



Laboratorní měření spalného tepla kapalných a tuhých paliv

Bakalářská práce

Studijní program: B2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301R000 – Strojní inženýrství
Autor práce: **Vladimír Kovač**
Vedoucí práce: doc. Ing. Václav Dvořák, Ph.D.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vladimír Kovač**
Osobní číslo: **S14000404**
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojní inženýrství**
Název tématu: **Laboratorní měření spalného tepla kapalných a tuhých paliv**
Zadávací katedra: **Katedra energetických zařízení**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Provedte rešerši literatury o principech měření spalného tepla plyných, kapalných a tuhých paliv. Uveďte příslušné rovnice, uveďte vztahy pro výhřevnost a spalné teplo.
2. Popište spalný kalorimetr IKA C 6000, vytvořte stručný návod na měření. Provedte na přístroji měření dodaných vzorků paliva.
3. Popište přístroj Parr 1341, vytvořte stručný návod na měření. Provedte na přístroji měření dodaných vzorků paliva.
4. Měření zpracujte (vypočítejte střední hodnoty, odchylku a další hodnoty). U vhodných vzorků porovnejte výsledky získané z obou přístrojů.
5. V závěru porovnejte vhodnost obou přístrojů, jejich výhody, nevýhody a formulujte závěry z měření.

Rozsah grafických prací: -
Rozsah pracovní zprávy: **cca 30 stran**
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**
Seznam odborné literatury:

- [1] **IKA, Neotec s.r.o.** *Spalný kalorimetr IKA C 6000, manuál k přístroji.*
- [2] **Paar.** *Spalný kalorimetr Parr Instrument: 1341, manuál k přístroji.*
- [3] **CHYSKÝ, J., HEMZAL, K. et al., 1993.** *Větrání a klimatizace, Technický průvodce, ročník XLVIII. Praha: SNTL.*
- [4] **DVOŘÁK, V., ŠULC, J., URBÁŠEK, J., 2005.** *Technická měření - návody na cvičení. Liberec: TUL.*

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Václav Dvořák, Ph.D.**
Katedra energetických zařízení
Konzultant bakalářské práce: **doc. Ing. Tomáš Vít, Ph.D.**
Katedra energetických zařízení

Datum zadání bakalářské práce: **2. března 2015**
Termín odevzdání bakalářské práce: **3. června 2016**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan




doc. Ing. Václav Dvořák, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 2. března 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 7. 9. 2015 v Liberci

Podpis: 

Poděkování

V první řadě bych tímto rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce doc. Ing. Václavu Dvořákovi, Ph. D., za vedení práce, odborné připomínky a za trpělivost při jejich realizaci.

Dále děkuji Katedře energetických zařízení, že mi umožnila používat její přístroje a měřit na nich. Dále pak za poskytnutí příslušné literatury.

V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mojí rodině za podporu během studia, byly mi velikou oporou i v nejtěžších chvílích. Dále děkuji řadě přátel a známých, kteří mě motivovali a pomáhali se studiem.

Anotace

Laboratorní měření spalného tepla kapalných a tuhých paliv

Tato práce pojednává o problematice stanovení spalného tepla, na dvou různých typech kalorimetru. Byla provedena rešerše literatury a následné uvedení přístrojů do provozu. Dále byla provedena měření na jednotlivých kalorimetrech a zpracovány naměřené hodnoty. Pro každý kalorimetr byl vytvořen návod na měření úlohy. Kalorimetry byly porovnány mezi sebou a určeny jejich výhody a nevýhody. Naměřená data byla statisticky vyhodnocena.

Klíčová slova: energie, kalorimetrie, kalorimetrická bomba, spalné teplo, tuhá paliva, kapalná paliva

Laboratory measurement of heat of combustion for liquid and solid fuels

The bachelor thesis presents the issues about determination of heat of combustion using two different types of calorimeter. Based on the performed literature search were both calorimeters put into operation. Besides was performed the measurement on each calorimeter and the measured values were processed. The next point of the work was to make the instruction manual for a task measuring. The calorimeters were compared to each other and mentioned its advantages and disadvantages. The measured data were statistically evaluated.

Keywords: Energy, Calorimetry, calorimetry bomb, heat of combustion, solid fuels, liquid fuels

Seznam značení

Značení	Jednotka	Veličina
E	J	Energie
T	K	Termodynamická teplota
t	°C	Teplota
t ₂	°C	Teplota chladnějšího tělesa
t ₁	°C	Teplota teplejšího tělesa
t	°C	Teplota rovnovážného stavu
t _i	°C	Teplota na začátku hlavního úseku
t _f	°C	Teplota na konci hlavního úseku
t _x	°C	Teplota 0,6 násobku teplotního vzestupu
t _e	°C	Teplota na konci měření
Q	J	Teplo, Množství tepla
Q _{kor}	J	Korigované teplo
Q _{fuse}	J	Teplo zapalovacího prostředku
Q _{ign}	J	Teplo od zapalovacího drátku
Q _S	J	Tepelná korekce na síru
Q _N	J	Tepelná korekce na dusík
Q _s	J	Spalné teplo
Q _i	J	Výhřevnost
L	J	Latentní teplo
q _s	$\frac{J}{kg}, \frac{J}{g}$	Měrné spalné teplo
q _{ba}	$\frac{J}{kg}, \frac{J}{g}$	Měrné spalné teplo kyseliny benzoové

c_p	$\frac{J}{kg \cdot K}$	Měrná tepelná kapacita izobarická
c_v	$\frac{J}{kg \cdot K}$	Měrná tepelná kapacita izochorická
r	$\frac{J}{kg \cdot K}$	Měrná plynová konstanta
m	kg	Hmotnost
m_p	kg	Hmotnost vzorku paliva
m_{ba}	kg	Hmotnost kyseliny benzoové
ε	$\frac{J}{K}$	Efektivní tepelná kapacita kalorimetru
θ	K	Opravený teplotní vzestup
Δt_{ex}	K	Oprava na únik tepla
g_i	$\frac{K}{min}$	Rychlost časové změny teploty na počátečním úseku
g_f	$\frac{K}{min}$	Rychlost časové změny teploty na konečném úseku
τ_i	min	Čas na začátku hlavního úseku
τ_f	min	Čas na konci hlavního úseku
τ_x	min	Čas příslušný pro místo t_x
\bar{Q}	1	Střední hodnota
var Q	1	Výběroví rozptyl
sd Q	1	Směrodatná odchylka

Obsah

1.	Úvod.....	10
1.1	Množství tepla. Specifická tepelná kapacita. Kalorimetrie.....	10
1.2	Hoření, Spalné teplo, Výhřevnost, Latentní teplo.....	12
1.3	Paliva.....	13
2.	Teorie k praktické části.....	15
2.1	Kalorimetr IKA C 6000 global standard.....	15
2.1.1	Popis zařízení.....	15
2.1.2	Kalorimetrický postup pro kalorimetr IKA C 6000 global standards	18
2.2	Kalorimetr Parr 1341 Plain Jacket	22
2.2.1	Popis zařízení.....	22
2.2.2	Kalorimetrický postup pro kalorimetr Parr 1341 Plain Jacket	24
3.	Metodika	25
3.1	Zpracování vzorků	25
3.2	Návod na měření úlohy pro kalorimetr IKA C 6000 global standards	26
3.2.1	Zadání	26
3.2.2	Popis zařízení.....	26
3.2.3	Teorie	28
3.2.4	Postup měření	29
3.2.5	Závěr	31
3.3	Návod na měření úlohy pro kalorimetr Parr 1341	32
3.3.1	Zadání	32
3.3.2	Popis zařízení.....	32
3.3.3	Teorie	33
3.3.4	Postup měření	33
3.3.5	Zpracování naměřených dat.....	34
3.3.6	Závěr	35

4.	Vyhodnocení dat	36
4.1	Naměřené vzorky z kalorimetru IKA C 6000 global standards	36
4.2	Naměřené vzorky z kalorimetru Parr 1341 Plain Jacket	38
4.3	Statistická analýza naměřených dat pro oba kalorimetry	39
5.	Závěr	42
	Seznam použité literatury	43

1. Úvod

Katedra energetických zařízení zakoupila v minulosti dva typy kalorimetrů. Úkolem bakalářské práce bylo zprovoznit a následně provést měření, která byla statisticky vyhodnocena. Ke staršímu manuálnímu kalorimetru Parr 1341 byly vyhledány odpovídající manuály v anglickém jazyce. Novější kalorimetr IKA C 6000 global standards je zcela automatizovaný a po nastudování manuálu bylo zacházení s ním zcela jednoduché. Vytyčeným cílem této práce bylo vytvořit stručný návod na měření a čtenáře blíže seznámit s teorií. K tomu bylo nutné provést několik po sobě jdoucích měření a výsledky porovnat mezi sebou. Měření bylo provedeno podle normy ČSN ISO 1928, získaná data byla statisticky zpracována a následně vyhodnocena.

1.1 Množství tepla. Specifická tepelná kapacita. Kalorimetrie

Věda dokázala, že **teplo Q** je jen jedna z manifestací energie. Každý jiný druh energie v něj může přejít nebo obráceně. Jednotka tepla je Joules (J). **Množství tepla**, které je předáno látce nebo je od ní odebráno, je kvantitativní tvar tohoto druhu energie, působící v první řadě na stavové veličiny (teplota, tlak a objem). Jestliže těleso o hmotnosti m zahřejeme z teploty t_1 na t_2 , tak množství tepla, které je přivedeno tělesu, bude přímo úměrné hmotnosti m a rozdílu teplot $t_2 - t_1$. Množství tepla Q , které bylo přivedeno na těleso, je dáno vztahem

$$Q = cm(t_2 - t_1), \quad (1.1)$$

kde m (kg) je hmotnost, c (J/kg·K) měrná tepelná kapacita dané látky a Δt (K) je rozdíl teplot. [8]

Měrná tepelná kapacita dané látky je množství tepla potřebné k navýšení teploty 1 kg látky o jeden stupeň, může být za konstantního tlaku c_p nebo objemu c_v . Z Meyerové rovnice

$$c_p - c_v = r, \quad (1.2)$$

kde c_p (J/kg·K) je měrná tepelná kapacita izobarická, c_v (J/kg·K) je měrná tepelná kapacita izochorická a r (J/kg·K) je měrná plynová konstanta. Je patrné, že c_p je větší než c_v a musíme brát v úvahu tento rozdíl. [8]

