004 vytvořen nový soubor federálních emisních norem nazvaný Federal Tier 2. V prosinci 1997 byl dokončen dobrovolný program NLEV (National Low Emission Vehicle), který si kladl za cíl zpřísnit emisní normy za účelem lepšího přechodu z Tieru 1 na Tier 2. Výsledkem programu NLEV byla harmonizace emisních standardů mezi federálními a kalifornskými normami [14]. Obecně došlo ke snížení emisních limitů a k dalším více přísným změnám týkajících se nákladních vozidel. Byla přidána nová třída těžších vozidel pro osobní dopravu, obsahující SUV vozidla a minivany. Stejně emisní limity platily pro všechna vozidla stejně bez ohledu na typ paliva. To ovšem znamenalo, že vozidla s většími motory musela mít pokročilejší

technologie na kontrolu výfukových emisí. S regulacemi Tieru 2 přišly také vyšší požadavky na kvalitu paliva (měřena byla hladina síry). Standardy Tieru 2 byly rozděleny do osmi certifikačních podtříd (v originální americké legislativě – bins), které jsou rozlišené limitními hodnotami emisí a ze kterých si mohl výrobce vybrat a zasadit do nich svůj automobil tak, aby co nejlépe splňoval emisní požadavky dané podtřídy. V tabulce byly rozděleny emisní limity pro oxidy dusíku (NO_x), oxid uhelnatý (CO), bezmetanové organické plyny (NMOG), formaldehyd (HCHO) a pevné částice (PM). Tier 2 obsahuje výfukové emisní standardy pro celou i průměrnou životnost vozidla, emisní limity oxidů dusíku (NO_x), pro vysoce naložené, rychle akcelerující vozidla nebo pro vysokou či nízkou teplotu okolí [8, 13, 15].

Tier 2 certifikační podtřídy (biny) pro celou životnost vozidla (120 000 mil)					
Bin	NO_x	NMOG	CO	HCHO	PM
	g/míle	g/míle	g/míle	g/míle	g/míle
Bin 8	0,200	0,125	4,200	0,018	0,020
Bin 7	0,150	0,090	4,200	0,018	0,020
Bin 6	0,100	0,090	4,200	0,018	0,010
Bin 5	0,070	0,090	4,200	0,018	0,010
Bin 4	0,040	0,070	2,100	0,011	0,010
Bin 3	0,030	0,055	2,100	0,011	0,010
Bin 2	0,020	0,010	2,100	0,004	0,010
Bin 1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabulka 3: Přehled limitů certifikačních podtříd (binů) pro Tier 2, Zdroj: [15].

Od roku 2017 běží federální emisní legislativa na Federal Tier 3. Opět došlo ke snížení emisních limitů a obsahu síry v palivech. Stejně jako u Tier 2 existují certifikační podtřídy, do kterých mají výrobci možnost zařadit vozidlo. Podtřídy jsou určeny a pojmenovány podle součtu emisí oxidů dusíku (NO_x) a bezmetanových organických plynů (NMOG – non-methane organic gases). Například součtem $\text{NMOG} + \text{NO}_x = 160$ vyjde Bin 160 (ekvivalentní k Binu 5 v Tier 2) [13, 16].

Tier 3 certifikační podtřídy (biny) pro celou životnost vozidla (150 000 mil)				
Bin	NMOG+NO_x	PM	CO	HCHO
	mg/míle	mg/míle	g/míle	mg/míle
Bin 160	160	3	4,2	4
Bin 125	125	3	2,1	4
Bin 70	70	3	1,7	4
Bin 50	50	3	1,7	4
Bin 30	30	3	1	4
Bin 20	20	3	1	4
Bin 0	0	0	0	0

Tabulka 4: Přehled limitů certifikačních podtříd (binů) pro Tier 3, Zdroj: [16].

Další změnou bylo navýšení doby, na kterou výrobci certifikují emisní standardy svých vozidel (15 let nebo 150 000 mil oproti 120 000 milům z Tier 2). Pro měření emisí benzínových motorů se začal používat benzín s 10 procenty ethanolu [13, 16].

3.2.2 Emisní standardy v Kalifornii

Kalifornské emisní normy byly od počátku více přísné, než jaké vyžadovala EPA (Environmental Protection Agency – Agentura pro ochranu životního prostředí), avšak obsah a struktura byla velice podobná federální legislativě. Státy USA mají na výběr, zda chtějí následovat federální nebo přísnější kalifornskou legislativu (dnes tu přísnější následuje dalších třináct států, kupříkladu New Jersey, New York, Rhode Island a Oregon) [5, 13, 17].

LEV I (Low Emission Vehicle – nízkoemisní vozidla) standardy byly podobné jako v případě federálních norem (vytvořené v roce 1994). Obsahovaly následující kategorie:

- Tier 1 (stejný jako v případě federálních norem)
- TLEV (Transitional Low Emission Vehicles – vozidla s přechodně nízkými emisemi)
- LEV (Low Emission Vehicles – vozidla s nízkými emisemi)
- ULEV (Ultra Low Emission Vehicles – vozidla s ultra-nízkými emisemi)
- SULEV (Super Ultra Low Emission Vehicles – vozidla se super-ultra-nízkými emisemi)
- ZEV (Zero Emission Vehicles – vozidla s nulovými emisemi)

Pro emise plynů platily stejné emisní limity jak pro dieselové, tak i benzínové motory. Měření emisí probíhalo stejným FTP-75 testem jako ve federální legislativě a mezi lety 2001 a 2005 byl doplněn SFTP testem [8]. V roce 2003 byly odstraněny kategorie TLEV a Tier 1, z důvodu přechodu federálních norem na Tier 2 [5, 13, 17]. V roce 2004 byly zavedeny kategorie LEV II, kdy výrobci aut mohou licencovat své automobily do těchto kategorií až do roku 2019. V regulacích LEV II byly překlasifikovány lehké nákladní automobily a střední automobily pod 8 500 liber tak, že musely splňovat emisní podmínky pro osobní automobily. Kategorie LEV, ULEV a SULEV se velice zpřísnily. Dále byla vytvořena kategorie PZEV (Partial Zero Emission Vehicle), který podléhá stejnému měření emisí jako SULEV, ale navíc obsahuje i standard „nulových“ výpadových emisí a životnost vozidla na 150 000 mil za 15 let. FTP-75 měřicí test byl používán i nadále s jeho doplněnou SFTP formou. V LEV II legislativě byly rapidně sníženy limity oxidů dusíku (NO_x) a pevných částic (PM). Tato legislativa také donutila výrobce

instalovat do nových automobilů technologie pokročilé emisní kontroly, u dieselových motorů redukční katalyzátory oxidů dusíku a filtry pevných částic. Standardy LEV II nutily výrobce postupně každým rokem snižovat výfukové emise. Ač byla kalifornská legislativa velice podobná federální, bylo zde několik rozdílů. První byly certifikační podtřídy (biny), kterých je ve federální legislativě v Tier 2 osm (například Bin 5 Tier 2 byl podobný kalifornskému LEV, zatímco Bin 2 Tier 2 měl podobnost s kalifornským SULEV). Velkým rozdílem jsou také samotné limity, kdy při plné implementaci v roce 2010 se průměrné limitní hodnoty pro bezmetanové organické plyny (NMOG) ve federální legislativě pohybovaly kolem 0,09 g/míle (např. Bin 5) a naopak v kalifornském LEV II musely být až dvakrát nižší [8, 17].

Mezi lety 2015–2025 jsou a budou v platnosti standardy LEV III (Low Emission Vehicles). Již před rokem 2015 mohli výrobci automobilů své vozy certifikovat do standardů LEV III, po roce 2020 to již bude povinné pro všechny. Základní změnou oproti LEV II je spojení bezmetanových organických plynů a oxidů dusíku do jednoho standardu, který je přísnější. Dále byly přidány certifikační emisní biny pro každou kategorii a navýšeny požadavky pro životnost systémů emisní kontroly. Stále je využíván měřicí test FTP-75 (i s jeho rozšířenou variantou SFTP). Emisní limity (zejména limity pevných částic) se budou v průběhu jednotlivých let postupně snižovat. Ve standardech LEV III je zajištěno, že nebude docházet k pozdějšímu zvyšování pevných částic z budoucích technologií motorů. Dalším zajištěním je využívání filtru pevných částic u všech dieselových motorů. V případě standardů o pevných částicích může v budoucnu dojít k povinnému využívání filtru pevných částic i u benzínových motorů. Došlo k navýšení povinné životnosti na 150 000 mil [5, 8, 13].

