

STANOVENÍ SPALNÉHO TEPLA

Teoretický úvod

Spalné teplo

Spalné teplo Q_s (anglicky HHV – Higher Heating Value) je teplo uvolněné dokonalým spálením jednotkového množství paliva. Vzniklá voda zkondenzuje (uvolní své výparné teplo) a nachází se v kapalném stavu.

Výhřevnost

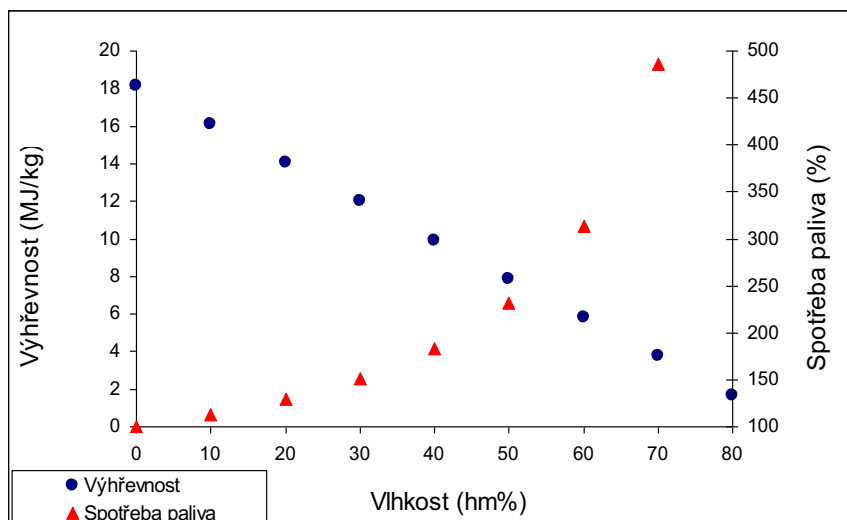
Výhřevnost Q_i (anglicky LHV – Lower Heating Value) je teplo uvolněné za stejných podmínek jako Q_s , ale vzniklá voda je ve formě páry. Výhřevnost je tedy nižší než spalné teplo o výparné teplo vody (viz rovnice (1)).

$$Q_i = Q_s - \frac{2441,5}{100} (W + 8,94H) \quad [\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}] \quad (1),$$

kde Q_i je výhřevnost, Q_s spalné teplo v kJ/kg, W obsah vody v hm. %, H obsah vodíku v hm. %, 2441,5 kJ/kg výparné teplo vody a 8,94 koeficient k přepočtu vodíku na vodu (vodík se stanovuje elementární analýzou).

Spalné teplo a výhřevnost lze přibližně vypočítat i podle empirických vzorců z elementárního složení paliva. Tyto vzorce se ale vztahují zpravidla jen na určitý druh paliva.

Spalné teplo a jeho výhřevnost jsou jedním ze základních parametrů paliva. Výhřevnost je zásadně ovlivněna vlhkostí paliva, jak je vidět na následujícím obrázku.



Závislost výhřevnosti dřevní biomasy a teoretické spotřeby paliva na její energetické vlhkosti.

Velmi stručný úvod do statistického vyjadřování výsledků

Každé měření je zatíženo chybou, a to buď systematickou anebo náhodnou.

Systematické chyby zkreslují výsledek měření zcela určitým způsobem a s jistou pravidelností, což se projevuje zejména tím, že vedou k hodnotám, které jsou buď trvale vyšší, nebo trvale nižší, než je hodnota správná. Jejich příčinou často bývá použitá metoda měření, použité měřicí přístroje a ten, kdo měření provádí (tzv. chyby osobní) [1].

Hrubé chyby vznikají v důsledku omylů při provádění analýzy (měření) nebo při vyhodnocení výsledku. Velká hodnota chyby může způsobit nepřesnost a nesprávnost konečného výsledku, proto je nezbytné odlehlý výsledek vyloučit ze souboru hodnot. Pro jeho vyloučení seřadíme nejprve všechny výsledky podle stoupající hodnoty $x_1 < x_2 < \dots < x_n$. Odlehlý výsledek – nejnížší (x_1) nebo nejvyšší (x_n) ve vytvořené posloupnosti – testujeme dosazením do příslušných vztahů a vypočtená hodnota se porovnává s kritickou, tabelovanou hodnotou pro danou hladinu statistické významnosti $\alpha = 0,05$ (pravděpodobnost 95 %) nebo $\alpha = 0,01$ (pravděpodobnost 99 %). Pokud máme k dispozici tabulkový procesor, není potřeba hodnoty řadit dle stoupající hodnoty, ale můžeme vypočítat hodnotu T_n pro každou hodnotu dle vztahu (2) (Grubbsův test).

$$T_n = \frac{|x_n - \bar{x}|}{S}, \text{ kde veličinu } S \text{ vypočteme ze standardní odchylky.} \quad S = s \cdot \sqrt{\frac{n-1}{n}} \quad (2)$$

Vypočtenou veličinu T_n porovnáváme s kritickou hodnotou T_α pro zvolenou pravděpodobnost či hladinu významnosti α . Je-li $T_n \geq T_\alpha$, výsledek je odlehlý a je třeba vyloučit jej ze souboru testovaných hodnot [3].