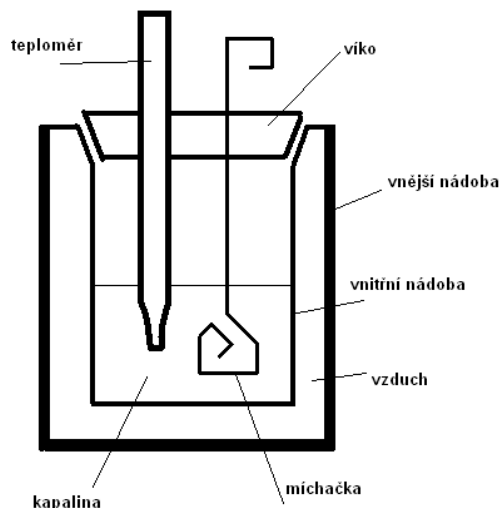
Kalorimetrie je fyzikální odvětví, zabývající se měřením množství tepla, jinými slovy energie. V tomto případě je měřeno množství uvolněného tepla z testovaného vzorku paliva. Množství tepla je měřeno pomocí přístroje zvaného **kalorimetr**. Skládá se z nádoby naplněné zpravidla destilovanou vodou, jejíž c_v známe. Známe také její teplotu t_1 a hmotnost m_1 . Tato vnitřní nádobka (kalorimetrická nádobka) je umístěna do vnější nádoby, která je dutá, v dutině se nachází izolační medium. Vnější nádoba je uzavřena víkem a dohromady tvoří odizolovanou soustavu, ve které se nachází vnitřní nádobka. Skrze víko je prostrčena míchačka a teploměr, které jsou ponořeny do vnitřní nádoby. Princip měření spočívá v tom, že do vnitřní kalorimetrické nádoby ponoříme rozžhavené těleso (jehož c_x neznámé) o hmotnosti m_2 a teplotě t_2 (vyšší než teplota vody t_1). To má za následek to, že teplota uvnitř kalorimetru vzroste (destilovaná voda se ohřeje z teploty t_1 na t , neznámé těleso se ochladí z t_2 na t). Míchačka má za úkol, zajistit homogenní rozložení teploty uvnitř kalorimetrické nádoby. Za nějakou dobu se teploty uvnitř kalorimetru ustálí. Ustálením je dosaženo rovnovážného stavu (dosažení teploty t), pro který platí nerovnost $t_2 > t > t_1$. Následně platí

$$Q = m_2 c_x (t_2 - t) = m_1 c_v (t - t_1), \quad (1.3)$$

tento vztah se někdy nazývá směšovací pravidlo a lze ho použít pro přibližné výpočty, jelikož nepočítá se ztrátami uvnitř kalorimetru a to v důsledku jeho zahřívání (vnitřní kalorimetrická nádobka, teploměr, míchačka). Všechny tyto ztráty nahrazujeme pojmem **efektivní tepelná kapacita kalorimetru ε (J/K)**. Kalorimetrická rovnice má potom tvar

$$m_2 c_x (t_2 - t) = m_1 c_v (t - t_1) + \varepsilon (t - t_1). \quad (1.4)$$

Kalorimetrem lze měřit různé typy úloh, ke kterým je třeba sestavit odpovídající kalorimetrické rovnice. Nejčastěji se však na kalorimetrech měří spalná tepla různých typů paliv a zabývají se tím specializované typy institucí s příslušným certifikátem. [5]



Obrázek 1: Schéma kalorimetru [10]

Kalorimetry lze rozdělit následovně.

Adiabatický kalorimetr je kalorimetr, který má plášť s rychle měnící se teplotou. Mezi vnitřní kalorimetrickou komorou a pláštěm nenastává žádná výměna energie, protože teplota vody v obou je identická během testu. Voda v externím plášti je vyhřívána nebo chlazená k vyrovnání teplotních změn ve vlastním kalorimetru. [1]

Isoperbolický kalorimetr (isotermický typ) je kalorimetr, který má plášť se stále stejnou a konstantní teplotou. Tyto kalorimetry mají vnitřní komoru obklopenou vnitřním pláštěm, ve kterém je teplota udržována při okolní teplotě. Vnější plášť působí jako termostat a tepelná vodivost v meziprostoru mezi dvěma komorami je udržována tak malá, jak je to možné. [1]

Automatický kalorimetr, kalorimetrický systém bez kapaliny, kde kalorimetr může mít nahrazeny míchadlo a vodu kovovým blokem a spalovací bomba sama o sobě představuje kalorimetr. Charakteristicky tyto kalorimetry mají malou tepelnou kapacitu, což vede k velkým změnám teploty. Z toho důvodu mohou být užívány menší vzorky. Kalorimetr tohoto typu vyžaduje častější kalibraci. [1]

1.2 Hoření, Spalné teplo, Výhřevnost, Latentní teplo

Hoření je prudká chemická oxidační reakce, při které se chemická energie ukrytá v látce přeměňuje v teplo. Reakce je většinou bouřlivá, je doprovázena intenzivním světlem a uvolňováním velkého množství tepla. Látky vstupující do reakce se nazývají reaktanty a látky vystupující, produkty. Jestliže se při oxidaci teplo spotřebovává, jedná

se o endotermickou reakci popřípadě uvolňující exotermickou reakci. Aby se hoření uskutečnilo, je zapotřebí přítomnosti hořlaviny, oxidačního činidla (kyslík) a zdroje iniciace. Produkt hoření často bývá H_2O , CO_2 a další. V běžném životě se nazývají zplodiny hoření. [4]

Spalné teplo Q_s (J) je množství tepla uvolněné dokonalým spálením určitého množství paliva, přičemž voda ve spalinách zůstává v kapalně fázi (zkondenzuje). Chemická reakce hoření tak není ochuzena o latentní teplo. Když mluvíme o **dokonalém spalování**, tak tím chápeme, že složeniny obsáhlé ve spalinách jsou CO_2 , H_2O a SO_2 . [4]

Výhřevnost Q_i (J) je množství tepla uvolněné dokonalým spálením určitého množství paliva s tím, že voda obsažená ve spalinách je ve formě vodní páry. Jinými slovy, teplo uvolněné dokonalým spálením určitého množství paliva je zmenšené o latentní teplo. [4]

Latentní teplo L (J) nazývané také **skupenské teplo**, je množství tepla spotřebovaného fázovou přeměnou dané látky. Jako příklad lze uvést vařící vodu, jejíž teplota nepřesáhne $100^\circ C$, poněvadž veškerá energie dodávaná z plotny je spotřebovaná na její vypaření. [4]

1.3 Paliva

Paliva jsou látky, jejichž hořením se uvolňuje teplo. Kyslík nezbytný k hoření je odebírán z atmosféry. V technickém průmyslu jsou převážně využívána fosilní paliva, tj. pozůstatky fosilizovaných pradávnych živočichů. Každé palivo se skládá z hořlaviny a balastu. Hořlavina je ta část paliva, která při spalování uvolňuje veškerou energii. Činí ji: uhlík, různé uhlovodíky, vodík a vodíkové sloučeniny. Oproti tomu balast (voda a popelovina), i když je obsáhlý v palivu, nemá žádné energetické výnosy. Čím je obsah balastu v palivu menší, tím je palivo kvalitnější a je uvolňováno více tepla na úkor popeloviny a vody. Paliva dělíme následovně:

1. **Tuhá paliva** (uhlí, biomasa, rašelina, koks atd.)
2. **Kapalná paliva** (benzín, nafta, letecký petrolej, topné oleje, atd.)
3. **Plynná paliva** (zemní plyn, svítiplyn atd.) [6]

Uhlí je druh fosilního paliva organického původu. Ve světě je rozšířeno nerovnoměrně a může být rozděleno podle různých vizuálních znaků, lesku, tvrdosti, barvy a struktury. Může být rozděleno do tří hlavních skupin:

1. **černé uhlí**, převážně karbonské, spékavé i nespékavé, obsahující 75 až 90% C v hořlavině.
2. **hnědé uhlí** z velké části terciární, nespékavé, obsahující méně než 75% C v hořlavině
3. **antracit**, převážně devonský, mající černou barvu, velký lesk, s vysokým obsahem uhlíku a jen malým obsahem kyslíku a vodíku v hořlavině.

Méně jakostní uhlí lze upravovat tak, aby bylo docíleno požadované jakosti pro určitou technickou aplikaci. Nejčastěji je vysušováno, je snižován procentuální obsah popeloviny nebo je zplynováno. V průmyslu bude uhlí i nadále plnit funkci hlavního zdroje energie. [6]

Ropa vznikla chemickou přeměnou živočišných a rostlinných pozůstatků pod zemským povrchem za působení vysoké teploty a tlaku. Ropa není v surovém stavu spalována, ale je dopravována do zařízení zvaných rafinerie, kde jsou vyráběny ropné deriváty: benzín, nafta, letecký petrolej atd. [6]

Zemní plyn se vždycky vyskytuje při těžbě ropy a je tak nazýván plynem ropným. Plyny karbonské se vyskytují při těžbě uhlí. Dále je lze dělit podle složení na:

1. **suché** (chudé) obsahují až 99% metanu
2. **vlhké** (bohaté) obsahují etan, propan, butan a benzínové uhlovodíky [6]

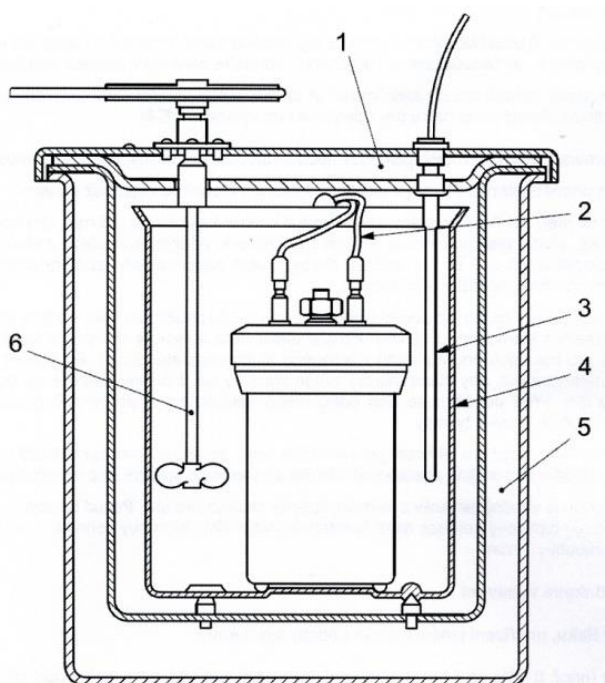
2. Teorie k praktické části

V následujících podkapitolách budou vysvětleny principy měření obou kalorimetrických přístrojů, sloužících pro stanovení spalného tepla zkoumaných vzorků. Obě zařízení budou technicky popsána, bude vysvětlena jejich funkce a budou zmíněny jejich odlišnosti.

2.1 Kalorimetr IKA C 6000 global standard

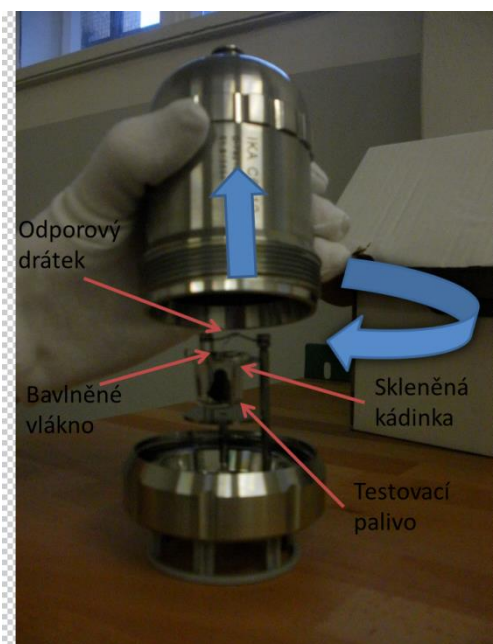
2.1.1 Popis zařízení

Kalorimetr IKA C 6000 global standards je sofistikované zařízení k stanovení spalného tepla jak pevných, tak kapalných látek. Tento přístroj je zcela automatizovaný, to znamená, že autonomně (bez zásahu obsluhy) měří, vyhodnocuje a prezentuje výsledky jednotlivých měření. Jediný parametr, který je potřeba k měření vzorků přístroji zadat, je hmotnost. Jednoduché schéma zařízení je znázorněno níže (Obrázek 2). Jedná se o kalorimetr s tlakovou spalovací nádobou. Skládá se z kalorimetrické bomby, kalorimetrické nádoby uzavřené víkem, míchadla kalorimetru, vody, teploměru a zapalovací přívody potřebné pro zapálení vzorku uvnitř kalorimetrické bomby.