Tabulka pro LEV III emisní standardy osobních vozidel a nákladních pod 8 500 liber				
Kategorie	NMOG + NO _x (g/míle)	CO (g/míle)	PM (g/míle)	HCHO (g/míle)
LEV160	0,160	4,2	0,01	0,004
ULEV125	0,125	2,1	0,01	0,004
ULEV70	0,070	1,7	0,01	0,004
ULEV50	0,050	1,7	0,01	0,004
SULEV30	0,030	1,0	0,01	0,004
SULEV20	0,020	1,0	0,01	0,004

Tabulka 5: Emisní standardy LEV III (osobní vozidla a nákladní pod 8500 liber), Zdroj: [17]

3.3 Čína

První emisní regulace byly v Číně už v 90. letech a od té doby jsou založeny na evropských EURO normách. Ovšem každé město může lokálně přejít na vlastní legislativní systém, který ale zpravidla bývá přísnější (a musí být schválen Národním koncillem). Přísnější

normy mají města jako Peking nebo Šanghaj. Čínská emisní legislativa přebrala z USA podobnost ohledně třídy vozidel [5,7].

První z moderních emisních norem byla China 4 (pro lehká užitková vozidla bez rozdílu paliva) a China IV (pro těžká užitková vozidla bez rozdílu paliva). Normy China 4 a China IV byly připraveny pro benzínové motory v polovině roku 2011. Pro dieselové až začátkem roku 2015 [8, 18]. Normy China 5 a China V byly představeny ve velkých městech již roku 2013 a k lednu 2017 musela všechna vozidla splňovat China 5/V normu. To platilo pouze pro dieselová vozidla městské hromadné dopravy. Pro všechna ostatní dieselová vozidla norma platila až od července 2017 [5,7]. Na polovinu roku 2020 je naplánovaná norma China 6a, týkající se lehkých užitkových vozidel a na rok 2023 norma China 6b (také jen lehká užitková vozidla) s nižšími emisními limity. Standardy norem China 6 kombinují evropskou i americkou legislativu a obsahují:

- emisní limity (společně pro diesel i benzín) pro oxid uhelnatý (CO), celkový počet uhlovodíků (THC), oxidů dusíku (NO_x), pevných částic a dalších.
- přechod z jízdního cyklu NEDC na WLTC
- přidání RDE testování
- přidání testování v nízkých teplotách (limity CO, THC, NO_x)
- pokročilá palubní diagnostika (inspirovaná z americké legislativy)
- přísnější požadavky pro systémy emisní kontroly
- přidání testovacích metod pro hybridní elektromobily [5].

3.4 Indie

Indie přivedla v platnost první emisní normu v červnu roku 1999 pro oblast hlavního města Dillí a začátkem roku 2000 pro ostatní oblasti. Jednalo se o normu Bharat Stage I (BS-I), která byla přejatou EURO normou. Třídy vozidel byly také použity z evropských norem stejně jako jízdní cyklus NEDC (s modifikovanou maximální rychlostí 90 km/h namísto 120 km/h) [8].

V lednu 2010 byla pro celou Indii přijata norma Bharat Stage III, která je přejatou normou EURO 3. Stále byl využíván modifikovaný jízdní cyklus NEDC (s názvem IDC – Indian Driving Cycle) pro měření emisí a spotřeby paliva [8].

Ve stejném roce byla představena norma Bharat Stage IV, převzatá z normy EURO 4, která platila v hlavním regionu Dillí a v dalších 12 velkých městech jako (Kalkata, Bombaj...). Dalších 30 měst v průběhu následujících čtyř let přešlo na Bharat Stage IV. V lednu 2015 přešla

na tuto normu i celá severní část Indie, následovaná oblastmi jako Goa nebo Kerala v lednu 2016. Poslední částí adopce normy Bharat Stage IV byl přechod celé Indie v roce 2017. Limity byly stejné jako v případě EURO 4, ale s životním cyklem 80 000 km [8].

Pro rok 2020 je v plánu skok z Bharat Stage IV na Bharat Stage VI. Tato norma má být převzatou normou EURO 6 a má počítat s životností 160 000 km (dvojnásobný nárůst oproti Bharat IV) [8].

3.5 Ostatní země

Většina zemí aplikujících emisní regulace využívá adoptované evropské nebo americké normy. [5, 7, 8].

Emisní normy v Jižní Koreji existují už od roku 1993. Původně byly založeny na japonských normách, ale od roku 2003 jsou založeny na evropských i amerických normách. Jízdní cyklus využívají americký federální US FTP-75 s měřenými hodnotami v g/km [7, 8]. Korejci adoptovali evropské normy pro:

- těžká užitková vozidla a autobusy,
- lehká užitková vozidla s dieselovými motory,

a americké (federální i kalifornské) pro:

- lehká užitková vozidla s benzínovými motory,
- mobilní mimosilniční vozidla s dieselovými motory [5, 7].

První emisní normy v Japonsku byly představeny koncem 80. let. V 90. letech se emisní limity příliš nezvyšovaly. V roce 2005 vešly v platnost nejpřísnější normy na světě pro dieselové motory. Emisní limity byly v průběhu let stále snižovány, kdy kolem roku 2009 byly někde mezi federálními limity a EURO V normami. V současnosti jsou normy srovnatelné s požadavky EURO VI [5, 7]. Regulace v roce 2009 (v anglickém originále Post-new long-term regulations) byly zaměřeny hlavně na emise oxidů dusíku (NO_x). Vozidla s přímým vstříkáváním benzínu vybavená redukčním katalyzátorem NO_x podléhala stejným emisním standardům (ohledně pevných částic) jako vozidla s dieselovými motory [5, 7]. Rok 2018 přinesl do Japonska velké emisní změny. Byl představen evropský jízdní cyklus WLTC (k říjnu 2018). Od roku 2020 musí všechny automobily s přímým vstříkáváním benzínu splňovat limity pevných částic. V roce 2022 bude představeno RDE (Real Driving Emission) testování vozidel [5, 7, 8].

Ruské emisní standardy jsou založené na emisních normách EU (pro vyrobená vozidla v Rusku i pro dovezená). Rusko představilo v roce 2006 standardy EURO 2 a v roce 2014 přešlo na EURO 5. Od roku 2013 státy Euroasijské ekonomické unie mohou aplikovat ruské emisní normy (Arménie, Bělorusko, Kazachstán, Kyrgyzstán a Rusko) [8, 18].

Brazílie si vyvíjí a implementuje vlastní emisní normy. Emisní standardy jsou vyvíjeny dvěma organizacemi spadajícími pod brazilské Ministerstvo životního prostředí. Brazílie má specializované programy zaměřené na regulace nových automobilů. Normy pro lehká užitková vozidla jsou volně založeny na amerických i evropských standardech se změnami v limitních hodnotách a způsobem testování. Normy pro těžká užitková vozidla jsou založena čistě na evropských regulacích. Je využíván testovací cyklus FTP-75 s lehce změněnými podmínkami [19].

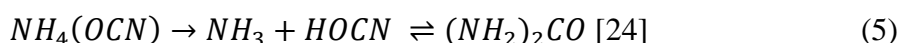
Emisní normy v Austrálii jsou založené hlavně na evropských normách. Nicméně jsou akceptovány i alternativní normy v podobě amerických federálních nebo japonských. První fází emisních norem byl standard pro těžká dieselová auta v roce 1995 (EURO 1/2). Druhou fází bylo přijetí norem ekvivalentních k EURO 2/3. V pozdějších letech docházelo ke snižování emisních limitů na EURO 4 pro lehká užitková vozidla a na EURO 5 pro těžká dieselová vozidla. Třetí fází mezi lety 2013 a 2018 je probíhající implementace emisních standardů EURO 5/6 [20].

4 AdBlue®

AdBlue® je syntetická močovina využívaná v automobilech s dieselvými motory k redukci oxidů dusíku. Obchodním názvem AdBlue® je AUS 32. Ve Spojených státech figuruje AdBlue® pod názvem DEF (Diesel Exhaust Fluid). Jedná se roztok čisté močoviny (32,5 %) v demineralizované vodě. Norma ISO 22241 udává obsah čisté močoviny od 31,8 % - 33,2 % [4, 21].

