

PRÓBA OSZACOWANIA NIEPEWNOŚCI POMIARÓW PARAMETRÓW KINETYKI UTLENIANIA CZĄSTEK STAŁYCH

JAKUB MAKOWSKI¹

Przemysłowy Instytut Motoryzacji

Streszczenie

W artykule podjęto próbę oszacowania niepewności pomiarów parametrów kinetyki utleniania cząstek stałych (PM), powstających podczas spalania paliwa w silnikach o zapłonie samoczynnym. Kinetykę procesu charakteryzują dwa podstawowe parametry: energia aktywacji E_a i stała szybkości k_0 utleniania PM. Wartości tych wielkości można m.in. wyznaczać na podstawie grawimetrycznego pomiaru ubytku masy PM podczas ich spalania. Przebieg procesu utleniania PM istotnie zależy od powtarzalności warunków procesowych, która wpływa na wartości wyznaczanych parametrów kinetyki. Parametry E_a i k_0 mają podstawowe znaczenie w badaniach symulacyjnych i analizie procesu utleniania (spalania) PM; mają one podstawowe znaczenie przy opracowaniu technologii regeneracji samochodowych filtrów spalin. Dla ww. potrzeb konieczne jest wyznaczenie wartości parametrów E_a i k_0 o określonej wiarygodności; wymaga to przeprowadzenia analizy statystycznej wyników pomiarowych. Poniżej przedstawiono procedurę obróbki statystycznej pomiarów oraz oszacowane wartości ww. parametrów, uzyskanych na podstawie eksperymentalnych badań kinetyki utleniania PM.

Na stanowisku badawczym do grawimetrycznych badań utleniania PM uzyskano ok. 1000 przebiegów zarejestrowanych w różnych warunkach procesowych. Na potrzeby referatu wybrano – w oparciu o ustalone kryteria - serię wyników pomiarowych; wyniki te poddano testowi statystycznemu Dixona, którego zadaniem jest eliminacja ze zbioru danych wyników obciążonych błędami nadmiernymi. Przy założeniu rozkładu normalnego oraz konkretnego poziomu ufności obliczono niepewność oraz podano wynik pomiaru będący średnią arytmetyczną poszczególnych wyników z podaniem przedziału niepewności. W wyniku analizy statystycznej wyznaczono wiarygodne wartości parametrów E_a i k_0 oraz ich niepewności przy założonym poziomie ufności.

W celu dodatkowej weryfikacji obliczonych wartości parametrów E_a i k_0 przeprowadzono test statystyczny polegający na odrzucaniu wartości tych parametrów wykraczających poza obszar wyznaczony w oparciu o założony poziom ufności i odchylenie standardowe serii pomiarów. Przeprowadzony test potwierdził poprawność oszacowania niepewności i pozwolił na sformułowanie wniosków.

Słowa kluczowe: cząstki stałe, utlenianie, kinetyka, niepewność pomiaru

¹ Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Ośrodek Jakości ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa
-mail: j.makowski@pimot.org.pl, tel. 22 777 70 65

1. Wstęp

We współcześnie realizowanych pracach rozwojowo – badawczych istnieje szereg metod pozwalających ocenić poprawność merytoryczną wykonanych pomiarów. W wielu wypadkach, w zastosowaniach rynkowych, metody te wymagane są w celu obiektywnego wykazania wiarygodności i miarodajności prowadzonych przez laboratorium badań. Do metod zapewniających wysoką jakość badań można zaliczyć m.in. zapewnienie spójności pomiarowej, walidację metody badawczej oraz oszacowanie niepewności pomiaru. Każda z wymienionych metod określa niezależną cechę pomiaru.

Spójność pomiarowa oraz walidacja metody badawczej pozwalają odpowiedzieć na pytania, czy pomiary zostały wykonane w sposób zapewniający powiązanie mierzonych wielkości z międzynarodowym systemem wzorców miar, oraz czy zastosowana metoda badań daje wyniki porównywalne z wynikami uzyskanymi innymi metodami (np. znormalizowanymi). Natomiast analiza niepewności pomiaru pozwala określić (często w sposób probabilistyczny) statystyczną wiarygodność pomiarów.

