VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
DEPARTMENT OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

SPALNÉ TEPLO ČISTÍRENSKÝCH KALŮ

HIGHER HEATING VALUE OF SEWAGE SLUDGE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE BC. MICHAL MIKLUŠ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE ING. LUCIE HOUDKOVÁ, PH.D.
SUPERVISOR

BRNO 2010

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství
Akademický rok: 2009/10

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Mikluš Michal, Bc.

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

obor: **Procesní inženýrství (3909T003)**

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

Spalné teplo čistírenských kalů

v anglickém jazyce:

Higher Heating Value of Sewage Sludge

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Rešerše v oblasti výpočtu spalného tepla a výhřevnosti se zaměřením na čistírenské kaly.
Detailní popis spalovací kalorimetrie (popis metody a používaných přístrojů, metodika práce na konkrétním přístroji).
Odběr vzorků z několika ČOV, provedení laboratorních analýz.
Vyhodnocení laboratorních analýz.
Nalezení vhodného matematického vztahu pro výpočet spalného tepla.

Cíle diplomové práce:

V rámci diplomové práce má být nalezen vzorec pro výpočet spalného tepla čistírenských kalů.

Seznam odborné literatury:

Obroučka K., Termické odstraňování a energetické využívání Loo v S., Koppejan J., Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing, Twente University Press, 2002.
Brunner C.R: Incineration Systems Handbook, ICI, USA, 1996.
Niessen R., Combustion and Incineration Processes, Marcel Dekker Inc., USA, 1995.

Vedoucí diplomové práce:Ing. Lucie Houdková, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2009/10.

V Brně, dne 12.10.2009

L.S.

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ DĚKANÁT

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
Ředitel ústavu

doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Abstrakt
Diplomová práce je zaměřena na problematiku spalování kalů z čistíren odpadních vod, cílem je vytvoření vzorce pro výpočet spalného tepla a výhřevnosti ze zadaného chemického rozboru. Práce je rozdělena do dvou základních částí:

Teoretická část se zabývá charakteristikou kalů, technologií spalování kalů, spalováním, není opomenuto spalné teplo a výhřevnost.

Hlavním tématem praktické části je výpočet vzorce z hodnot chemického rozboru kalů. Chemický rozbor odebraných vzorků kalu nám dodala firma TÜV NORD Czech, s.r.o. spolu s hodnotami spalného tepla a výhřevnosti, které nám posloužili pro odvození zmíněných vzorců. Správnost výpočtů je ověřena programem MINITAB.

Klíčová slova
čistírenský kal, spalné teplo, výhřevnost, termické zpracování kalů, kalorimetrie

Abstract
The thesis is focused on problems of thermal treatment of sludge from wastewater treatment plants. The main objective is to establish a formula for calculating higher heating value (HHV) and lower heating value (LHV) of sludge based on its chemical analysis. The work is divided into two main parts:

The theoretical part deals with the characteristics of sludge, thermal treatment of sludge, it isn´t omitted higher heating value and lower heating value.

The main topic of a practical part is formulation of eguations for HHV and LHV calculation. Chemical analysis of sludge samples were supplied by TÜV NORD Czech s.r.o., together with the values of HHV and LHV. The calculations were verified by the program MINITAB.

Key words
sewage sludge, higher heating value, lower heating value, thermal treatment of sludge, calorimetry

Bibliografická citace mé práce

MIKLUŠ, M. *Spalné teplo čistírenských kalů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 64 stran.

Vedoucí diplomové práce Ing. Lucie Houdková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně citoval.

V Brně dne 28. 5. 2010

.....
podpis autora

Poděkování
Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí své diplomové práce paní Ing. Lucii Houdkové, Ph.D. za odborné vedení, věcné připomínky a podporu při realizaci této diplomové práce.

Obsah

Seznam použitých symbolů 9
Seznam použitých zkratek 10
1 Úvod 11
2 Charakteristika kalů 11
2.1 Produkce a nakládání s kaly z čistíren odpadních vod v ČR 13
2.2 Termické využití kalů v ČR 14
2.2.1 Právní předpisy pro spalování kalů 14
2.2.2 Spalování 16
2.2.3 Spoluspalování (kombinované spalování kalů s uhlím) 17
2.2.4 Spalování v cementářské peci 17
2.2.5 Pyrolýza 18
2.2.6 Zplyňování 18
2.2.7 Mokrá oxidace (systém ATHOS®) 19
2.2.8 Vysokotlaké mokré spalování 20
2.2.9 Mokrá oxidace v nadkritické oblasti vody 20
2.3 Technologie spalování kalů 21
2.3.1 Rotační topeniště 21
2.3.2 Rotační etážové topeniště 22
2.3.3 Fluidní topeniště 23
2.3.4 Cyklónové topeniště 24
2.3.5 Srovnání pecních systémů pro spalování čistírenských kalů 24
2.3.6 Spaliny a popeloviny vzniklé při spalování kalů z čistíren odpadních vod 26
3 Spalování 27
3.1 Statika spalování 28
3.1.1 Význam jednotlivých složek paliva 28
3.2 Množství vzduchu potřebného ke spálení 1kg paliva 29
3.2.1 Spalování uhlíku na oxid uhličitý 30
3.2.2 Spalování vodíku na vodní páru 30
3.2.3 Spalování síry na oxid siřičitý 31
3.2.4 Stechiometrická spotřeba kyslíku 31
3.3 Množství spalin 32
4 Spalné teplo a výhřevnost 33
4.1 Stanovení spalného tepla a výhřevnosti v kalorimetru 33
4.1.1 Základní části kalorimetru 34
4.1.2 Průběh kalorimetrického měření 35
4.2 Výpočet spalného tepla a výhřevnosti 36
5 Experimentální část 38
5.1 Vzorky kalu 38
5.2 Kalorimetrická měření 39
5.2.1 Peletizace sypkých vzorků 41
5.3 Regresní analýza 42

5.4 Odvození vzorce pro spalné teplo kalu 43
5.4.1 Odhad parametrů regresní přímky....46
5.4.2 Míra variability....47
5.4.3 Ověření vzorce pomocí programu MINITAB 52
5.4.4 Vyhodnocení výsledků 53
5.4.5 Odhad parametrů regresní přímky....57
5.4.6 Míra variability....58
5.4.7 Individuální t–testy....59
5.4.8 Ověření vzorce pomocí programu MINITAB 61
6 Závěr 62
7 Použitá literatura....63
8 Přílohy....64

Seznam použitých symbolů

Značka	Význam	Jednotka
$(X^TX)^{-1}$	inverzní matice k matici X^TX	(-)
b	bodové odhady regresních parametrů	(-)
b^T	transponovaná matice k matici b	(-)
C	tepelná konstanta	kJ/K
H_C	celkový obsah vodíku	kg/kg
H_h	obsah H v hořlavině	% hm
HHV	spalné teplo paliva	kJ/kg
HHV_h	spalné teplo hořlaviny paliva	kJ/kg
H_{VA}	vodík vázaný	kg/kg
H_{VO}	vodík volný	kg/kg
C_h	obsah C v hořlavině	% hm
I^2	koeficient determinace	(-)
I^2_{ADJ}	nezkreslený odhad koeficientu determinace	(-)
k	oprava na výměnu tepla s okolím	K
LHV	výhřevnost paliva	kJ/kg
LHV_h	výhřevnost hořlaviny paliva	kJ/kg
m	navážka vzorku	kg
n	počet vzorků	(-)
N_h	obsah N v hořlavině	% hm
O_h	obsah O v hořlavině	% hm
p‘‘	absolutní tlak vodní páry na mezi sytosti při dané teplotě vzduchu	Pa
p_c	celkový absolutní tlak vlhkého vzduchu	Pa
Q	tepelný tok	W
S_h	obsah S v hořlavině	% hm
S_R	reziduální součet čtverců	(-)
S_T	teoretický součet čtverců	(-)
S_y	celkový součet čtverců	(-)
V_{H2O}	teoretické množství vody	m^3/kg
V_{O2}	teoretická potřeba kyslíku	m^3/kg
V^S_{pn}	teoretické množství spalin	m^3/kg
V_{VZ}	teoretické množství suchého vzduchu	m^3/kg
W_h	obsah vody v hořlavině	% hm

Značka	Význam	Jednotka
X	základní matice	(-)
X^T	matice transponovaná k matici X	(-)
y	vektor hodnot závislé proměnné	(-)
y^T	transponovaná matice k matici y	(-)
ΔT	zvýšení teploty v hlavním úseku měření	K
Σc	korekční člen	(-)
φ	relativní vlhkost vzduchu	%

Seznam použitých zkratek

Zkratka	Význam
AD	Anderson-Darlingova statistika
APO	aqueaus phase oxidation
ASK	anaerobně stabilizovaný kal
ČIŽP	Česká inspekce životního prostředí
ČR	Česká republika
EO	ekvivalent obyvatel
EU	Evropská unie
MZe	Ministerstvo zemědělství
OV	odpadní vody
SSK	surový směsný kal

1 Úvod

Kal je označení pro nevyhnutelný odpad vznikající při čištění odpadních vod, kdy dochází k odstraňování nežádoucích složek. Toto nevýznamné množství, v porovnání s množstvím odpadních vod, obsahuje přebytečnou biomasu z čištění a jeho dopad je na životní prostředí i lidské zdraví negativní. Celkové množství produkovaných kalů je závislé na:

- množství zpracovávaného znečištění (počet ekvivalentních obyvatel – EO),
- způsobu čištění odpadních vod,
- typu kanalizace,
- technologickém postupu zpracování kalu (zahušťování, desintegrace, stabilizace, odvodňování, desinfekce, sušení apod.).

Je nutné sledovat různá činidla (soli železa a hliníku, vápno, polymery apod.), která jsou přidávána do procesu čištění vod nebo zpracování kalů.

Vzniká tedy otázka a také požadavek, jak využívat či zpracovávat kaly přijatelně v rámci životního prostředí i ekonomické únosnosti (zpracování kalů stojí obvykle více než polovinu celkových nákladů na čištění odpadních vod).

Odpadová politika EU potlačuje ukládání odpadů a podporuje zabránění jejich vzniku, minimalizaci a recyklaci. Ukládání kalů do moře bylo legislativně zastaveno od konce roku 1998, ukládání kalů na skládky je obecně považováno za neudržitelné. Produkci kalů nelze zabránit, ale je možné zmenšit jeho množství výběrem technologie. Nabízí se možnost recyklace či destrukční metody. Po recyklaci můžeme kaly použít v zemědělství jako organické hnojivo půdy nebo jimi vylepšit kvalitu půdy, popř. využít pro rekultivace. Destrukční metody zahrnují spalování bez nebo s využitím energie, zplyňování a použití kalu jako procesního paliva, kdy je využíván nebo skládkován popel.

V dnešní době je k dispozici celá řada možností zpracování kalů, kdy se zlepšuje jejich kvalita. Obecně jsou tyto metody zaměřeny na snižování obsahu vody, patogenů a zápachu. Do budoucna budou požadovány technologie schopné patogeny odstranit, či vyprodukovat kal s vysokým obsahem sušiny, což rozšíří možnosti jeho využití jako paliva nebo aditiva do půdy. Volba technologie bude z velké části řízena legislativou, tlaky veřejnosti i zákazníků a z části závislá na podnikavosti vedení. Vysoce kvalitní produkty z kalů mají už dnes obchodní hodnotu.

Tato diplomová práce je zaměřena do oblasti energetického využití kalů. Při bilančních výpočtech spalovacích procesů je jednou z klíčových charakteristik materiálu jeho spalné teplo, resp. výhřevnost. Spalné teplo kalu je možné buď stanovit kalorimetrickým měřením, nebo vypočítat ze známého prvkového složení hořlaviny. V druhém případě je nutné zvolit vhodnou, experimentálně odvozenou, rovnici. Cílem této práce je na základě experimentálních měření navrhnout rovnici pro výpočet spalného tepla a výhřevnosti.

2 Charakteristika kalů

Kal je soustava pevných a agregovaných koloidních látek, které byly původně přítomny v odpadních vodách (OV) a vznikly různým způsobem jejich čištění. Při čištění odpadních vod tvoří kaly přibližně 1 – 2 % z objemu vody. Je v nich zkoncentrováno 50 – 80 % původního znečištění. [1]

Koncentrace kalů je dána obsahem sušiny v kalu (vyjadřuje se v g/l nebo v %). Množství sušiny se stanoví odpařením vody při teplotě 105 °C. Při odpařování vody se zároveň odstraňují látky při této teplotě těkavé, ale naopak přibudou látky původně rozpuštěné, které se neodpaří a zůstanou v sušině. Díky malému podílu těchto látek v sušině (0,5 – 1,0 g/l) je lze z kalu oddělit.

Primární kal, který je odebírán z prvního (mechanického) stupně čištění OV, mívá obsah sušiny kolem 2,5 %. Přebytečný kal (z biologického stupně čištění OV) mívá obsah sušiny v rozmezí 0,5 – 1,0 %, tuto hodnotu lze navýšit na 4 – 6 % technikou zahuštění díky tomu, že je kal stále v tekutém stavu. Po stabilizaci a odvodnění je kal svým složením podobný zemině, obsah sušiny je obvykle 20 – 50 %. Sušením kalu můžeme získat více než 90 % sušiny kalu. Podíl organické složky lze určit jako ztrátu při žíhání při teplotě 550 °C, kdy organické látky shoří a anorganické zůstanou nerozloženy jako zbytek po žíhání.

V hořlavině tuhých i kapalných paliv je obsaženo pět prvků, jejichž spálením vzniká teplo. Mezi prvky aktivní se řadí uhlík, vodík a síra. Zbylé dva – kyslík a dusík jsou prvky, které teplo neuvolňují. Prvkové složení hořlaviny kalu se nejvíce podobá hnědému uhlí s tím rozdílem, že uhlí obsahuje vyšší podíl popelovin. Srovnání složení suchého hnědého uhlí a kalů z ÚČOV Praha je uveden v tab. 1. Kal obsahuje také rizikové prvky, jejich výčet je pro vybrané evropské státy uveden v tab. 2. [1], [2], [3]

Tab. 1: Porovnání složení kalů z ČOV a hnědého uhlí [1], [2]

	Jednotky	Hnědé uhlí	Složení kalů z ÚČOV Praha	
			SSK	ASK
Hořlavina	(hm. %)	42 - 44	67,57	49,21
Popelovina	(hm. %)	58 - 56	32,43	50,79
Výhřevnost	(kJ/kg)	21200	27000	31000
Uhlík	(hm. %)	56 - 59	60,25	62,5
Vodík	(hm. %)	4,2 - 4,3	6,51	8,27
Kyslík	(hm. %)	20 - 21	24,89	19,45
Dusík	(hm. %)	0,6 - 0,7	8,35	7,38
Síra	(hm. %)	0,35	0	2,22

Tab. 2: Průměrné obsahy rizikových prvků v kalech z ČOV v (mg/kg) sušiny [1]

	Olovo	Kadmium	Chrom	Rtuť	Nikl	Zinek	Měď	Arsen
Česká republika	103	3,2	161,8	3,8	44	1478	236	13
Slovensko	63	2	33	1,9	18	1915	115	1,5
Německo	159	3,8	91		-	1318	330	
Ukrajina	820	-	980		510	4 100	970	
Španělsko	119	3	277		108	293	179	
Švédsko	281	13	872		121	2 055	791	

2.1 Produkce a nakládání s kaly z čistíren odpadních vod v ČR

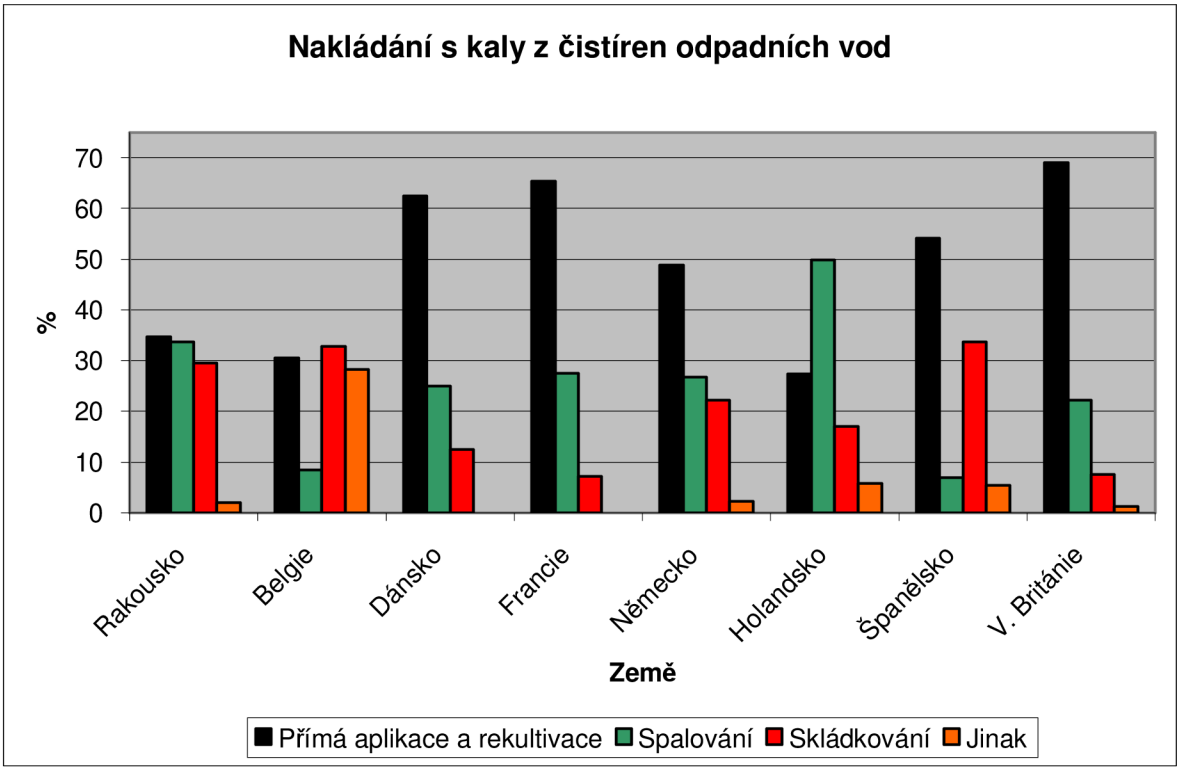
Způsobům využití čistírenského kalu se věnuje ústav VÚT T.G.M. v Praze, který se každoročně zabývá celorepublikovým průzkumem v této oblasti. Před vstupem ČR do Evropské unie se využívalo produkovaných čistírenských kalů k aplikaci přímo na zemědělskou půdu. Další část kalů byla použita ke kompostování, či skládkování. Určité množství kalů přineslo prospěch při rekultivacích. Jako palivo se kaly využívaly jen zřídka.

Po vstupu ČR do EU začala platit přísnější legislativa. Dne 1.1.2002 nabyl účinnosti nový zákon č. 274/2001 Sb. o vodovodech a kanalizacích a vyhláška MZe č. 428/2001 Sb., kterou se tento zákon provádí. Oproti roku 2002 nastal v roce 2003 nárůst využití kalů v přímé aplikaci a rekultivaci kalů. Pokles byl zaznamenán ve skládkování.