4.1 Historie

Historicky se o vznik syntetické močoviny zasloužil německý vědec a chemik Friedrich Wöhler, který se snažil dokázat vznik organických látek mimo živé tělo. Wöhler byl schopen realizovat několik chemických reakcí, které vyústily v produkci močoviny – organické složky v moči. Zjistil, že rozkladem kyanatu amonného na amoniak a kyselina kyanatou, lze reverzibilní reakcí syntetizovat močovinu [4, 21].



4.2 Výroba a skladování

„Močovina se vyrábí z amoniaku a oxidu uhličitého v tlakovém reaktoru za vysokého tlaku a teploty. Vzniklá močovina se poté suší a granuluje. Jedná se tedy o poměrně složitý a energeticky náročný proces. Čerstvě vyrobená močovina se poté rozpustí v demineralizované vodě na požadovanou koncentraci 32,5 %. Technologickou výhodou tohoto procesu je počáteční vstupní vyšší teplota močoviny, která usnadní rozpouštění. Naopak velkou ekonomickou nevýhodou jsou vysoké dopravní náklady na rozvoz AdBlue® na větší vzdálenosti, neboť dvě třetiny hmotnosti AdBlue® tvoří voda. Proto se často AdBlue® vyrábí tak, že se fáze rozpouštění močoviny ve vodě přenesse dále od továrny a blíže k zákazníkům.“ (Zdroj: [22].)

K výrobě AdBlue® je určena speciální močovina, která se od běžné liší vysokou chemickou čistotou a povrchovou úpravou granulí. Demineralizovaná voda se zahřívá na vysokou teplotu, kdy je následně do ní přesně dávkován granulát pro vytvoření močoviny o přesném poměru, který se dále filtruje [22]. Nutná teplota při skladování je od -5 °C do 25 °C na místě chráněném před přímým slunečním svitem a znečištěním [23]. AdBlue® smí vyrábět pouze firmy licencované německým Svazem automobilového průmyslu [23].

4.3 Chemické a fyzikální vlastnosti

AdBlue® je průhledná, bezbarvá kapalina, nehořlavá a lidskému zdraví neškodná. AdBlue® obsahuje 32,5 % močoviny v co nejpřesnějším poměru. Důvodem tohoto poměru je nejlepší (resp. nejnižší) možná teplota tuhnutí. Při vyšší koncentraci močoviny v roztoku (pro průmyslové účely se vyrábí i AUS 40, tj. syntetická močovina s poměrem močoviny 40 %), by teplota tuhnutí byla vyšší, což by přinášelo v praxi problémy. Při nižší koncentraci močoviny v roztoku by ho naopak bylo potřeba vstříkovat více, a to by nebylo vhodné z ekonomických důvodů. [23]

Teplota tuhnutí	-11 °C
Teplota vypařování	okolo 80 °C
Relativní hustota při 20 °C	1,087 – 1,093 g/cm ³
Tepelná vodivost při 25 °C	0,570 W.m-1.K-1

Tabulka 6: Vybrané vlastnosti AdBlue® zdroj: [23]

5 Měření pevnosti tuhé fáze AdBlue®

Komponenty DNOx systému jsou používány po celém světě a jsou tak vystaveny celému spektru teplot. Teplota tuhnutí (-11 °C) nastává v zimě v Evropě či Severní Americe zcela běžně, zatímco teploty nad 70 °C jsou spíše výjimkou při konjunkci několika faktorů (auto stojící na nekrytém asfaltovém parkovišti v extrémně teplý letní den). AdBlue® vře při teplotě 100 °C a při teplotě 80 °C dochází k jeho nevratné degradaci a uvolňování amoniaku. V praktické části proběhlo měření tuhé fáze AdBlue® v závislosti na teplotě. Bylo potřeba zjistit, zda je rozdíl v pevnosti tuhé fáze (led z AdBlue®) při rychlém zamrznání, které se používá v laboratorních či zkušebních podmínkách pro testování DNOx komponent, a v tuhé fázi vzniklé pomalým zamrznáním při běžném zamrznání venku během zimy. Pro ideální znázornění pevnosti tuhé fáze AdBlue® při různých záporných teplotách, byly vybrány teploty měření -20 °C, -30 °C a -40° C.

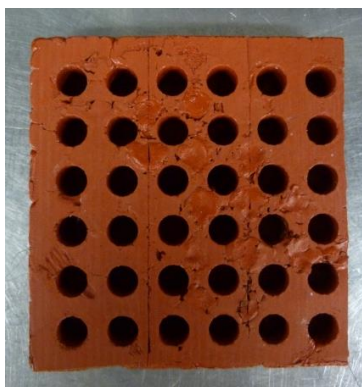
Nejdůležitější veličinou pro zmíněné měření je pevnost v tlaku. Jedná se o hodnotu jednoosého napětí, při kterém dojde k úplnému porušení vzorku. Vztah pro jednoosé napětí je:

$$\sigma = \frac{F}{A}, \quad (6)$$

kdy F je maximální síla, kterou byl vzorek zatížen, než se porušil a A je průřez vzorkem na počátku měření.

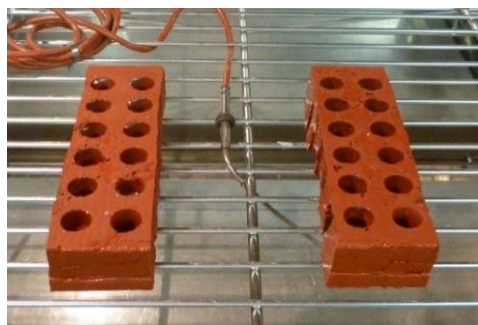
5.1 Výroba vzorků

Použité vzorky válcového tvaru měly rozměr 20 mm na výšku a 15 mm v průměru. AdBlue® o pokojové teplotě bylo nalito do otvorů v silikonové formě a následně vystaveno nízké teplotě.



Obrázek 2: Silikonová forma pro výrobu vzorků

Otvory ve formě byly vyplněny maximálně z 80 % z důvodu objemové roztažnosti při tuhnutí. Celkový objem otvorů byl 3,5 ml, a proto byl zvolený objem k naplnění otvorů 2,8ml. Naplněná forma se poté umístila do teplotní komory, kde bylo umístěno teplotní čidlo (typ K) zaručující odečet aktuální teploty v komoře.

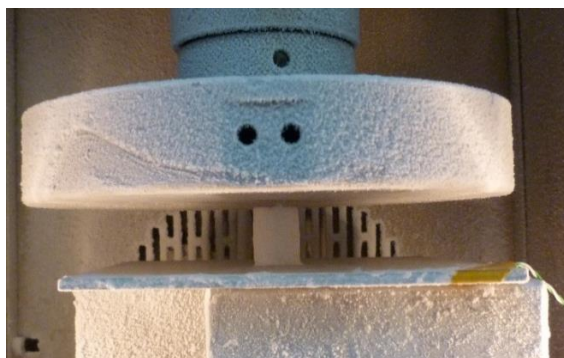


Obrázek 3: Silikonové formy v teplotní komoře připravené k zamrzání

Bylo potřeba proměřit pomalu i rychle zamrznuté vzorky tak, aby se zjistil vliv rychlosti zamrzání na pevnost tuhé fáze AdBlue®. Pro měření rychle zamrznutých vzorků se komora nechala skokově vytemperovat na jednu z vybraných teplot. Poté se do ní vložila naplněná forma a po 12 hodinách a vizuální kontrole byly vzorky vyjmuty a připraveny k měření na zatěžovacím stroji. Pro měření pomalu zamrznutých vzorků byl ve stejné komoře použit teplotní profil, kdy byla nastavena teplota komory na pokojovou teplotu (20 °C, část cyklu trvala 5 minut), nastavení chlazení z 20 °C na -20 °C za 8 hodin, kdy teplotní gradient byl 0,083 K/min (teplotní gradient byl zvolen z rozdílu teplot $\Delta T = 40$ K, což je 5 K/hod = 0,083 K/min a tento gradient byl využit i pro ostatní teploty). Při přechodu na -30 °C cyklus trval 10 hodin a při přechodu na -40 °C trval 12 hodin. Poté teplotní komora udržovala požadovanou teplotu do doby vyjmutí vzorků. Po doběhnutí cyklu a vizuální kontrole byly vzorky připraveny k měření na zatěžovacím stroji.

5.2 Metoda měření

Vzorky byly po úspěšném zamrznutí přeneseny na měření do teplotní komory zatěžovacího stroje Instron 3367 a umístěny na kovovou destičku opatřenou teplotním čidlem. Komora zatěžovacího stroje byla chlazená tekutým dusíkem a byla vždy aktivována předem, aby došlo k dostatečnému vytemperování celého obsahu komory na požadovanou teplotu.