Ze względu na charakter pomiarów oraz zwykle ograniczony czas i zakres badań, często szacowanie niepewności pomiaru zostaje zastąpione uproszczonym rachunkiem błędów. Najczęściej w badaniach poznawczych i innowacyjnych uwaga koncentruje się uzyskanych wynikach badań, ich interpretacji i wnioskach z analizy wyników; zwykle w takich przypadkach analiza wiarygodności uzyskanych wyników nie należy do priorytetów badawczych.

Szczególnie trudnymi, pod względem oszacowania niepewności wyniku pomiarów, są wieloparametryczne badania przekrojowe, w których wyniki zależą od licznych czynników oraz przyjętej metodyki badawczej. Do tego rodzaju badań należą eksperymentalne, grawimetryczne badania kinetyki utleniania cząstek stałych. W dostępnej literaturze problemu [np. 2, 3, 4] opisano badania symulacyjne prowadzone na podstawie założonych wartości parametrów kinetyki utleniania. Wartości przyjmowane w modelach symulacyjnych regeneracji filtrów spalin wymagały weryfikacji eksperymentalnej. Badania parametrów kinetyki utleniania PM były prowadzone w Polsce w ramach projektu badawczego KBN nr 4 T12D 026 29. W opublikowanych dotychczas pracach [6 ÷ 17] przedstawiono wyniki częściowe oraz w pracy [1] wyniki całościowe ujmujące korelacje między warunkami procesowymi (symulującymi warunki rzeczywiste podczas regeneracji filtra PM), a parametrami kinetyki utleniania PM. Duża liczba wykonanych pomiarów oraz wyznaczone na ich podstawie liczne wartości parametrów kinetyki utleniania umożliwiają ich analizę statystyczną oraz oszacowanie niepewności wyznaczonych wartości parametrów E_a i k_p .

2. Grawimetryczne badania kinetyki utleniania cząstek stałych

Procedurę grawimetrycznej metody badania kinetyki utleniania PM oraz właściwe dla niej stanowisko badawcze dokładnie opisano w pracy [1]. Poniżej przedstawiono metodę grawimetrycznych badań kinetyki utleniania PM oraz skrótowo opisano budowę i funkcjonowanie unikalnego stanowiska, wykorzystywanego do przeprowadzania tych badań.

2.1. Metoda grawimetrycznego badania kinetyki utleniania PM

W większości przypadków kinetykę procesu utleniania PM w samochodowych filtrach spalin opisuje się jedną z postaci empirycznego równania Arrheniusa

$$k = k_0 \cdot r_{O_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad (2.1)$$

where:

k	– szybkość utleniania PM;
k_0 [s ⁻¹]	– stała szybkości utleniania PM;
r_{O_2} [kmol O ₂ /kmol of oxidizer]	– udział molowy (objętościowy) tlenu w utleniaczu;
E_a [MJ/kmol]	– energia aktywacji utleniania PM;
R [MJ/(kmol×K)]	– uniwersalna stała gazowa;
T [K]	– temperatura utleniania izotermicznego.

W równaniu Arrheniusa (2.1) uwzględnione są wielkości, charakteryzujące warunki procesowe, w których przebiega utlenianie PM.

Istotnym założeniem jest określenie temperatury występującej w czynniku eksponencjalnym (wzór 2.1). W pracy [1] oraz późniejszych publikacjach przyjęto, iż temperatura T występująca w równaniu (2.1) jest równa temperaturze utleniacza T_u . Założenie to wynika z obserwacji temperatury procesu, który jest inicjowany i początkowo przebiega izotermicznie w temperaturze T_u ; ta faza procesu jest wykorzystywana w procedurze wyznaczania wartości E_a i k_0 . W związku z powyższym, podstawiając za T we wzorze (2.1) T_u i z logarytmowaniu stronami, uzyskuje się równanie postaci:

$$\ln k = \ln(k_0 \cdot r_{O_2}) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_u} \quad (2.2)$$

które po zastosowaniu podstawień:

$$y = \ln k \quad (2.3a)$$

$$x = \frac{1}{T_u} \quad (2.3b)$$

$$a = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \quad (2.3c)$$

$$b = \ln(k_0 \cdot r_{O_2}) \quad (2.3d)$$

sprowadza się do równania linowego:

$$y = a \cdot x + b \quad (2.4)$$

Powyższa procedura została opisana m.in. w [5] i była kluczową przesłanką decydującą o grawimetrycznym charakterze badań kinetyki utleniania PM. Analizując podstawienia (2.3) można zauważyć, że we wzorze (2.4) wartościami poszukiwanymi są współczynnik

kierunkowy prostej a oraz wyraz wolny b ; natomiast wartości x oraz y są mierzone bezpośrednio podczas eksperymentu.

Szybkość utleniania PM w zadanych warunkach procesowych oblicza się z zależności:

$$k = \frac{m_{PMk} - m_{PMp}}{m_{PMj} \Delta t} \quad (2.5)$$

gdzie:

m_{PMp} [g] – początkowa masa cząstek stałych;

m_{PMk} [g] – końcowa masa cząstek stałych;

$m_{PMj} = 1$ g – referencyjna masa PM;

Δt [s] – czas potrzebny na utlenienie masy cząstek stałych $\Delta_{mPM} = m_{PMk} - m_{PMp}$.

W wyrażeniu (2.5) występuje czynnik $m_{PMj} = 1$ g, który pozwala uniezależnić szybkość utleniania k oraz stałą kinetyki utleniania k_0 od początkowej masy PM. Dzięki założeniu $m_{PMj} = 1$ g, uzyskane wyniki można odnosić do dowolnej masy utlenianych PM.

Wyznaczenie wartości parametrów E_a i k_0 na podstawie zależności (2.4) wymaga przeprowadzenia co najmniej dwóch eksperymentów utleniania PM w dwóch różnych temperaturach, przy zachowaniu takich samych pozostałych warunków procesowych. Z dwóch eksperymentów uzyskuje się dane x i y w równaniu (2.4). Rozwiązując układ dwóch równań z dwoma niewiadomymi wyznacza się parę wartości: E_a i k_0 . W ogólnym przypadku przeprowadzając n eksperymentów w n różnych temperaturach i identycznych pozostałych warunkach procesowych, można uzyskać $n - 1$ par wartości E_a i k_0 .

2.2. Stanowisko do grawimetrycznych badań kinetyki utleniania PM

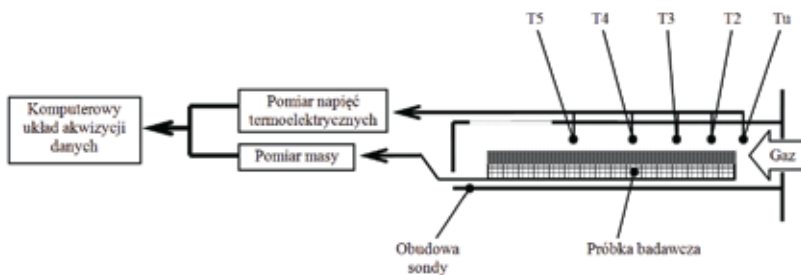
Dla potrzeb realizacji opisanej procedury wyznaczenia parametrów kinetyki utleniania PM zbudowano stanowisko badawcze do grawimetrycznych badań kinetyki utleniania PM (projekt badawczy KBN nr 4 T12D 026 29) – rys. 2.1. Na stanowisku przeprowadzono ok. 1000 eksperymentów w różnych warunkach procesowych, dowolnie definiowanych przez użytkownika.

Na rysunku 2.2 przedstawiono schemat sondy pomiarowej z umieszczoną próbką badawczą oraz zaznaczonymi termoparami mierzącymi temperaturę utleniacza: bezpośrednio przed próbką – T_u oraz nad próbką – $T2 \div T5$. Próbkę badawczą stanowi podłoże filtrujące (pozyskane z oryginalnego filtra) z powierzchniowo nałożoną warstwą PM.