Náhodné chyby vznikají při každém měření a ovlivňují přesnost výsledků. Jsou způsobeny drobnými nepřesnostmi při vážení nebo měření, nedokonalostí odečítání sledované veličiny atp. Mají nepravidelný charakter s tendencí vzájemné kompenzace. Rozdělení náhodných chyb, tj. závislost pravděpodobnosti výskytu chyb na jejich absolutní velikosti $|x_i - \mu|$, charakterizuje v grafickém vyjádření Gaussova křivka o normálním rozdělení, která má dva parametry. Parametr μ určuje polohu maxima křivky vzhledem k vodorovné ose a parametr σ vystihuje šířku křivky, tj. rozptýlení. Čím je rozptyl menší, tím je křivka užší, symetričtější s velkou četností správných dat, tj. s nulovou chybou – hodnocený soubor je přesnější. Nejlepším odhadem parametru μ je aritmetický průměr $\bar{x}$, parametru σ je směrodatná (standardní) odchylka s , která je mírou přesnosti série paralelních výsledků [3, 4].

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (3)$$

Rozdíl naměřené hodnoty od průměru ($x_i - \bar{x}$) je tzv. odchylka jednotlivého výsledku, druhá mocnina směrodatné odchylky (s^2) je rozptyl. Hodnota sumy čtverců odchylek se nesnadno počítá, proto se často nahrazuje vztahem (3) užívaným také ve statistických programech.

$$\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \quad (4)$$

V programu Excel se směrodatná odchylka výběru zadává vzorcem =smodch.výběr(B7:B22) (pokud jsou naměřené hodnoty v poli buněk B7:B22). V anglické verzi =STDEV(B7:B22).

U většiny hodnocených sérií měření (stanovení) neznáme skutečnou hodnotu μ . Na základě matematické statistiky však lze vymezit oblast, v níž se s určitou pravděpodobností (na předem zvolené hladině významnosti) skutečná hodnota nachází. Tato oblast – interval spolehlivosti $L_{1,2}$ – je tím užší, čím jsou získané výsledky přesnější, charakterizuje spolehlivost výsledku. Pokud je rozdělení pravděpodobnosti normální, interval spolehlivosti se stanovuje na základě t-rozdělení (Studentovo).

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm \frac{s \cdot t_{\alpha}}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm s_{\bar{x}} \cdot t_{\alpha} \quad (5)$$

kde L_1 a L_2 označují krajní meze intervalu spolehlivosti, t_{α} je kritická hodnota Studentova t-rozdělení pro zvolenou hladinu významnosti α .

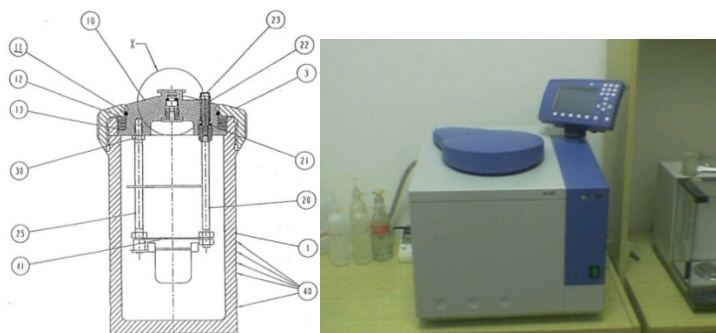
Při aplikaci hladiny významnosti např. $\alpha=0,05$ dostaneme interval spolehlivosti, pro který platí, že podle daného rozdělení (Studentovo, Normální) leží výsledek s 95% pravděpodobností v daném intervalu $L_{1,2}$. Pro hladinu významnosti $\alpha=0,01$, toto můžeme tvrdit s 99% pravděpodobností [3, 4].

V Excelu je k dispozici jako funkce pro rozptyl =confidence.norm(...). Tento interval spolehlivosti je založen na normálním rozdělení, kde je Gaussova křivka rozdělení pravděpodobnosti užší než v případě použití Studentova rozdělení, tedy i výsledný interval spolehlivosti bude užší, což ale neodpovídá charakteristice náhodného výběru. V Excelu je k dispozici i funkce pro interval spolehlivosti dle Studentova rozdělení =confidence.t(...). Při uvádění výsledků s intervalem spolehlivosti je nutno uvést i podle kterého rozdělení pravděpodobnosti a s jakou hladinou významnosti byl počítán. K prozkoumání a porovnání různých způsobů zadávání směrodatné odchylky i různých rozdělení můžete použít soubor „interval spolehlivosti.xlsx“. V tomto souboru naleznete i statistické tabulky kritických hodnot.