Obrázek 4: Vzorek připravený v zatěžovacím stroji k měření



Obrázek 5: Měřicí zařízení Testo

V programu zatěžovacího stroje byly zvoleny následující parametry pro měření:

1. Pre-test (dojetí trhačího stroje ke vzorku): rychlost posuvu do zatížení 5 N byla 1mm/s.
2. Parametry samotného měření: při zatížení vyšším, jak 5 N byla rychlost posuvu 0,1 mm/s.
3. Původní podmínky ukončení testu: při dosáhnutí 10 mm zkrácení vzorků nebo poklesu zatížení na vzorcích o 80 %.

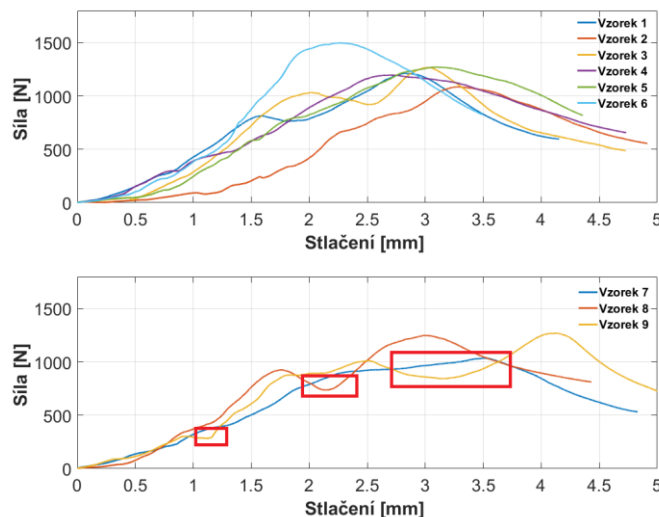
Z měření vyplývalo, že je lepší provádět vypnutí experimentu ručně, protože maximální síly bylo dosaženo vždy do 5 mm zkrácení vzorku.



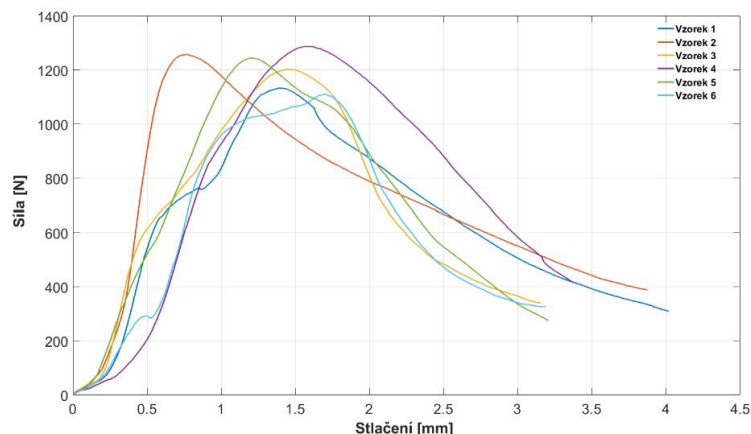
Obrázek 6: Zatěžovací stroj INSTRON

5.3 Měření při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Vybrané vzorky do grafů byly zpracovány programem Matlab. Jako první záporná hodnota pro měření byla zvolena teplota $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro lepší interpretaci byl graf rozdělen do dvou částí, kdy v horní polovině obrázku 7 (vzorky 1-6) lze pozorovat standardní průběhy zatěžování vzorků, zatímco ve spodní části grafu lze na vzorcích 7, 8, 9 pozorovat tlak zatěžovacího tělesa na hranu vzorku a následné srovnávání vzorků, než začal být zatěžován po celé jeho horní ploše. Vyznačené oblasti znázorňují odlomení části vzorku (pokles zatěžovací síly) a následný opětovný tlak na vzorek. Na obrázku 8 jsou patrné standardní průběhy měření rychle zamrzlého AdBlue®.



Obrázek 7: Závislost zatížení na deformaci pomalu zamrznutých vzorků AdBlue® při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obrázek 8: Závislost zatížení na deformaci rychle zamrznutých vzorků AdBlue® při -20 °C

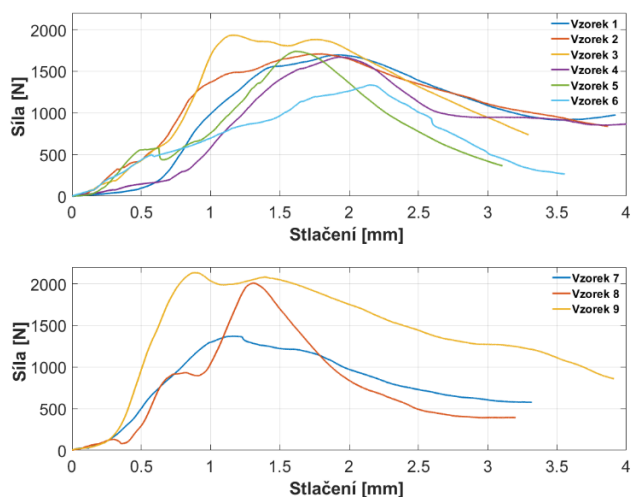
Měření tuhé fáze AdBlue® při teplotě -20 °C				
Číslo vzorku	Pomalé zamrzání		Rychlé zamrzání	
	F_{\max} [N]	σ_{\max} [MPa]	F_{\max} [N]	σ_{\max} [MPa]
1	891,49	5,04	904,32	5,12
2	1005,38	5,69	914,77	5,18
3	1036,97	5,87	985,84	5,58
4	1086,30	6,15	1016,51	5,75
5	1120,91	6,34	1045,17	5,91
6	1197,37	6,78	1110,28	6,28
7	1215,11	6,88	1133,95	6,42
8	1249,45	7,07	1203,47	6,81
9	1269,00	7,18	1225,09	6,93
10	1270,08	7,19	1244,89	7,04
11	1271,51	7,20	1257,45	7,12
12	1498,83	8,48	1287,71	7,29
Průměr maximální síla a napětí	1176,03	6,65	1110,79	6,29
Medián	1206,24		1122,12	
Směrodatná odchylka	152,39		130,01	

Tabulka 7: Hodnoty tuhé fáze AdBlue® při teplotě -20 °C

5.4 Měření při -30 °C

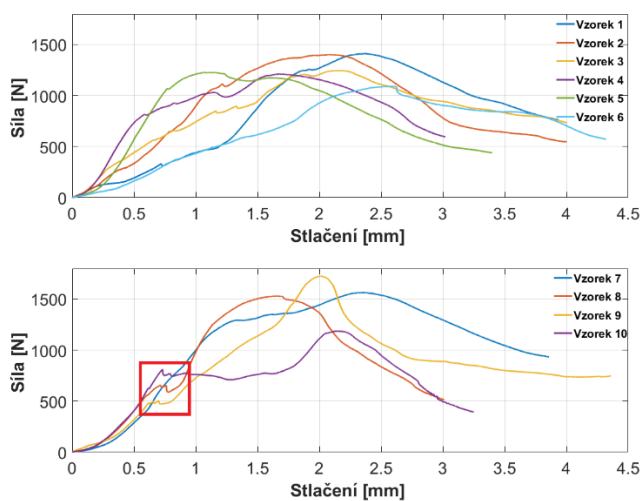
Druhá zvolená teplota byla -30 °C. Toto měření bylo provedeno i s demineralizovanou vodou (průmyslová voda bez obsahu minerálů) pro srovnání s chováním ledu z AdBlue® (graf přiložen v příloze). Graf na obrázku 9 byl opět pro lepší interpretaci rozdělen na dvě části. V horní

části je možné pozorovat standardní průběhy pomalu zamrznutých vzorků (vzorky 1-6). Spodní část grafu obsahuje vzorky 7 a 8 na kterých jsou vidět odchylky. Naopak vzorek 9 má zcela ideální průběh a je vidět, že na něj bylo od začátku tlačeno rovnoměrně po celé kontaktní ploše (lineární průběh).



Obrázek 9: Závislost zatížení na deformaci pomalu zamrznutých vzorků AdBlue® při -30 °C

Obrázek 10 zobrazuje křivky stejným způsobem jako předchozí obrázky. Horní část ukazuje standardní průběhy, zatímco spodní určité odchylky. Křivka vzorku 7 zobrazuje ideální průběh měření. Na vzorcích 8, 9 a 10 ve zvýrazněné části jsou vidět oblasti, kde zřejmě docházelo k nevratné deformaci a odlamování malých částí vzorku. Při měření s demineralizovanou vodou bylo zjištěno, že vodní led má rozdílnou charakteristiku ve srovnání s AdBlue.