Dnešní politika států Evropské unie usiluje o využití hlavně dvou metod pro nakládání s kaly z čistíren odpadních vod. Jedná se o metodu využití kalů v zemědělství, jak už bylo zmiňováno – přímou aplikací na půdu, výrobou kompostu a na rekultivace, nebo metodu využití kalů jako paliva – a to spalováním. Obě možnosti lze použít za předpokladu dodržení legislativních podmínek. Každá země volí metodu konečného využití kalů podle svých možností a ekonomické situace. Všechny způsoby využití kalů v ČR v letech 2002 – 2008 jsou zpracovány v tab. 3. Nakládání s kaly v jiných zemích Evropské unie udává obr. 1. [1], [4], [5]

Tab. 3: Způsoby nakládání s čistírenskými kaly v letech 2002 až 2008 [7]

Rok	Celková produkce	Přímá aplikace a rekultivace	Kompostování	Skládkování	Spalování	Jinak
	t sušiny/rok					
2002	211 364	17 570	101 746	39 659	290	52 099
2003	180 098	31 298	88 678	23 305	390	36 427
2004	178 749	29 119	87 469	25 447	39	36 671
2005	171 888	34 467	88 820	12 027	20	36 554
2006	175 471	48 304	89 932	13 979	27	23 229
2007	172 303	55 349	80 393	8 536	47	17 978
2008	175 708	46 776	78 289	11 986	1 712	37 945



Obr. 1: Nakládání s kaly z čistíren odpadních vod ve vybraných zemích EU [1]

2.2 Termické využití kalů v ČR

V zahraničí už mají se spalováním čistírenských kalů v různých zařízeních bohaté zkušenosti. V ČR se kaly jako palivo využívají prozatím zřídka. Na úrovni provozních zkoušek proběhlo v minulých letech spoluspalování kalů v cementárně v Praze Radotíně a v elektrárně Mělník. V provozním měřítku se čistírenský kal spaluje od roku 2008 v cementárně Mokrá u Brna, kam se vozí sušený kal z ČOV Brno-Modřice. [6]

2.2.1 Právní předpisy pro spalování kalů

Spalování kalů patří mezi oxidační reakce. Nemyslíme tím jen samotné spalování, ale i procesy pyrolýzy a zplyňování usušených kalů, což je důležité z hlediska legislativy. Příslušná legislativní omezení se netýkají jenom spalování. Spalování kalů probíhá v zařízeních, která byla k tomuto účelu postavena – spalovny komunálního odpadu, či v zařízeních k výrobě energie – teplárny, elektrárny, popř. zařízení na výrobu stavebních hmot – cementárny, cihelny. Z hlediska ekologie je nejlepší spalovat kaly v cementářských pecích, protože se v nich pracuje při takových teplotách, kdy se rozkládají i rezistentní látky a anorganický podíl je zahrnut do cementu, takže nevzniká žádný odpad. Jedná se o tzv. bezodpadovou technologii.

Pokud je daná země natolik vyspělá, že má podmínky k tomu, aby mohla využívat kal jako palivo, musí se při spalování řídit směrnicemi. V legislativě Evropské unie byly směrnice, které upravovaly spalování různých druhů odpadů zrušeny a nahradily je směrnice 2000/76/ES Evropského parlamentu a rady o spalování odpadu ze 4. prosince 2000. V legislativě ČR je situace složitější, i když je v souladu s legislativou Evropské unie. Spalování kalů z čistíren odpadních vod se musí řídit jak právní úpravou o odpadech, tak právními předpisy o znečišťování ovzduší. Nejdůležitější je zákon o odpadech č. 185/2001 Sb. § 4 vymezuje základní pojmy: nebezpečný odpad a energetické využití odpadů. V tomto zákoně se dále hovoří o pravidlu 3T, které je nutné dodržovat. Znamená to, že proces musí probíhat při dostatečné turbulenci, teplotě a době spalování. V zařízeních, kde ke spalování dochází, je tento požadavek dodržován. Kromě toho musí být splňovány i další následující podmínky:

- Spalovny odpadu jsou navrženy a postaveny tak, aby spalovaný odpad setrval ve spalovacím prostoru po dobu nezbytně nutnou k dokonalému vyhoření. Je dosaženo takové míry vyhoření, aby škvára a popel po spálení odpadu obsahovala méně než 5 % hmotnosti suchého materiálu. Aby byl tento požadavek splněn, je občas nutné vhodnými technikami odpad připravit pro následné spalování.
- Při procesu spalování vzniká plyn, který se po posledním přívodu spalovacího vzduchu řízeným způsobem ohřeje ve všech místech profilu toku spalin (a to za všech podmínek) na teplotu 850 °C. Tento ohřev probíhá po dobu minimálně dvou sekund. Měření teploty probíhá v blízkosti vnitřní stěny nebo v jiném reprezentativním místě spalovací komory projednaném s Českou inspekcí životního prostředí (ČIŽP).
- Spaluje-li se odpad, který obsahuje nebezpečné množství halogenových organických sloučenin, např. chlór, s obsahem vyšším než 1 %, musí se odpadní plyn ohřát na teplotu min. 1100 °C po dobu nejméně dvou sekund.
- Každá linka spalovny odpadu má alespoň jeden pomocný hořák, který automaticky udržuje teplotu ve spalovací komoře za posledním přívodem spalovacího vzduchu na hodnotě 850 °C nebo 1100 °C. Teplota je závislá na druhu spalovaného odpadu. Hořák je v činnosti i během spouštění provozu proto, aby zajišťoval stanovenou nejnižší teplotu po celou dobu operace, kdy se vkládá odpad, nebo při zastavování provozu, kdy se ve spalovací komoře ještě nachází nespálený odpad. Při spouštění nebo zastavování provozu, kdy teplota spalin klesne pod stanovenou nejnižší teplotu, nesmí se k pomocným hořákům přivádět palivo. Mohla by způsobit jiné nebo větší emise znečišťujících látek, než jaké vznikají při spalování plynového oleje, zkapalněného plynu nebo zemního plynu.

Nařízení vlády č. 352/2002 Sb. ze dne 3. července 2002 stanovuje emisní limity a další podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší. Toto nařízení, v souladu s právem Evropského společenství, udává specifické emisní limity, postup uplatnění obecných emisních limitů, přípustnou tmavost kouře a podmínky provozování spalovacích stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší.

Další nařízení vlády č. 354/2002 Sb. ze dne 3. července 2002 udává emisní limity a další podmínky pro spalování odpadů. Toto nařízení, v souladu s právem Evropských společenství, stanoví emisní limity a provozní podmínky pro spalovny odpadů a zařízení schválená pro spoluspalování odpadu a navrhnou způsob jejich zařazování do kategorií zvláště velkých a velkých zdrojů znečišťování podle § 4 odst. 8 zákona.

Je důležité zmínit, že zařízení, která kal pro spalování využívají, se musí řídit stejně jako u jiných odpadů zákonem č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a zákonem č. 406/2000 Sb. o hospodaření s energií. [1], [4], [7]

2.2.2 Spalování

Spalování patří v současné době mezi často používané metody likvidace kalů ve státech Evropské unie. Odstraňuje se tak přibližně 15 – 20 % kalů vzniklých při čištění odpadních vod. [1] Nejvíce je tato metoda rozvinuta a propracována v Japonsku, kde se v největší zdejší spalovně zpracovává 300 t sušiny kalu za den. Měřením bylo zjištěno, že mezi nejvhodnější patří fluidní spalování.

Pokud je ze spalovaného kalu včas odstraněno dostatečné množství vody a odvodněný kal obsahuje dostatečné množství organických látek, materiál při spalování sám hoří, neboli říkáme, že je energeticky soběstačný.

Většinou se spaluje surový kal, což je směs primárního a přebytečného aktivovaného kalu, který prošel zahuštěním a odvodněním.

Někdy může být využit i kal, který prošel anaerobní stabilizací. V případě potřeby může být použito podpůrné palivo, např. bioplyn.

Nevýhodou spalování je potenciální toxicita plynných emisí, proto je důležité jejich pravidelné čištění. Nejproblematičtější je obsah těžkých kovů v kalech, zejména přítomnost olova a kadmia. Naštěstí je jejich množství malé a stále klesá. Další toxické látky, jako je PCB, dioxiny, pesticidy a další, se naštěstí dají zneškodnit spalováním při teplotě 1200 °C. Teplota spalin je využívána k předehřívání vstupujícího kalu a vzduchu pro spalování.

Podstatným přínosem spalování kalů je minimalizace objemu, který se sníží o více než 90 %, přitom zbylý materiál je inertní a lze ho bez obav uložit na skládku nebo jinak využít.

Nejnovějším způsobem spalování je proces s následným tavením popela. Výhodou je snížení množství popela. Škvára, která tímto procesem vzniká, má vlastnosti dané složením popelu výchozího kalu, a co je hlavní, pevně na sebe váže těžké kovy původně přítomné v kalu. Nejdůležitější je však poměr CaO/SiO_2, který je možné ovlivnit i uměle. Vzniklou škváru můžeme využívat jako stavební materiál (k výrobě tvárnic, při stavbě silnic). [1], [4], [8]

2.2.3 Spoluspalování (kombinované spalování kalů s uhlím)

Způsob kombinovaného spalování je nejvíce využíván v Německu a nejpoužívanější v zařízeních jako jsou hnědouhelné elektrárny a teplárny. Je výhodný pro ekologickou a finanční šetrnost. Můžeme tak likvidovat odvodněné kaly z čistíren odpadních vod, kdy postačuje odvodnění kalu na 25 – 30 % sušiny. Takto upravený kal může být do spalovaného uhlí přidán jen v objemu cca 5 %. Na spoluspalování je lépe používat kvalitnější paliva a takový typ kalu, který je svým složením podobný hlavnímu palivu, v našem případě hnědému uhlí. Při dodržení všech ekologických požadavků spolu s teplotou spalování a delšímu setrvání plynu v topeništi dochází téměř k úplné degradaci kalu. [1]

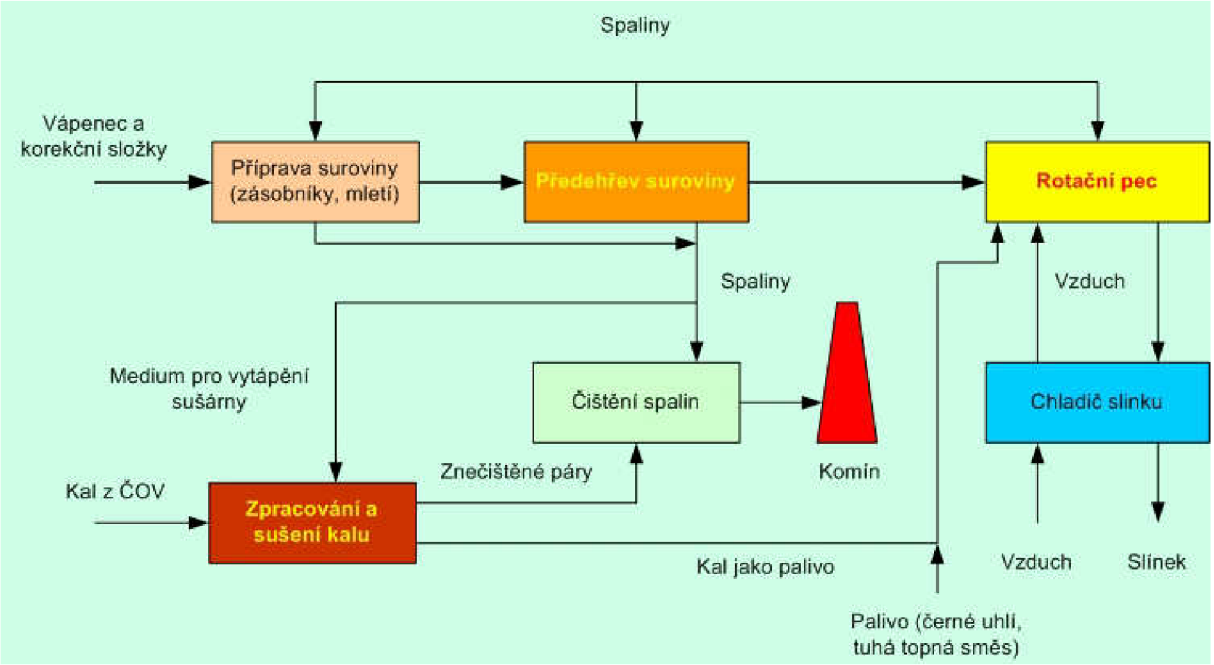
2.2.4 Spalování v cementářské peci

Tato metoda pochází z Japonska. Je při ní možné používat kal jak sušený, tak i odvodněný. Pokud se k hlavnímu palivu přidá dostatečné množství sušeného kalu, dochází k jeho spalování při velmi vysoké teplotě (1250 až 1450 °C – teplota nutná pro výpal cementářského slinku). Zároveň je dodržena dostatečná doba zdržení spalin v oblasti vysokých teplot, což způsobí rozklad všech nežádoucích organických sloučenin (dioxinů, dibenzofuranů apod.). Anorganický podíl se dostane do krystalické mřížky slinku, aniž by výrazně ovlivnil jeho kvalitu. Schéma výroby cementářského slinku s využitím kalů udává obr. 2.

Využití této metody má řadu výhod:

- Vzhledem k vysoké teplotě vypalování (větší než 1000 °C) dochází k naprostému odstranění všech toxických anorganických látek
- Těžké kovy se vážou na cementářský slinek a nemůžou být vyluhovány
- Dochází k velké úspoře uhlí a surovin
- Sníží se emise CO_2
- Po zpracování kalu nezůstává žádný odpad

[1], [11], [12]



Obr. 2: Schéma výroby cementářského slinku s využitím kalů z ČOV [1]

2.2.5 Pyrolýza

Čistírenské kaly můžeme zpracovávat také pyrolýzou. Jedná se o soubor chemických reakcí, které probíhají při teplotách mezi 800 – 1000 °C za nepřítomnosti kyslíku. Produkty, které pyrolýzou vznikají, jsou:

- plynné (oxid uhličitý, oxid uhelnatý, vodík, methan a další uhlovodíky)
- kapalné (kondensát a vyšší uhlovodíky)
- tuhý zbytek

Poměr kapalného a pevného produktu závisí na podmínkách a teplotě pyrolýzy. Existuje mnoho variant pyrolýz, kdy se liší tlak, teplota a eventuálně je při reakci použit katalyzátor. Pyrolýzní plyn a kapalný podíl se však vždy spaluje, tuhý zbytek můžeme skládkovat. Nejlépe je vést proces tak, aby množství kapalného podílu bylo co nejmenší a tuhý zbytek byl co nejméně vyluhovatelný. [3]

2.2.6 Zplyňování

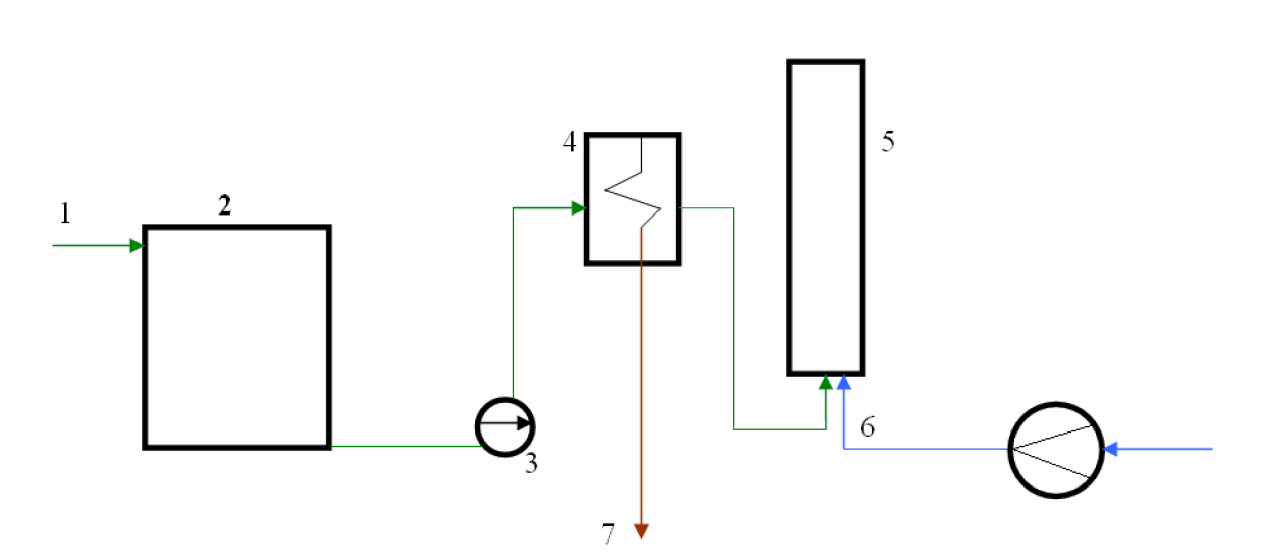
Obecně lze říct, že zplyňování kalů je přeměna sušeného kalu na plynné palivo. K tomu dochází pomocí zplyňovacího média, kterým je ve většině případů vzduch. Zplyňování patří mezi složité chemické procesy, kde hrají důležitou roli reakce mezi pevnou látkou a vzduchem. Využívá se reakce mezi volným kyslíkem, oxidem uhličitým a vodní párou. Proces nedokonalého spalování probíhá nejčastěji. Hranici mezi spalováním a zplyňováním tvoří množství oxidačního vzduchu, který ovlivňuje teplotu celého procesu. Technologický postup zplyňování probíhá následovně: Při postupném ohřevu do teploty 500 – 600 °C se z usušeného kalu uvolňují těkavé látky a zůstává organický podíl ve formě dehtu a uhlí.

První fáze chemické reakce se nazývá pyrolýza, na ni navazuje vlastní zplyňování, kdy se část pyrolýzního plynu spaluje a část dále reaguje. Teplo reakcí uvolněné se využívá na zplyňování pevného uhlíku. Výsledným produktem je plyn, který obsahuje H_2, N_2, H_2O, NH_3, CO, CO_2, CH_4 a vyšší uhlovodíky. Vlastnosti plynu a kapalného podílu (ve formě dehtovité látky) i jejich vzájemný poměr jsou ovlivněny složením zpracovávaných kalů, teplotou procesu a množstvím přidaného vzduchu. [1], [3], [12]

2.2.7 Mokrá oxidace (systém ATHOS®)

Technologie mokré oxidace, neboli mokrého spalování, je technologií velice procesně náročnou a její princip sestává z oxidace tekutého kalu za přístupu vzduchu o teplotě 200 – 300 °C, tlaku 4 – 6 MPa a době zdržení 60 minut. Při tomto vysoce energeticky aktivním procesu dochází k převedení až 90 % organických látek v kalu do kapalné fáze a k jejich následné oxidaci. Tato technologie, při níž je kal mineralizován, se využívá ke zneškodňování čistírenských kalů, sulfitových výluhů v celulózkách, nebo také odpadů z farmaceutického průmyslu.

Postup mokré oxidace lze demonstrovat na obr. 3. Do oxidovaných tekutých odpadů je za výše uvedených podmínek dávkován vzduch nebo kyslík. Během 1 hodiny proběhne oxidace organických látek, jejímiž produkty jsou oxid uhličitý, voda, nerozpuštěné minerální látky charakteru popela a mastné kyseliny. Roztok proto má pH 3 – 6 a CHSK mezi 500 – 5000 mg/l, je páchnoucí, se silně korozivními účinky. Je dočišťován biochemickými postupy. Pozitiva této technologie lze spatřovat v nízkých provozních nákladech a vysoké účinnosti, negativa však ve vysokých nákladech tlakové aparatury. [1], [3], [7]



1 - přívod odpadních vod
2 - zásobník
3 - vysokotlaké čerpadlo
4 - výměník tepla
5 - oxidační reaktor
6 - kompresor vzduchu (kyslíku)
7 - odtok vody a kalů do separátoru k odplynění

Obr. 3: Schéma mokré oxidace [7]

2.2.8 Vysokotlaké mokré spalování

Vysokotlaké mokré spalování představuje jednu z nejúčinnějších možností, jak maximálně z kalu energii využít. Systém APO – Aqueaus phase oxidation, tvoří šachtový reaktor o hloubce 1280 m skládající se ze tří soustředných trubic, přičemž vnější trubice plní funkci chladiče. Z prostřední roury je kal spolu s kyslíkem odváděn a dále čerpán do středové roury. Teplota reakční směsi strmě stoupá díky exotermní oxidační reakci. Nejvyšších teplot dosahuje směs u dna (až 275 °C), ale k varu zde nedochází, protože směs vody a plynů vytváří u dna reaktoru hydrostatický tlak až 11 MPa. Organické látky jsou plynným kyslíkem oxidovány z větší části na oxid uhličitý a na některé biologicky rozložitelné látky.