Při uvádění výsledků s intervalem spolehlivosti je potřeba si uvědomit, že postihuje pouze náhodné chyby, a ne chyby systematické, způsobené např. špatným odběrem (prováděným pořád stejně), různým nastavením a kalibrací přístrojů apod. Interval spolehlivosti nám proto poskytuje informaci o míře náhodných chyb, kterých jsme se dopustili při měření za daných podmínek. Při měření na jiném přístroji, nebo v jiné laboratoři (s jinými pracovními postupy) by však hodnoty mohli být velmi odlišné.

Praktická část

Postup stanovení spalného tepla:



Obrázek 1 – přístroj IKA 2000

Měření bude provedeno na přístroji IKA 2000 (Obrázek 1), který provádí veškerá vyhodnocení automaticky. Není třeba provádět kalibraci přístroje, protože je již nakalibrován (kalibrace se provádí jednou za půl roku). Kromě stanovení spalného tepla a výhřevnosti je možné stanovit i spalitelný obsah síry, chloru, fluoru a bromu ve vzorcích.

1. Zapněte chlazení vody (alespoň půl hodiny před měřením). Zkontrolujte hladinu vody. Měla by téměř přetékat. Případně ji doplňte (jedná se o demineralizovanou vodu).
2. Až klesne teplota chladicí vody pod 20 °C, zapněte přístroj a povolte ventil na kyslíkové tlakové láhvi.
3. Navažte 0,5 – 1 g vzorku do kovového kelímku.
4. Vypláchněte kalorimetrickou bombu destilovanou vodou a opláchněte víko a elektrody. Elektrody a zapalovací drátek poté vysušte buničinou. Do kalorimetrické bomby odměřte 11 ml NaOH. (0,1mol/l).
5. Navažte zapalovací bavlnku na zapalovací drátek a zasuňte ji pod vzorek. Bombu zkompletujte a uzavřete.
6. Stiskněte tlačítko pod nápisem „Vzorek“, zadejte navážku vzorku a stiskněte OK (bomba bez pruhu je č. 1 a bomba s pruhem č. 2). Vložte bombu do držáku v hlavě kalorimetru. Na displeji by se měl objevit nápis „Start“. Stiskněte tlačítko pod nápisem, hlava zajede s bombou do vodní lázně a začne probíhat měření.
7. Měření trvá cca 30 minut. Potom hlava vyjede a na displeji se objeví hodnota spalného tepla. Dejte pozor na váhu bomby při vyjímání z hlavy kalorimetru a raději ji vyndávejte oběma rukama.
8. Hodnotu výhřevnosti vypočítejte z rovnice (1).
9. Bombu odtlačujte a otevřete.

Spalné teplo pro daný vzorek změřte **minimálně 3x** a spočítejte interval spolehlivosti výsledků.

Otázky

Zodpovězte následující otázky. Neznámé pojmy a chybějící hodnoty objasněte za pomoci internetu. Pro výpočet statistiky použijte soubor „interval spolehlivosti.xlsx“.

1. Vypočítejte interval spolehlivosti měřeného spalného tepla vzorku dle Studentova rozdělení.
2. Vypočtěte výhřevnost změřeného paliva (včetně intervalu spolehlivosti). ($H^d=6,1$ hm. %, $W=10\%$).
3. Jaké je spalné teplo paliva v J/kg a cal/kg?
4. Odvoďte vztah mezi MJ a MWh. Vyjádřete výhřevnost v kWh/kg (včetně intervalu spolehlivosti).
5. Jaký bude tepelný výkon výtopny o palivovém příkon 2 t/h měřeného paliva? Tepelná účinnost výtopny je 85 %.
6. Předpokládejme, že toto palivo seženeme na trhu za 110 Kč/GJ. Jaké budou palivové denní náklady dané výtopny (pokud pojede celý den na plný výkon).
7. Obecní výtopna má 3 kotle. 2 x 1,8 MW (účinnost 80 %) a 1 x 2,5 MW (účinnost 85 %). Průměrná účinnost přenosu energie k zákazníkům je 95 %. Kolik domácností s průměrnou spotřebou 15 kW tato výtopna může najednou zásobovat při plném výkonu?

Protokol o měření i zpracované odpovědi pošlete na katerina.sukdolova@vscht.cz maximálně do tří dnů.

Literatura

1. Beneš M. a kol.: Laboratorní cvičení z koksárenství a plynárenství. SNTL 1981.
2. Novák J.: Základy teorie chyb a zpracování fyzikálních měření. Dostupné na: <http://webfyzika.fsv.cvut.cz/PDF/teoriechyb.pdf> (21.02.2011).
3. Kotouček M., Skopalová J., Adamovský P.: Multimediální učebnice: „Příklady z analytické chemie“. Dostupné na: <http://ach.upol.cz/ucebnice> (21.02.2011).
4. Pavlík J. a kol.: Aplikovaná statistika. Skriptum VŠCHT (2005). ISBN 80-7080-569-2.