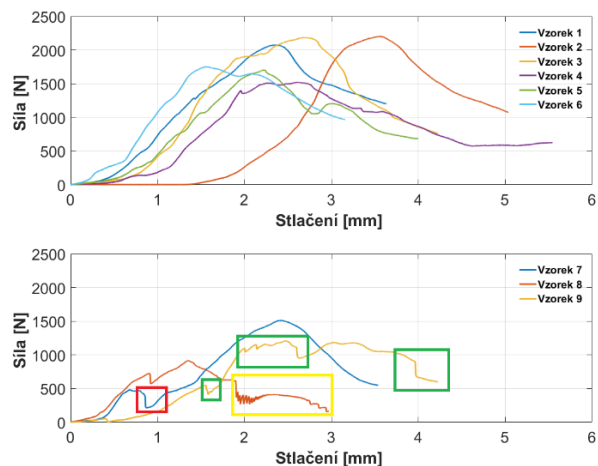
Obrázek 10: Závislost zatížení na deformaci rychle zamrznutých vzorků AdBlue® při -30 °C

Měření tuhé fáze AdBlue® a demineralizované vody při teplotě -30 °C						
Číslo vzorku	Pomalé zamrzání		Pomalé zamrzání (demi voda)		Rychlé zamrzání	
	F_{\max} [N]	σ_{\max} [MPa]	F_{\max} [N]	σ_{\max} [MPa]	F_{\max} [N]	σ_{\max} [MPa]
1	1334,49	7,55	288,73	1,63	1156,23	6,54
2	1369,67	7,75	299,98	1,70	1186,91	6,72
3	1473,6	8,34	377,54	2,14	1192,16	6,75
4	1625,41	9,20	448,52	2,54	1211,26	6,85
5	1627,28	9,21	538,98	3,05	1227,87	6,95
6	1670,64	9,45	703,01	3,98	1244,86	7,04
7	1697,29	9,60			1402,44	7,94
8	1707,62	9,66			1412,09	7,99
9	1740,05	9,85			1414,23	8,00
10	1932,17	10,93			1530,33	8,66
11	2007,62	11,36			1565,06	8,86
12	2132,37	12,07			1725,14	9,76
Průměr maximální síla a napětí	1693,18	9,58	442,79	2,51	1355,72	7,67
Medián	1683,97		413,03		1323,65	
Směrodatná odchylka	231,35		144,56		174,19	

Tabulka 8: Hodnoty tuhé fáze AdBlue® při teplotě -30 °C

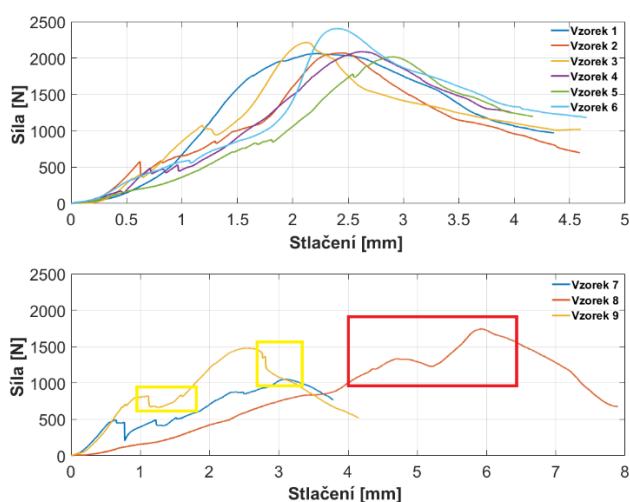
5.5 Měření při -40 °C

Teplota -40 °C byla vybrána, protože je to teplota, při které se v automobilovém průmyslu provádí zámrazové testy a komponenty jsou na jejich základě uvolňovány do sériové výroby. Na obrázku 11 lze v horní části pozorovat standardní průběhy (vzorky 1-6), zatímco opět v dolní části je možné vidět různé nerovnosti. V horní části grafu na křivce vzorku 2 (oranžová) můžeme pozorovat delší dobu srovnávání vzorku než začne klást odpor zatěžovacímu tělesu a v dalším průběhu se zatěžování chová standardně. Tento jev je způsobem velkou výdutí na horní straně vzorku. Na křivce vzorku 7 je vidět odlomení malé části vzorku (červená oblast). Křivka vzorku 8 zobrazuje odlamování menších částí následované úplným rozlomením vzorku (žlutá oblast). Na vyznačených zelených oblastech křivky vzorku 9 je možné pozorovat průběžné odlamování větších kusů vzorku následované odlomením menšího.



Obrázek 11: Závislost zatížení na deformaci pomalu zamrznutých vzorků AdBlue® při $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Obrázek 12 obsahuje v dolní části vzorky s demonstrativními příklady nerovností vzorků. Horní část zobrazuje standardní průběhy. Na standardních průbězích je vidět odlamování jemných částí horní kontaktní strany vzorku. Ve spodní části obrázku 12 je patrné, že se vzorek 7 v průběhu měření rozlomil, a proto ho už nebylo potřeba dále měřit. Na vzorku 8 se dá pozorovat dlouhé srovnávání horní plochy následované odlomením části (červená oblast). Křivka vzorku 9 zobrazuje odlomení části, kdy po dalším zatěžování se vzorek úplně rozlomil (žlutá oblast).



Obrázek 12: Závislost zatížení na deformaci rychle zamrznutých vzorků AdBlue® při $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$

Měření tuhé fáze AdBlue® při -40 °C				
Číslo vzorku	Pomalé zamrzání		Rychlé zamrzání	
	F_{\max} [N]	σ_{\max} [MPa]	F_{\max} [N]	σ_{\max} [MPa]
1	1518,62	8,59	1479,34	8,37
2	1519,57	8,60	1671,39	9,46
3	1561,97	8,84	1730,5	9,79
4	1618,3	9,16	1738,32	9,84
5	1685,66	9,54	1756,71	9,94
6	1692,75	9,58	1791,66	10,14
7	1701,44	9,63	1851,36	10,48
8	1749,49	9,90	2016,45	11,41
9	1921,94	10,88	2062,19	11,67
10	1935,12	10,95	2069,61	11,71
11	2073,6	11,73	2086,97	11,81
12	2183,89	12,36	2212,82	12,52
Maximální síla – průměr	1763,53		1872,28	
Maximální napětí – průměr		9,98		10,59
Medián	1697,10		1821,51	
Směrodatná odchylka	208,91		206,35	

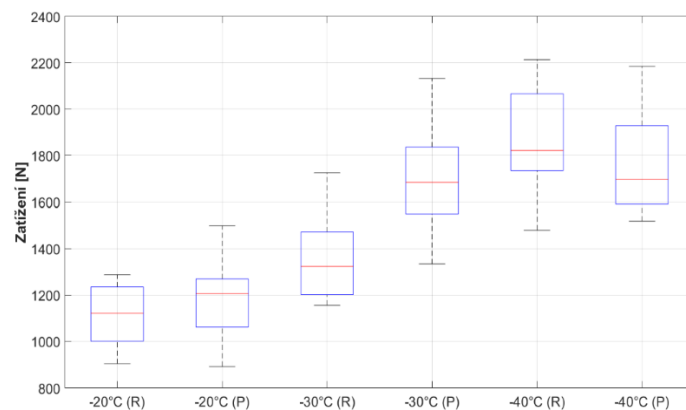
Tabulka 9: Tabulka hodnot tuhé fáze AdBlue® při teplotě -40 °C

5.6 Zhodnocení výsledků

Výstupem zatěžovacího stroje Instron 3367 byly grafy a naměřené hodnoty maximální síly a zkrácení/stlačení. Při samotném měření bylo zjištěno, že průběh trhání vzorku výrazně ovlivňuje jeho samotný tvar, zejména nerovná vrchní část vzorku, na kterou bylo tlačeno trhacím strojem. Celkem bylo provedeno měření na 18 vzorcích. Do interpretace měření v grafech byly vybrány pouze vzorky demonstrující standardní průběhy nebo zvláštnosti. Na některých vzorcích bylo možné pozorovat velké povrchové nerovnosti, tyto vzorky nebyly zahrnuty do vyhodnocování.