Obrázek 2: Schéma kalorimetru s tlakovou spalovací nádobou a termostatem; 1 – víko termostatu, 2 – zapalovací přívody, 3 – teploměr, 4 – kalorimetrická nádoba, 5 – nádoba termostatu, 6 – míchadlo [9]

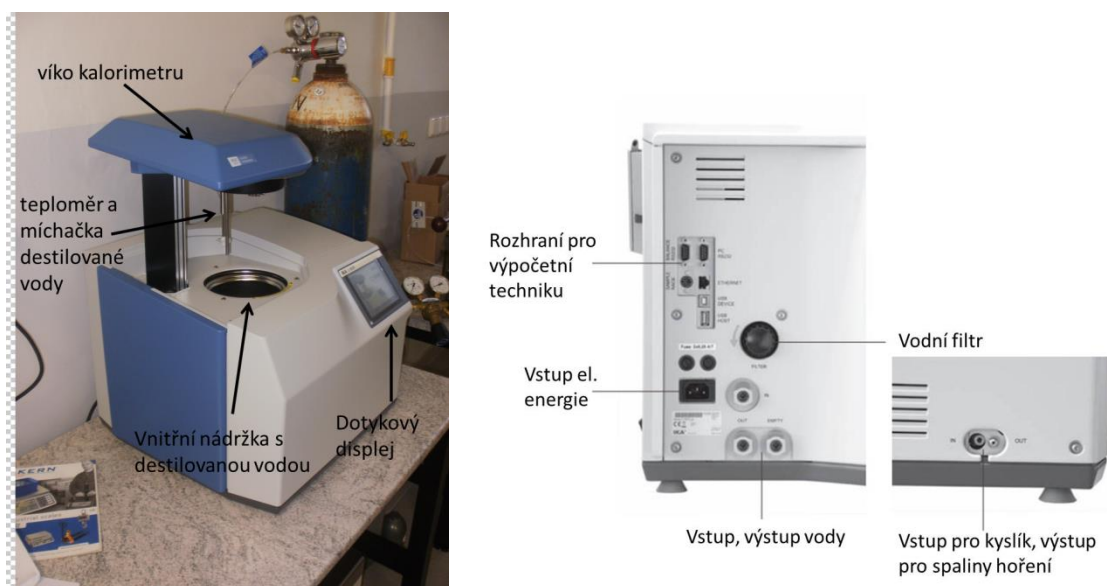
Kalorimetrická nádobka je během měření uložena v termostatu. Zařízení pracuje na principu automatu. Pracuje ve volitelném režimu. Uživatel může nastavit minimálně tři metody měření (adiabatickou, isoperibolickou a dynamickou). Tyto metody zajišťují snadnou obsluhu, rychlou analýzu, vysokou přesnost, opakovatelnost bez vlivu na velikost navážky vzorku a vlivu okolního prostředí. Výsledné hodnoty měření jsou uváděny v MJ/kg, J/g, nebo kcal/kg nebo v hodnotách výhřevnosti po zadání volitelných vstupních dat do softwaru analyzátoru. Kalorimetrická bomba je standardního typu, je to tlaková nádoba pro spalování, schopna vydržet tlaky vzniklé během tohoto procesu. Materiál pro konstrukci musí být odolný vůči kyselinám, vzniklým při spalování fosilních druhů paliva, max. objem nádoby je 350 ml. O části tlakové bomby se musí náležitě starat, aby se tak zamezilo případné korozi a opotřebování. Důležité je dodržovat směrnice předepsané výrobcem a především dbát bezpečného zacházení s touto tlakovou nádobou. Uvnitř kalorimetrické bomby (Obrázek 3) je umístěn stojánek, určený pro uchycení kalíšku, ve kterém je testovaný vzorek paliva. Kalíšek musí být zhotoven z nereaktivního materiálu, tzn. křemenný, platinový apod. Vzorek je zapalován přes pevný drátek a bavlnku. Drátek je připojen zapalovacími přívody na elektrický obvod, který dodává el. energii. Zdroj napájení je střídavý proud z regulačního transformátoru s výstupním napětím 6-25 V. Vlivem elektrického odporu se drátek rozžhaví a zapálí bavlněné vlákno, které následně zapálí zkoumající směs. Bavlněné vlákno shořením přesně uvolní 50 J. [1]



Obrázek 3: Ukázka jednotlivých částí kalorimetrické bomby kalorimetru IKA C 6000 global standards

Kalorimetr se skládá z vnější a vnitřní nádoby a termostatu. Kalorimetrická nádoba je vyrobená z kovu a nachází se v ní destilovaná voda. Nádoba musí být dostatečně velká, aby destilovaná voda překryla celou kalorimetrickou bombu. Pro udržení konstantní teploty nám slouží vodní plášť uvnitř vnější nádoby, tzv. termostat. Dle ČSN ISO 1928 by hmotnost vody v termostatu pro isothermický postup měla být dostatečná, aby došlo k vyrovnání vnějších tepelných výkyvů. Během zkoušky by teplota měla být regulována na $\pm 0,1\text{K}$. „Statický“ termostat s pasivní konstantní teplotou musí mít takovou tepelnou kapacitu, aby se zabránilo změně teploty vody uvnitř něho. Kalorimetr IKA C 6000 global standards (Obrázek 4) má víko, které se automaticky otevírá. Na toto víko je instalováno uchycení pro již zmíněnou kalorimetrickou bombu, dále pro míchadlo a teploměr. Míchadlo s konstantní rychlostí by mělo být málo tepelně vodivé, aby nepřenášelo teplo od elektromotoru do izolovaného systému. Rychlost míchání pro typ kalorimetru s mícháním vody musí být tak vysoká, aby nevznikala lokální přehřátí v průběhu rychlé změny v kalorimetru. Rychlost míchání by měla být tedy taková, aby trvání hlavního úseku bylo omezeno na 10min a méně. Dále k této problematice v kapitole 2.1.2. Teploměr je schopen měřit teplotu s přesností nejméně $0,001\text{K}$, takže teplotní interval od 2K do 3K lze stanovit s rozlišením $0,002\text{K}$ nebo lepším. Vedle tradičních rtuťových teploměrů používáme platinové odporové teploměry, termistory, rezonanční křemene krystaly aj., které splňují rozlišovací schopnost $0,001\text{K}$. Před začátkem experimentu je kalíšek s testovaným vzorkem paliva umístěn do

kalorimetrické bomby a následně je bomba natlakována kyslíkem na hodnotu tlaku 3MPa. Testované palivo v kyslíkové atmosféře dokonale shoří. Po shoření zařízení automaticky vyhodnotí experiment a ukáže výsledek na dotykovém displeji na čelní straně kalorimetru. Na zadní straně zařízení jsou otvory pro přívod a odvod vody, otvor pro přívod kyslíku, vodní filtr, rozhraní pro výpočetní techniku, vstup pro elektrickou energii a otvor pro odvod spalin hoření. [1]



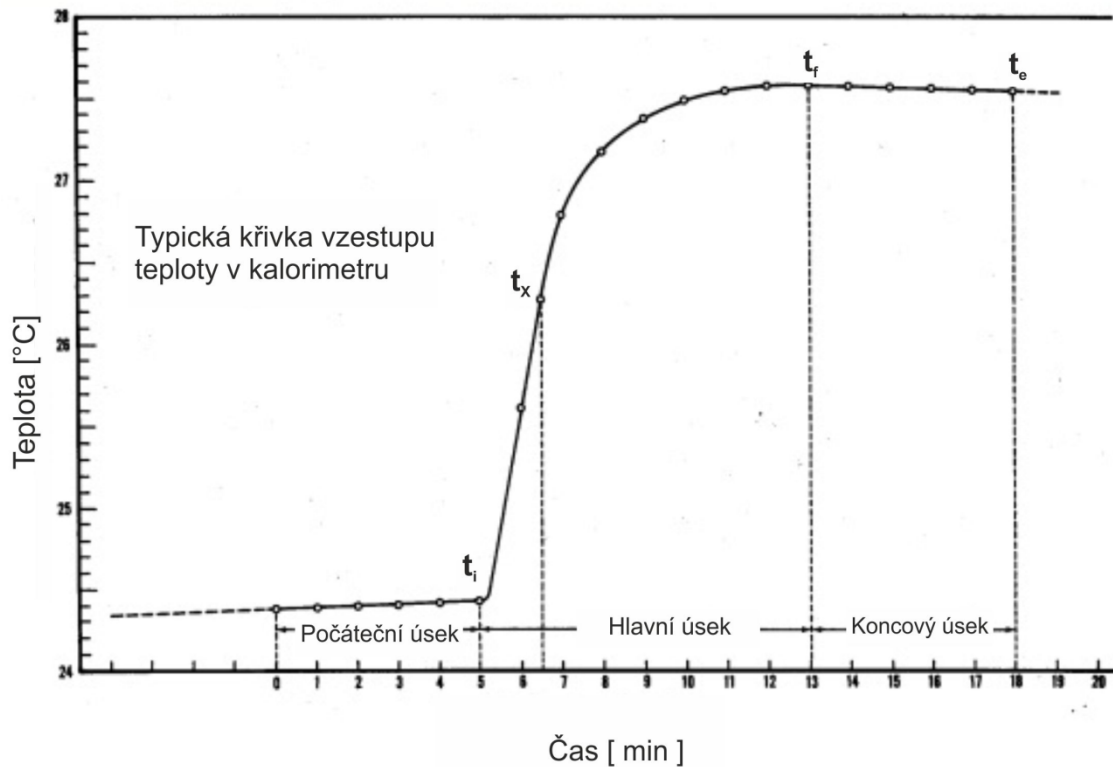
Obrázek 4: Popis vnějších částí kalorimetru IKA C 6000 global standards [1]

2.1.2 Kalorimetrický postup pro kalorimetr IKA C 6000 global standards

Následující popis kalorimetrického postupu je obecným vysvětlením principu měření všech kalorimetrů.

Princip tohoto postupu spočívá v reakci spálení vzorku paliva v kalorimetrické bombě na definované zplodiny hoření a v zaznamenání teplotního vzrůstu uvnitř kalorimetru, který je následkem celkového průběhu reakce uvnitř kalorimetrické bomby. Měření byla prováděna v adiabatickém režimu nastavení. To teoreticky znamená, že nenastává výměna tepla mezi kalorimetrem a termostatem, který ho obepíná. Ideálně by proto měl mít celý vnější povrch kalorimetrické nádoby rovnoměrnou teplotu, která po celou dobu zkoušky musí být vyrovnávána s rovnoměrnou teplotou vnitřní stěny termostatu a víka. Pokud mezi nimi není žádný teplotní rozdíl, tak je teplotní spád nulový a nedochází tak k žádnému tepelnému toku mezi termostatem a kalorimetrem. V praxi ovšem přeci jen dochází k malé tepelné

výměně, která je vyvolávána vedením tepla hřídlel míchačky, teploměrem nebo zapalovacími přívody a samotnými tepelnými ztrátami na míchačce. Adiabatické kalorimetry se provozují s malým teplotním spádem vzhledem k rovnovážnému stavu, aby se tak vyvarovaly nežádoucímu teplotnímu vzestupu v průběhu měření. Spalování uvnitř kalorimetru je znázorněno na následujícím obrázku (Obrázek 5).