Před zpracováním je nutno materiál upravit na velikost cca 5 mm a následně také homogenizovat. Po oxidaci je ve směsi obsažen suspendovaný popel, který je následně oddělován běžnou separační technikou spolu s odpadními plyny. Z organického dusíku vzniklý amoniak a množství nižších mastných kyselin je podrobeno biologickému čištění. Tato metoda odstraňuje organické látky na 100 %, přičemž celkovou sušinu kalu zmenšuje až o 80 %. [3], [10]

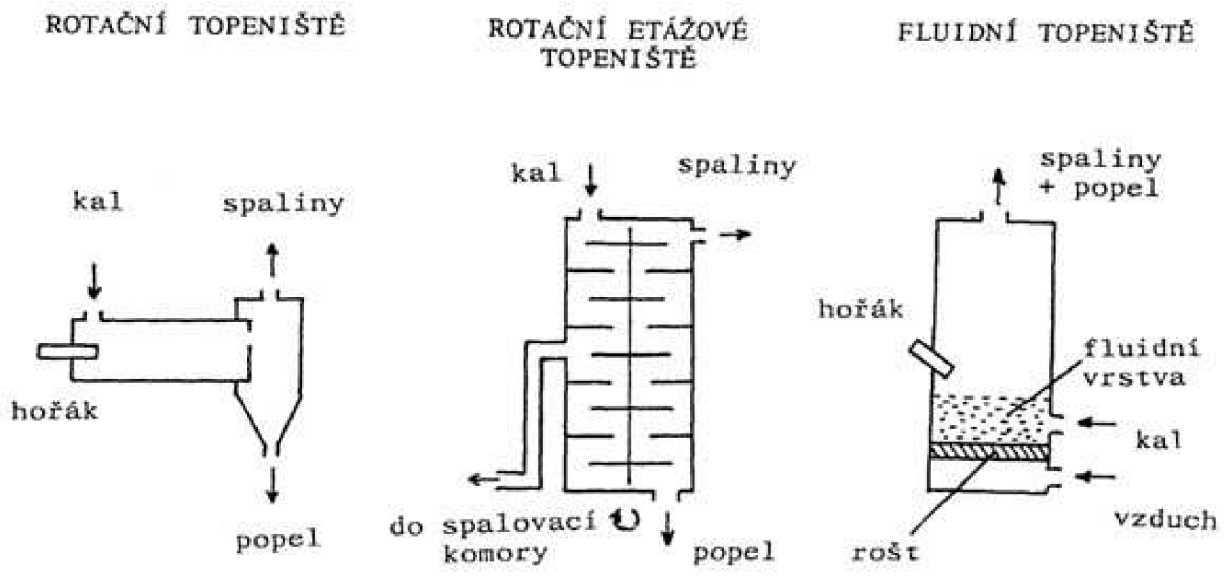
2.2.9 Mokrá oxidace v nadkritické oblasti vody

Metoda mokré oxidace v nadkritické oblasti vody využívá nejvíce veškeré energie z kalu, jaké je možno získat. Probíhá při kritické teplotě vody 374° C a kritickém tlaku 22 MPa. Biologický materiál i ostatní organické látky jsou změněny z 99,99 % při době zdržení do 30 sekund. Uhlík a vodík se přemění na CO_2 a H_2O, dusík (včetně amoniakálního), síra a fosfor se změní na N_2, SO_4^{2-} a PO_4^{3-}, z organicky vázaného chloru vzniká Cl^-. Těžké kovy zoxidují na příslušné oxidy.

Pro hladký průběh celého procesu stačí energie okolo 0,5 MJ/kg mokrého koláče, tj. 5 MJ/kg sušiny. To znamená, že na celou reakci se použije asi 30 % z celkového energetického obsahu kalu, zbývajících 70 % energie můžeme využít jinak. [3]

2.3 Technologie spalování kalů

Ke spalování odpadních kalů lze využít tyto základní technologie: viz.obr. 4. [10]



Obr. 4: Schéma topenišť [10]

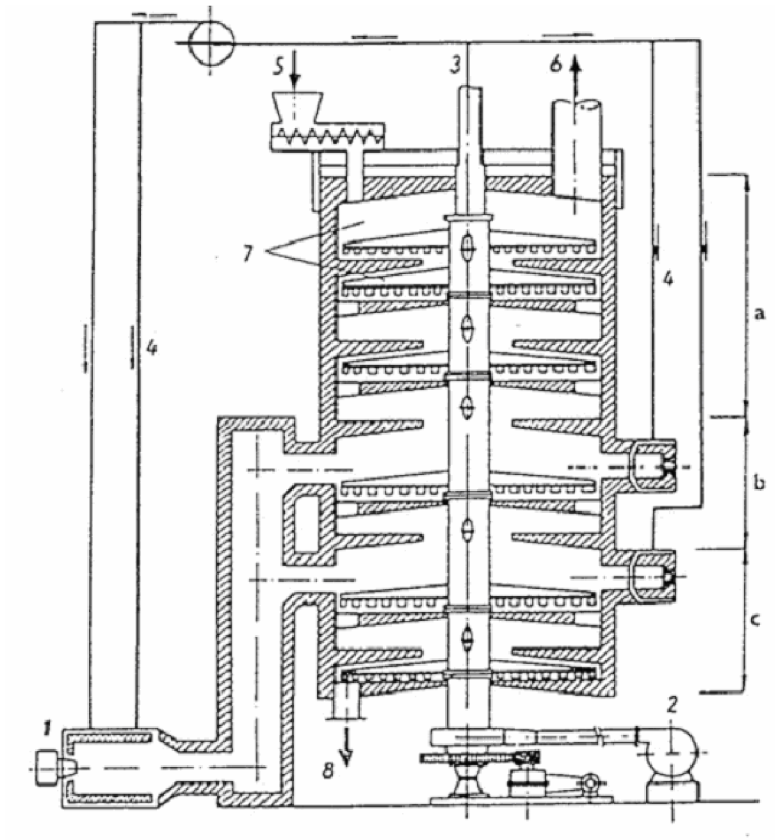
2.3.1 Rotační topeniště

Pro spalování průmyslových kalů se nejčastěji používá rotačního topeniště. Ke spalování dochází v hlavní části, a to vodorovném, pomalu se otáčejícím válcovém bubnu. Buben je vybaven hořákem, který pracuje na bázi plynového nebo olejového topení. Hořák je uveden do provozu jen v případě potřeby přídavného paliva. Celý proces spalování probíhá následujícím způsobem: Vstupní stranou se do bubnu dávkuje kal a vhání vzduch. Výstupní stranou bubnu odchází spaliny a popel. Spaliny jsou ještě dále upravovány v komoře dodatečného tepelného zpracování, kde dochází k úplnému spálení zbytků spalitelných složek, které nebyly zničeny v bubnu. Také se zde odstraní těkavé páchnoucí části kalů, aniž by unikly do ovzduší.

Výhodou bubnových rotačních pecí je dobré přehrnování a mísení odpadů a dobrý přístup spalovacího vzduchu v důsledku otáčení pece. Regulace a řízení procesu spalování a tím i přizpůsobení pece různým druhům odpadu a různým spalovacím režimům, je možné změnou otáček. [10]

2.3.2 Rotační etážové topeniště

Rotační etážové topeniště (obr. 5) tvoří jednu ze základních možností jak odpadní kaly spalovat. Jeho základní části tvoří spojená válcová topeniště, která jsou uložena nad sebou ve svislé poloze, střed vyplňuje masivní hřídel spolu s rameny, které zasahují do jednotlivých etáží, na ramenech jsou nasazeny lopatky, jejichž úkolem je shora přiváděný kal shrnovat do otvorů v jednotlivých etážích od obvodu ke středu. Tento princip postupu kalu se v níže položených etážích neustále opakuje. Dlouhá doba průchodu odpadu pecí je zajištěna díky spirálovitému postupu. Vzduch spolu se spalinami může procházet jak souběžným směrem se spalovaným kalem, tak i směrem opačným (souproudý x protiproudý systém). Kal, který do topeniště vstupuje, je těmito spalinami předehříván. Tato technologie rovněž disponuje komorou umístěnou za hlavním topeništěm s funkcí dodatečného tepelného zpracování. [10], [12]



a – sušící pásmo b – spalovací pásmo c – chladící pásmo

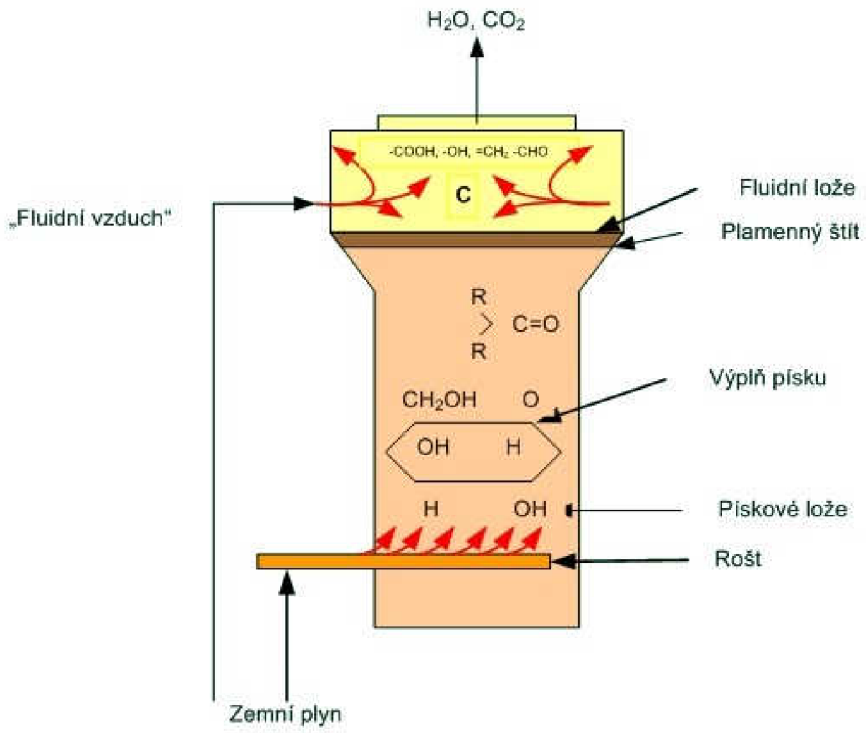
1 – přídavné spalování odpadních kapalných paliv
2 – ventilátor chladícího vzduchu
3 – výstup ohřátého vzduchu
4 – ohřátý vzduch do hořáků
5 – přívod odpadního materiálu
6 – odvod plynných spalin
7 – etáže sušícího pásma
8 – odvod tuhých zbytků po spalování

Obr. 5: Etážová pec [10]

2.3.3 Fluidní topeniště

Pokud využijeme technologii spalování kalů ve fluidním topeništi, je potřeba kal rozprášit na dostatečně jemné částečky do spalovacího prostoru. Pro tuto metodu můžeme používat pouze kal, který je velmi dobře odvodněn – vysušen. Proto není možné některé typy kalů touto metodou odstraňovat. Topeniště, ve kterém ke spalování dochází, má obvykle tvar válce. Spodní část je vybavena tryskovým nebo keramickým roštem, kterým je do spalovacího prostoru vháněn vzduch. Na roštu je vrstva písku. Ten se při provozu topeniště dostává vzduchem do vznosu a vytváří nad roštem vířivý mrak. V něm pak probíhá spalování rozprášeného kalu. Do spodní části topeniště je také zaveden plynový nebo olejový hořák, kdyby bylo nutné použít přídavné palivo.

K samotnému spalování dochází následujícím způsobem: Kal je uveden do prostoru nad rošt a rozprášen rozmetacím zařízením. Do prostoru ho unáší proud vzduchu, který postupuje do horní části spalovacího prostoru, který zároveň slouží i jako prostor pro dodatečné tepelné zpracování. Spaliny jsou odváděny z horní části topeniště a unášejí s sebou jemnozrnný popel. Vzhled topeniště i celý proces spalování je vykreslen na obr. 6. [1], [10]

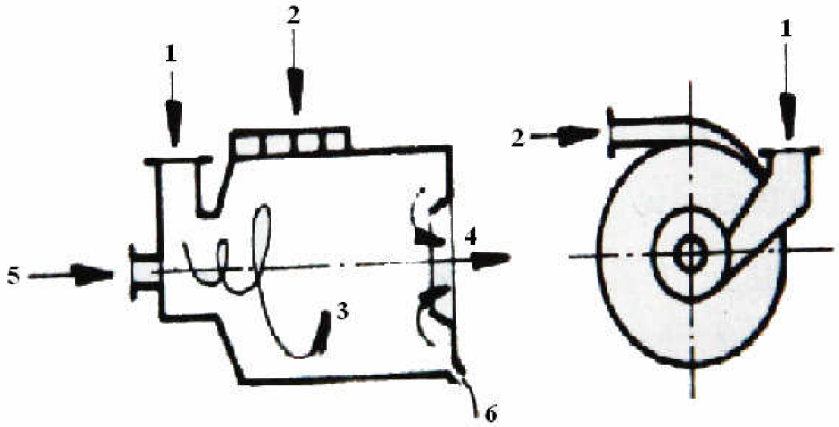


Obr. 6: Schéma fluidního spalování [1]

2.3.4 Cyklónové topeniště

Cyklónová topeniště byla vyvinuta pro zlepšení kinetiky hoření částic. Mohou být konstruována jako horizontální nebo vertikální a jejich základní součásti tvoří vyzděné válcové komory, které jsou umístěné na vlastní chlazené komoře kotle. Díky vysoké rychlosti vzduchu a různým směrům vstupu je zajištěno intenzivní víření, čímž se prodlužuje doba setrvání částic v ohništi do dokonalého vyhoření.

Palivo s primárním vzduchem se tangenciálně vhání do spalovací komory a vytváří se rotující proudění. V oblasti zúžení se vhání sekundární vzduch. Toto zúžení způsobuje zvýšení rychlosti a tím také dobré promíchání spalin se sekundárním vzduchem. Spalovat je možno pouze paliva s výhřevností výrazně vyšší než 18 MJ/kg. Spaliny mají poměrně vysokou teplotu a musí být vychlazeny v chlazeném prostoru kotle. Principiální schéma cyklónového ohniště je zobrazeno na obr. 7. Cyklónová topeniště mají pro biomasu smysl obzvláště tehdy, pokud se palivo nachází ve velmi jemné formě. Původně bylo toto ohniště zkoušeno pro spalování rašeliny a dřevního odpadu. [13], [14], [15], [16]



1 – vstup paliva
2 – sekundární vzduch
3 – víření spalin v ohništi
4 – výstup do vychlazovací komory
5 – terciální vzduch
6 – výtok strusky

Obr. 7: Princip cyklónového ohniště [13]

2.3.5 Srovnání pecních systémů pro spalování čistírenských kalů

Na základě zpracovatelských technologií jsou popsány funkce jednotlivých pecních systémů. Přesto je důležité zmínit, že na výsledný stav emisí má velice významný vliv jak struktura pece, technologie spalovny, zařízení k čistění výstupů, tak i doprava různých materiálových toků. Charakteristika různých pecí je uvedena v tab. 4. [17]

Tab. 4: Porovnání různých typů pecí při spalování kalů [17]

	Pec s fluidním ložem	**Vícekomorová etážová pec**	**Vícekomorová pec s fluidním ložem**	**Cyklonová pec**
Hlavní technické charakteristiky	Žádné mechanické pohyblivé části a nízké opotřebení.	Není nutné žádné samostatné předběžné sušení. Extenzivní pecní struktura s pohyblivými částmi. Chlazená dutá šachta.	Není nutné žádné samostatné předběžné sušení. Pohyblivá dutá šachta. Malý objem fluidního lože.	Žádné mechanické pohyblivé části a nízké opotřebení. Žádný materiál fluidního lože.
Provozní hlediska	Rychlá fáze startovací i zastavení provozu s krátkou dobou ohřevu a chlazení, možné přerušení provozu.	Nezbytná dlouhá doba ohřevu, kontinuální provoz.	Střední doba ohřevu a chlazení.	Porovnatelné s fluidním ložem. Možnost aplikace široké škály odpadů.
Možné provozní problémy	Shlukování, defluidizace.		Možné emise organických látek, pohyblivé díly pece.	Udržení potřebné teploty.
Hlavní charakteristiky spalovacího stupně.	Požadován malý přebytek vzduchu. Dokonalé spalování pouze nad fluidním ložem.	Obtížná kontrola spalování. Odolná změnám zatížení i vůči hrubým materiálům.	Potřebný malý přebytek vzduchu. Dobrá kontrola spalování. Dokonalé spalování ve fluidním loži. Větší odolnost vůči výkyvům v kvalitě kalu než u pecí s fluidním ložem.	Obsah tuhých materiálů. Obsah plynných látek. Krátká doba zdržení. Různé dodávky primárního a sekundárního vzduchu na několika úrovních.
Obsah popela ve spalinách	Vysoký	Nízký	Vysoký	Vysoký
Odstraňování popela	V proudu spalin a pomocí písku.	Přímo z nejnižší vrstvy.	V proudu spalin a pomocí písku.	V proudu spalin. Surový popel u dna pece.

2.3.6 Spaliny a popeloviny vzniklé při spalování kalů z čistíren odpadních vod

Při spalování kalů z odpadních vod nedochází ke zničení všech škodlivin, avšak k jejich přeměně na spaliny, popílek, popel nebo škváru. Podle složení spalovaného kalu se ve spalinách mohou objevovat některé z uvedených nežádoucích příměsí: tuhé úlety, organický uhlík, oxid uhelnatý, chlorovodík, fluorovodík, oxid siřičitý, oxidy dusíku, kadmium, thalium, rtuť, antimon, arsen, olovo, chrom, kobalt, měď, mangan, nikl, vanad, cín, dioxiny, furany a další.

Spaliny, popílek, popel a škvára jsou pak dále upravovány, zpracovávány nebo čištěny:

- Spaliny se čistí pomocí mokrých praček, cyklónového odlučovače, elektrofiltrů, hadicového nebo rukávového filtru. Účinnost čištění použitím pračky je závislá na velikosti fázového povrchu mezi kapalnou a plynnou fází. Proto se k propírání spalin vodou nebo vodními roztoky využívá různých systémů rozstřikování kapaliny na jemné kapičky, nebo náplní absorbčních prostor kuličkami z plastů.
- Úprava popelovin závisí na použité technologii spalování. Fluidním procesem spalování je výsledným produktem jemnozrnný popel, který odchází z topeniště se spalinami a je odlučován v odprašovacích zařízeních. Při ostatních způsobech spalování zůstává většina popeloviny v topeništi a musí se odstraňovat mechanicky. Jen nepatrná část odchází se spalinami formou popílku. U rotačních etážových topenišť je množství popílku v popelovinách asi 10% a závisí na typu spalovaného kalu a na stupni jeho rozmělnění před spalováním.
- Popílek se zachycuje v cyklónových odlučovačích, elektrofiltrech a v hadicových nebo rukávových filtrech a dále se zpracovává buď samostatně nebo dohromady s popelem z topenišť, a to buď skládkováním, využitím ve stavebnictví nebo využitím při terénních úpravách.
- Některé popely a popílky můžeme upravit vysokoteplotním tavením při teplotách až 1400 °C, kdy dochází k jejich mineralizaci a snížení škodlivosti. Vzniká tak sklovitá škvára, která je odolná proti vyluhování a zároveň se lépe zpracovává než neupravený popel. [10]

3 Spalování

Termínem hoření označujeme oxidační exotermický děj, pro jehož průběh je zapotřebí paliva a okysličovadla. Při této prudké oxidaci dochází k intenzivnímu uvolňování tepla, přičemž u oxidačního prostředku spolu s hořlavinou prudce rostou teploty.

Proces spalování je velmi složitý, poněvadž jsou v něm zastoupeny děje jak fyzikální, tak i chemické, které na sebe navazují i se vzájemně prolínají. Důležité je rovněž zmínit pochody fyzikální (mísení proudů vzduchových, palivových, výměna hmot a tepla).

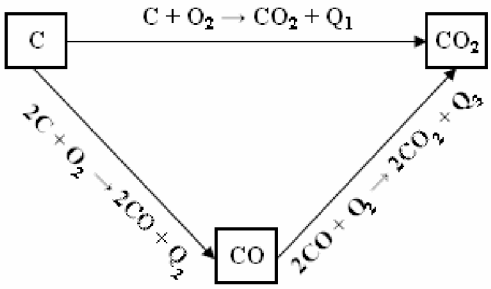
Spalování lze definovat jako: „Chemický proces rychlé oxidace, kterým se uvolňuje chemická energie vázaná ve spalovaném palivu na energii tepelnou.“ [20] Chemické reakce, které spalování doprovází, se dělí na:

- reakce exotermické – při této reakci se teplo uvolňuje
- reakce endotermické – pro průběh této reakce je teplo nezbytné, je nutné ho přivádět po celou dobu jejího trvání

Jednotlivé chemické reakce se dále dělí na reakce isochorické – probíhající za konstantního objemu, či na reakce isobarické – probíhající za konstantního tlaku.