Z naměřených dat a jejich interpretace v grafech lze vidět rozdíly mezi pomalým a rychlým zamrzáním. Naměřená data ukazují, že pevnost u obou typů zamrzání je srovnatelná. Ze srovnávacích grafů je zřejmé, že při vyšších záporných teplotách (-20 °C a -30 °C) je pevnost v tlaku pomalu zamrzlého AdBlue® lehce vyšší než u rychle zamrzlého. Naopak při nižší teplotě (-40 °C) byla pevnost skoro srovnatelná. Z výsledků je patrné, že uvolňování DNOx komponent

do sériové výroby pomocí zámrazového testu odpovídá, co se týče tuhosti ledu, situaci v reálném provozu. Obrázek 13 interpretuje všechna měření (R – rychlé zamrzání, P – pomalé zamrzání). Jedná se o graf typu boxplot (krabicový graf). Střední část grafu je na dolní straně ohraničená 1. kvartilem (neboli 25 % hodnot je menších než hodnota 1. kvartilu), zatímco na horní straně je vymezená 3. kvartilem (75 % hodnot je menších než hodnota 3. kvartilu). Červená čára mezi nimi značí medián (hodnota dělící vzestupně seřazené hodnoty na dvě stejně početné poloviny). Nejvzdálenější hodnoty v grafu jsou maxima a minima čili maximální a minimální naměřené hodnoty.



Obrázek 13: Srovnávací graf všech teplot

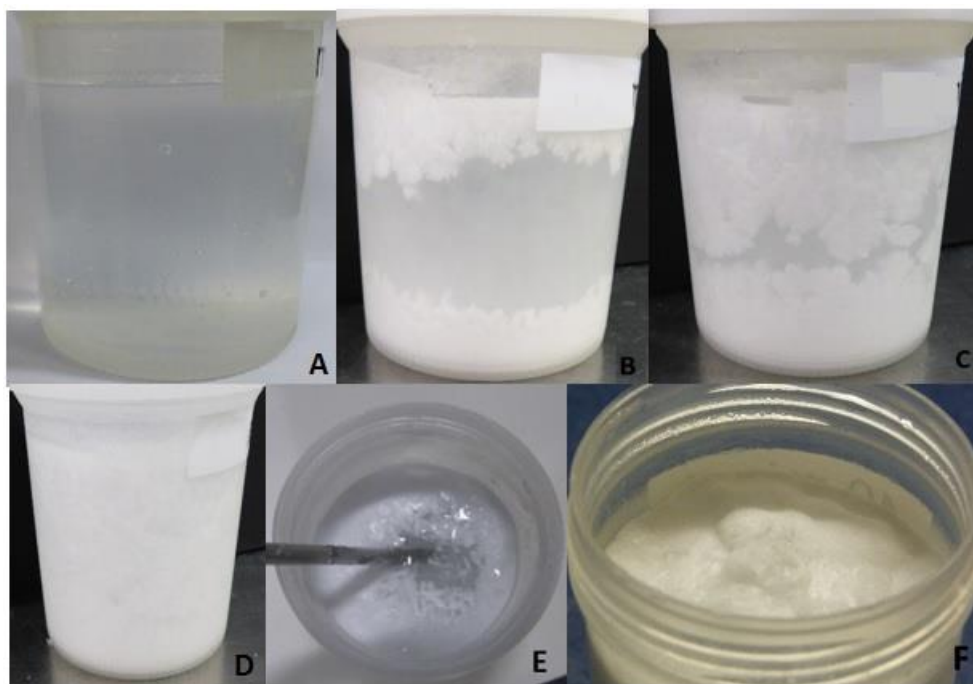
6 Stavba kontrolní aparatury na platformě Arduino

Druhou částí v praktické části bylo měření teplotní distribuce v nádobkách s médiem AdBlue®. Bylo třeba ověřit průběh zamrzání, aby bylo možné nasimulovat chování v reálných komponentech. Bylo nutné vytvořit zařízení, které bude sloužit k automatické signalizaci (světelné i informativní na displej) při zamrzacích testech o probíhajícím měření.

6.1 Měření zamrzání

Pro zjištění správných časů chování AdBlue® při zamrzání a pozorovatelných teplotních změn bylo potřeba nejprve provést měření s nádobami s AdBlue® v teplotní komoře. Do teplotní komory bylo umístěno 20 nádobek s 80 ml AdBlue®. Komora byla nastavena na rychlé zamrzání z pokojové teploty (23 °C) na - 40 °C. Cílem měření byla vizuální kontrola měřených vzorků a jejich postupné odebírání z komory. Následně bylo třeba vzorek vyfotografovat a zjistit, jak probíhá zamrzání vzorku.

Obrázek 14 zobrazuje postup zamrzání AdBlue®. Z měření bylo zjištěno, že krystalky ledu se začnou tvořit odspoda nádobky. V části A na obrázku 14 je vidět nádobka s AdBlue® na počátku měření. Poté se začne tvořit tuhá krusta na okrajích horní hladiny, kde se dotýká kapalina nádobky (část B na obrázku 14). Následuje postupné zamrzání stran nádobky (část C na obrázku 14) až do bodu, kdy kromě středu nádobky a povrchu je celý vzorek zamrzlý (část D). Po 45 minutách byly vzorky skoro celé zamrzlé kromě středu objemu a povrchu (část E na obrázku 14). Vizuálně vypadal vzorek kompletně zamrznutý, ale při bližší kontrole bylo zjištěno, že střed objemu nádobky je stále v kapalně fázi. Objem tekutého AdBlue® se nadále zmenšoval, dokud nedošlo k úplnému zamrznutí vzorku. Z důvodu tlaku tuhého média na zbylou tekutinu došlo k prasknutí ledu na hladině a vylití zbytkového média na povrch, kde nakonec došlo ke kompletnímu zamrznutí (část F na obrázku 14). K tomuto jevu došlo po jedné hodině měření. Po tomto předběžném ověření průběhu zamrzání bylo možné uskutečnit měření se zapojeným měřicím zařízením.



Obrázek 14: Sekvence zamrzajících vzorků AdBlue

6.2 Měření s kontrolním měřicím zařízením na platformě Arduino

Měřicí časy testů v laboratorních podmínkách bývají často dlouhé, a proto bylo třeba vytvořit měřicí zařízení, které by nahradilo lidskou obsluhu, aby nemusela měření dozorovat při celém průběhu. Rozhodl jsem se vytvořit měřicí zařízení na platformě Arduino. Tato varianta mi přišla nejideálnější z důvodu dobře vytvořeného uživatelského rozhraní a příznivé ceny. V diskuzi byly i další varianty, jako použití analogového komparátoru (Schmittův klopný obvod) nebo sestavení a naprogramování karty zařízení National Instruments.

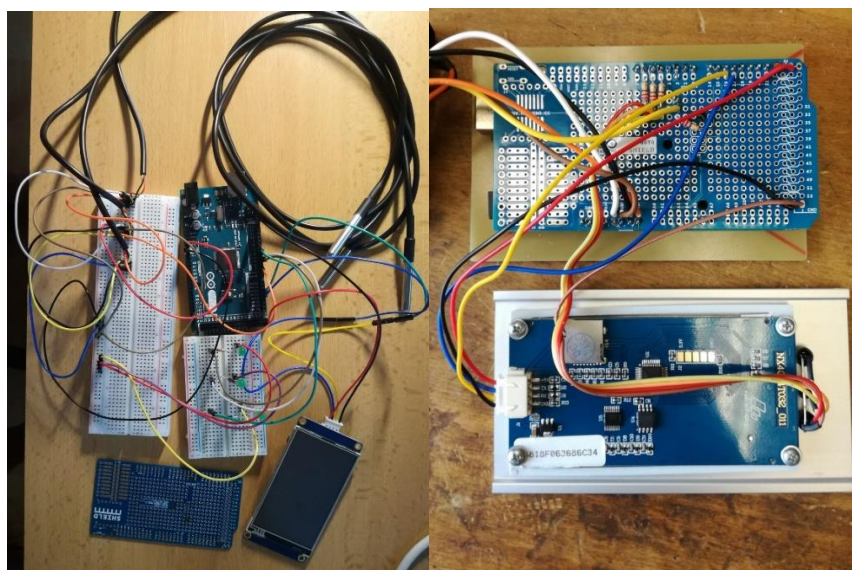
6.2.1 Výroba měřicího zařízení a programování kódu

K výrobě aparatury byly použity následující komponenty:

- programovatelný čip Arduino MEGA (2560),
- dotykový displej Nextion (3,2“),
- digitální sondy DS18B20,
- LED diody,
- Arduino Proto Shield Mega R3,
- 220 Ω rezistory,
- hliníková krabice pro umístění zařízení,
- kabeláž, konektory.