Obrázek 5: Kalorimetrická křivka znázorňující měření; t_i – teplota na začátku hlavního úseku t_x – teplota odpovídající 0,6 násobku teplotního vzrůstu θ , t_f – teplota na konci hlavního úseku, t_e – teplota konce měření [2]

Kalorimetrickou bombu, i s testovacím vzorkem paliva uvnitř, umístíme do úchyty na víku kalorimetru. Poté se víko automaticky uzavře a tím započne samotné měření. V první fázi procesu dochází k ustálení teplot uvnitř kalorimetru na hodnotu 22°C nebo 25°C. Každých 12 sekund kalorimetr automaticky odečítá teplotu a porovnává ji s teplotou následující, až je rozdíl tří po sobě jdoucích teplot 0,0001K. V tu chvíli je dosaženo tepelné rovnováhy uvnitř kalorimetru, tato fáze znázorňuje počáteční úsek na grafu závislosti času na teplotě. U adiabatického režimu měření je tato fáze výrazně delší než u jiných režimů a trvá až 12min. Po skončení počáteční fáze začíná fáze hlavního úseku. Hlavní charakteristikou je, že v této části procesu dojde k zapálení testovaného paliva a k jeho následnému shoření a tudíž k nárůstu teploty uvnitř kalorimetru. To se projeví strmým nárůstem křivky grafu. Při zapálení směsi uvnitř

kalorimetrické bomby ovšem nedochází k nárůstu teploty uvnitř kalorimetru ihned, ale se zpožděním. Toto zpoždění je způsobeno prostupem tepla z vnitřku kalorimetrické bomby do destilované vody v kalorimetrické nádobě. Délka hlavního úseku není pevně dána, je stanovena sérií kalibračních zkoušek spálení. Po zážehu je měřen čas a jeho příslušná teplota v ten daný moment. Pokud se dvě po sobě jdoucí naměřené hodnoty neliší o 0,0001K, tak pro to dané kalibrační měření nastává konec hlavního úseku. Z pěti po sobě jdoucích kalibračních měření je vybráno to, s nejdelším časovým trváním fáze hlavního úseku. Nemělo by trvat déle než 10 minut. Konečná fáze začíná koncem hlavního úseku, teplotu odečítáme každých 12 sekund, v této fázi dochází k poklesu teploty uvnitř kalorimetru (tepelné ztrátě). Měření je ukončeno zhruba po 6-ti minutách, kdy tři po sobě jdoucí měření vykazují konstantní pád teploty. Pro stanovení spalného tepla je třeba znát **pozorovaný teplotní vzestup θ** (K), což je teplotní rozdíl mezi teplotou na konci hlavního úseku t_f a hodnotou teploty na začátku hlavního úseku t_i (teplota zapálení). U kalorimetru IKA C 6000 global standards je tato veličina označená jako **TempDiff** (temperature difference) na displeji kalorimetru. Mimo vzestupu teploty, způsobeného reakcemi při spalování v tlakové nádobě, zahrnuje pozorovaný teplotní vzestup přídavky z výměny tepla mezi kalorimetrem a termostatem a z výkonu míchaní. Vyrovnání na výměnu tepla se provádí tzv. **opravou na únik tepla Δt_{ex}** (K), která zahrnuje přídavek z výkonu míchadla. **Opravený teplotní vzestup θ** (K) je dán vztahem

$$\theta = t_f - t_i - \Delta t_{ex}, \quad (2.1)$$

kde t_f (°C) je teplota na konci hlavního úseku, t_i (°C) přísluší teplotě na začátku hlavního úseku (okamžik zážehu) a Δt_{ex} (K) je oprava na únik tepla. Opravu na únik tepla vypočteme pomocí Dickinsonovi extrapoláčnické metody a je dána vztahem

$$\Delta t_{ex} = g_i \cdot (\tau_x - \tau_i) + g_f \cdot (\tau_f - \tau_x), \quad (2.2)$$

kde g_i (K/min) je rychlost časové změny teploty v počátečním úseku, g_f (K/min) je rychlost časové změny teploty v konečném úseku, τ_i (min) je čas na začátku hlavního úseku (okamžik zážehu) τ_f (min) je čas na konci hlavního úseku a τ_x je čas odečten z grafu kalorimetrické křivky pro místo t_x (min), pro které platí

$$t_x = t_i + 0,6 \cdot (t_f - t_i). \quad (2.3)$$

Hodnoty g_f a g_i se převážně stanovují jako směrnice lineární závislosti metodou nejmenších čtverců hodnot čas-teplota na počátku a na konci hlavního úseku.

Jelikož kalorimetr měří v adiabatickém režimu, tak zanedbáváme Δt_{ex} a píšeme

$$\theta = t_f - t_i . \quad (2.4)$$

Efektivní tepelnou kapacitu kalorimetru ε (J/K) je třeba stanovit kvůli výměně tepla vzniklým spálením testovaného vzorku paliva se samotnými komponenty kalorimetru. Stanovuje se kalibrační zkouškou spálením definovaného množství kyseliny benzoové. Při manipulaci s kalorimetrem nebo jeho opravě je nutné znovu stanovit efektivní tepelnou kapacitu kalorimetru. Vztah pro výpočet efektivní tepelné kapacity kalorimetru je dán rovnicí

$$\varepsilon = \frac{m_{ba} \cdot q_{ba} + Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N}{\theta} , \quad (2.5)$$

kde m_{ba} (kg) je hmotnost kyseliny benzoové, q_{ba} (J/g) je certifikované spalné teplo kyseliny benzoové, Q_{fuse} (J) je teplo ze zapálení zapalovacího prostředku (bavlněné vlákno), Q_{ign} (J) je teplo ze zapalovacího drátku, Q_N (J) je podíl tepla uvolněného při vzniku kyseliny dusičné z kapalné vody, plynného dusíku a kyslíku a θ (K) je opravený teplotní vzestup. Hodnoty m_{ba} , q_{ba} jsou známé a definované normou ČSN ISO 1928. Pro model kalorimetru IKA C 6000 global standards je hodnota pro $Q_{fuse} = 50$ J stanovena výrobcem. Jelikož dojde k shoření bavlněného vlákna, kalorimetr nedisponuje zapalovacím drátkem, tudíž hodnota Q_{ign} je nulová, hodnotu Q_N najdeme v brožurách výrobce nebo distributora kalibrační látky. **Měrné spalné teplo q_s** (J/g) je dáno vztahem

$$q_s = \frac{\varepsilon \cdot \theta - Q_{kor}}{m_p} , \quad (2.6)$$

kde

$$Q_{kor} = Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N + Q_S , \quad (2.7)$$

a hodnota Q_N (J) je oprava na reagující dusík během shoření a obdobně Q_S (J) je oprava na reagující síru v chemické reakci hoření. Hodnoty Q_S a Q_N se stanoví chemickým rozbořem testovaného paliva, zkoumá se procentuální podíl síry a dusíku obsažené v palivu a následně se určí tepelné ztráty jimi způsobené. Někteří výrobci udávají při koupi určitého druhu paliva i jeho příslušný chemický rozbor. Tyto hodnoty lze pro výpočty použít, ale je třeba se na ně ve výpočtech odkázat. [1] [9]

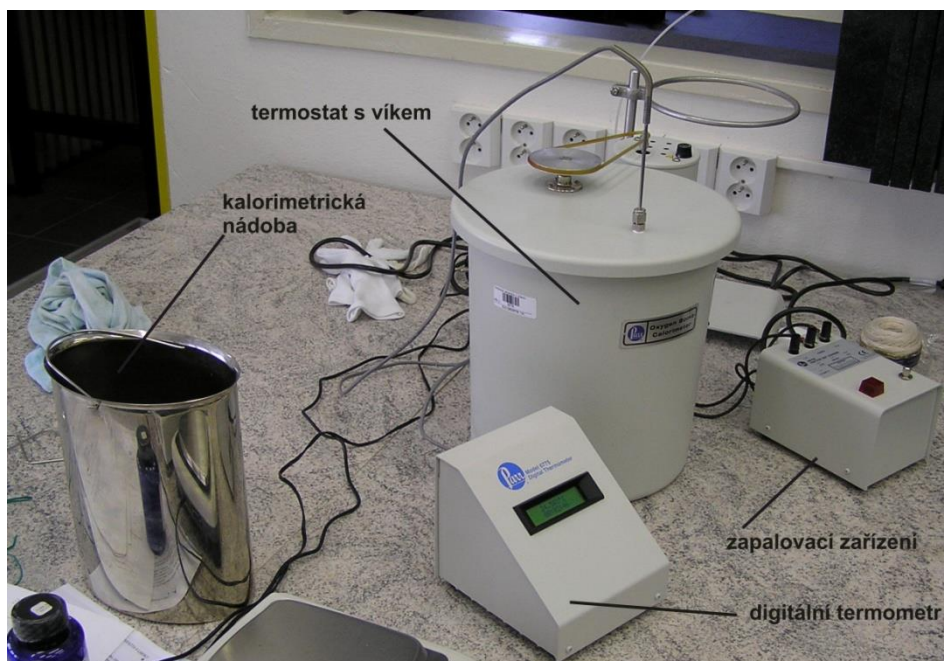
Vztahy zmíněné v této kapitole jsou obecným vyjádřením fyzikálních principů pro kalorimetry měřící v adiabatickém režimu, popisující princip stanovení spalného tepla pro jednotlivé měřené druhy paliv. Kalorimetr IKA C 6000 global standards provádí

všechny zmíněné úkony zcela automaticky, jeho software obsahuje veškeré národní a mezinárodní normy, podle kterých přístroj měří, vypočítává, vyhodnocuje a zobrazuje výsledky, aniž by uživatel zasahoval do chodu přístroje.

2.2 Kalorimetr Parr 1341 Plain Jacket

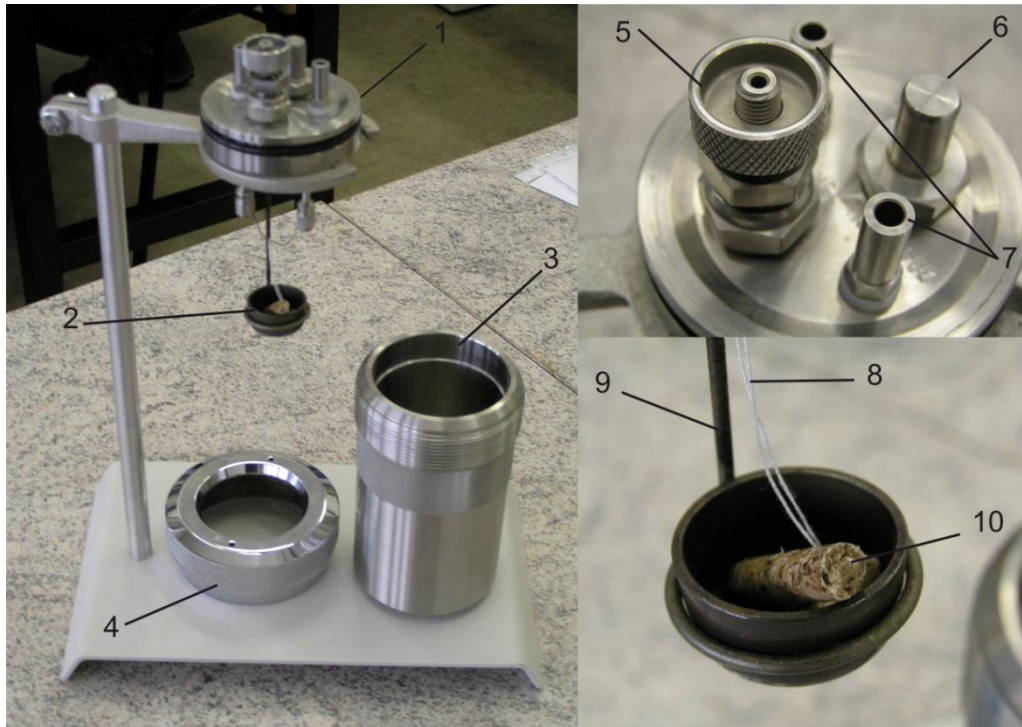
2.2.1 Popis zařízení

Kalorimetr Parr 1341 Plain Jacket je zástupcem manuálního typu kalorimetru. Byl navržen tak, aby jednotlivé části kalorimetru šlo mezi sebou různě kombinovat. Dají se použít různé typy kalorimetrických bomb v kalorimetru nebo široké palety zaznamovačů teplot, založených na různých principech. Výrobce tím dosáhl multifunkčnosti kalorimetru a umožnil uživateli složit kalorimetr dle jeho vlastních požadavků. Činnost kalorimetru je stanovena výrobcem v rozmezí 15°C až 40°C a relativní vlhkost nesmí překročit 80%. Přístroj je adiabatickým kalorimetrem, u kterého nedochází k výměně tepla mezi kalorimetrickou nádobou a termostatem. Největším komponentem kalorimetru je termostat, na jehož boku je umístěný elektromotor. Výrobce dbal na to, aby se teplo od elektromotoru nepřenášelo do samotného tělesa termostatu. Výkon elektromotoru se přenáší pomocí speciálního gumového řemínku na hnanou řemenici míchadla. Hnaná řemenice je umístěná na vrchní straně víka kalorimetru, jehož úkolem je odizolovat vnitřní systém od okolí. Dále víkem prochází čidlo digitálního teploměru. Digitální teploměr Parr digital thermometer 6775 měří teplotu s přesností 0,001K a pracuje v teplotním rozsahu od 10°C do 40°C. Je napájen tužkovou baterkou 7,2V DC, 14,5mA. Zapalovací zařízení, jehož úkolem je zapálení vzorku paliva, je spojeno s termostatem zapalovacími dráty, jejichž vývody vstupují do vnitřku kalorimetru skrze termostat. Kalorimetrická nádoba (viz. Obrázek 6) zhotovená z leštěného kovu, která má být před měřením naplněna 2kg destilované vody a poté umístěna dovnitř kalorimetru. Je nutno dbát na její umístění. Chybné umístění by narušilo správný chod jak míchačky, tak i termometrů ponořených do destilované vody. Po uzavření termostatu víkem, je důležité se ujistit, zda víko dokonale těsní (postačí vizuální kontakt).