Teplo, které se uvolní u isochorické reakce je rovno úbytku vnitřní energie reagující soustavy, naproti tomu teplo uvolněné u isobarické reakce je rovno úbytku tepelného obsahu reagující soustavy.

Hessův zákon uvádí: „Výsledná hodnota reakčního tepla nezáleží na průběhu chemické reakce, ale pouze na jeho počátečním a konečném stavu.“ [20] Při reakci hoření uhlíku (C) na oxid uhličitý (CO_2) může probíhat přímo na CO_2, nebo nejprve na oxid uhelnatý (CO) a pak druhou reakcí z CO na CO_2, jak je vidět na obr. 8. Tepelné toky: $Q_1 = Q_2 + Q_3$. [1], [13], [18], [19], [20]



Obr. 8: Reakce hoření

3.1 Statika spalování

Statikou spalování označujeme proces spalování, v němž nehraje roli čas ani prostor, nýbrž počáteční parametry děje – vlastnosti paliva a vzduchu jako okysličovadla. Tento proces zjišťuje kvantitativně výstupní parametry spalovacího děje – množství produktů reakce okysličení.

Vzhledem ke stejnému charakteru hořlaviny tuhých a kapalných paliv je důležité uvádět stechiometrické rovnice zvlášť pro skupinu:

- Tuhých a kapalných paliv
- Plynných paliv

Při výpočtech objemů plynů se vychází z molekulových hmotností jednotlivých prvků hořlaviny, ta je vyjádřena v molech, jeden mol udává hmotnost látky v gramech odpovídající jeho molekulové hmotnosti. Podle Avogadrova zákona je ve stejném objemu plynu při stejném tlaku a teplotě stejný počet molekul ($6{,}022.10^{23}$). Pro přepočty molů na objemy platí dle [18], [20] za tzv. normálních podmínek (teplota 0 °*C* a tlak 101,325 kPa).

1 mol O_2 = 22,39 m^3
1 mol N_2 = 22,40 m^3
1 mol H_2 = 22,42 m^3
1 mol CO = 22,50 m^3
1 mol H_2O = 22,40 m^3
1 mol CO_2 = 22,26 m^3
1 mol SO_2 = 21,89 m^3

3.1.1 Význam jednotlivých složek paliva

- Uhlík – základní stavební prvek všech organických sloučenin a hlavní nositel tepelné energie. V palivu se nachází ve formě organických sloučenin.

- Vodík – plynný chemický prvek, který se nachází v palivech v menším množství než uhlík, ale při hoření vyvine čtyřnásobně vyšší množství tepla, což se příznivě projeví na výhřevnosti paliva. Celkový obsah vodíku paliva H_c se skládá z vodíku vázaného H_{va} a vodíku volného H_{vo}.

$$H_c = H_{va} + H_{vo} \quad \text{(kg/kg)} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Vodík vázaný H_{va} je ta část vodíku, která je vázána s kyslíkem na vodu. Tento vodík nepřispívá k výhřevnosti paliva, spíše naopak spotřebuje určité množství tepla na odpaření vzniklé vody.

Vodík volný H_{vo} je ta část vodíku, která zůstane po sloučení s celým obsahem kyslíku v palivu. Stanoví se vztahem:

$$H_{vo} = H_c - \frac{O}{8} \quad \text{(kg/kg)}, \tag{3.2}$$

O ….. obsah kyslíku v palivu (kg/kg).

- Síra – v palivu nežádoucí, přestože zvyšuje výhřevnost paliva. Produkty hoření síry (SO_2, SO_3) zhoršují vlastnosti ohřívaného materiálu, zvyšují propal a znečišťují atmosféru. Síra organická je v palivu ve formě složitých organických sloučenin. Síra pyritová, sulfidická a síranová zastupuje formu síry anorganické. [21]

- Kyslík – nežádoucí součást paliva, poněvadž váže vodík a částečně i uhlík na hydroxidy, vodu a oxidy. Tím se zmenšuje množství hořlavých částí paliva, takže se zmenšuje jeho výhřevnost. [21]

- Dusík – nezúčastňuje se reakcí hoření a rovnou přechází do spalin. Svou přítomností snižuje podíl ostatních prvků, což se projeví na snížení výhřevnosti paliva. [21]

- Voda – nehořlavá, nežádoucí složka paliva, neboť snižuje výhřevnost a navíc způsobuje ztrátu tepla při vypaření páry a jejím ohřevu na teplotu spalin. [21]

- Popeloviny – původní minerální složky v palivu, které se při zahřívání paliva při teplotě ± 800 °C v oxidační atmosféře částečně rozkládají na těkavé zplodiny a netěkavý zbytek – popel. Popeloviny jsou v palivu nežádoucí, neboť snižují výhřevnost paliva a zvyšují ztráty tepla potřebné pro jejich chemický rozklad a záhřev. [21]

- Popel – minerální zbytek paliva, který vzniká dokonalým spálením paliva při teplotě ± 815 °C v oxidační atmosféře. Popel je nežádoucí složkou paliva, svou přítomností snižuje podíl hořlavých složek paliva. [21]

3.2 Množství vzduchu potřebného ke spálení 1kg paliva

Výpočet se provádí pro zcela dokončený průběh reakce okysličení, pro dokonalé spalování a pro každou hořlavou složku paliva zvlášť. Hořlavé elementární složky tuhého paliva jsou: uhlík, vodík a síra. Spalování probíhá podle následujících rovnic:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 + 393{,}8 \text{ kJ/mol při 298 K} \tag{3.3}$$

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O\ (g) + 228{,}6 \text{ kJ/mol při 298 K} \tag{3.4}$$

$$S + O_2 \rightarrow SO_2 + 297{,}0 \text{ kJ/mol při 298 K} \tag{3.5}$$

U vody (H_2O) je nutno rozlišovat, v jakém stavu se vyskytuje, zda v kapalném, nebo plynném.

Ze stechiometrických rovnic vyplývá, že při dokonalém spálení uhlíku je objem spotřebovaného kyslíku a vzniklého oxidu uhličitého stejný, při této reakci nedochází ke změně objemu. Naopak při nedokonalém spalování uhlíku na oxid uhelnatý podle rovnice $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ se objem zvětší, protože z 1 kmol O_2, vzniknou 2 kmol CO. [18], [19], [21]

3.2.1 Spalování uhlíku na oxid uhličitý

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{3.6}$$

1 kmol C+ 1 kmol $O_2 \rightarrow$ 1 kmol CO_2
12,01 kg C + 32 kg $O_2 \rightarrow$ 44,01 kg CO_2

1 kg C + 22,39/12,01 m^3 $O_2 \rightarrow$ 22,26/12,01 m^3 CO_2
1 kg C + 1,864 m^3 $O_2 \rightarrow$ 1,853 m^3 CO_2

1 kg C + 32/12,01 kg $O_2 \rightarrow$ 44,01/12,01 kg CO_2
1 kg C + 2,664 kg $O_2 \rightarrow$ 3,664 kg CO_2

Pro spálení 1 kg uhlíku je zapotřebí 1,864 m^3_N, resp. 2,664 kg kyslíku a vznikne 1,853 m^3_N, resp. 3,664 kg oxidu uhličitého. [18]

3.2.2 Spalování vodíku na vodní páru

$$2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O \tag{3.7}$$

2 kmol H_2 + 1 kmol $O_2 \rightarrow$ 2 kmol H_2O
4,032 kg H_2 + 32 kg $O_2 \rightarrow$ 36,032 kg H_2O

1 kg H_2 + 22,39/4,032 m^3 $O_2 \rightarrow$ 44,80/4,032 m^3 H_2O
1 kg H_2 + 5,553 m^3 $O_2 \rightarrow$ 11,111 m^3 H_2O

1 kg H_2 + 32/4,032 kg $O_2 \rightarrow$ 36,032/4,032 m^3 H_2O
1 kg H_2 + 7,937 kg $O_2 \rightarrow$ 8,937 kg H_2O

Pro spálení 1 kg vodíku je zapotřebí 5,553 m^3_N, resp. 7,937 kg kyslíku a vznikne 11,111 m^3_N, resp. 8,937 kg vody. [18]

3.2.3 Spalování síry na oxid siřičitý

$S + O_2 \rightarrow SO_2$ **(3.8)**

1 kmol S+ 1 kmol $O_2 \rightarrow$ 1 kmol SO_2
32,06 kg S + 32 kg $O_2 \rightarrow$ 64,06 kg SO_2

1 kg S + 22,39/32,06 m^3 $O_2 \rightarrow$ 21,89/32,06 m^3 SO_2
1 kg S + 0,698 m^3 $O_2 \rightarrow$ 0,683 m^3 SO_2

1 kg S + 32/32,06 kg $O_2 \rightarrow$ 64,06/32,06 kg SO_2
1 kg S + 0,998 kg $O_2 \rightarrow$ 1,998 kg SO_2

Pro spálení 1 kg síry je zapotřebí 0,698 m^3_N, resp. 0,998 kg kyslíku a vznikne 0,683 m^3_N, resp. 1,998 kg oxidu siřičitého. [18]

3.2.4 Stechiometrická spotřeba kyslíku

Teoretická spotřeba kyslíku pro spálení 1 kg paliva je vyjádřena vztahem:

$$V_{O_2} = \frac{22,39}{12,01} \cdot C + \frac{22,39}{4,032} \cdot H + \frac{22,39}{32,06} \cdot S - \frac{22,39}{32} \cdot O \quad (m^3/kg) \qquad \textbf{(3.9)}$$

V_{O2} ….. teoretická spotřeba kyslíku (m^3/kg)

Známe–li spotřebu kyslíku, vypočteme množství vzduchu potřebného pro spálení 1 kg paliva. Budeme vycházet ze složení vzduchu, které znázorňuje tab. 5. [18], [20]

Tab. 5: Složení vzduchu [20]

plyn	značka	obj. %	hm. %
dusík	N_2	78,09	75,51
kyslík	O_2	20,95	23,16
argon	Ar	0,93	1,28
oxid uhličitý	CO_2	0,033	0,05
neon	Ne	$1,8.10^{-3}$	$1,2.10^{-3}$
helium	He	$5,24.10^{-4}$	$7,2.10^{-5}$
metan	CH_4	2.10^{-4}	1.10^{-4}
krypton	Kr	$1,14.10^{-4}$	3.10^{-4}
vodík	H_2	5.10^{-5}	1.10^{-6}
xenon	Xe	$8,7.10^{-6}$	4.10^{-5}
ozon	O_3	1.10^{-6}	-

Teoretické množství suchého vzduchu pro spálení 1 kg paliva je:

$$V_{VZ} = \frac{100}{20{,}95} \cdot V_{O_2} \quad (\mathrm{m^3/kg}), \tag{3.10}$$

V_{VZ} ….. teoretické množství suchého vzduchu (m^3/kg).

Atmosférický vzduch, který je nejčastějším okysličovadlem, obsahuje vždy určité množství vodní páry, která objem vzduchu zvětšuje. [18]

$$V_{H_2O} = \frac{\varphi}{100} \cdot \frac{p''}{p_c - \frac{\varphi}{100} \cdot p''} \quad (-) \tag{3.11}$$

φ ….. relativní vlhkost vzduchu (%)
p‘‘ … absolutní tlak vodní páry na mezi sytosti při dané teplotě vzduchu (Pa)
p_c …. celkový absolutní tlak vlhkého vzduchu (Pa)

3.3 Množství spalin

Obdobně jako množství potřebného kyslíku je možné ze spalovacích rovnic určit i množství vznikajících spalin. Ve vztahu pro výpočet teoretického množství spalin, není uvažován přebytek spalovacího vzduchu.

Ze spalovacích rovnic pro 1 kg paliva známého prvkového složení vyplývá pro teoretické množství spalin následující vzorec objemu suchých spalin:
[18]

$$V^S = \frac{22{,}26}{12{,}01} \cdot C + \frac{22{,}4}{28{,}016} \cdot N + \frac{21{,}89}{32{,}06} \cdot S + 0{,}79 \cdot V_{VZ} \quad (\mathrm{m^3/kg}) \tag{3.12}$$

V^S ….. teoretické množství spalin (m^3/kg)

4 Spalné teplo a výhřevnost

Při oxidačních reakcích, které probíhají při spalování hořlavých látek paliva, se uvolňuje teplo, které se vztahuje na hmotnostní jednotku (J/kg). V technické praxi rozlišujeme spalné teplo (HHV) a výhřevnost (LHV) paliva. Hodnota výhřevnosti paliva je nižší než spalné teplo o výparné teplo vody, jak vyplývá z dále uvedených definic. V technické praxi se spalné teplo a výhřevnost stanovuje buď experimentálně v kalorimetru, nebo výpočtem. [22]

Definice spalného tepla:
„Spalné teplo je takové množství tepla, které se vyvine dokonalým spálením jednotkového množství (kg, kmol, m_N^3) paliva, jestliže se spaliny ochladí na původní teplotu paliva a voda po spálení bude získána v kapalném stavu.“ [22]

Definice výhřevnosti:
„Výhřevnost je takové množství tepla, které se vyvine dokonalým spálením jednotkového množství (kg, kmol, m_N^3) paliva, jestliže se spaliny ochladí na původní teplotu paliva a voda po spálení zůstane v plynném stavu.“ [22]

4.1 Stanovení spalného tepla a výhřevnosti v kalorimetru

Měření spalného tepla se provádí v kalorimetru, a to buď:

- dávkově - spálením tablety tuhého paliva v kalorimetrické bombě, hermeticky uzavřené nádobě o objemu 250 – 300 ml [22] naplněné stlačeným kyslíkem o tlaku 3 MPa [22].
- kontinuálně – v Junkersově kalorimetru (pouze pro kapalná a plynná paliva). Měří se hmotnostní průtok paliva spalovaného v hořáku a tepelný výkon počítaný z ohřátí kapaliny, která protéká kalorimetrem.

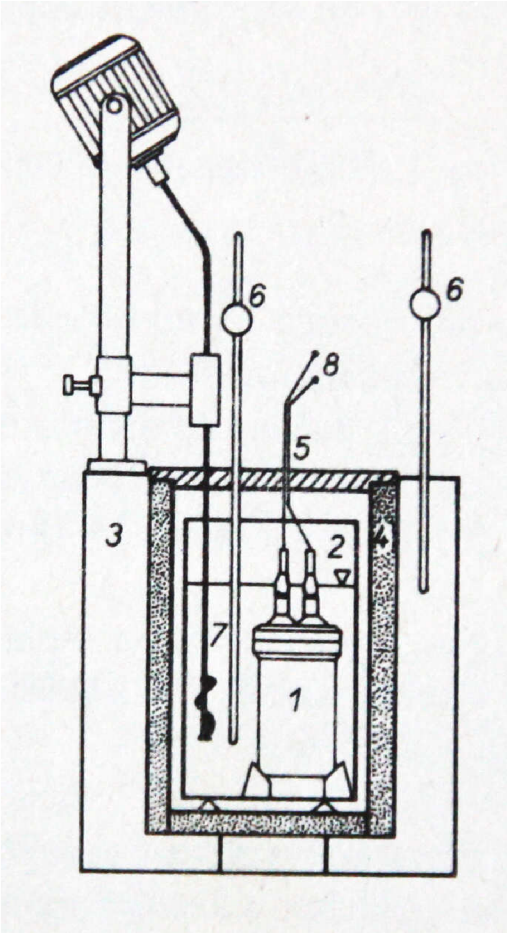
Spalné teplo vzorku určíme ze vzestupu teploty vody v kalorimetrické nádobě. Při úplném spálení navážky paliva v kyslíku, pod tlakem v kalorimetrické tlakové nádobě, přičemž teplo, které se při spálení navážky uvolní, je předáno vodě, do které je kalorimetrická tlaková nádoba ponořena. Na základě množství spalného tepla můžeme posléze určit i výhřevnost.

Technické požadavky na kalorimetrická měření spalného tepla a výhřevnosti uváděly normy ČSN 44 1352 a ČSN 65 6169. Dnes se pro stanovení spalného tepla pevných a kapalných paliv kalorimetrickou metodou používá norma ČSN ISO 1928: Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti. Schéma přístroje je uvedeno na obr. 9
Po zapálení vzorku se v okysličeném prostředí sleduje vzrůst teploty, který je úměrný spalnému teplu sledované látky a obsahu vody v kalorimetrické nádobě.
Teplotní profil pokusu je znázorněn na obr. 10. [21], [22],

$$HHW = \frac{C(\Delta T - k) - \sum c}{m} \text{ (kJ/kg)} \quad \textbf{(4.1)}$$

C tepelná konstanta kalorimetru (J/kg.K)
ΔT zvýšení teploty v hlavním úseku měření (K)
k oprava na výměnu tepla s okolím
m navážka vzorku (kg)
Σc korekční člen, který zahrnuje např. tvorbu kyselin, nespálený drát

4.1.1 Základní části kalorimetru



Obr. 9: Schéma kalorimetru [21]

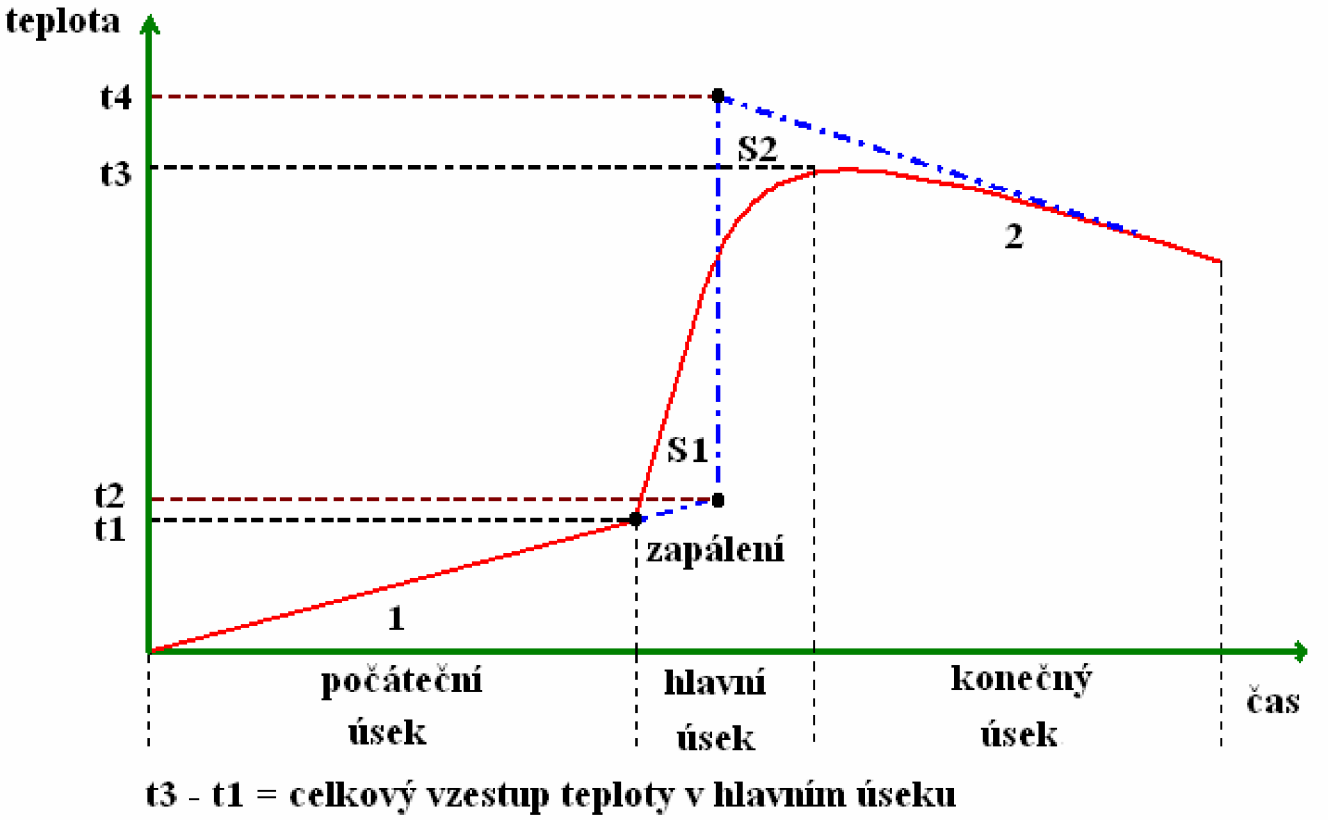
1. Spalovací bomba - je vyrobena tak, aby byla schopná bezpečně odolávat tlakům, které vznikají během spalování. Pro konstrukci spalovací bomby je důležitý výběr materiálu, protože musí odolat korozi, kterou způsobují kyseliny vznikající při spalování různých materiálů. Vnitřní objem bomby se pohybuje v rozmezích od 250 ml do 300 ml.
2. Kalorimetrická nádoba – je kovová, s dokonale vyleštěným povrchem, s takovým objemem vody, které je zapotřebí k úplnému ponoření spalovací bomby v našem případě je objem 2 litry.
3. Termostat (vodní plášť) – se nachází kolem kalorimetru se vzduchovou mezerou o průměru 10 mm.
4. Tepelná izolace.
5. Víko termostatu – umožňuje uzavření vodního pláště kalorimetru při měření.
6. Kalorimetrický teploměr – je schopný měřit teplotu s rozlišením 0,001 K.
7. Míchadlo – důležitá je volba materiálu pro hřídel míchadla, materiál musí mít co nejmenší tepelnou vodivost, aby se omezil přenos tepla do systému nebo ven. Míchadlo se pohybuje konstantní rychlostí.
8. Elektrický zapalovací obvod - je zdrojem elektrické energie se střídavým proudem ze snižovacího transformátoru 6 V až 12 V.