Kód programu byl navrhnout tak, aby digitální sondy posílaly měřenou teplotu digitálně na Arduino čip a teploty byly promítány na displej. Zároveň jsou v programu nastaveny tři mezní teploty, se kterými se aktuálně měřené hodnoty porovnávají. Mezní teploty byly defaultně nastaveny na hodnoty $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$, $-11\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při dosažení první mezní teploty ($-9\text{ }^{\circ}\text{C}$) na všech třech čidlech se rozsvítí první LED dioda. To dává informaci obsluze, že by měla začít kontrolovat průběh zkoušky. Druhá mezní teplota ($-11\text{ }^{\circ}\text{C}$, což je zároveň teplota tuhnutí AdBlue®) dosažená na všech třech čidlech rozsvítí dvě LED diody, poslední mezní teplota ($-13\text{ }^{\circ}\text{C}$) všechny tři. Mezní teploty lze měnit na displeji před zapnutím i v průběhu testu. Teplotní čidla DS18B20 jsou digitální sondy, které vzájemně sdílejí piny na Arduino čipu (5 V, GND – zem, datový pin). Při stavbě zařízení byla zvažována i čidla typu K nebo PT100. Typ K byl zavrhnout z důvodu větších odchylek měření ($\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$) a u PT100 čidel by realizace měřícího zařízení vyžadovala i přidání analogově-digitálního převodníku. Použitá čidla v zařízení ukládají své aktuální hodnoty do proměnných v programu, dále jsou hodnoty převedeny na text, aby se bez problémů zobrazovaly na displeji v textovém poli. Displej komunikuje s Arduino čipem po sériové lince. Podporuje i číselná pole, avšak pouze pro kladné hodnoty. Na konci kódu je nastavena prodleva tří vteřin, aby nebyla sériová linka přehlcena a displej zvládl zpracovat přijaté hodnoty a v pořádku je zobrazit. Z důvodu prodlevy se při změnách mezních teplot prostřednictvím displeje projeví změna až po třech vteřinách.

Kontrolní zařízení bylo vyrobeno nejdříve pomocí nepájivého pole, aby se vyzkoušela jeho funkčnost. Displej byl naprogramován v grafickém editoru Nextion Editor. Program byl napsán v rozhraní Arduino IDE.



Obrázek 15: Zapojení měřícího zařízení na nepájivém poli (vlevo) a naletované zařízení na montážní desku (vpravo)

Následovalo letování celé aparatury cínem na Arduino Shield. Při výrobě byly použity i čtyři 220 Ω rezistory. Tři byly využity při zapojení LED diod, aby se zbytečně nepřehřívaly. Čtvrtý rezistor byl využit jako pull-up rezistor (určuje logickou hodnotu, pokud není definována čipem) mezi napájecím pinem a datovým pinem mezi čidly DS18B20. Do spodní části krabičky byl uchycen čip na plastovou destičku pomocí distančních vložek a šroubů. Na Arduino Shield byly naletovány piny, pomocí nichž se uchytil na čip. Další letování probíhalo přímo na Arduino Shield. Následovalo zadělání do hliníkové krabičky, do které byly nejprve vyfrézovány otvory pro LED diody, displej a výstupy napájení a čidel.



Obrázek 16: Hotové měřící zařízení po montáži v hliníkové krabičce

6.2.2 Měření s hotovým zařízením

Po konstrukci měřícího zařízení proběhly zkušební testy pro ověření jeho funkčnosti. Měření bylo navrženo tak, že každá teplotní sonda byla vložena do jiné hloubky a místa v nádobě. Na obrázku 17 lze vidět připravený vzorek, kdy nejhluběji bylo vloženo čidlo 3. Vzorek s 80 ml AdBlue® byl vložen do komory, na níž se nastavila skoková změna teploty z pokojové (23 °C) na -40 °C. Mezní teploty byly defaultně nastaveny na -9 °C, -11 °C a -13 °C. Na obrázku 18 je zobrazeno zařízení při dosažení první a třetí mezní teploty. Po jedné hodině byl vzorek prakticky plně zamrznutý.



Obrázek 17: Vzorek s vloženými čidly připravený k měření (vlevo) a zamrzlý vzorek AdBlue® po jedné hodině



Obrázek 18: Zobrazení na displeji při dosažení první mezní teploty (vlevo) a zobrazení při dosažení třetí mezní teploty (vpravo).

7 Závěr

V proběhlých praktických měřeních byly zjištěny hodnoty pevnosti v tlaku tuhé fáze AdBlue® při různých teplotách pro dva odlišné průběhy zamrzání. Z naměřených dat je očividné, že pevnost u obou průběhů zamrzání je srovnatelná. Srovnávací grafy ukázaly fakt, že při vyšších záporných teplotách (-20 °C a -30 °C) je pevnost v tlaku pomalu zamrzlého AdBlue® lehce vyšší než u rychle zamrzlého. Naopak při nižší teplotě (-40 °C) byla pevnost srovnatelná.

Druhá praktická část nastínila průběh zamrzání AdBlue®. Krystalky ledu se začnou tvořit odspoda nádoby. Zamrzání pokračuje popsáním způsobem v kapitole 6.1. Jev prasknutí, vylití zbytkového média na povrch horní části a následné zamrznutí na vrcholu může způsobovat další namáhání DNOx komponentů. Vytvořené signalizační zařízení pro zamrzací testy funguje správně, je schopné informovat dozor o aktuální teplotě média vzorku a upozornit jej na vhodný okamžik začátku měření při studiu tvorby tuhé fáze.

Práce pomohla určit, že laboratorní podmínky, ve kterých probíhají zamrzací testy, jsou srovnatelné s reálnými podmínkami v provozu. Bylo zjištěno, že komponenty lze na základě výsledků testů uvolňovat do sériové výroby, protože odpovídají skutečnosti. Díky vytvořenému kontrolnímu zařízení je možné automatizovat testy do budoucna a již nebude potřeba stálý lidský dozor.

8 Seznam použitých zdrojů

- [1] Denoxtronic. *Bosch Automotive* [online]. Spojené království: BOSCH, 2016 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: http://uk.boschautomotive.com/en_GB/parts_and_accessories_2/motor_and_systems/diesel/exhaust_gas_treatment/denoxtronic_1/denoxtronic_3
- [2] Babcock & Wilcox company. *Steam: Its Generation and Uses*. 38. USA: Babcock & Wilcox company, 1972. ISBN 978-1147612448.
- [3] Selective Catalytic Reduction. *DieselNet* [online]. Německo: Ecopoint, 2005 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://www.dieselnet.com/tech/cat_scr.php
- [4] *Urea-SCR Technology for deNOx After Treatment of Diesel Exhausts*. 2. Německo: Springer, 2016. ISBN 978-1493943593.
- [5] MAJEWSKI, W. Addy a Magdi K. KHAIR. *Diesel Emissions and Their Control*. USA: SAE International, 2006. ISBN 978-0768006742.
- [6] AUTOR NEUVEDEN. *DieselNet* [online]. [cit. 2019-04-03]. Dostupný na WWW: https://www.dieselnet.com/tech/cat_scr_mobile_urea_dosing.php#comp
- [7] Bosch. *Emissions-control technology for diesel engines*. Germany, Plochingen: Robert Bosch GmbH, 2005. ISBN 3-86522-081-9
- [8] Worldwide Emission Standards. *Delphi* [online]. USA: Delphi, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://d2ou7ivda5raf2.cloudfront.net/sites/default/files/inline-files/booklet%20emission%20complete%20%20PC18.pdf>
- [9] ASIF, Faiz. *Air Pollution from Motor Vehicles: Standards and Technologies for Controlling Emissions*. International: World Bank Publications, 1998. ISBN 978-0821334447.
- [10] Přehled jízdního cyklu WLTP. *Volkswagen* [online]. Německo: VW, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.volkswagen.cz/konektivita-a-technologie/wltp/prehled-jizdniho-cyklu-wltp>
- [11] Real Driving Emissions: New measurement methods for better air quality. *Bosch* [online]. Německo: Bosch, 2017 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.bosch.com/stories/real-driving-emissions/>
- [12] EU: Cars and Light Trucks. *DieselNet* [online]. DieselNet, 2007 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://dieselnet.com/standards/eu/ld.php#stds>
- [13] *Light-Duty Vehicle Greenhouse Gas Emission Standards and Corporate Average Fuel Economy Standards - Final Rule (US Environmental Protection Agency Regulation) (EPA) (2018 Edition)*. USA: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2018. ISBN 978-1726017275.
- [14] United States: Cars and Light-Duty Trucks: Tier 1. *DieselNet* [online]. DieselNet.com, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://dieselnet.com/standards/us/ld_t1.php
- [15] United States: Cars and Light-Duty Trucks: Tier 2. *DieselNet* [online]. DieselNet.com, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://dieselnet.com/standards/us/ld_t2.php