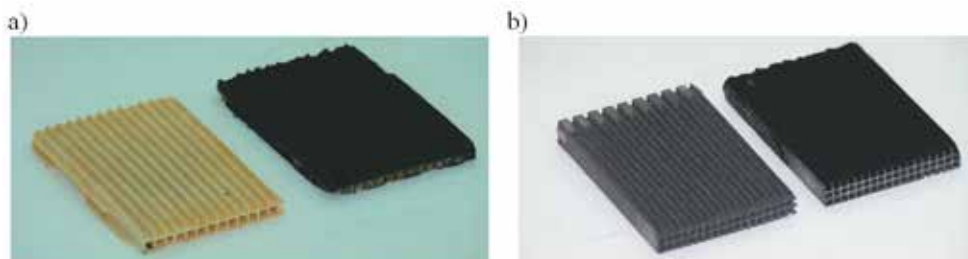
Stanowisko pokazane na rys. 2.1 umożliwiała realizację pomiarów na próbkach wyciętych z monolitów filtrujących wykonanych z ceramiki kordierytowej (oznaczonej jako CKF) lub z węgliku krzemu (SiC). Widok próbek wykonanych z ceramiki kordierytowej i z węgliku krzemu pokazano odpowiednio na rys. 2.3 a, b.



Rys. 2.1. Widok ogólny stanowiska do gravimetrycznych badań kinetyki utleniania PM [16]



Rys. 2.2. Schemat sondy pomiarowej z próbką badawczą [16]



Rys. 2.3. Podłoża pomiarowe (z lewej strony) oraz gotowe próbki badawcze z naniesionymi modelowymi PM (z prawej strony);

a) wykonane z ceramiki kordierytowej,

b) wykonane z węgla krzemu (SiC) [16]

2.3. Przykładowe wyniki badań eksperymentalnych

Przykłady przebiegów utleniania PM zarejestrowanych podczas badań na omawianym stanowisku pokazano na rys. 2.4. Na rys. 2.4a pokazano przebieg procesu utleniania modelowych PM na podłożu z ceramiki kordierytowej, zaś na rys. 2.4b podobny proces przeprowadzony na podłożu z SiCw identycznych warunkach procesowych:

- temperatura utleniacza $T_u = 873$ K;
- objętościowe natężenie przepływu utleniacza $\dot{V} = 1$ m³/h;
- molowy udział tlenu $r_{O_2} = 21\%$;
- stężenie NO₂ – 50 ppm;
- (modelowe) PM o masie ok. 1 g spreparowano z sadzy technicznej o oznaczeniu N550 oraz niewielkiej ilości oleju napędowego.

Na zarejestrowanych przebiegach (rys. 2.4) wyraźnie widać wpływ cech termofizycznych podłoża próbki na przebieg utleniania PM, tj. na czas trwania utleniania i postacie przebiegów temperatury.

Podobne, do powyżej opisanych, przebiegi z ok. 1000 eksperymentów [1] posłużyły do wyznaczenia wartości parametrów kinetyki utleniania E_a i k_θ wg opisanej procedury. Wyniki badań wykazały silną, nieliniową zależność kinetyki utleniania PM od objętościowego natężenia przepływu utleniacza \dot{V} , którego wartość nie jest bezpośrednio uwzględniana w równaniu Arrheniusa. Badania wykazały także nieliniową zależność kinetyki utleniania PM od stężenia NO₂ w utleniaczu – gazu o silnych właściwościach utleniających, występującego w spalinach silników ZS.

Wyniki pomiarów grawimetrycznych w wytypowanych przekrojach badawczych opisano w publikacjach [1] oraz [6 ÷ 17]. W publikacjach [1] oraz [16] podjęto próbę analizy czynników błędotwórczych; analiza ta wykazała, że czynniki te nie miały większego wpływu na charakter wyznaczonych zależności