Na víku spalovací bomby jsou umístěny dvě elektrody pro zapálení navážky (8) spolu s ventily k napouštění kyslíku (automatický plnící ventil) a vypouštění zbytkového tlaku z nádoby (ruční jehlový ventil). Spalovací bomba je ponořena do vody v kalorimetrické nádobě. Peletky jsou do spalovací bomby umísťovány v kelímku, který má průměr od 15 mm do 25 mm a je vyroben z křemenného skla, nikl – chromu, platiny, nebo podobných nereaktivních materiálů. Kelímky z křemenného skla mají šířku stěn 1,5 mm a kovové kelímky 0,5 mm. Ploché dno a hloubka 20 mm je u všech kelímků stejná. [21], [22], [17]

4.1.2 Průběh kalorimetrického měření

Kalorimetrické stanovení je rozděleno do tří úseků (viz obr. 10). [21]

- Počáteční úsek – trvá zhruba 5 minut a je důležitý pro výpočet výměny tepla kalorimetrického systému s okolním prostředím před zapálením navážky.
- Hlavní úsek – trvá přibližně 4 – 6 minut a začíná zapálením navážky pomocí elektrického proudu. Každou minutu se teplota odečítá, dokud nezačne pravidelně klesat. Poslední naměřený teplotní údaj před rovnoměrným poklesem je konečnou teplotou tohoto úseku.
- Konečný úsek – trvá okolo 5 minut. Slouží k výpočtu výměny tepla kalorimetrického systému s okolním prostředím po spálení navážky. Poslední teplota předchozího úseku je zároveň první teplotou úseku konečného.



Obr. 10: Nárůst teploty během spalování vzorku v kalorimetrické bombě [21]

4.2 Výpočet spalného tepla a výhřevnosti

Známe-li prvkové složení hořlaviny (tedy obsah C, H, N, O, S), můžeme spalné teplo vypočítat na základě empirických vzorců. [21]
Pro výpočet spalného tepla je možné použít tyto rovnice:

Mendělejev (1897)

$$HHV_h = 339 \cdot C_h + 1030 \cdot H_h + 109 \cdot (S_h - O_h) \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.2}$$

P. Dulong (1843)

$$HHV_h = 339{,}1 \cdot C_h + 1214{,}2 \cdot H_h - 151{,}8 \cdot O_h + 104{,}7 \cdot S_h \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.3}$$

G. Strache a R.Lant (1924)

$$HHV_h = 340{,}6 \cdot C_h + 1432{,}4 \cdot H_h + 104{,}6 \cdot S_h - 153{,}2 \cdot O_h \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.4}$$

Steuer (1926)

$$HHV_h = 339 \cdot \left(C_h - \left(\left(\frac{3}{8} \right) \cdot O_h \right) \right) + 239 \cdot \left(\frac{3}{8} \cdot O_h \right) + 1441 \cdot \left(H_h - \frac{O_h}{16} \right) + 105 \cdot S_h \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.5}$$

Grummel, Davies (1933)

$$HHV_h = (15{,}22 \cdot H_h + 987{,}5) \cdot \left(\frac{C_h}{3} + H_h - \frac{O_h - S_h}{8} \right) \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.6}$$

Michel (1938)

$$HHV_h = 340{,}3 \cdot C_h + 1243{,}2 \cdot H_h + 62{,}8 \cdot N_h + 190{,}9 \cdot S_h - 98{,}4 \cdot O_h \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.7}$$

V. Gumz (1938)

$$HHV_h = 340{,}3 \cdot C_h + 1017{,}1 \cdot H_h + 62{,}8 \cdot N_h + 190{,}9 \cdot S_h - 98{,}4 \cdot O_h \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.8}$$

Schuster (1957)

$$HHV_h = 339 \cdot C_h + 1423 \cdot \left(H_h - \frac{O_h}{8} \right) + 92 \cdot S_h \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.9}$$

Institute of Gas Technology (1990)

$$HHV_h = 341 \cdot C_h + 1322 \cdot H_h + 68{,}5 \cdot S_h - 120 \cdot (O_h - N_h) \quad \text{(kJ/kg)} \tag{4.10}$$

Pro výpočet výhřevnosti je možné použít tyto rovnice:

P. Dulong (1843)

$$LHV_h = 339 \cdot C_h + 1235 \cdot \left(H_h - \frac{O_h}{8} \right) + 92 \cdot S_h - 25{,}4 \cdot \left(W_h + \frac{9}{8} \cdot O_h \right) \quad \text{(kJ/kg)} \qquad \textbf{(4.11)}$$

D. I. Mendělejev (1897)

$$LHV_h = 339 \cdot C_h + 1030 \cdot H_h - 109 \cdot \left(O_h - S_h \right) - 25{,}1 \cdot W_h \quad \text{(kJ/kg)} \qquad \textbf{(4.12)}$$

V. Gumz (1938)

$$LHV_h = 340{,}3 \cdot C_h + 1017{,}1 \cdot H_h + 62{,}8 \cdot N_h + 190{,}9 \cdot S_h - 98{,}4 \cdot O_h - 25{,}1 \cdot W_h \quad \text{(kJ/kg)} \qquad \textbf{(4.13)}$$

V. Boie (1957)

$$LHV_h = 351{,}6 \cdot C_h + 941{,}8 \cdot H_h + 104{,}6 \cdot (S_h - O_h) \quad \text{(kJ/kg)} \qquad \textbf{(4.14)}$$

F. Schuster (1957)

$$LHV_h = 339 \cdot C_h + 1193 \cdot \left(H_h - \frac{O_h}{8} \right) + 29 \cdot S_h - 25{,}1 \cdot W_h \quad \text{(kJ/kg)} \qquad \textbf{(4.15)}$$

Ve vztazích (4.2) až (4.15) mají uvedené symboly následující význam:
HHV_h ….. spalné teplo hořlaviny paliva (kJ/kg)
LHV_h …... výhřevnost hořlaviny paliva (kJ/kg)
C_h ….. obsah C v hořlavině (% hm.)
H_h ….. obsah H v hořlavině (% hm.)
O_h ….. obsah O v hořlavině (% hm.)
S_h …... obsah S v hořlavině (% hm.)
W_h …. obsah vody v hořlavině (% hm.)

5 Experimentální část

V následujících kapitolách se budeme zabývat naměřenými hodnotami ze školní laboratoře, které nám poslouží pro ověření dat, získaných odvozeným vzorcem. Stručně budou představeny ČOV, ze kterých vzorky pochází spolu s průběhem kalorimetrického měření a postupem při výrobě peletek, které použijeme při spalování v kalorimetru. Poslední kapitola se zabývá odvozením rovnic pro výpočet spalného tepla a výhřevnosti. Pro sestavení rovnic budeme používat data získaná rozborem kalů z ČOV v akreditované laboratoři TÜV NORD Czech, s.r.o.

5.1 Vzorky kalu

Vzorky kalů z ČOV použité v DP byly odebrány dne 6. 11. 2009 na čistírnách odpadních vod: Hranice, Olomouc, Přerov, Lipník nad Bečvou a Brno. Kaly obsahovaly přibližně 4 % sušiny, a pro další analýzu bylo nutné je vysušit. Sušení bylo provedeno v sušárně ve školní laboratoři. Kal byl vysušen na téměř 100 % sušiny. Vysušený kal byl skladován v exikátoru.

ČOV HRANICE
Čistírna odpadních vod v Hranicích byla uvedena do provozu v roce 1967. V letech 2000 až 2002 byla celá čistírna rekonstruovaná, po rekonstrukci se jedná o čistírnu odpadních vod s oběhovou aktivací s jemnobublinným provzdušňováním. Na čistírnu jsou přivedeny odpadní vody z města Hranic a přilehlých městských částí. Projektovaná kapacita je 30 000 EO. Kal je zpracováván anaerobní stabilizací při mezofilních podmínkách (cca 37 °C)

ČOV LIPNÍK
Mechanicko biologická ČOV Lipník nad Bečvou byla uvedena do provozu v roce 1977. Po rekonstrukci ČOV, která proběhla v letech 2007 až 2008 je projektována kapacita na 13 770 EO. Produkovaný kal je uskladňován a následně odvodňován na mobilní odstředivce. ČOV tedy není vybavena žádným procesem stabilizace kalu.

ČOV BRNO
ČOV Brno Modřice byla uvedena do provozu v roce 1961, a to jako klasická dvoustupňová čistírna s anaerobní stabilizací kalu. Od roku 1999 byla ČOV rekonstruována současná kapacita je 515 000 EO. V současné době jsou kromě Brna napojeny na ČOV okolní města a vesnice. Kalové hospodářství ČOV je tvořeno anaerobní stabilizací kalu, při mezofilních podmínkách, odvodněním vyhnilého kalu a jeho následným sušením.

ČOV PŘEROV
Čistírna odpadních vod Přerov byla uvedena do provozu v roce 1969. Od té doby prošla několika rekonstrukcemi, z nichž největší byla v letech 1998 – 2001. Projektovaná kapacita je 145 000 EO. Na ČOV jsou dále přiváděny odpadní vody z městských částí a okolních vesnic. Kal je stabilizován mezofilní anaerobní stabilizací.

ČOV OLOMOUC
Mechanicko – biologická ČOV Olomouc – Nové sady byla uvedena do provozu v roce 1968. V roce 2007 byla znovu otevřena po rozsáhlé rekonstrukci, současná kapacita je 259 500 EO. Stabilizace kalu probíhá anaerobně.

5.2 Kalorimetrická měření

Tři vzorky kalu, kterých bylo po vysušení dostatečné množství, byly podrobeny měření spalného tepla ve školní laboratoři. Ke stanovení spalného tepla byl použit spalovací kalorimetr Parr 6100. Následuje podrobný popis práce s kalorimetrem, který bude použit k vytvoření stručného a přehledného manuálu pro práci s přístrojem.

Kalorimetr zapneme hlavním vypínačem, který se nachází na jeho zadní straně, poté vyčkáme, než se spustí software (přibližně 10 minut).

V odměrném válci si odměříme 2 litry vody (nejvhodnější je voda destilovaná), kterou nalijeme do nerezové nádoby, kterou umístíme do kalorimetru. Voda by měla mít teplotu nižší zhruba o 3 °C než je teplota pláště. Do kelímku (3) vložíme zvážené množství analyzovaného vzorku a kelímek umístíme do kalorimetrického stojánku uchyceného na spodní části víka spalovací bomby – viz. obr. 11. Poté opatrně vpravíme spalovací drátek (4) o délce 100 mm a konce drátku vsuneme do dírek ve stojánku, ty zajistíme proti vysunutí (5).

Obr. 11: Víko se stojánkem

Před zasunutím víka do spalovací bomby zkontrolujeme, zda je ruční jehlový ventil (6) na víku povolen, aby mohlo dojít k vytlačení vzduchu z bomby. Po zasunutí víka do bomby zašroubujeme převlečnou matici, která nám důkladně utěsní kalorimetrickou bombu. Dotáhneme jehlový ventil a můžeme bombu naplnit kyslíkem. Povolíme ventil na kyslíkové bombě, plnící konektor zatlačíme až na doraz na plnící ventil, který je na víku spalovací nádoby a na displeji přístroje zmáčkneme tlačítko „Plnění O_2.“ Kalorimetr automaticky naplní bombu na nastavený tlak (3 MPa). Doba potřebná pro naplnění bomby je 60 s. Poté, co se objeví na displeji výchozí menu, můžeme plnící konektor z bomby sejmout a uzavřít ventil na kyslíkové bombě.

Spalovací bombu přemístíme pomocí kleští (2) do nádoby s vodou. Zapojíme banánky zapalovacích vodičů do elektrod (7) na víku bomby tak, aby nevadily míchadlu v činnosti. Nakonec zkontrolujeme oba ventily, aby z nich neunikal kyslík ve formě bublinek.

Při uzavírání víka kalorimetru musíme být opatrní, abychom nesevřeli zapalovací drátky. Na obrazovce zvolíme, zda se jedná o standardizaci, nebo o měření vzorku (stanovení spalného tepla). Také je nutné zadat číslo bomby, název - číslo vzorku a hmotnost vzorku.

Kalorimetr nyní provede celý cyklus měření. První část měření je na obrazovce nazvána Preperiod – vyrovnání teploty (ekvilibrace). Přibližně po 10 minutách dojde k zažehnutí vzorku ve spalovací bombě, kalorimetr vydá sérii akustických signálů a na displeji se objeví nápis Postperiod. Pokud nedojde k ustálení teploty před zapálením nebo po spálení, popřípadě nedojde k nárůstu teploty během spalování vzorku, je měření ukončeno a na displeji se zobrazí zpráva o pravděpodobné příčině chyby. V takovém případě je nutné celé měření zopakovat.

Konec měření je opět provázen akustickým signálem, na displeji je zobrazen „protokol“, kde jsou uvedeny hlavní parametry měření a rovněž spalné teplo, které je softwarem automaticky přepočteno na MJ/kg vzorku. Při otvírání krytu kalorimetru dáváme pozor na zapalovací dráty, abychom je nepoškodili. Vyjmeme spalovací bombu a povolíme jehlový ventil pro odpuštění přetlaku ze spalovací bomby. Pak snadno odšroubujeme převlečnou matici na bombě, která nám umožní vytáhnout víko bomby. Popel z peletky vysypeme do koše, neshořené části zapalovacího drátku vyjmeme z držáku. Veškeré použité části kalorimetrické bomby zbavíme zbytků po spálení vzorků, opláchneme teplou vodou a necháme usušit. Po ukončení měření vypneme kalorimetr hlavním vypínačem na zadní straně přístroje.

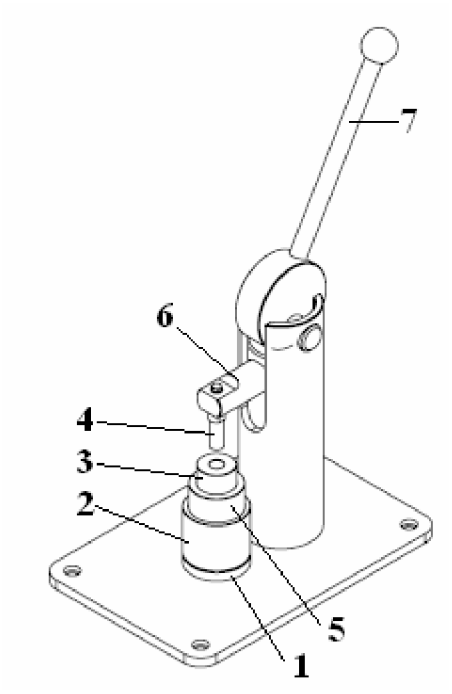
Dle výše uvedeného postupu bylo provedeno deset měření se třemi vzorky, naměřené hodnoty z kalorimetrického měření jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6: Naměřené a přepočtené hodnoty spalného tepla (MJ/kg)

	ASK		**SSK**	**ASK**		**SSK**
	Brno	**Olomouc**	**Brno**	**Brno**	**Olomouc**	**Brno**
	vzorek v dodaném stavu			**vzorek přepočtený na hořlavinu**		
1.	11,3213	12,5164	16,0914	21,9363	22,9448	24,0673
2.	11,3992	12,2014	15,3713	22,0872	22,3674	22,9903
3.	11,5988	12,1746	15,8988	22,4739	22,3182	23,7792
4.	11,5771	12,4642	17,2628	22,4319	22,8491	25,8193
5.	11,4981	12,4853	16,1625	22,2788	22,8878	24,1736
6.	10,8723	12,2283	16,0879	21,0663	22,4167	24,0621
7.	11,1144	12,3722	15,7069	21,5354	22,6805	23,4922
8.	11,2418	12,5355	15,9625	21,7822	22,9798	23,8745
9.	11,8222	12,6733	15,9805	22,9068	23,2324	23,9014
10.	11,7269	12,6891	16,0505	22,7221	23,2614	24,0061

5.2.1 Peletizace sypkých vzorků

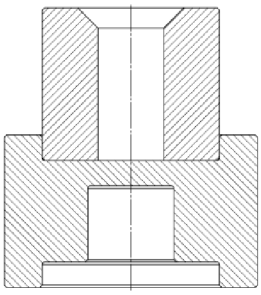
Během kalorimetrického měření bylo zjištěno, že pro manipulaci s prašnými materiály by bylo vhodné vzorek peletizovat. Takto slisovaný materiál je lépe uchopitelný než volné vzorky, navíc ve spalovací bombě hoří peletka pomaleji, čím se snižuje riziko, že dojde k neúplnému spalování.



1. Držák základny
2. Stavěcí šroub
3. Zásobník
4. Razník
5. Raznice
6. Rameno razníku
7. Páka

Obr. 12: Lis na peletky

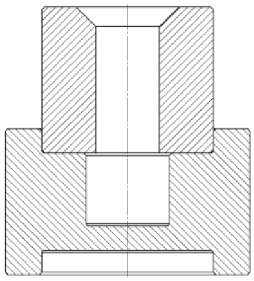
Lis na peletky obr. 12 vyrábí peletky z pevných sypkých materiálů. Před samotným lisováním si materiál nadrtíme v třecí misce a odvážíme požadovanou hmotnost. Následně vyjmeme zásobník spolu s raznicí ze stavěcího šroubu a přesvědčíme se, zda jsou obě části čisté a suché, aby se materiál nelepil na stěny zásobníku. Navážený materiál nasypeme do otvoru zásobníku obr. 13.



Obr. 13: Řez zásobníku a raznicí

Zásobník s dávkovačem vsuneme do stavěcího šroubu a ověříme si, zda razník správně doléhá do otvoru zásobníku, a to posunem páky směrem dolů. Pokud není docíleno úplného dotlačení, upravíme pozici zásobníku – stavěcí šroub posuneme směrem nahoru nebo pozici razníku změníme směrem dolů tak, aby byla využita veškerá mechanická síla lisu. Poté, co lis seřídíme, aby mohla být vyrobena peleta požadované velikosti, táhneme pákou lisu dolů tak, aby stlačila vzorek. Při výrobě stačí vyvíjet jen takovou sílu, (přibližně 100 kN), aby vzniklé pelety držely pohromadě během manipulace s nimi – pelety, které jsou slisované příliš pevně, budou špatně hořet.

Pro vyjmutí pelet zvedneme páku a vyndáme zásobník z lisu ven. Otočíme spodní část raznice a zásobník se slisovaným vzorkem položíme zpět na raznici obr. 14. Zásobník s raznicí vrátíme zpět do stavěcího šroubu a pákou vytlačíme vyrobenou peletku do raznice. Pinzetou vyjmeme peletku z raznice a přendáme ji do kelímku spalovací bomby. Při výrobě a pozdější manipulaci s peletkou musíme být opatrní, abychom ze vzorku nic neztratili a nerozmáčkli vyrobenou peletku. Peletku je vhodné po vylisování pro kontrolu zvážit.