Obrázek 6: Sestava kalorimetru Parr 1341 Plain Jacket

Dalším důležitým prvkem, který se aktivně podílí na měření, je kalorimetrová bomba. Je vyrobená z vysoce pevnostní a chemicky odolné oceli, jelikož musí vydržet vysoké tlaky a působení různých chemických sloučenin, vzniklých shořením paliva. Bomba se skládá ze tří částí, z tělesa bomby, hlavy bomby a mohutné matice. Hlava bomby se opatrně umísťuje do tělesa bomby tak, aby gumové těsnění přesně dolehlo na vnitřní stěny tělesa bomby a tím byla docílena hermetická těsnost. Těleso bomby sešroubujeme s maticí bomby a tím zaručíme nerozbitelnost bomby při jejím následném natlakování čistým kyslíkem. Na spodní stranu hlavy bomby je připevněný držák kalíšku. Uvnitř kalíšku je testovací palivo, které se zapaluje shořením bavlněného vlákna. Vlákno je připevněno k odporovému drátku, k jehož zapálení a následnému shoření dojde až v momentu vyvození elektrického proudu na zapalovacím zařízení. Dráty od zapalovacího zařízení jsou vedeny do kalorimetru a jsou připojené na hlavu kalorimetru do příslušných otvorů. Elektrický proud způsobí na odporovém drátku jeho lokální zahřátí a za okamžik tak dojde i k přehoření bavlněného vlákna. V tento okamžik dochází k zapálení testovaného paliva a tím k indikovatelnému nárůstu teploty uvnitř kalorimetru a vzniku zplodin hoření uvnitř kalorimetrové bomby. Po dosažení rovnovážného stavu a následném ukončení měření je nutno výpustným ventilem bombu odtlakovat, rozebrat ji a vnitřek opláchnout destilovanou vodou. Popis kalorimetrové bomby je znázorněn na obrázku níže (Obrázek 7).



Obrázek 7: Popis kalorimetrické bomby; 1 – hlava bomby, 2 – kalíšek, 3 – těleso bomby, 4 – matice bomby, 5 – výpustný ventil zplodin hoření, 6 – tlakovací ventil, 7 – zapalovací vývody, 8 – bavlněné vlákno, 9 – držák kalíšku, 10 – testovací palivo

Při tlakování kalorimetrické bomby musíme dbát bezpečnostních pokynů výrobce. Maximální tlak uvnitř bomby by neměl přesáhnout 4MPa, provozní tlak doporučený výrobcem je 3MPa. Neměly by se spalovat vysoko hořlavé látky nebo výbušniny, navážený vzorek by neměl překročit 2g. Dodržováním pokynů stanovených výrobcem je docíleno bezpečnosti práce a dlouhé životnosti aparatury. [2]

2.2.2 Kalorimetrický postup pro kalorimetr Parr 1341 Plain Jacket

Kalorimetrický postup kalorimetru Parr 1341 je totožný s kalorimetrickým postupem kalorimetru IKA C 6000 global standards. Tento postup je již popsán v kapitole 2.1.2. Jediným, již zmíněným, rozdílem je, že kalorimetr IKA C 6000 global standards je zcela automatizován, měří teplotu každých 12 sekund s přesností na desetistoviny °C. Výsledky vyhodnocuje automaticky a není tak potřeba žádných složitých výpočtů. Oproti tomu kalorimetr Parr 1341 je manuální, teplotu odečítá uživatel s přesností na tisíce a frekvence odečtu teplot závisí na lidském faktoru. Výpočty pak probíhají na základě daných empirických vzorců uvedených v kapitole 2.1.2.

3. Metodika

Metodická část obsahuje praktické zacházení s oběma kalorimetry a hojně využívá teoretických znalostí, obsažených v předchozích kapitolách bakalářské práce. Na obou kalorimetrech byla provedena testovací měření. Úkolem bylo osvojit si zacházení s oběma přístroji, provést několik měření po sobě jdoucích a pro oba kalorimetry vypracovat návod na úlohu měření.

3.1 Zpracování vzorků

Příprava vzorku pro oba typy kalorimetru je totožná. Bylo použito několik různých druhů jak tuhých, tak kapalných paliv. Bylo nutné vícekrát provést měření pro určitý druh paliva, aby bylo možné data kvalitně statisticky zpracovat. Bylo provedeno dvanáct po sobě jdoucích měření pro jednotlivý druh paliva na základě doporučení ze strany vedoucího bakalářské práce doc. Ing. Václava Dvořáka, Ph.D. Optimální hmotnost vzorku paliva pro testování je dle normy ČSN ISO 1928 1g. Během série měření by hmotnost neměla od této hodnoty výrazně kolísat. U kalorimetru IKA C 6000 global standards tato skutečnost není důležitá. Přístroj automaticky přepočítává hmotnost vzorku. Ta by ovšem neměla být větší jak 2g. Veliké kusy testovacího paliva bylo nutné rozdrtit na adekvátní velikost. Ze souboru testovaného paliva byl náhodným výběrem odebrán vzorek, opatrně vložen na digitální váhu. Poté byla odečtena navážená hodnota, která by se měla pohybovat kolem 1g. Před vážením bylo nutno váhu nakalibrovat a zkontrolovat, zda stojí na rovném povrchu (bublínka by měla být uvnitř kruhové rýsky). U kapalných paliv bylo nutné nejdříve hmotnost kalíšku na váze vynulovat, poté pipetou přidávat po kapičkách testovanou látku paliva a hlídat si na displeji digitální váhy dosažení požadované hodnoty. Pak byl kalíšek odebrán z váhy. Při měření bylo nutné používat rukavice (viz Obrázek 8), aby se tak zabránilo kontaminaci paliva kožním mazem nebo vlhkostí z rukou laboranta. [9]

Katedra energetických zařízení poskytla k měření několik druhů paliva: pelety, brikety Benko, hnědé uhlí typu Ořech 2 z dolu Bílina, slunečnicový olej a řepkový olej. Pro měření bylo využito jak tuhých, tak i kapalných paliv. Při testech byla spálena jak fosilní paliva, tak i v současné době hojně využívaná biomasa.



Obrázek 8: Vážení testovaného paliva na digitální váze KERN

3.2 Návod na měření úlohy pro kalorimetr IKA C 6000 global standards

3.2.1 Zadání

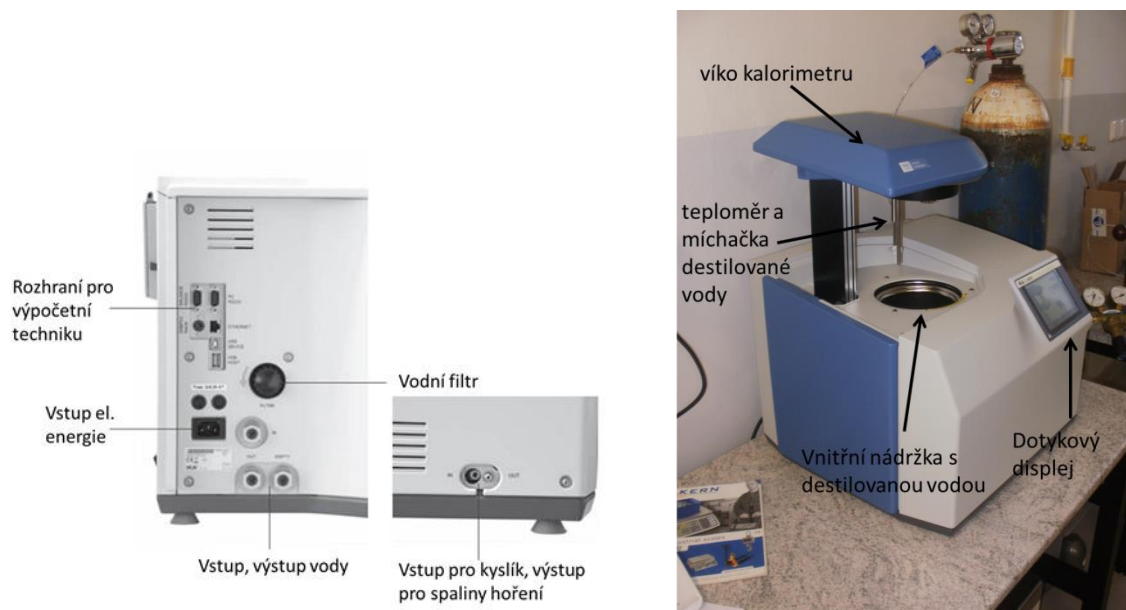
Osvojte si manipulaci s kalorimetrem IKA C 6000 global standards. Proveďte měření dodaných vzorků paliva a výsledky měření porovnejte mezi sebou.

3.2.2 Popis zařízení

Kalorimetr IKA C 6000 global standards (Obrázek 9) je sofistikované zařízení k stanovení spalného tepla jak pevných, tak kapalných látek. Zařízení pracuje na principu automatu. Pracuje ve volitelném režimu. Uživatel může nastavit minimálně tři metody měření (adiabatickou, isoperibolickou, dynamickou). Tyto metody zajišťují snadnou obsluhu, rychlou analýzu, vysokou přesnost, opakovatelnost bez vlivu na velikost navážky vzorku a vlivu okolního prostředí. [1]

Výsledné hodnoty měření jsou uváděny v MJ/kg, J/g, nebo kcal/kg nebo v hodnotách výhřevnosti po zadání volitelných vstupních dat do softwaru analyzátoru. Kalorimetrická bomba je standardního typu. Zapaluje se přes pevný drátek a bavlnku. Drátek se vlivem elektrického odporu rozžhaví a zapálí bavlněné vlákno, které následně zapálí zkoumající směs. Bavlněné vlákno shořením přesně uvolní 50J. Kalorimetr se

skládá z vnější a vnitřní nádoby, mezi kterými se nachází izolant. Uvnitř vnitřní nádoby se nachází destilovaná voda. Zařízení má víko, které se automaticky otevírá. Na víko se připevňuje kalorimetrická bomba. Do této bomby umístíme zkoumající palivo, které v kyslíkové atmosféře dokonale shoří. Po shoření, zařízení automaticky vyhodnotí experiment a ukáže nám výsledek na displeji. Dotykový displej se nachází na čelní straně kalorimetru. Na zadní straně zařízení jsou otvory pro přívod a odvod vody, otvor pro přívod kyslíku, vodní filtr, rozhraní pro výpočetní techniku vstup pro elektrickou energii a otvor pro odvod spalin hoření. [1] [3]



Obrázek 9: Popis kalorimetru přední a zadní strana

3.2.3 Teorie

Paliva jsou látky, ze kterých získáváme teplo procesem hoření. Každé palivo se skládá z hořlaviny a balastu. Hořlavina je ta část paliva, která při spalování uvolňuje veškerou energii. Oproti tomu balast (voda a popelovina), i když je obsáhlý v palivu, nemá žádné energetické výnosy. Čím je obsah balastu v palivu menší, tím je palivo kvalitnější a uvolňuje se více tepla na úkor popeloviny a vody. Množství uvolněného tepla popisují: Spalné teplo Q_s a Výhřevnost Q_i . Při chemické reakci hoření paliva obvykle reagují mezi sebou uhlovodíky a kyslík. Produkty hoření jsou teplo, voda a zplodiny hoření.