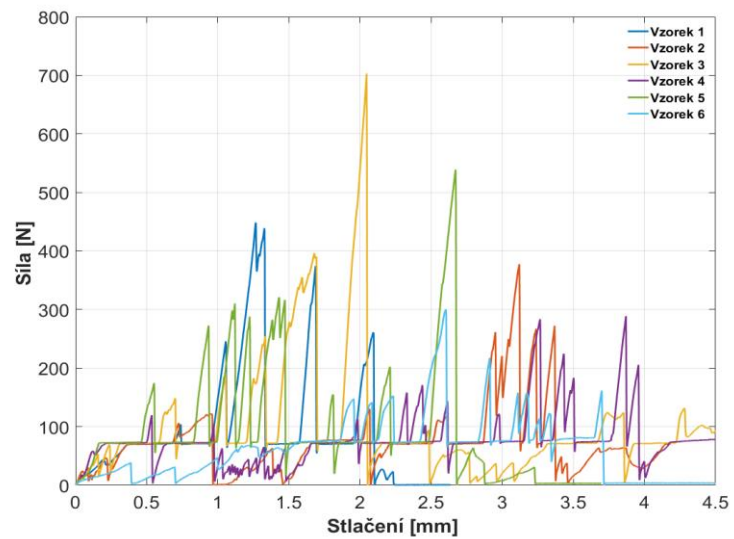
- [16] United States: Cars and Light-Duty Trucks: Tier 3. *DieselNet* [online]. DieselNet.com, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://dieselnet.com/standards/us/ld_t2.php
- [17] United States: Cars and Light-Duty Trucks: California. *DieselNet* [online]. USA: DieselNet.com, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://dieselnet.com/standards/us/ld_ca.php
- [18] Russia and EAEU. *DieselNet* [online]. DieselNet.com, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://dieselnet.com/standards/ru/#ldv>
- [19] Brazil: Cars and Light-Duty Trucks. *DieselNet* [online]. USA: DieselNet.com, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://dieselnet.com/standards/br/>
- [20] Australia. *DieselNet* [online]. DieselNet.com, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://dieselnet.com/standards/au/>
- [21] The Wöhler Synthesis of Urea (1828). *Memorial university* [online]. Kanada: Memorial university, 2018 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://www.mun.ca/biology/scarr/4270_Wohler_Synthesis_of_Urea.html
- [22] Základní informace o AdBlue®. *Adam&Partner* [online]. Česká republika: Adam&Partner, 2016 [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <http://www.adam-bluesky.cz/AdBlue®r-zakladni-informace/>
- [23] AdBlue® Material Safety Data Sheet. *BP* [online]. Londýn, 2013 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: https://www.bp.com/content/dam/bp-country/en_au/products-services/fuels/adblue/MSDS%20Adblue.pdf

9 Seznam příloh

Příloha 1: Graf závislosti zatížení na deformaci rychle zamrznutých vzorků demineralizované vody při -30 °C

Příloha 2: Zdrojový kód pro Arduino čip

Příloha 1: Graf závislosti zatížení na deformaci rychle zamrznutých vzorků demineralizované vody při -30 °C



Příloha 2: Zdrojový kód pro Arduino čip

```
#include <OneWire.h>
#include <DallasTemperature.h>
#include <Nextion.h>
#define ONE_WIRE_BUS 2
OneWire oneWire(ONE_WIRE_BUS);
DallasTemperature sensors(&oneWire);
int deviceCount = 0;
float tempC;
float Tep1 = 0;
float Tep2 = 0;
float Tep3 = 0;
int Tm1 = -9;
int Tm2 = -11;
int Tm3 = -13;
NexText t5 = NexText(2, 8, "nastaveni.t5");
NexText t4 = NexText (2, 7, "nastaveni.t4");
NexText t6 = NexText (2, 9, "nastaveni.t6");
NexText t7 = NexText (2, 10, "nastaveni.t7");
NexText t8 = NexText (2, 11, "nastaveni.t8");
NexText t9 = NexText (2, 12, "nastaveni.t9");
NexText t10 = NexText(0, 8, "page0.t10");
NexText t11 = NexText(0, 9, "page0.t11");
NexText t12 = NexText(0, 10, "page0.t12");
NexText tm1 = NexText(2, 24, "nastaveni.tm1");
NexText tm2 = NexText(2, 25, "nastaveni.tm2");
NexText tm3 = NexText(2, 26, "nastaveni.tm3");
char buffer1[100] = {0};
char buffer2[100] = {0};
char buffer3[100] = {0};
char buffer4[100] = {0};
char buffer5[100] = {0};
char buffer6[100] = {0};
NexTouch *nex_listen_list[] =
{
```

```
&t10,  
&t11,  
&t12,  
&t4,  
&t5,  
&t6,  
&t7,  
&t8,  
&t9,  
&tm1,  
&tm2,  
&tm3,  
NULL  
};  
  
void t5PopCallback(void *ptr)  
{  
    Tm1 += 1;  
    //Serial.println(Tm1);  
}  
void t4PopCallback(void *ptr)  
{  
    Tm1 -= 1;  
    //Serial.println(Tm1);  
}  
void t6PopCallback(void *ptr)  
{  
    Tm2 +=1;  
    //Serial.println(Tm2);  
}  
void t8PopCallback(void *ptr)  
{  
    Tm2 -=1;  
    //Serial.println(Tm2);  
}  
void t7PopCallback(void *ptr)
```

```

{
  Tm3 +=1;
  //Serial.println(Tm3);
}

void t9PopCallback(void *ptr)
{
  Tm3 -=1;
  //Serial.println(Tm3);
}

void setup(void)
{
  nexInit();
  sensors.begin(); // Start up the library
  Serial.begin(9600);
  t5.attachPop(t5PopCallback, &t5);
  t4.attachPop(t4PopCallback, &t4);
  t6.attachPop(t6PopCallback, &t6);
  t7.attachPop(t7PopCallback, &t7);
  t8.attachPop(t8PopCallback, &t8);
  t9.attachPop(t9PopCallback, &t9);
  deviceCount = sensors.getDeviceCount();
  pinMode(4, OUTPUT);
  pinMode(5, OUTPUT);
  pinMode(6, OUTPUT);
}

void loop(void)
{
  nexLoop(nex_listen_list);
  sensors.requestTemperatures();
  for (int i = 0; i < deviceCount; i++)
  {
    tempC = sensors.getTempCByIndex(i);
    Tep1 = sensors.getTempCByIndex(0);
    Tep2 = sensors.getTempCByIndex(1);
    Tep3 = sensors.getTempCByIndex(2);
  }
}

```

```

    dtostrf(Tep1, 4, 2, buffer1);
    dtostrf(Tep2, 4, 2, buffer2);
    dtostrf(Tep3, 4, 2, buffer3);
    dtostrf(Tm1, 3, 0, buffer4);
    dtostrf(Tm2, 3, 0, buffer5);
    dtostrf(Tm3, 3, 0, buffer6);
}
if(Tep1 < Tm1 && Tep2 < Tm1 && Tep3 < Tm1){
    digitalWrite(4, HIGH);
}
if(Tep1 < Tm2 && Tep2 < Tm2 && Tep3 < Tm2){
    digitalWrite(4,HIGH);
    digitalWrite(5,HIGH);
}
if(Tep1 < Tm3 && Tep2 < Tm3 && Tep3 < Tm3){
    digitalWrite(4,HIGH);
    digitalWrite(5,HIGH);
    digitalWrite(6,HIGH);
}
if(Tep1 > Tm1 && Tep2 > Tm1 && Tep3 > Tm1){
    digitalWrite(4, LOW);
    digitalWrite(5, LOW);
    digitalWrite(6, LOW);
}
tm1.setText(buffer4);
tm2.setText(buffer5);
tm3.setText(buffer6);
t10.setText(buffer1);
t11.setText(buffer2);
t12.setText(buffer3);
delay(3000);
}

```