Obr. 14: Řez otočeným zásobníkem a raznicí

5.3 Regresní analýza

„Důležitou statistickou úlohou je hledání a zkoumání závislostí proměnných, jejichž hodnoty získáme při realizaci experimentů. Vzhledem k jejich náhodnému charakteru reprezentuje nezávislé proměnné náhodný vektor X = (X_1, …, X_k) a závisle proměnnou náhodná veličina Y. K popisu a vyšetřování závislosti Y na X užíváme regresní analýzu, přičemž tuto závislost vyjadřuje regresní funkce $y = \varphi(x,b) = E(Y, X = x)$, kde x = ($x_1$, …, x_k) je vektor nezávislé proměnných (hodnota náhodného vektoru X), y je závisle proměnná (hodnota náhodné veličiny Y) a b = (b_1, …, b_m) je vektor parametrů, tzv. regresních koeficientů b_j, j = 1, …, m.

Při vyšetřování závislosti Y na X získáme realizací n experimentů (k + 1) – rozměrný statistický soubor ((x_1, y_1), …, (x_n, y_n)) s rozsahem n, kde y_i je pozorována hodnota náhodné veličiny Y_i a x_i je pozorována hodnota vektoru nezávisle proměnných X, i = 1, …, n. Opakování pozorování není pro danou hodnotu nezávislé proměnné x však v regresní analýze není nezbytné.“ [23]

Úkolem regresní analýzy je matematický popis systematických okolností. Ke stejné hodnotě proměnné X při různých měřeních mohou odpovídat různé hodnoty proměnné Y. V tomto případě je nutné odhadnout průměrné hodnoty proměnné Y, odpovídající daným hodnotám proměnné X. Takové odhady se provádějí nejsnadněji, vystihneme – li vztah průměrů proměnných, nějakou matematickou funkcí, tzv. regresní funkcí. Dosazením za X do příslušného funkčního předpisu dostaneme odhady podmíněných průměrů proměnné Y. Nalézt vhodnou regresní funkci je základním úkolem regresní analýzy. [24]

Metoda nejmenších čtverců

„Je matematicko-statická metoda, která se používá ke zpracovávání složitých dat. Jejím použitím lze hledat zjednodušující model: Umožňuje nalézt vhodnou aproximační funkci pro dané empiricky zjištěné hodnoty. Hledaná funkce musí být kombinací předem známých funkcí, metoda umožní vypočíst jejich koeficienty.

Metoda nejmenších čtverců slouží k nalezení takového řešení, aby součet čtverců odchylek byl nejmenší. Často se pro aproximaci řešení užívá lineární funkce. V tomto případě se s touto metodou lze setkat pod názvem lineární regrese.“ [25]

5.4 Odvození vzorce pro spalné teplo kalu

Pro vytvoření vzorce byly využity rozbory kalů, které jsem získal ve firmě TÜV NORD Czech, s.r.o. Hodnoty jsou zpracovány v tab. 7.

Tab. 7: Chemický rozbor hořlaviny vzorků čistírenských kalů

		HHV	LHV	Vodík (H)	Uhlík (C)	Kyslík (O)	Síra (S)
		kJ/kg		%			
ASK	**Brno**	21 933	20 403	6,98	52,77	32,54	1,42
	Hranice	23 243	21 766	6,74	51,91	33,20	1,68
	Olomouc	22 337	20 748	7,24	53,39	31,25	1,71
	Přerov	21 809	20 217	7,26	57,12	27,39	1,94
SSK	**Brno**	23 646	22 043	7,31	53,82	30,74	0,99
	Hranice	25 221	23 520	7,76	55,90	28,29	1,17
	Olomouc	24 894	23 144	7,98	55,28	31,31	0,32
	Lipník	21 877	20 308	7,15	51,55	35,76	0,90
Vratný kal	**Lipník**	22 664	20 998	7,60	52,01	30,49	1,46
	Přerov	22 282	20 664	7,37	51,92	31,20	1,46

Popsaný problém je problém lineární regrese se čtyřmi vysvětlujícími proměnnými (regresory) – vodík (H), uhlík (C), kyslík (O) a síra (S).

Lineární regresní funkce (lineární vzhledem k regresním koeficientům) má dle [23] tvar:

$$y = \sum_{j=1}^{m} b_j x_j(x),$$

kde f_j (X) jsou známé funkce neobsahující regresní koeficienty b_0, … b_m. Uvažujeme lineární regresní model založený na předpokladech:

1. Vektor X je náhodný, takže funkce x_j (X) nabývají náhodných hodnot $x_{ji} = x_j (X_i)$, pro j = 1, …, m a i = 1, …, n.
2. Matice $X = \begin{bmatrix} x_{11} & . & . & . & x_{1n} \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . \\ x_{m1} & . & . & . & x_{mn} \end{bmatrix}$ typu (m, n) s prvky x_{ji} má hodnost $m \prec n$.
3. Náhodná veličina Y_i má střední hodnotu $E(Y_i) = \sum_{j=1}^{m} b_j x_{ji}$.

Odhad parametrů regresní funkce b0, b1, b2, b3, b4

Odhadneme metodou nejmenších čtverců koeficienty b_0, b_1, b_2, b_3, b_4. Odhady jsou řešením soustavy lineárních rovnic. Obecný zápis lineární rovnice pro náš případ je $b_1 \cdot H + b_2 \cdot C + b_3 \cdot O + b_4 \cdot S = Y$.

$$X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & x_{21} & x_{31} & x_{41} \\ 1 & x_{12} & x_{22} & x_{32} & x_{42} \\ 1 & x_{13} & x_{23} & x_{33} & x_{43} \\ 1 & x_{14} & x_{24} & x_{34} & x_{44} \\ 1 & x_{15} & x_{25} & x_{35} & x_{45} \\ 1 & x_{16} & x_{26} & x_{36} & x_{46} \\ 1 & x_{17} & x_{27} & x_{37} & x_{47} \\ 1 & x_{18} & x_{28} & x_{38} & x_{48} \\ 1 & x_{19} & x_{29} & x_{39} & x_{49} \\ 1 & x_{110} & x_{210} & x_{310} & x_{410} \end{bmatrix} \qquad X = \begin{bmatrix} 1 & 6{,}98 & 52{,}77 & 32{,}54 & 1{,}42 \\ 1 & 6{,}74 & 51{,}91 & 33{,}20 & 1{,}68 \\ 1 & 7{,}24 & 53{,}39 & 31{,}25 & 1{,}71 \\ 1 & 7{,}26 & 57{,}12 & 27{,}39 & 1{,}94 \\ 1 & 7{,}31 & 53{,}82 & 30{,}74 & 0{,}99 \\ 1 & 7{,}76 & 55{,}90 & 28{,}29 & 1{,}17 \\ 1 & 7{,}98 & 55{,}28 & 31{,}31 & 0{,}32 \\ 1 & 7{,}15 & 51{,}55 & 35{,}76 & 0{,}90 \\ 1 & 7{,}60 & 52{,}01 & 30{,}49 & 1{,}46 \\ 1 & 7{,}37 & 51{,}92 & 31{,}20 & 1{,}46 \end{bmatrix} \tag{5.1}$$

X ….. základní matice - matice regresorů (H_h, C_h, O_h, S_h)
x_{1i} …. vodík (H_h)
x_{2i} …. uhlík (C_h)
x_{3i} …. kyslík (O_h)
x_{4i} …. síra (S_h)

$$X^T = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ x_{11} & x_{12} & x_{13} & x_{14} & x_{15} & x_{16} & x_{17} & x_{18} & x_{19} & x_{110} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} & x_{24} & x_{25} & x_{26} & x_{27} & x_{28} & x_{29} & x_{210} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} & x_{34} & x_{35} & x_{36} & x_{37} & x_{38} & x_{39} & x_{310} \\ x_{41} & x_{42} & x_{43} & x_{44} & x_{45} & x_{46} & x_{47} & x_{48} & x_{49} & x_{410} \end{bmatrix} \tag{5.2}$$

$$X^T = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 6{,}98 & 6{,}74 & 7{,}24 & 7{,}26 & 7{,}31 & 7{,}76 & 7{,}98 & 7{,}15 & 7{,}60 & 7{,}37 \\ 52{,}77 & 51{,}91 & 53{,}39 & 57{,}12 & 53{,}82 & 55{,}90 & 55{,}28 & 51{,}55 & 52{,}01 & 51{,}92 \\ 32{,}54 & 33{,}20 & 31{,}25 & 27{,}39 & 30{,}74 & 28{,}29 & 31{,}31 & 35{,}76 & 30{,}49 & 31{,}20 \\ 1{,}42 & 1{,}68 & 1{,}71 & 1{,}94 & 0{,}99 & 1{,}17 & 0{,}32 & 0{,}90 & 1{,}46 & 1{,}46 \end{bmatrix}$$

X^T ….. matice transponovaná k matici X

$$X^T \cdot X = \begin{bmatrix} n & \Sigma 1 \cdot x_{11} & \Sigma 1 \cdot x_{21} & \Sigma 1 \cdot x_{31} & \Sigma 1 \cdot x_{41} \\ \Sigma x_{11} \cdot 1 & \Sigma x_{12} \cdot x_{12} & \Sigma x_{13} \cdot x_{22} & \Sigma x_{14} \cdot x_{32} & \Sigma x_{15} \cdot x_{42} \\ \Sigma x_{21} \cdot 1 & \Sigma x_{22} \cdot x_{13} & \Sigma x_{23} \cdot x_{23} & \Sigma x_{24} \cdot x_{33} & \Sigma x_{25} \cdot x_{43} \\ \Sigma x_{31} \cdot 1 & \Sigma x_{32} \cdot x_{14} & \Sigma x_{33} \cdot x_{24} & \Sigma x_{34} \cdot x_{34} & \Sigma x_{35} \cdot x_{44} \\ \Sigma x_{41} \cdot 1 & \Sigma x_{42} \cdot x_{15} & \Sigma x_{43} \cdot x_{25} & \Sigma x_{44} \cdot x_{35} & \Sigma x_{45} \cdot x_{45} \end{bmatrix} \quad \textbf{(5.3)}$$

$$X^T \cdot X = \begin{bmatrix} 10 & 73{,}39 & 535{,}67 & 312{,}17 & 13{,}05 \\ 73{,}39 & 539{,}8067 & 3934{,}2943 & 2287{,}4442 & 94{,}8605 \\ 535{,}67 & 3934{,}294 & 28727{,}917 & 16689{,}274 & 698{,}7591 \\ 312{,}17 & 2287{,}444 & 16689{,}274 & 9795{,}3117 & 404{,}3594 \\ 13{,}05 & 94{,}8605 & 698{,}7591 & 404{,}3594 & 19{,}0511 \end{bmatrix}$$

X^TX ….. Fischerova informační matice
n …….. počet vzorků, n = 10

$$\left(X^T \cdot X\right)^{-1} = \begin{bmatrix} 2113{,}8864 & -85{,}0861 & -14{,}2682 & -20{,}2397 & -71{,}4262 \\ -85{,}0861 & 4{,}9620 & 0{,}3599 & 0{,}7959 & 3{,}4850 \\ -14{,}2682 & 0{,}3599 & 0{,}1302 & 0{,}1331 & 0{,}3805 \\ -20{,}2397 & 0{,}7960 & 0{,}1331 & 0{,}2042 & 0{,}6842 \\ -71{,}4262 & 3{,}4850 & 0{,}3805 & 0{,}6842 & 3{,}1481 \end{bmatrix} \quad \textbf{(5.4)}$$

$(X^TX)^{-1}$ ….. inverzní matice k matici X^TX

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \\ y_5 \\ y_6 \\ y_7 \\ y_8 \\ y_9 \\ y_{10} \end{bmatrix} \qquad y = \begin{bmatrix} 21933 \\ 23243 \\ 22337 \\ 21809 \\ 23646 \\ 25221 \\ 24894 \\ 21877 \\ 22664 \\ 22282 \end{bmatrix} \quad \textbf{(5.5)}$$

y ….. vektor hodnot závislé proměnné (HHV_h)

$$X^T \cdot y = \begin{bmatrix} \Sigma 1 \cdot y_i \\ \Sigma_{1i} \cdot y_i \\ \Sigma_{2i} \cdot y_i \\ \Sigma_{3i} \cdot y_i \\ \Sigma_{4i} \cdot y_i \end{bmatrix} \qquad X^T \cdot y = \begin{bmatrix} 229906 \\ 1689910{,}01 \\ 12324268{,}42 \\ 7169103{,}73 \\ 296893{,}48 \end{bmatrix} \tag{5.6}$$

$X^T y$ ….. Fischerova informační matice

$$b = \left(X^T \cdot X\right)^{-1} \cdot X^T \cdot y \qquad b = \begin{bmatrix} 55490{,}8449 \\ -936{,}7906 \\ -136{,}2469 \\ -474{,}0880 \\ -2702{,}8302 \end{bmatrix} \tag{5.7}$$

b ….. bodové odhady regresních parametrů (b_0, b_1, b_2, b_3, b_4,)

Bodové odhady regresních parametrů b charakterizují průměrnou změnu závislé proměnné, který odpovídá změně nezávislé proměnné o jednu její jednotku. Je – li kladný, dochází s růstem hodnot nezávislé proměnné X v průměru také k růstu závislé proměnné Y. Tuto závislost nazýváme pozitivní. Je – li regresní koeficient záporný, dochází při růstu nezávisle proměnné v průměru k poklesu hodnot závislé proměnné. V tomto případě hovoříme o negativní závislosti.

Rovnice výběrové regresní funkce má tvar:

$$\begin{aligned} HHV_h &= b_0 + b_1 \cdot H_h + b_2 \cdot C_h + b_3 \cdot O_h + b_4 \cdot S_h \\ HHV_h &= 55490{,}85 - 936{,}79 \cdot H_h - 136{,}25 \cdot C_h - 474{,}09 \cdot O_h - 2702{,}83 \cdot S_h \end{aligned} \tag{5.8}$$

Odvozený vzorec bude dále označován jako ÚPEI-VUT (2010).

5.4.1 Odhad parametrů regresní přímky

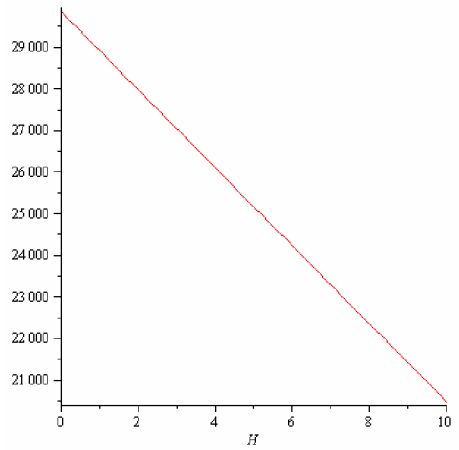
Normální rovnice pro regresní přímku je ve tvaru:

$$\sum y_i = b_0 + b_1 \cdot \sum x_i \tag{5.9}$$

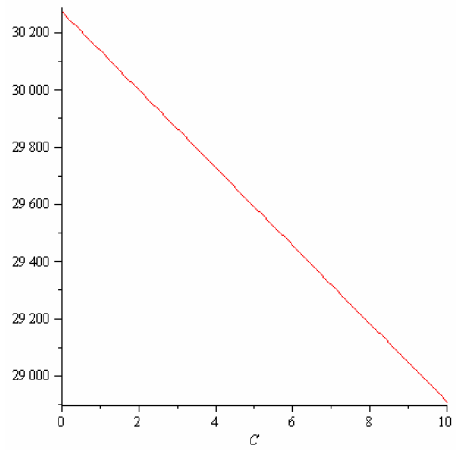
$$HHV_h = 29850{,}1404 - 936{,}79 \cdot H_h \qquad HHV_h = 37775{,}1916 - 474{,}09 \cdot O_h$$

$$HHV_h = 30273{,}0143 - 136{,}25 \cdot C_h \qquad HHV_h = 26514{,}8091 - 2702{,}83 \cdot S_h$$

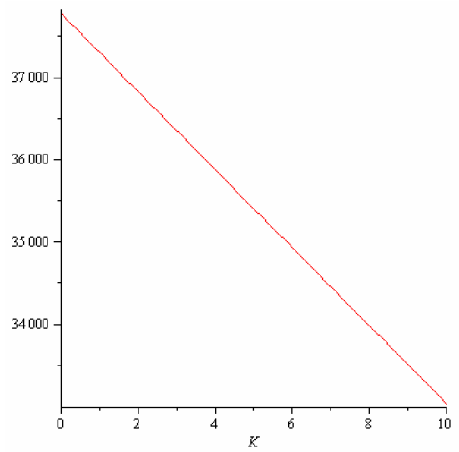
Výběrová regresní přímka, která charakterizuje průběh závislosti spalného tepla y (HHV_h) na jednotlivých prvcích H_h, C_h, O_h, S_h jsou vykresleny v obr. 15 až obr. 18 v intervalech od [0;10].



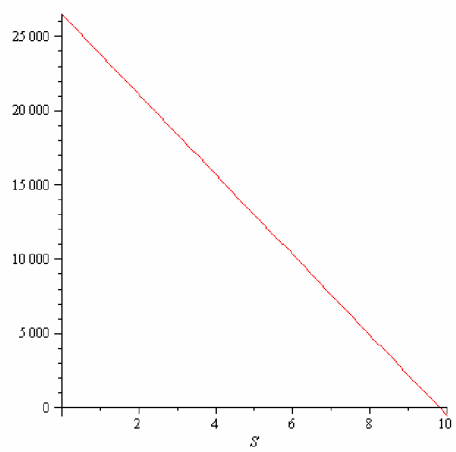
Obr. 15: Regresní přímka pro vodík



Obr. 16: Regresní přímka pro uhlík



Obr. 17: Regresní přímka pro kyslík



Obr. 18: Regresní přímka pro síru

5.4.2 Míra variability

Určuje jakou část celkové variability pozorovaných hodnot lze vysvětlit daným modelem.

$$y^T = [21933 \quad 23243 \quad 22337 \quad 21809 \quad 23646 \quad 25221 \quad 24894 \quad 21877 \quad 22664 \quad 22282] \qquad \textbf{(5.10)}$$

y^T ….. transponovaná matice k matici y

$$y^T \cdot y = 5299558530 \qquad \textbf{(5.11)}$$

Celkovou variabilitu závislé proměnné y charakterizuje celkový součet čtverců odchylek naměřených hodnot y_i od průměru.

$$S_y = y^T \cdot y - n \cdot \overline{y}^2 \tag{5.12}$$

$$S_y = 13881646{,}4$$

S_y ….. celkový součet čtverců

$$b^T = \begin{bmatrix} 55490{,}8450 & -936{,}7906 & -136{,}2469 & -474{,}0880 & -2702{,}8302 \end{bmatrix} \tag{5.13}$$

b^T ….. transponovaná matice k matici b

$$b^T \cdot X^T \cdot y = 5294203723{,}0080 \tag{5.14}$$

$$\overline{y} = \frac{\left(\sum y\right)}{10} \tag{5.15}$$

$$\overline{y} = 22990{,}6$$

Část celkové variability vysvětlenou regresním modelem charakterizuje teoretický součet čtverců rozdílů předikovaných hodnot Y_i od průměrů.

$$S_T = \sum \left(Y_i - \overline{y}\right)^2 \tag{5.16}$$

V maticovém zápisu:

$$S_T = b^T \cdot X^T \cdot y - n \cdot \overline{y}^2 \tag{5.17}$$

$$S_T = 8526839{,}4080$$

S_T ….. teoretický součet čtverců

Nevysvětlenou část celkové variability představuje reziduální součet čtverců.

$$S_R = S_y - S_T \tag{5.18}$$

$$S_R = 5354806{,}9920$$

S_R ….. reziduální součet čtverců

$$I^2 = \frac{S_T}{S_y} \tag{5.19}$$

$$I^2 = 0{,}6143$$

I^2 ….. koeficient determinace

I^2 nabývá hodnot z intervalu <0; 1>. To znamená, že regresní přímkou je vysvětleno pouze 61,40 % variability hodnot HHV_h.

$$I^2_{ADJ} = 1 - \left(1 - I^2\right) \cdot \frac{n-1}{n-p} \tag{5.20}$$

$$I^2_{ADJ} = 0{,}3057$$

I^2_{ADJ} ….. nezkreslený odhad koeficientu determinace

Individuální t–testy

H_H: $b_1 = 0$ proti A_H: $b_1 \neq 0$ H_O: $b_3 = 0$ proti A_O: $b_3 \neq 0$

H_C: $b_2 = 0$ proti A_C: $b_2 \neq 0$ H_S: $b_4 = 0$ proti A_S: $b_4 \neq 0$

Pokud se nám některá nulová hypotéza nepodaří zamítnout, zdá se být rozumné odpovídající proměnnou vyloučit z modelu, protože přispívá jen zanedbatelně k vysvětlení závislé proměnné Y. Zvolíme – li hladinu významnosti $\alpha = 0{,}05$, pak má zamítací pravidlo pro testování H_b proti A_b tvar:

$$t = b_j / s\left(b_j\right) \tag{5.21}$$

$$s\left(b_1\right) = \sqrt{\frac{S_R}{n-p} \cdot h_{jj}} \tag{5.22}$$

h_{jj} ….. j–tý diagonální prvek matice $H=(X^TX)^{-1}$

Tabulková hodnota t-rozdělení $t_{0,975} = 2{,}570578$

Testové kritérium pro test H_H: $b_1=0$, A_H: $b_1 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_1) = \sqrt{\frac{5354806{,}992}{10-5} \cdot 4{,}96} \qquad s(b_1) = 2305{,}2339$$

$$t_H = b_1 / s(b_1) \qquad t_H = -0{,}4064$$

$$|t_H| = 0{,}4064$$

$$t_H = 0{,}4064 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_H nezamítáme na hladině významnosti $\alpha = 0{,}05$. Regresní koeficient b_1 je statisticky nevýznamný.