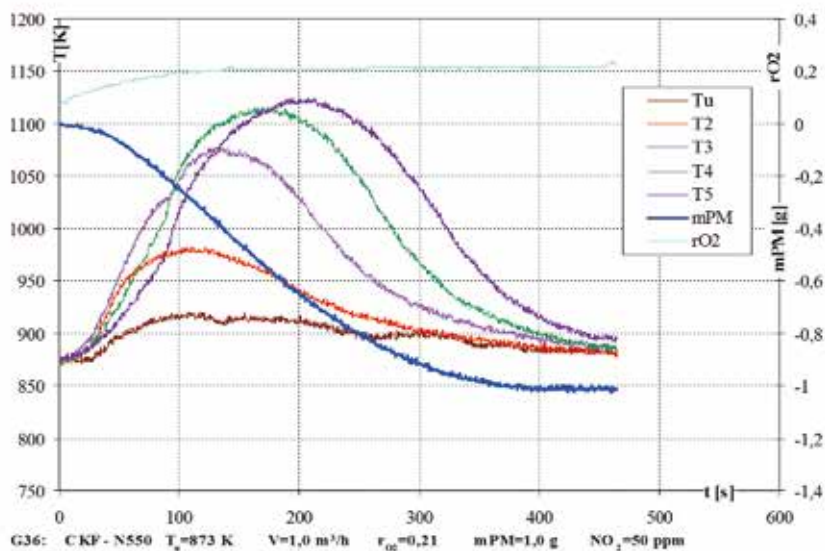
W toku prac związanych z obróbką i analizą kolejnych wyników badań pojawił się problem oszacowania niepewności pomiarów. W dalszej części opisano zastosowaną metodę oszacowania, przyjęte założenia upraszczające oraz wyniki obliczeń i ich interpretację.

3. Oszacowanie niepewności pomiaru metodami statystycznymi

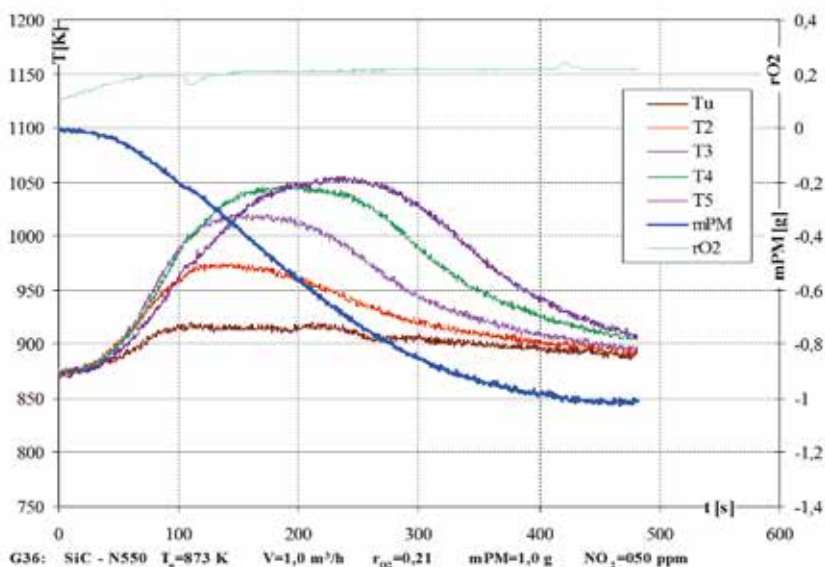
Jak wspomniano wcześniej, jednym z kluczowych elementów pozwalających ocenić merytoryczną wartość wykonanych pomiarów jest oszacowanie niepewności jako cechy pomiarów ilościowych. Podstawowym celem takiego oszacowania jest ocena wiarygodności wykonanych pomiarów.

Z drugiej strony elementy szacowania niepewności pomiarów wymagane są również na poziomie międzynarodowym w dokumentach normatywnych takich np. jak norma [S1] ustanawiająca wymagania organizacyjne i techniczne dla laboratoriów badawczych. Wymagania z zakresu szacowania niepewności pomiarów znalazły również

a)



b)



Rys. 2.4. Przykłady zarejestrowanych procesów utleniania – eksperymentów prowadzonych w identycznych warunkach pomiarowych

a) dla próbek na podłożach wykonanych z ceramiki kordierytowej,
b) dla próbek na podłożach wykonanych z węgliką krzemu (SiC). [16]

odzwierciedlenia w innych wytycznych [S2, S3] często zbieżnych lub doprecyzowujących wymagania normy [S1]. Podstawowym wymaganiem w stosunku do laboratoriów badawczych odnośnie niepewności pomiarowej jest identyfikacja źródeł niepewności, o ile nie istnieje metoda pozwalająca jednoznacznie oszacować niepewność.