Spalné teplo Q_s (J) definujeme jako množství tepla, které je uvolněno dokonalým spálením určitého množství paliva, přičemž voda ve spalinách zůstává v kapalně fázi (zkondenzuje). Chemická reakce hoření tak není ochuzená o latentní teplo.

Měrné spalné teplo q_s (J/g) je spalné teplo vztažené na jednotku hmotnosti.

Výhřevnost Q_i (J) je teplo uvolněné dokonalým spálením určitého množství paliva zmenšené o latentní teplo.

Kalorimetrie je část termodynamiky, zkoumající teplo Q . Máme-li dvě tělesa o různých teplotách, dojde mezi nimi k výměně tepla. Výměna bude trvat tak dlouho, dokud si tepla nebudou rovná, $Q_1 = Q_2$. Jak tepelná výměna probíhá a jaký je výsledný stav této výměny, popisuje **kalorimetrická rovnice**. Měření tepelné výměny probíhá v přístroji zvaném **kalorimetr**, v našem případě **kalorimetr s tlakovou kalorimetrickou nádobou**.

Princip měření spočívá v navážení definovaného množství zkoumané látky, jejího následného spálení v kalorimetrické bombě a změření uvolněného množství tepla.

[4] [8]

3.2.4 Postup měření

- a) Kalorimetr IKA C 6000 global standards uvedeme do provozu tak, že ho nejdříve zapojíme do elektrické sítě. Vypínač z pravé strany zařízení přepneme do polohy **ON**. Dále zapneme zařízení sloužící pro stabilizaci teploty (nachází se pod stolem). Po zapnutí, na ovládacím panelu, stiskneme tlačítko zakroužkované na následujícím obrázku (Obrázek 10), tím se kalorimetr uvede do pracovního režimu. Při práci s elektrickými zařízeními dbejte zvýšené opatrnosti, aby nedošlo k úrazu elektrickým proudem.

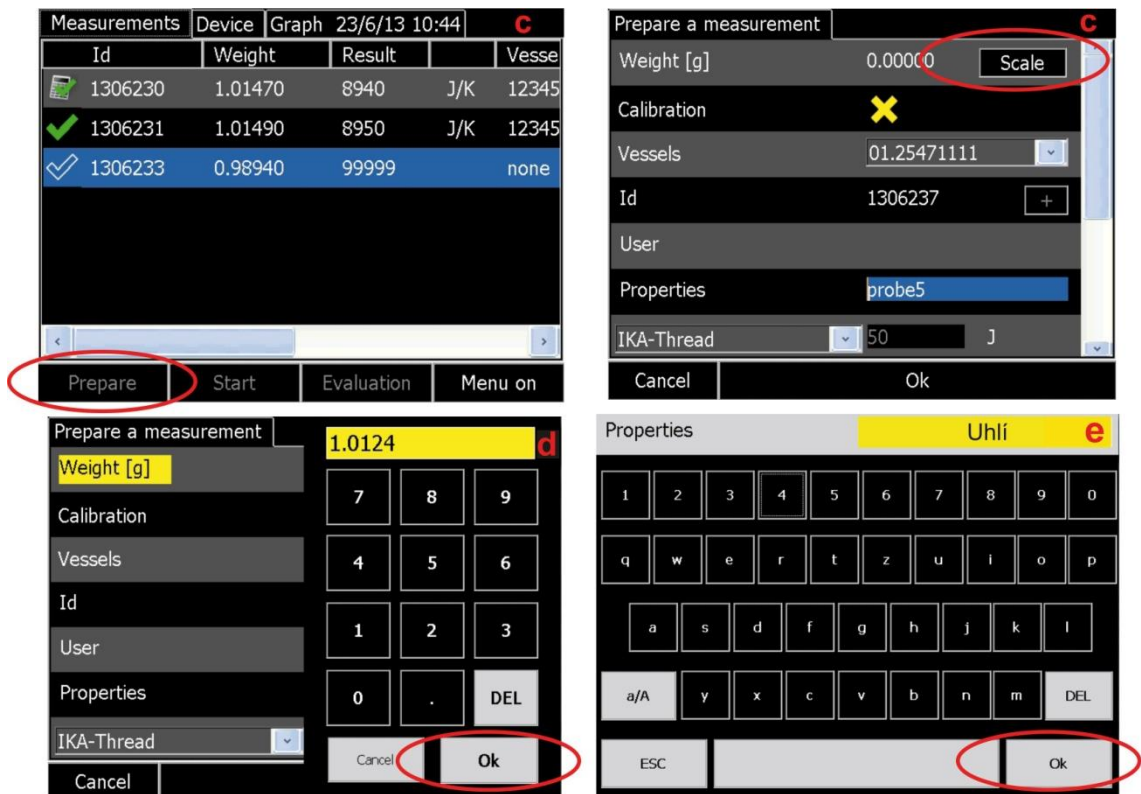


Obrázek 10: Ovládací panel teplotně stabilizačního zařízení

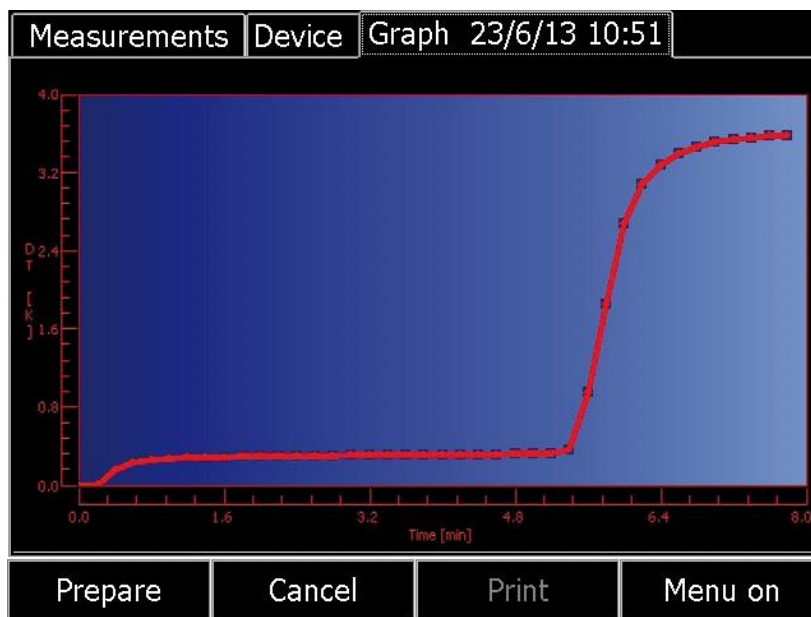
- b) Připravíme si vzorky pro měření. Vždy provádíme spalování s 1g palivového vzorku. Vzorky paliv zvážíme na digitální váze KERN. Po zvážení všech vzorků rozšroubujeme kalorimetrickou bombu a vložíme do skleněné kádinky testovací palivo. Na odporový drátek připojíme bavlněné vlákno a volné konce nasměrujeme do skleněné kádinky. Opatrně uzavřeme kalorimetrickou bombu zašroubováním a připevníme ji do pohyblivého víka kalorimetru. Při manipulaci s kalorimetrickou bombou dbejte zvýšené opatrnosti.
- c) Po upevnění kalorimetrické bomby, software kalorimetru okamžitě bombu rozezná (**vessel**). Zobrazí se displej se základní nabídkou (Obrázek 11), na dolní liště vybereme **Prepare** a tím přepneme nabídku. Následně v horní části toolbaru se zobrazí **Prepare a measurement** a uživatel může začít zadávat data.
- d) První zadáme hmotnost palivového vzorku (Obrázek 11), u záložky **Weight [g]** stiskneme **Scale**. Objeví se virtuální klávesnice, zadáme naši hodnotu a potvrdíme **Ok**.
- e) Abychom dosáhly lepší přehlednosti při našich měření, pojmenujeme si individuálně každé měření (Obrázek 11). To provedeme tak, že klikneme na pole

Id a tam pojmenujeme naše měření. Další parametry v nabídce už neměníme, pro naše účely to není zapotřebí. Vše potvrdíme **Ok** a zmáčkneme pole **Start**. Víko kalorimetru se uzavře a celý proces spalování začne.

- f) Laborant do samotného procesu měření už nemusí zasahovat. Kalorimetr automaticky natlakuje bombu požadovaným tlakem 3MPa a po určité době spálí vzorek paliva. Po skončení měření se víko translačním pohybem otevře. Laborant si zaznamená výsledek měření (hodnotu spalného tepla a TempDiff) a na displeji si zobrazí grafický průběh spalování.
- g) Kalorimetrickou bombu je třeba rozebrat a vymýt její vnitřek. Dbejte zvýšené opatrnosti při čištění, aby nedošlo k jejímu poškození.



Obrázek 11: Zadávání hodnot; c – odpovídá číslování c), d – odpovídá číslování d), a e – odpovídá číslování e) [1]



Obrázek 12: Grafický průběh spalování [1]

3.2.5 Závěr

Proč se jednotlivá spalná tepla od sebe výrazně liší? Vysvětlete průběh závislosti teploty na čase (Obrázek 12), co znamenají jednotlivé části grafu?

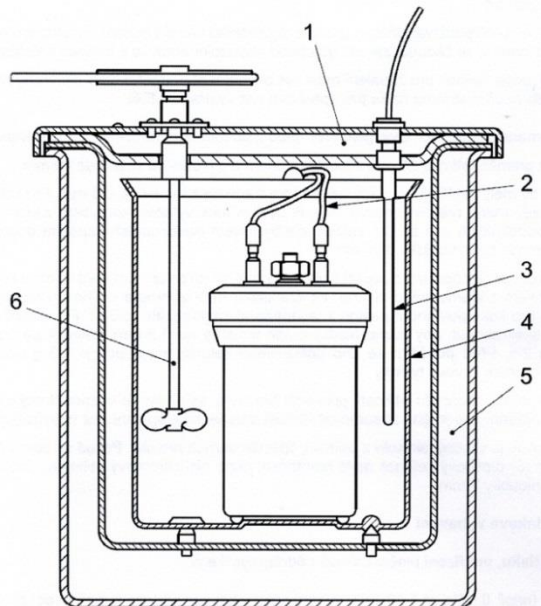
3.3 Návod na měření úlohy pro kalorimetr Parr 1341

3.3.1 Zadání

Na kalorimetru Parr 1341 stanovte spalné teplo dodaného vzorku paliva.

3.3.2 Popis zařízení

Kalorimetr Parr 1341 je zařízení k stanovení spalného tepla jak pevných, tak kapalných látek. Kalorimetr se skládá z termostatu, víka termostatu, kalorimetrické nádoby, kalorimetrické bomby, destilované vody, míchadla kalorimetru, teplotního čidla a elektrických přívodů se svorkami uvnitř kalorimetrické nádoby, potřebných pro zapálení vzorku paliva. Po dobu měření se kalorimetrická bomba nachází uvnitř kalorimetrické nádoby naplněné destilovanou vodou. Termostat je uzavřen víkem.



Obrázek 13: Kalorimetr s kalorimetrickou bombou; 1-víko termostatu, 2-zapalovací přívody, 3-čidlo teploměru, 4-kalorimetrická nádoba, 5-nádobka termostatu, 6-míchadlo.

Na víku se nachází řemenice pro přenos míchacího výkonu z elektromotoru na míchačku uvnitř kalorimetru. Čidlo termostatu je kabelem spojeno s digitálním termometrem. Digitální termometr napájí lithiový článek o napětí 7,2V DC. Na lící straně je umístěn digitální display s přesností 0,001°C. Zapalovací svorky jsou připojeny na regulační transformátor. Na vrchní straně transformátoru je umístěno černé tlačítko zapálení a vlevo od něj indikátor zapálení.