Testové kritérium pro test H_C: $b_2=0$, A_C: $b_2 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_2) = \sqrt{\frac{5354806{,}992}{10-5} \cdot 0{,}1302} \qquad s(b_2) = 373{,}4106$$

$$t_C = b_2 / s(b_2) \qquad t_C = -0{,}3649$$

$$|t_C| = 0{,}3649$$

$$t_C = 0{,}3649 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_C nezamítáme na hladině významnosti $\alpha = 0{,}05$. Regresní koeficient b_2 je statisticky nevýznamný.

Testové kritérium pro test H_O: $b_3=0$, A_O: $b_3 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_3) = \sqrt{\frac{5354806{,}992}{10-5} \cdot 0{,}2042} \qquad s(b_3) = 467{,}5980$$

$$t_O = b_3 / s(b_3) \qquad t_O = -1{,}0139$$

$$|t_O| = 1{,}0139$$

$$t_O = 1{,}0139 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_O nezamítáme na hladině významnosti α = 0,05. Regresní koeficient b_3 je statisticky nevýznamný.

Testové kritérium pro test H_S: $b_4=0$, A_S: $b_4 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_4) = \sqrt{\frac{5354806{,}992}{10-5} \cdot 3{,}1481} \qquad s(b_4) = 1836{,}1629$$

$$t_S = b_4 / s(b_4) \qquad t_4 = -1{,}4720$$

$$|t_S| = 1{,}4720$$

$$t_S = 1{,}4720 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_S nezamítáme na hladině významnosti α = 0,05. Regresní koeficient b_4 je statisticky nevýznamný.

Kritická hodnota t-rozdělení pro α = 0,05 a pro 5 stupňů volnosti je $t_{0,975}$ (5) = 2,570578, všechny hodnoty testového kritéria spadají do kritického oboru vymezeného nerovností $|t| \leq t_{0,975}(5)$.

Závislost HHV_h na proměnných (H_h, C_h, O_h, S_h) plyne z technické podstaty problému [21], proto je nemůžeme vyloučit.

O adekvátnosti modelu nelze rozhodnout, protože nebyla k dispozici data z opakovaných měření. Data bez opakování taky způsobila tak nízké koeficienty určení.

5.4.3 Ověření vzorce pomocí programu MINITAB

Správnost výpočtu byla ověřena ve statistickém programu MINITAB, získané hodnoty jsou shodné s vypočtenými hodnotami. Výsledné zprávy pro spalné teplo a výhřevnost jsou uvedeny níže.

Regression Analysis: HHV_h versus H_h; C_h; O_h; S_h

```
The regression equation is
HHVh = 55491 - 937 Hh - 136 Ch - 474 Oh - 2703 Sh
```

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	55491	47580	1,17	0,296
H_h	-937	2305	-0,41	0,701
C_h	-136,2	373,4	-0,36	0,730
O_h	-474,1	467,6	-1,01	0,357
S_h	-2703	1836	-1,47	0,201

```
S = 1034,87   R-Sq = 61,4%   R-Sq(adj) = 30,6%
```

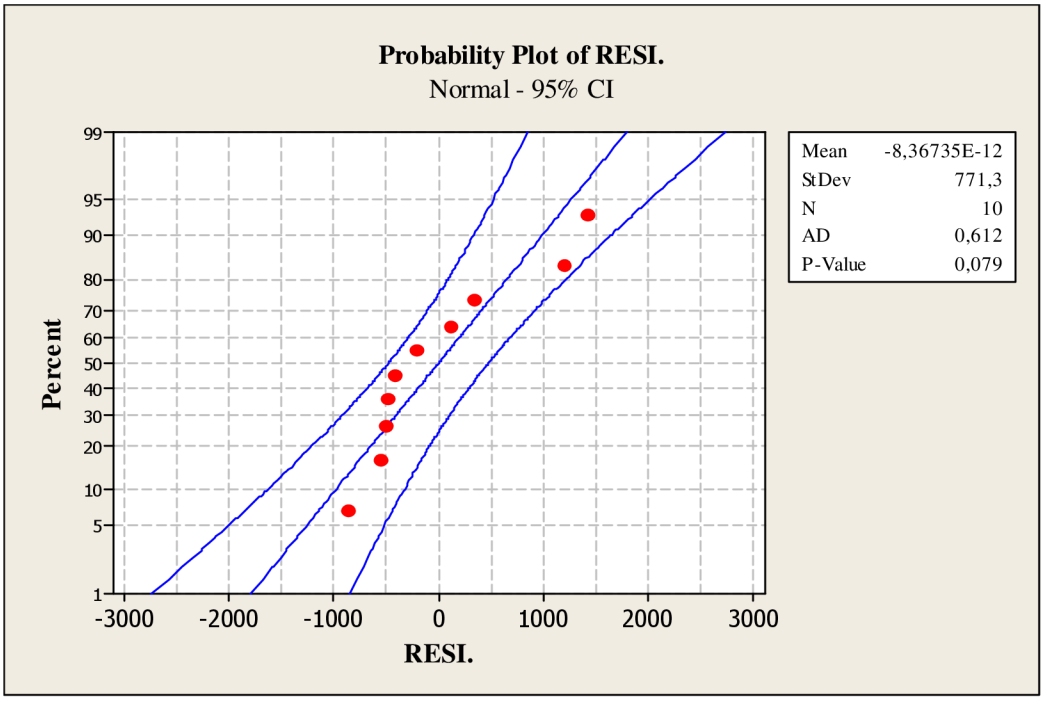
Následně byla provedena analýza reziduí, která spočívá ve vykreslení pravděpodobnostního grafu normálního rozdělení reziduí (Probability plot) – slouží jako test normality reziduí. Zobrazuje rezidua proti kumulativní četnosti pozorovaných hodnot. Pokud mají rezidua normální rozdělení, pak se vykreslené body (četnosti) pohybují kolem přímky a leží uvnitř intervalů spolehlivosti, viz. obr. 19, kde jsou zobrazeny spolu s AD testem dobré shody, P – hodnotou (P – Value) a počtem pozorování N.
MINITAB počítá kumulativní distribuční funkce a související intervaly spolehlivosti na základě parametrů odhadnutých z naměřených dat. Normalita reziduí byla dále ověřena pomocí AD testu dobré shody. Hodnota AD se porovnává s kvantilem $D_{1-\alpha}$, konkrétně kvantil $D_{0,95}$ je vypočten podle vztahu (5.23).

Pro hodnotu kvantitu $D_{0,95}$ platí přibližný vztah:

$$D_{0,95} = 1{,}0348 \cdot \left(1 - \frac{1{,}013}{n} - \frac{0{,}93}{n^2}\right) \qquad D_{0,95} = 1{,}0348 \cdot \left(1 - \frac{1{,}013}{10} - \frac{0{,}93}{10^2}\right) \qquad \textbf{(5.23)}$$

$$D_{0,95} = 0{,}92035112$$

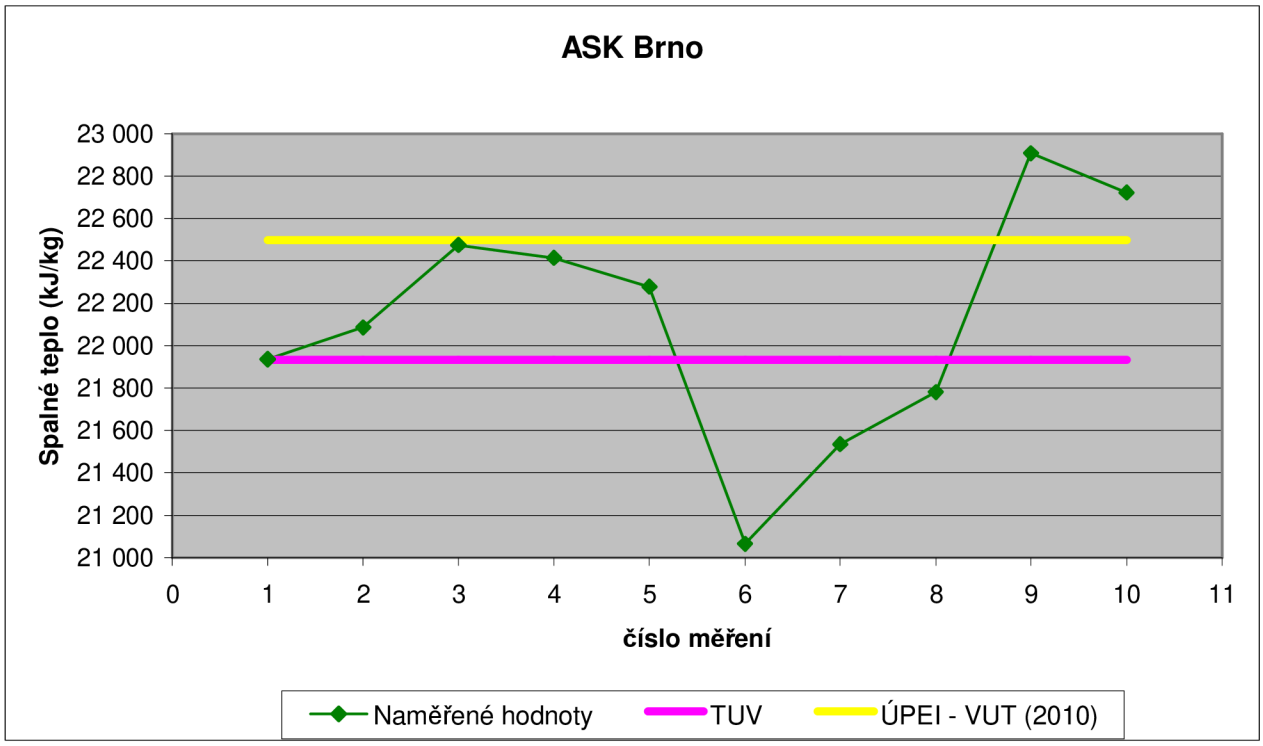
$AD \prec D_{0,95}$ hypotézu o normálním rozdělení nezamítáme



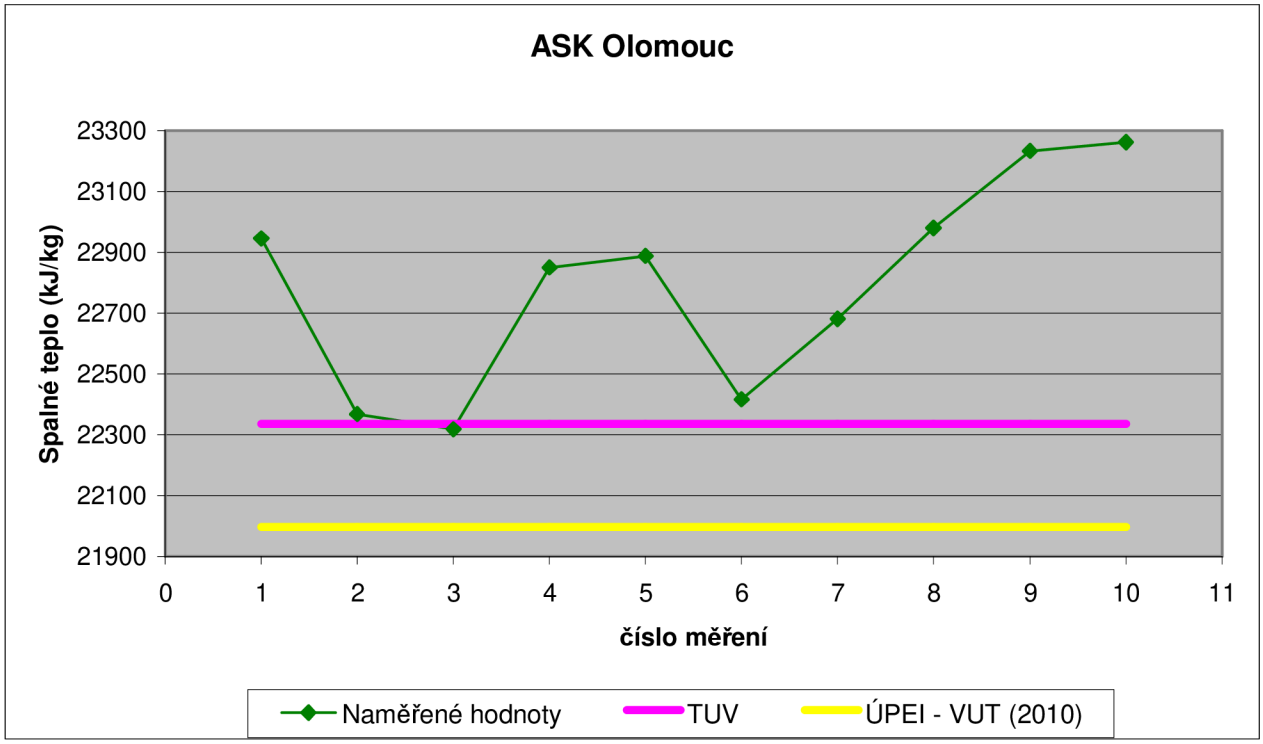
Obr. 19: Pravděpodobnostní graf normálního rozdělení reziduí pro HHV_h (Probability plot)

5.4.4 Vyhodnocení výsledků

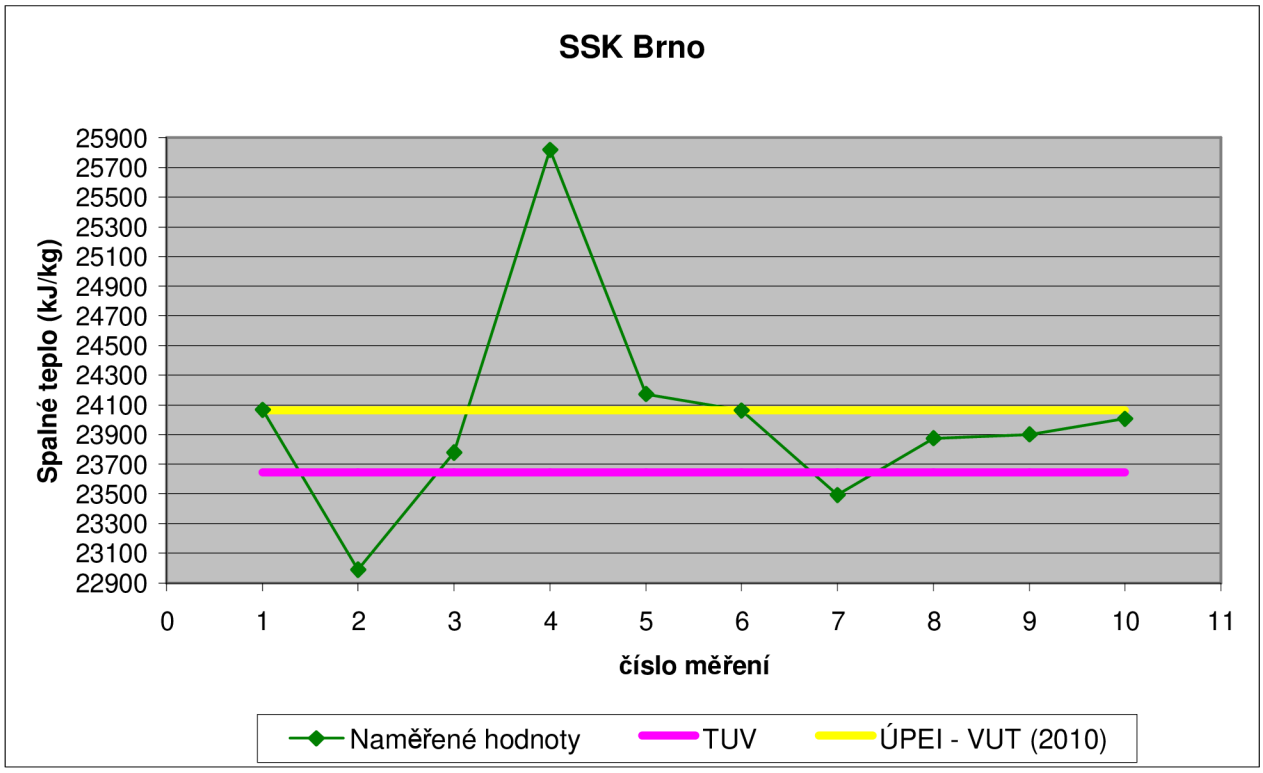
Porovnání naměřených výsledků hořlaviny spalného tepla ve školní laboratoři, výsledku v akreditované laboratoři (TÜV NORD Czech, s.r.o) a výsledku vypočteného dle vzorce ÚPEI-VUT (2010), je znázorněno v obr. 20, obr. 21 a obr. 22



Obr. 20: Porovnání spalného tepla ASK Brno naměřeného v laboratořích a vypočteného dle odvozeného vztahu ÚPEI-VUT (2010)



Obr. 21: Porovnání spalného tepla ASK Olomouc naměřeného v laboratořích a vypočteného dle odvozeného vztahu ÚPEI-VUT (2010)



Obr. 22: Porovnání spalného tepla SSK Brno naměřeného v laboratořích a a vypočteného dle odvozeného vztahu ÚPEI-VUT (2010)

Odvození vzorce pro výhřevnost kalu

Po dosazení do vzorců (5.1) až (5.7) a (5.9) až (5.22) dostaneme tyto výsledky:

Odhad parametrů regresní funkce b0, b1, b2, b3, b4

$$X = \begin{bmatrix} 1 & 6{,}98 & 52{,}77 & 32{,}54 & 1{,}42 \\ 1 & 6{,}74 & 51{,}91 & 33{,}20 & 1{,}68 \\ 1 & 7{,}24 & 53{,}39 & 31{,}25 & 1{,}71 \\ 1 & 7{,}26 & 57{,}12 & 27{,}39 & 1{,}94 \\ 1 & 7{,}31 & 53{,}82 & 30{,}74 & 0{,}99 \\ 1 & 7{,}76 & 55{,}90 & 28{,}29 & 1{,}17 \\ 1 & 7{,}98 & 55{,}28 & 31{,}31 & 0{,}32 \\ 1 & 7{,}15 & 51{,}55 & 35{,}76 & 0{,}90 \\ 1 & 7{,}60 & 52{,}01 & 30{,}49 & 1{,}46 \\ 1 & 7{,}37 & 51{,}92 & 31{,}20 & 1{,}46 \end{bmatrix}$$

X ….. základní matice - matice regresorů (H_h, C_h, O_h, S_h)
x_{1i} …. vodík (H_h)
x_{2i} …. uhlík (C_h)
x_{3i} …. kyslík (O_h)
x_{4i} …. síra (S_h)

$$X^T = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 6{,}98 & 6{,}74 & 7{,}24 & 7{,}26 & 7{,}31 & 7{,}76 & 7{,}98 & 7{,}15 & 7{,}60 & 7{,}37 \\ 52{,}77 & 51{,}91 & 53{,}39 & 57{,}12 & 53{,}82 & 55{,}90 & 55{,}28 & 51{,}55 & 52{,}01 & 51{,}92 \\ 32{,}54 & 33{,}20 & 31{,}25 & 27{,}39 & 30{,}74 & 28{,}29 & 31{,}31 & 35{,}76 & 30{,}49 & 31{,}20 \\ 1{,}42 & 1{,}68 & 1{,}71 & 1{,}94 & 0{,}99 & 1{,}17 & 0{,}32 & 0{,}90 & 1{,}46 & 1{,}46 \end{bmatrix}$$