W zakresie pomiarów ilościowych istnieją dwie grupy metod oszacowania niepewności pomiarów – metody typu A, będące metodami opartymi na teorii prawdopodobieństwa oraz metody typu B, które w swoim założeniu nie wykorzystują rachunku prawdopodobieństwa. Metody typu A oraz B zostały szerzej omówione w [S2] i [S4].

Obliczenie niepewności pomiaru wymaga zastosowania metody typu A, w której podstawowym i najczęściej stosowanym narzędziem wykorzystywanym jest rachunek prawdopodobieństwa prowadzący do określenia wartości średniej z wykonanych pomiarów oraz określenia przedziału niepewności. Klasycznym podejściem dla serii n pomiarów przy czym $n > 30$ jest obliczenie odchylenia standardowego średniej arytmetycznej i zastosowanie dobranej rozkładu prawdopodobieństwa:

$$s_r = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.1)$$

gdzie:

n – liczba próbek;

s – odchylenie standardowe serii pomiarów obliczane ze wzoru:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3.2)$$

gdzie:

x_i – wartość i -tej próbki;

\bar{x} – wartość średniej arytmetycznej z n próbek.

Wartość niepewności pomiaru jest iloczynem wartości s_r uzyskanej z zależności (3.1) oraz współczynnika (zwyczajowo oznaczonego k , tu oznaczonego k_{rp}) wynikającego z przyjętego poziomu ufności dla założonego rozkładu prawdopodobieństwa. Wynik takiego pomiaru można przedstawić następująco:

$$X = \bar{x} \pm k \cdot s_r \quad (3.3)$$

W przypadku założenia normalnego rozkładu prawdopodobieństwa wartość parametru k_{rp} można odczytać z tablic rozkładu normalnego. W przypadku pomiarów o $n < 30$ istnieje możliwość zastosowania rozkładu t-Studenta zamiast rozkładu normalnego.

Decyzja o doborze rozkładu prawdopodobieństwa oraz poziomu ufności zależy każdorazowo do osoby opracowującej dane. Istnieją przypadki, w których nie można założyć rozkładu normalnego, a np. prostokątny. Ponadto istnieją przypadki, w których uzasadnione jest zastosowanie innej wartości niż średnia arytmetyczna jako wynik pomiaru.

Przykładowo jeżeli w wyniku pomiaru stwierdzono, że wartość mediany odbiega od wartości średniej oraz przeprowadzono badania metodą dokładniejszą, w których stwierdzono, że wynik pomiaru zbliżony jest do wartości mediany, a nie wartości średniej, jako wynik pomiaru należy przyjąć wartość mediany jako zweryfikowaną poprawną wartość pomiaru. Każdorazowo jednak decyzja w kwestii przedstawienia wyniku pomiaru oraz oszacowania niepewności należy do osoby opracowującej dane pomiarowe.

Ponadto należy zaznaczyć, że otrzymane z obliczeń wartości zależą od obranego podejścia do zebranych danych. Przykładowo do serii danych można zastosować elementy filtracji danych, tak aby odrzucić wyniki odstające. W tym celu sformułowano szereg testów statystycznych.

Na potrzeby niniejszej pracy zastosowano test statystyczny Dixona (zwany również testem Q) opisany m. in. w [18]. Zastosowanie testu Dixona pozwala w łatwy sposób zweryfikować i odrzucić skrajne wartości odstające. W celu wykonania testu Dixona należy posegregować dane w kolejności rosnącej lub malejącej. Następnie wybiera się wartości skrajne i poddaje testowi wykorzystującego wartość kolejnej próbki oraz rozrzut danych. W zależności od wielkości zbioru danych, kolejną próbkę dobiera się jako następną w kolejności lub odległą o 1 lub 2 pozycje od próbki badanej. Takie działanie pozwala w dużych zbiorach danych uniknąć sytuacji w której np. dwie kolejne próbki są obciążone błędem nadmiernym. Przykładowo mając próbki ułożone w kolejności od x_1 do x_n przy czym $x_i \leq x_{i+1}$ dla zbioru danych $on > 14$ oraz badaniu testem podlega próbka x_1 , aby obliczyć rozrzut zbioru należy skorzystać z zależności:

$$R_{1 \rightarrow n} = x_{n-2} - x_1 \quad (3.4a)$$

oraz analogicznie przy badaniu próbki x_n :

$$R_{n \rightarrow 1} = x_n - x_3 \quad (3.4b)$$

Obliczając wartości krytyczne testu w takiej sytuacji korzysta się z zależności:

$$Q_{\min} = \frac{x_3 - x_1}{R_{1 \rightarrow n}} \quad (3.5a)$$

oraz analogicznie dla x_n :

$$Q_{\max} = \frac{x_n - x_{n-2}}{R_{n \rightarrow 1}} \quad (3.5b)$$

Obliczone wartości krytyczne porównuje się z wartościami podanymi w tablicach testu Dixona w zależności od liczby n i przyjętego poziomu ufności. Jeżeli wartości parametrów Q obliczonych ze wzorów (3.5) są większe od wartości odczytanej z tablicy testu Dixona, próbkę można odrzucić jako obciążoną błędem nadmiernym. Badanie według opisanej powyżej procedury można powtarzać do wyeliminowania wszystkich próbek obciążonych błędem nadmiernym. Test Dixona opisany w [18] pozwala na zbadanie tym testem zbioru danych liczącego do 100 próbek.

Z uwagi na fakt, iż opisany powyżej test Dixona nie wymaga obliczania wartości średniej

oraz odchylenia standardowego można zastosować go do wstępnej analizy statystycznej i weryfikacji wyników i ewentualnego wykrycia wartości obciążonych błędami nadmiernymi. Prosty test Dixona nie jest jednak jedynym testem pozwalającym odrzucić próbki jako nie spełniające określonych kryteriów. W analizie statystycznej często spotyka się testy oparte o wartość średnią oraz wartość odchylenia standardowego. W odróżnieniu od filtracji danych, którą można przeprowadzić w oparciu o przyjęte kryteria, zastosowanie testów statystycznych może służyć poprawie jakości wyników oraz zwiększeniu ich dokładności w kontekście jednoznacznego przedstawienia wyniku pomiaru.

4. Niepewność pomiarów grawimetrycznych badań parametrów kinetyki utleniania cząstek stałych

W przypadku badań parametrów kinetyki utleniania możliwe było wykorzystanie metody typu A z zastosowaniem klasycznej metody obliczania wartości średniej oraz podania wyniku pomiaru w postaci wartości średniej arytmetycznej z niepewnością obliczoną w oparciu o odchylenie standardowe średniej arytmetycznej w odniesieniu dla założonego poziomu ufności.

W celu dokonania obliczeń dokonano wyboru zbioru danych poddawanych dalszej analizie. Do podstawowego zbioru danych zostały wybrane wartości parametrów E_a i k_0 uzyskane na podstawie eksperymentów przeprowadzonych w temperaturze utleniacza $T_u = 873$ K. Wybór parametrów kinetyki utleniania tylko dla jednego punktu temperaturowego podyktowany był istotnym wpływem temperatury na proces i wartości ww. parametrów. Wpływ ten szeroko opisano oraz poddano analizie w modelu symulacyjnym w pracy [1]. Ponadto wybrano próbki, z eksperymentów prowadzonych przy objętościowym natężeniu przepływu \dot{V} na poziomie 1 oraz 2 m³/h i molowym udziale $r_{O_2} = 21\%$ tlenu w utleniaczu ze względu na niewielkie różnice w wartościach kinetyki uzyskanych z analizy pomiarów w tych warunkach eksperymentalnych. Dodatkową przesłanką przemawiającą za nieuwzględnieniem natężenia przepływu był fakt, iż nie występuje ono we wzorze Arrheniusa (2.1). Ponadto w oparciu o te same przesłanki zdecydowano o nieuwzględnieniu w wyborze danych do analizy statystycznej, rodzaju podłoża na którym zachodziło utlenianie. Takie podejście zaowocowało koniecznością przeprowadzenia testu statystycznego, który pozwoliłby na zweryfikowanie czy przyjęte założenie nie wpływają negatywnie na strukturę danych. Zestawienie losowych poszczególnych wyników pomiarów przedstawiono w tabelicy 4.1. Należy zaznaczyć, że przedstawione w tabelicy 1 dane mają charakter par liczb uzyskanych w wyniku analizy tych samych eksperymentów; przykładowo w pozycji 1 ($n = 1$) przedstawione wartości E_a oraz k_0 są parą liczb, którą należy uwzględniać prowadząc np. testy statystyczne. Jeśli w wyniku testu statystycznego odrzuca się i -tą wartość E_a to również ze zbioru danych usuwa się odpowiadającą jej wartość k_0 .