V kalorimetrické bombě dochází k dokonalému spálení testovacího vzorku paliva. Dokonalého spálení docílíme tak, že natlakujeme bombu kyslíkem na přetlak 3MPa. K docílení ještě lepšího spálení kápneme na dno bomby 1ml destilované vody.



Obrázek 14: Rozebnaná kalorimetrická bomba; 1 - tlakový ventil pro vypouštění zplodin hoření, 2 - přípojky pro zapalovací přívody, 3 – rozebnaná kalorimetrická bomba, 4 - kelímek na vzorek paliva, 5 - odporový drátek [2]

Uvnitř kalorimetrické bomby se nachází držák na kelímek pro testovací vzorek. Nad kelímkem je napnutý odporový drátek, který zapálí testovací směs, když jím prochází elektrický proud. Elektrický proud se přivádí na přípojky pro zapálení. Po skončení experimentu, ještě před otevřením bomby, musíme vypustit zplodiny hoření tlakovým ventilem nacházejícím se na vrcholu bomby. [2]

3.3.3 Teorie

Teoretickou část vynecháme, jelikož byla zmíněna v předchozí kapitole 3.2.3 a je totožná.

3.3.4 Postup měření

- a) Na digitální váze odvážíme 1g testovacího vzorku paliva.
- b) Do kalorimetrické bomby vložíme vzorek paliva, bavlněné vlákno připevníme na odporový drátek a jeho volné konce vložíme do kalíšku i s palivem. Bombu uzavřeme (zašroubujeme ji). Kyslíkovou rychlospojku připojíme na příslušné místo na hlavě bomby a nalakujeme ji na 3MPa (z bezpečnostního důvodu to udělá učitel). Opatrně bombu vložíme do kalorimetrické nádoby. Nenaklánějte bombu a opatrně s ní manipulujte.

- c) Do kalorimetrické nádoby nalijte 2000 ($\pm 0,5$) gramů destilované vody. Hmotnost vody by měla být stejná pro každé následující spalování, tolerance $\pm 0,5$ gramů. Jestliže bomba správně těsní (neuniká plyn z bomby), připojte zapalovací kabely na vrchol bomby. Dejte pozor, aby zapalovací kabely nepřišly do kontaktu s míchadlem.
- d) Opatrně uzavřete kalorimetr víkem. Zapněte elektromotor míchačky. Zapněte digitální termometr a ihned odečtěte počáteční teplotu. Odečítejte teploty v jednodominutových intervalech do doby ustálení teplot různých částí kalorimetru. Ustálený stav nastane, když dílčí teplotní změna dvou následujících odečtů je $0,002^\circ\text{C}$ (zhruba po pěti minutách od začátku měření). Odečtěte teplotu ustáleného stavu, která je totožná s teplotou začátku hlavního úseku t_i . Na regulačním transformátoru stiskněte tlačítko zapalování (držte po dobu 3s).
- e) Teplota bude náhle narůstat. Odečítejte teploty v půlminutovém intervalu a zaznamenejte teplotu t_f , která nastane, když rozdíl tří po sobě odečtených hodnot teplot nepřesáhne $0,002^\circ\text{C}$.
- f) Po dosažení t_f dále odečítejte teploty v minutovém intervalu. Tato fáze bude trvat tak dlouho, dokud rozdíl tří po sobě jdoucích měření bude konstantně klesat, většinou to nastane po 6 minutách.
- g) Ukončete měření. Vypněte elektromotor míchačky, sejměte víko kalorimetru. Vyndejte opatrně kalorimetrickou bombu a položte jí na stůl.
- h) Před rozebráním bomby, povolte tlakový ventil a vypusťte spaliny. Rozeberte bombu. Vymyjte všechny části kalorimetrické bomby.

3.3.5 Zpracování naměřených dat

Na základě daných vzorců vypočítejte měrné spalné teplo (J/g) q_s . Pozorovaný teplotní vzestup je dán vztahem

$$\theta = t_f - t_i . \quad (3.1)$$

kde t_f ($^\circ\text{C}$) je teplota na konci hlavního úseku, t_i ($^\circ\text{C}$) přísluší teplotě na začátku hlavního úseku (okamžik zážehu) a θ ($^\circ\text{C}$) je pozorovaný teplotní vzrůst v kalorimetru.

Efektivní tepelná kapacita kalorimetru ε (J/K) je dána rovnicí

$$\varepsilon = \frac{m_{ba} \cdot q_{ba} + Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N}{\theta} , \quad (3.2)$$

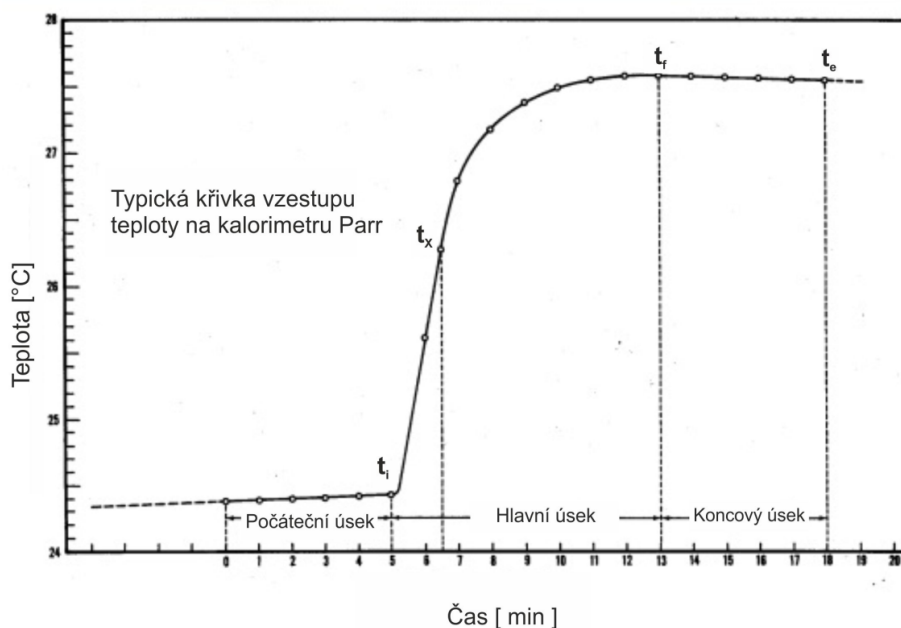
Kde m_{ba} (kg) je hmotnost kyseliny benzoové, q_{ba} (J/g) je certifikované spalné teplo kyseliny benzoové, Q_{fuse} (J) je teplo ze zapálení zapalovacího prostředku (bavlněné vlákno), Q_{ign} (J) je teplo ze zapalovacího drátku, Q_N (J) je podíl tepla uvolněného při vzniku kyseliny dusičné z kapalné vody, plynného dusíku a kyslíku a θ (K) je opravený teplotní vzestup. Hodnoty m_{ba} , q_{ba} jsou známé a jsou uvedené na balení kyseliny benzoové. Pro měrné spalné teplo můžeme psát

$$q_s = \frac{\varepsilon \cdot \theta - Q_{kor}}{m_p}, \quad (3.3)$$

kde

$$Q_{kor} = Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N + Q_S. \quad (3.4)$$

Hodnota Q_N (J) je oprava na reagující dusík během shoření a obdobně Q_S (J) je oprava na reagující síru v chemické reakci hoření. Hodnoty Q_S a Q_N se stanoví chemickým rozbořem testovaného paliva, zkoumá se procentuální podíl síry a dusíku obsažené v palivu. [9]



Obrázek 15: Kalorimetrická křivka [2]

3.3.6 Závěr

Popište, co jste měřením zjistili a vysvětlete, k čemu bylo zapotřebí vypočítat efektivní tepelnou kapacitu kalorimetru.

4. Vyhodnocení dat

4.1 Naměřené vzorky z kalorimetru IKA C 6000 global standards

Aby mohla být data pečlivě statisticky zpracována, tak bylo potřeba každý vzorek změřit dvanáctkrát a všechny hodnoty, zobrazené na displeji zaznamenat. Všechny druhy paliva, poskytnuté katedrou, byly spáleny. Pro měření se odebraly vzorky z více míst (z povrchu, ze středu hromady). U uhlí byly spáleny jak menší povrchové kousky, tak i jádra větších kusů. Aby byla dokázána nezávislost hmotnosti na spalném teple u tohoto kalorimetru, tak byla v jedné ze sérií měření přísně dodržována hmotnost 1g. Oproti tomu u jiné série byly vzorky odměřeny s velkým rozdílem jednotlivých navažovaných hmotností viz. (Tabulka 1) kde

Tabulka 1: Naměřené hodnoty uhlí ořech 2

	uhlív			uhlí		
	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)
1	1,078	2,4537	18069	0,997	2,9251	23690
2	0,94	2,0988	22491	0,992	3,4555	28150
3	1,223	4,0207	26157	1,003	3,0725	24741
4	1,329	3,96	23760	1,004	2,841	22845
5	1,112	3,0974	22139	1,002	2,9547	23811
6	0,846	2,4619	23101	1,003	3,0564	24610
7	1,343	3,924	20085	1,007	2,8632	22955
8	1,266	3,7466	23541	0,996	2,5959	21031
9	1,3	3,85	23590	1,001	2,7277	21995
10	1,052	3,0428	22987	1,009	3,2394	25936
11	0,831	2,4528	23433	1,005	3,3835	27202
12	0,622	1,8339	23358	1,006	2,9521	23886

Uhlív značí sérií po sobě jdoucích měření s výraznou odchylkou navážené hmotnosti a uhlí značí striktní dodržování navážky 1g. Naměřené hodnoty pelet a briket Benko jsou zaznamenány v níže uvedené tabulce (Tabulka 2).

Tabulka 2: Naměřené hodnoty pelet a briket Benko

	pelety			brikety Benko		
	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)
1	0,938	2,2092	18683	0,74	1,6391	17531
2	0,809	1,9052	18662	0,788	1,7509	17597
3	1,149	2,6944	18625	0,464	1,0411	17669
4	1,023	2,4178	18759	0,857	1,9235	17789
5	1,005	2,3593	18630	0,74	1,6395	17535
6	0,824	1,9398	18659	0,573	1,2771	17597
7	0,769	1,8075	18619	0,598	1,3402	17704
8	0,994	2,3329	18625	0,847	1,8953	17732
9	1,065	2,4985	18626	1,225	2,7241	17662
10	0,779	1,8246	18603	0,477	1,0719	17703
11	1,116	2,6216	18656	0,51	1,1381	17593
12	1,256	2,95	18670	0,493	1,112	17777

Tabulka 3 znázorňuje naměřené hodnoty kapalných paliv, v našem případě slunečnicového a řepkového oleje. Lze si všimnout výrazně podobných výsledků spalných tepel obou druhů oleje.

Tabulka 3: Naměřené hodnoty řepkového a slunečnicového oleje

	řepkový olej			slunečnicový olej		
	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)
1	0,935	4,6511	39597	1,045	5,1412	39175
2	0,999	4,9602	39532	1,035	5,0211	38628
3	0,999	4,9269	39265	1,06	5,281	39674
4	1,058	5,2462	39485	1,063	5,2858	39523
5	1,034	5,1121	39366	1,034	5,1209	39435
6	0,996	4,9385	39476	1,041	5,137	39293
7	1,007	4,9972	39511	1,015	4,9808	39070
8	0,997	4,949	39541	1,054	5,214	39349
9	1,026	5,0781	39409	1,072	5,3144	39476
10	1,018	5,0232	39411	1,047	5,2013	39572
11	1,027	5,0922	39445	1,052	5,2114	39408
12	0,971	4,819	39476	1,03	5,061	39116

4.2 Naměřené vzorky z kalorimetru Parr 1341 Plain Jacket

Bylo provedeno 12 měření pro každý druh testovaného paliva, naměřené hodnoty (časové odečty teplot) byly zaznamenány a následně z těchto změřených hodnot byly stanoveny podle kapitoly 3.3.5 výsledné hodnoty uvedené v tabulkách. Efektivní tepelná kapacita ε pro všechna provedená měření byla stanovená kalibrační zkouškou na hodnotu 10337,58 (J/K). Tabulka 4 znázorňuje zjištěné hodnoty pro vzorky uhlí Ořech 2 a Tabulka 5 znázorňuje hodnoty vzorků pelet a briket Benko.