X^T ….. matice transponovaná k matici X

$$X^T \cdot X = \begin{bmatrix} 10 & 73{,}39 & 535{,}67 & 312{,}17 & 13{,}05 \\ 73{,}39 & 539{,}8067 & 3934{,}2943 & 2287{,}4442 & 94{,}8605 \\ 535{,}67 & 3934{,}294 & 28727{,}917 & 16689{,}274 & 698{,}7591 \\ 312{,}17 & 2287{,}444 & 16689{,}274 & 9795{,}3117 & 404{,}3594 \\ 13{,}05 & 94{,}8605 & 698{,}7591 & 404{,}3594 & 19{,}0511 \end{bmatrix}$$

X^TX ….. Fischerova informační matice
n …….. počet vzorků, n = 10

$$\left(X^T \cdot X\right)^{-1} = \begin{bmatrix} 2113{,}8864 & -85{,}0861 & -14{,}2682 & -20{,}2397 & -71{,}4262 \\ -85{,}0861 & 4{,}9620 & 0{,}3599 & 0{,}7959 & 3{,}4850 \\ -14{,}2682 & 0{,}3599 & 0{,}1302 & 0{,}1331 & 0{,}3805 \\ -20{,}2397 & 0{,}7960 & 0{,}1331 & 0{,}2042 & 0{,}6842 \\ -71{,}4262 & 3{,}4850 & 0{,}3805 & 0{,}6842 & 3{,}1481 \end{bmatrix}$$

$(X^TX)^{-1}$ ….. inverzní matice k matici X^TX

$$y = \begin{bmatrix} 20403 \\ 21766 \\ 20748 \\ 20217 \\ 22043 \\ 23520 \\ 23144 \\ 20308 \\ 20998 \\ 20664 \end{bmatrix}$$

y ….. vektor hodnot závislé proměnné (LHV_h)

$$X^T \cdot y = \begin{bmatrix} 213811 \\ 11571526{,}05 \\ 11461450{,}97 \\ 6667444{,}61 \\ 276089{,}97 \end{bmatrix}$$

X^Ty ….. Fischerova informační matice

$$b = \begin{bmatrix} 55531{,}45678 \\ -1158{,}62831 \\ -136{,}353666 \\ -474{,}537378 \\ -2704{,}59271 \end{bmatrix}$$

b ….. bodové odhady regresních parametrů (b_0, b_1, b_2, b_3, b_4,)

Rovnice výběrové regresní funkce má tvar:

$$\begin{aligned} LHV_h &= b_0 + b_1 \cdot H_h + b_2 \cdot C_h + b_3 \cdot O_h + b_4 \cdot S_h \\ LHV_h &= 55531{,}46 - 1158{,}63 \cdot H_h - 136{,}35 \cdot C_h - 474{,}54 \cdot O_h - 2704{,}59 \cdot S_h \end{aligned} \quad \textbf{(5.24)}$$

Odvozený vzorec bude dále označován jako ÚPEI-VUT (2010)

5.4.5 Odhad parametrů regresní přímky

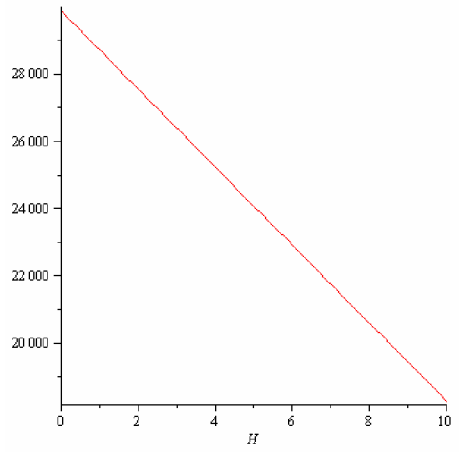
$$LHV_h = 29869{,}0388 - 1158{,}63 \cdot H_h$$

$$LHV_h = 28668{,}9641 - 136{,}35 \cdot C_h$$

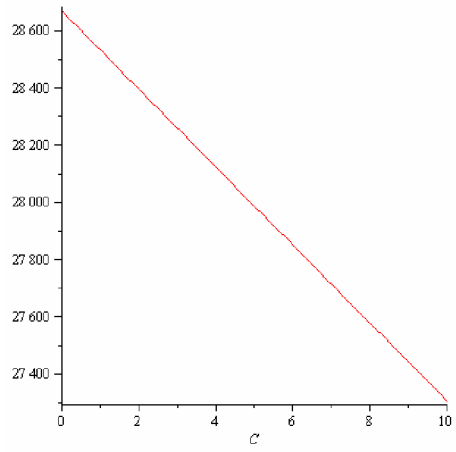
$$LHV_h = 36179{,}8334 - 474{,}54 \cdot O_h$$

$$LHV_h = 24907{,}7075 - 2704{,}59 \cdot S_h$$

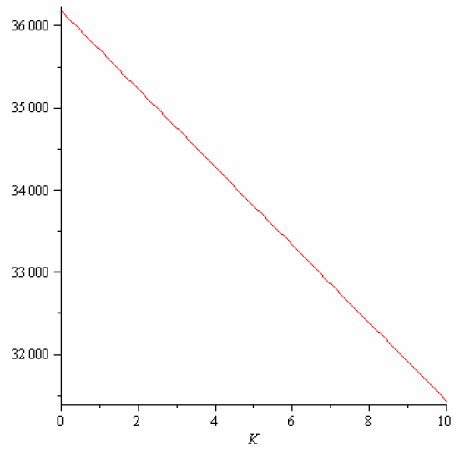
Výběrová regresní přímka, která charakterizuje průběh závislosti výhřevnosti y (LHV_h) na jednotlivých prvcích H_h, C_h, O_h, S_h jsou vykresleny v grafech obr. 23 až obr. 26 v intervalech od [0;10].



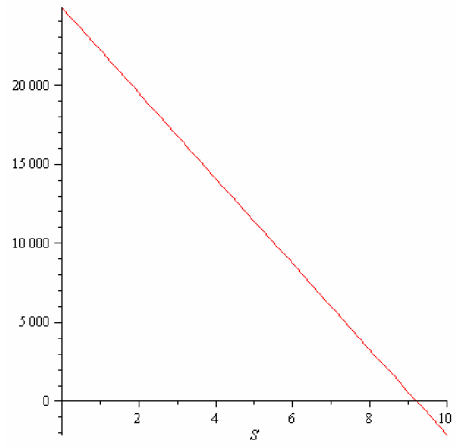
Obr. 23: Regresní přímka pro vodík



Obr. 24: Regresní přímka pro uhlík



Obr. 25: Regresní přímka pro kyslík



Obr. 26: Regresní přímka pro síru

5.4.6 Míra variability

Určuje jakou část celkové variability pozorovaných hodnot lze vysvětlit daným modelem.

$$y^T = [20403 \;\; 21766 \;\; 20748 \;\; 20217 \;\; 22043 \;\; 23520 \;\; 23144 \;\; 20308 \;\; 20998 \;\; 20664]$$

y^T ….. transponovaná matice k matici y

$$y^T \cdot y = 4584308507$$

Celkovou variabilitu závislé proměnné y charakterizuje celkový součet čtverců odchylek naměřených hodnot y_i od průměru.

$$S_y = 12794134{,}9$$

S_y ….. celkový součet čtverců

$$b^T = [55531{,}45678 \;\; -1158{,}62831 \;\; -136{,}35367 \;\; -474{,}53838 \;\; -2704{,}59271]$$

b^T ….. transponovaná matice k matici b

$$b^T \cdot X^T \cdot y = 4578948280$$

$$\overline{y} = 21381{,}1$$

$$S_T = 7433907{,}52$$

S_T ….. teoretický součet čtverců

Nevysvětlenou část celkové variability představuje reziduální součet čtverců.

$$S_R = 5360227{,}38$$

S_R ….. reziduální součet čtverců

$$I^2 = 0{,}58104$$

I^2 ….. koeficient determinace

I^2 nabývá hodnot z intervalu <0; 1>. To znamená, že regresní přímkou je vysvětleno pouze 58,10 % variability hodnot LHV_h.

$$I^2_{ADJ} = 0{,}24587$$

I^2_{ADJ} ….. nezkreslený odhad koeficientu determinace

5.4.7 Individuální t–testy

Tabulková hodnota t-rozdělení $t_{0,975} = 2{,}570578$

Testové kritérium pro test H_H: $b_1=0$, A_H: $b_1 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_1) = 2306{,}40033$$

$$t_H = -0{,}50235$$

$$|t_H| = 0{,}50235$$

$$t_H = 0{,}50235 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_H nezamítáme na hladině významnosti $\alpha = 0{,}05$. Regresní koeficient b_1 je statisticky nevýznamný.

Testové kritérium pro test H_C: $b_2=0$, A_C: $b_2 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_2) = 373{,}59951$$

$$t_C = -0{,}36497$$

$$|t_C| = 0{,}36497$$

$$t_C = 0{,}36497 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_C nezamítáme na hladině významnosti $\alpha = 0{,}05$. Regresní koeficient b_2 je statisticky nevýznamný.

Testové kritérium pro test H_O: $b_3=0$, A_O: $b_3 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_3) = 467{,}83456$$

$$t_O = -1{,}01433$$

$$|t_O| = 1{,}01433$$

$$t_O = 1{,}01433 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_C nezamítáme na hladině významnosti α = 0,05. Regresní koeficient b_3 je statisticky nevýznamný.

Testové kritérium pro test H_S: $b_4=0$, A_S: $b_4 \neq 0$ má tvar:

$$s(b_4) = 1837{,}09197$$

$$t_4 = -1{,}47221$$

$$|t_S| = 1{,}47221$$

$$t_S = 1{,}47221 \prec t_{0,975}(5) = 2{,}570578$$

Hypotézu H_S nezamítáme na hladině významnosti α = 0,05. Regresní koeficient b_4 je statisticky nevýznamný.

Kritická hodnota t–rozdělení pro α = 0,05 a pro 5 stupňů volnosti je $t_{0,975}$ (5) = 2,570578, všechny hodnoty testového kritéria spadají do kritického oboru vymezeného nerovností $|t| \leq t_{0,975}(5)$.

Závislost LHV_h na proměnných (H_h, C_h, O_h, S_h) plyne z technické podstaty problému [21], proto je nemůžeme vyloučit.

O adekvátnosti modelu nelze rozhodnout, protože nebyly k dispozici data z opakovaných měření. Data bez opakování taky způsobila tak nízké koeficienty určení.

5.4.8 Ověření vzorce pomocí programu MINITAB

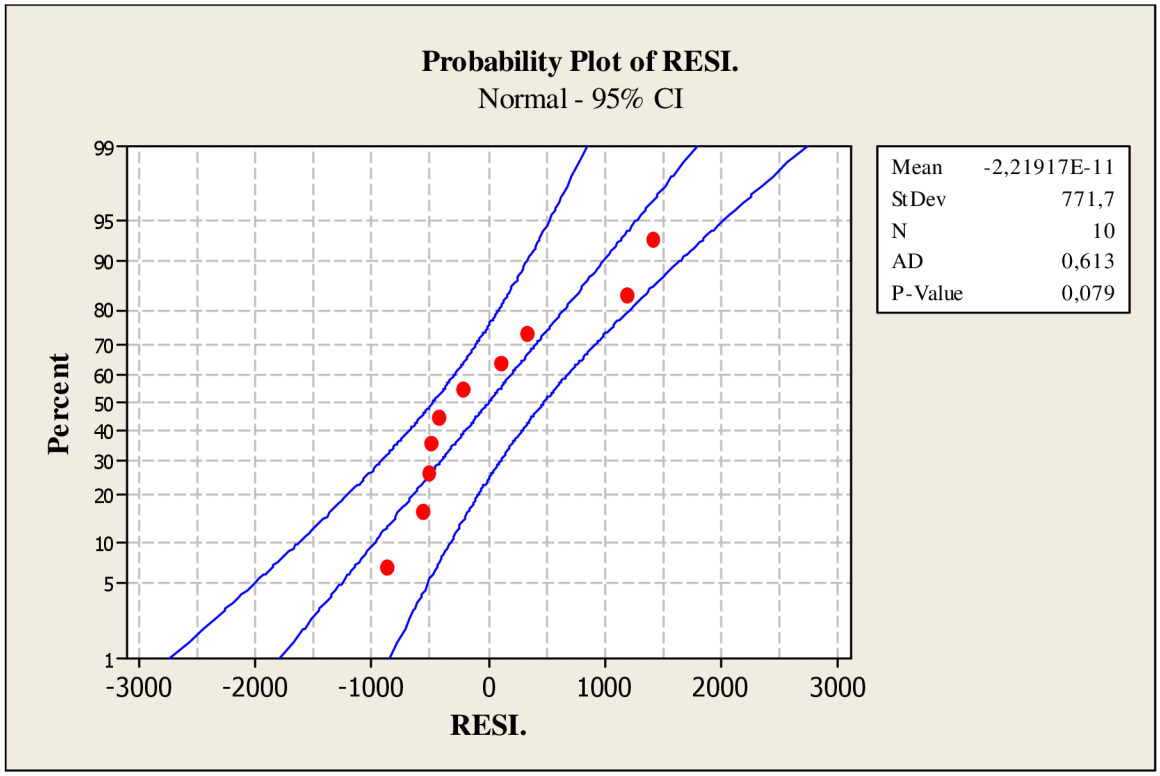
Regression Analysis: LHV_h versus H_h; C_h; O_h; S_h

The regression equation is

$LHV_h = 55531 - 1159\ H_h - 136\ C_h - 475\ O_h - 2705\ S_h$

Predictor	Coef	SE Coef	T	P
Constant	55531	47604	1,17	0,296
H_h	-1159	2306	-0,50	0,637
C_h	-136,4	373,6	-0,36	0,730
O_h	-474,5	467,8	-1,01	0,357
S_h	-2705	1837	-1,47	0,201

S = 1035,40 R-Sq = 58,1% R-Sq(adj) = 24,6%



Obr. 27:Pravděpodobnostní graf normálního rozdělení reziduí pro LHV (Probability plot)

6 Závěr

Cílem diplomové práce bylo vytvořit vzorec pro výpočet spalného tepla a výhřevnosti čistírenských kalů ze zadaného chemického rozboru. Kaly byly odebrány na ČOV v Hranicích, Olomouci, Přerově, Lipníku nad Bečvou a Brně. Pro další využití bylo nutné kal vysušit v sušárně. Část vysušeného kalu byla poslána na chemický rozbor do akreditované laboratoře, tyto výsledky byly použity na odvození vzorce.

Tři vzorky vysušeného kalu byly použity pro měření ve školní laboratoři, kde se kal spaloval v kalorimetru, který nám určil spalné teplo daného vzorku. Naměřené výsledky byly využity na ověření odvozených vzorců. Práce s kalorimetrem je podrobně popsána v kap. 5.2, tato kapitola bude sloužit k vytvoření přehledného manuálu pro práci s přístrojem.

Pro odvození vzorců byla použita metoda nejmenších čtverců. Podrobný výpočet koeficientů rovnic pro výpočet HHV a LHV je uveden v kap. 5.4 a 0. Pro spalné teplo byl odvozen vzorec ÚPEI-VUT (2010) ve tvaru:

$$HHV_h = 55490{,}85 - 936{,}79.H_h - 136{,}25.C_h - 474{,}09.O_h - 2702{,}83.S_h$$

Pro výhřevnost byl odvozen vzorec ÚPEI-VUT (2010) ve tvaru:

$$LHV_h = 55531{,}46 - 1158{,}63.H_h - 136{,}35.C_h - 474{,}54.O_h - 2704{,}59.S_h$$

Jelikož jsou regresní koeficienty záporné, dochází při růstu nezávislé proměnné (H_h, C_h, O_h, S_h) v průměru k poklesu hodnot závislé proměnné (HHV, nebo LHV). Hovoříme o negativní závislosti. Vzorce by byly přesnější, kdybychom měli k dispozici opakovaná měření a více různých vzorků kalů z ČOV a jejich chemický rozbor z akreditované laboratoře, což by bylo ale značně finančně náročné. V případě, že v budoucnu budou k dispozici data z dalších čistíren, případně opakovaná měření, je možné využít podrobně popsaný výpočet k upřesnění vytvořených vztahů. V případě dostatečného množství experimentálních dat by také bylo vhodné odvodit vztahy pro výpočet spalného tepla zvlášť pro surový kal a zvlášť pro vyhnilý kal a tyto vztahy vzájemně porovnat.

7 Použitá literatura

[1] Raclavská H.: Technologie zpracování a využití kalů z ČOV, VŠB-TU Ostrava, 2007

[2] Houdková L., Boráň J.: Zpráva o výsledcích poloprovozních odvodňovacích zkoušek na ÚČOV Praha. Brno, 2005. (na vyžádání u autorů)

[3] Dostupné z: http://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu

[4] Hartig, K. (2003): Fluidní spalování kalů. In.: Proc.: Spalování kalů z čistíren odpadních vod. AČE, Brno 10.-11.září 2003, ISBN 80-239-1380-8

[5] Dostupné z: http://www.czso.cz/

[6] KUTIL, J. Spoluspalování čistírenských kalů v elektrárně a cementárně. Odpadové fórum, 2004. č. 5. s. 19 – 21. ISSN 1212-7779

[7] Dostupné z: http://www.czso.cz/csu/2008edicniplan.nsf/kapitola/10n1-08-2008-0300

[8] Pikman M.: Spalování a spalovací zařízení. Praha, 1964

[9] Dostupné z: http://fzp.ujep.cz/KTV/uc_texty/1CIOV/TOZP_I_skripta.doc

[10] Dostupné z: http://homen.vsb.cz/hgf/546/Materialy2005/Bara/vyuziti.html

[11] Dostupné z: http://www.odpadoveforum.cz/OF2009/CD2009/TextyOF/410.pdf

[12] Dostupné z : http://odpady.ihned.cz/c1-19924430-technologicke-moznosti-zpracovani - cistirenskych - kalu

[13] Libich V., Ochrana L.:Spalovací zařízení a výměníky tepla. Vysoké učení technické. Brno, 1989

[14] Dostupné z: http://www.calla.cz/data/energetika/cer2/Biomasa_vytopny.pdf

[15] Dostupné z: http://www.recetox.muni.cz/sources/unido_narodni_inventura_03/POPsINV_cast _VII_Kapitola_14_Technologie.pdf

[16] Dostupné z: http://www.fs.vsb.cz/euprojekty/414/parni-kotle.pdf

[17] Mikluš M.: Spalné teplo a výhřevnost čistírenských kalů. Brno 2007, 37 s. Bakalářská práce na FSI VUT v Brně. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lucie Houdková.

[18] Miškovský M.: Paliva, úprava paliv a spalování. Praha, 1971

[19] Skála Z.: Termokinetika spalování. Státní nakladatelství technické literatury. Praha, 1984

[20] Dostupné z: http://wikipedia.org

[21] Rédr M., Příhoda M.: Základy tepelné techniky. Praha, 1991

[22] ČSN EN 15170, Charakterizace kalů – stanovení spalného tepla a výhřevnosti. Praha, 2009

[23] Karpíšek Z., Matematika IV, Cerm, 2002, ISBN 80-214-2055-3

[24] Klímek P., Kasal R., Počítačové zpracování dat v programu statistica – 3. díl, Academia, 2007, ISBN 978-80-7318-526-8

[25] Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Metoda_nejmen%C5%A1%C3%ADch_%C4%8Dtverc %C5%AF

[26] Meloun M., Militký J., Statistická analýza experimentálních dat, Academia, 2004, ISBN 80-200-1254-0

8 Přílohy

- Příloha č. 1: Protokol o zkoušce z laboratoře TÜV NORD Czech, s.r.o.
- Příloha č. 2: Porovnání výsledků spalného tepla naměřeného a vypočteného z chemického složení hořlaviny
- Příloha č. 3: Porovnání výsledků výhřevnosti získané výpočtem z naměřeného spalného tepla a výpočtem z chemického složení hořlaviny
- Příloha č. 4: CD s výpočty