Tabulka 4: Stanovené hodnoty pro uhlí Ořech 2

	uhlí		
	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)
1	1,051	2,222	21805
2	1,06	2,575	25062
3	1,044	2,493	24635
4	1,013	1,983	20186
5	1,001	2,447	25220
6	1,063	2,638	25604
7	1,041	2,264	22396
8	1,034	2,454	24473
9	1,038	2,413	23957
10	1,024	2,243	22581
11	1,029	2,473	24781
12	1,047	2,466	24264

Tabulka 5: Hodnoty pro pelety a brikety Benko

	pelety			brikety Benko		
	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)
1	1,136	2,056	18659	0,996	1,701	17604
2	0,952	1,758	19039	1,07	1,913	18432
3	1,007	1,827	18705	1,02	2,041	20635
4	1,025	1,887	18981	1,008	1,699	17374
5	0,978	1,78	18764	0,996	1,702	17615
6	1,046	1,878	18510	1,05	1,806	17730
7	1,047	1,913	18845	1,019	1,787	18061
8	0,980	1,794	18876	1,030	1,858	18585
9	1,019	1,850	18718	1,023	1,857	18710
10	1,023	1,869	18840	1,013	1,737	17668
11	1,002	1,821	18747	1,021	1,780	17972
12	1,031	1,869	18688	1,033	1,822	18185

Kapalná paliva, slunečnicový olej a řepkový olej, byla změřena stejným způsobem jako předchozí tuhá paliva, výsledky jsou uvedeny v tabulce níže (Tabulka 6).

Tabulka 6: Stanovené hodnoty pro řepkový a slunečnicový olej.

	řepkový olej			slunečnicový olej		
	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)	hmotnost (g)	teplotní vzestup (K)	spalné teplo (J/g)
1	1,02	3,904	39516	1,002	3,858	39752
2	1,036	4,942	49263	1,045	3,992	39440
3	1,053	4,01	39317	1,026	4,049	40746
4	1,025	3,95	39787	1,032	3,951	39527
5	1,029	3,939	39522	1,018	3,912	39675
6	1,027	3,879	38995	1,018	3,92	39756
7	1,029	4,168	41815	1,023	3,937	39724
8	1,037	4,328	43108	1,031	3,977	39818
9	1,036	3,950	39354	1,024	3,974	40061
10	1,027	4,003	40227	1,025	3,935	39643
11	1,031	4,063	40693	1,022	3,936	39741
12	1,031	4,015	40200	1,022	3,946	39844

4.3 Statistická analýza naměřených dat pro oba kalorimetry

V rámci měření bylo analyzováno 12 vzorků hnědého uhlí Ořech 2, pelet, briket Benko, slunečnicového oleje a řepkového oleje. U každého vzorku byly zjištěny veličiny jako hmotnost (g) vzorku, rozdíl teplot (K) a spalné teplo (J/g). Z každého typu vzorku byly zjištěny následující statistické údaje

a) Střední hodnota
$$\bar{Q} = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i}{n} \quad (4.1)$$

b) Výběroví rozptyl
$$\text{var } Q = \frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2}{n-1} \quad (4.2)$$

c) Směrodatná odchylka
$$\text{sd } Q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Q_i - \bar{Q})^2}{n-1}} \quad (4.3)$$

Předpokládejme, že naměřená data spalného tepla jsou z normálního rozdělení. Tento předpoklad lze přijmout, protože vzorky byly vybrány náhodně z více šarží, jejich větší množství a charakter naměřených dat splňuje normální rozdělení. Na data je možno aplikovat test dobré shody, Lilieforsův test, nebo Q-Q test, abychom se přesvědčili o splnění požadavků. Dále byl stanoven 95% konfidenční interval spalného tepla jednotlivých materiálů podle vzorce:

$$Q_{min} \leq \bar{Q} \leq Q_{max}, \quad (4.4)$$

kde:

$$Q_{min} = \bar{Q} - \frac{sd\ Q}{\sqrt{n}} t_{1-\frac{\alpha}{2}(n-1)}, \quad (4.5)$$

obdobně

$$Q_{max} = \bar{Q} + \frac{sd\ Q}{\sqrt{n}} t_{1-\frac{\alpha}{2}(n-1)}, \quad (4.6)$$

Zjištěné střední hodnoty spalného tepla, jejich rozptyl a směrodatné odchylky jsou uvedeny v následující tabulce. (**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**7). [7]

Tabulka 7: Výsledky statistické analýzy pro oba kalorimetry

IKA C 6000 global standards	uhlí	uhlív	brikety Benko	pelety	řepkový olej	slunečnicový olej
střední hodnota Q (J/g)	22726	24238	17657	18651	39460	39310
rozptyl var Q	4038362	4261146	7636	1728	7849	79972
směrodatná odchylka sd Q	2010	2064	87	42	89	283
Q min (J/g)	21449	22926	17602	18625	39403	39130
Q max (J/g)	24003	25549	17731	18678	39516	39490
<hr/>						
Parr 1341 Plain Jacket	uhlí		brikety Benko	pelety	řepkový olej	slunečnicový olej
střední hodnota Q (J/g)	23747		18214	18781	40983	39811
rozptyl var Q	2698385		758624	21027	8193894	111051
směrodatná odchylka sd Q	1643		871	145	2862	333
Q min (J/g)	22703		17661	18689	39164	39599
Q max (J/g)	24791		18768	18873	42802	40022

S pravděpodobností 95 % se střední hodnoty spalného tepla testovaných vzorků paliva budou vyskytovat v rozmezí: $\langle Q_{min}; Q_{max} \rangle$. Jinými slovy, pokud bychom měřili nekonečný počet vzorů paliva, tak by se střední hodnoty všech naměřených hodnot spalného tepla měly vyskytovat v tomto rozmezí. Výsledné hodnoty statistické analýzy v předchozí tabulce (Tabulka 7) jsou překvapivě velmi podobné, což svědčí o přísném dodržování postupu měření na kalorimetru Parr 1341 Plain Jacket. Výběrový rozptyl a směrodatná odchylka testovaných vzorků paliva byla zpravidla větší u kalorimetru Parr 1341 Plain Jacket, což vypovídá, že lidský faktor se výrazně podílel na přesnosti

měření. Analýza dále potvrzuje, že nejmenší spalné teplo u obou typů kalorimetru mají brikety Benko, následují pelety, uhlí, slunečnicový olej a největší spalné teplo má olej řepkový. Nejmenší směrodatné odchylky vykazovaly pelety a brikety Benko. To znamená, že palivo z biomasy je homogennější. Je tvořené určitým procentuálním množstvím různých typů dřevin. Tato paliva se vyznačují nízkým podílem vody a balastu. Paliva nevykazují při hoření výraznějších výkyvů uvolňujícího se tepla. Tím jsou šetrnější k životnímu prostředí. Oproti tomu uhlí vykazovalo výrazně velikou směrodatnou odchylku pravděpodobně způsobenou nečistotami, přítomnými v tomto druhu paliva. Spalné teplo u rostlinných olejů bylo obdobné a výrazně vyšší než u jiných testovaných vzorků paliva, přesně jak jsem předpokládal. Jediné co mě překvapilo, byla veliká směrodatná odchylka u řepkového oleje, které bylo testováno na kalorimetru Parr 1341. Jediným vysvětlením může být, že testovaný olej byl kontaminovaný či chyba měření.

Výhody kalorimetru IKA C 6000 global standards jsou autonomní chod, rychlost a přesnost měření, dodržování stejných podmínek při procesu měření, možnost provedení velkého množství měření a zobrazení výsledků na displeji. Jeho nevýhody jsou vysoká pořizovací cena, odstávka při poruše řídicího softwaru a obtížná manipulace s přístrojem

K výhodám kalorimetru Parr 1341 Plain Jacket patří, že je jednoduchý na měření, relativně přesný, snadný na údržbu, lze lehce pochopit princip jeho měření, je ideální k výuce studentů a je relativně levný. K nevýhodám patří jeho dlouhá doba měření, snadná ovlivnitelnost měření lidským faktorem a nestejnorodé podmínky u jednotlivých měření.

5. Závěr

Úkolem této práce bylo čtenáře blíže seznámit jak teoreticky, tak posléze i prakticky s problematikou stanovování spalného tepla pomocí dvou různých a generačně rozdílných typů kalorimetru. Konkrétně pomocí modernějšího automatizovaného kalorimetru IKA C 6000 global standard a manuálního staršího kalorimetru Parr 1341 Plain Jacket. V úvodu byl obecně vysvětlen obor kalorimetrie, dále byly popsány druhy různých paliv a jejich následné rozdělení. Kromě toho byl stručně nastíněn průběh hoření.

Druhá kapitola pojednává již konkrétně o obou typech kalorimetrů. Oba byly detailně popsány, dále byly detailně popsány fyzikální principy kalorimetrie, na základě kterých přístroje měří a stanovují tak spalné teplo jednotlivých druhů paliv. Byla uvedena pravidla normy, která je nutno dodržovat, aby byla měření přesná.

Třetí kapitola je již praktickou částí bakalářské práce, kde byly plně využito teoretických znalostí z předchozích kapitol. Dále bylo popsáno, jakým způsobem byla paliva zpracovávána. Nedílnou součástí bylo vytvořit stručné návody na měření úloh, které byly provedeny.

Ve čtvrté kapitole byly prezentovány výsledky naměřených dat z obou kalorimetrů a bylo popsáno jejich statistické zpracování. Závěrem byly výsledky měření z obou kalorimetrů interpretovány a mezi sebou porovnány.

Seznam použité literatury

- [1] **IKA, Neotec s.r.o.** *Spalný kalorimetr IKA C6000, manuál k přístroji.*
- [2] **Parr.** *Spalný kalorimetr Parr Instrument: 1341, manuál k přístroji.*
- [3] **DVOŘÁK, V., ŠULC, J., URBÁŠEK, J., 2005.** *Technická měření - návody na cvičení. Liberec: TUL.*
- [4] **STŘEDA, I., 2009.** *Základy rovnovážné termodynamiky. Vyd. 3. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 174 s. ISBN 978-80-7372-459-7.*
- [5] **TULKA, J., PIRKL, S., 2011.** *Termika: učební text pro předmět Fyzika I. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 45 s. ISBN 978-80-7395-405-5.*
- [6] **VOŠTA, J., MACÁK, J., MATĚJKA, Z., 1999.** *Energetika: učební text pro předmět Fyzika I. 1. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 249 s. ISBN 80-708-0358-4.*
- [7] **LITSCHMANNOVÁ, M.,** *Vybrané kapitoly z pravděpodobnosti, [online] VŠB-TU Ostrava, dostupné z:*
http://mi21.vsb.cz/sites/mi21.vsb.cz/files/unit/vybrane_kapitoly_pravdepodobnost.pdf
- [8] **KOSTELIĆ, A., 1975.** *Nauka o toplini. Školska knjiga, Zagreb, 436 s.*
- [9] **ČESKÁ TECHNICKÁ NORMA (ČSN ISO 1928), 2010.** *Tuhá paliva – Stanovení spalného tepla kalorimetrickou metodou v tlakové nádobě a výpočet výhřevnosti. Vyd. 3. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví.*
- [10] **Obrázek 1 [online] dostupný z:**
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Kalorimetr#/media/File:Kalorimetr.png>