Ze względu na dokonane założenia podczas wyboru próbek do zbioru podstawowego, dane przedstawione w tabelicy 4.1 poddano testowi Dixona wg procedury opisanej pokrótce w rozdziale 3 oraz w pracy [18]. Podczas testu założono najczęściej występujący w analizie niepewności pomiarów ilościowych poziom ufności wynoszący 95%. Na tej podstawie

oraz dla liczby próbek $n = 62$ dokonano odczytu parametru Q testu Dixona z tablicy zamieszczonej w pracy [18]. Test zakończył się wynikiem negatywnym tzn. nie odrzucono żadnej próbki jako obciążonej błędem nadmiernym.

Tablica 4.1. Parametry kinetyki utleniania wybrane do obliczenia niepewności pomiaru

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
E_a [MJ/(kmolK)]	53,1	50,8	54,5	53,3	51,8	55,4	52,1	51,0	49,6	47,6	45,6	45,1	44,4	48,5
k_0 [1/s]	12,4	10,6	12,2	10,5	11,2	12,9	13,4	10,4	11,5	9,8	12,2	9,8	12,2	14,5
n	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
E_a [MJ/(kmolK)]	51,8	50,1	47,8	46,9	45,9	51,9	45,3	54,6	46,8	51,1	48,6	45,2	49,8	47,0
k_0 [1/s]	11,5	12,9	15,5	13,7	5,6	11,6	5,1	13,6	6,1	10,6	8,2	5,1	8,8	6,0
n	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
E_a [MJ/(kmolK)]	49,5	48,8	54,3	53,8	49,4	49,0	51,0	51,9	48,8	47,9	52,3	50,2	49,3	49,0
k_0 [1/s]	9,3	8,3	14,3	13,2	14,5	9,3	11,0	12,7	14,1	10,7	19,6	11,1	18,6	13,1
n	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56
E_a [MJ/(kmolK)]	45,9	47,2	46,6	46,1	51,8	53,6	49,7	51,3	50,1	51,1	49,1	51,4	56,0	51,3
k_0 [1/s]	15,0	14,0	12,9	11,6	15,7	12,1	10,3	11,1	9,3	10,9	8,2	10,9	11,4	12,7
n	57	58	59	60	61	62								
E_a [MJ/(kmolK)]	50,9	52,9	50,3	47,9	48,9	46,6								
k_0 [1/s]	12,2	7,7	18,9	15,8	17,8	11,3								

Tablica 4.2. Obliczone wartości estymatorów wyników pomiarów

Parametr	E_a [MJ/(kmolK)]	k_0 [1/s]
Średnia arytmetyczna	49,8	11,7
Mediana	49,8	11,6
Dominanta	51,8	12,2
Odchylenie standardowe eksperymentalne	2,8	3,1
Odchylenie standardowe średniej arytmetycznej	0,4	0,4

Zestaw danych z tablicy posłużył obliczeniu wartości średniej z pomiarów, odchylenia standardowego eksperymentalnego z zależności (3.2) oraz odchylenia standardowego średniej arytmetycznej z zależności (3.1). Ponadto wyznaczono wartość mediany oraz dominanty wyników pomiarów. Wartości uzyskane z przeprowadzonych obliczeń przytoczono w tablicy 4.2. Na podstawie wykonanych obliczeń oraz po przyjęciu rozkładu normalnego błędów pomiarowych dla poziomu ufności równego 95% można było podać wynik pomiaru:

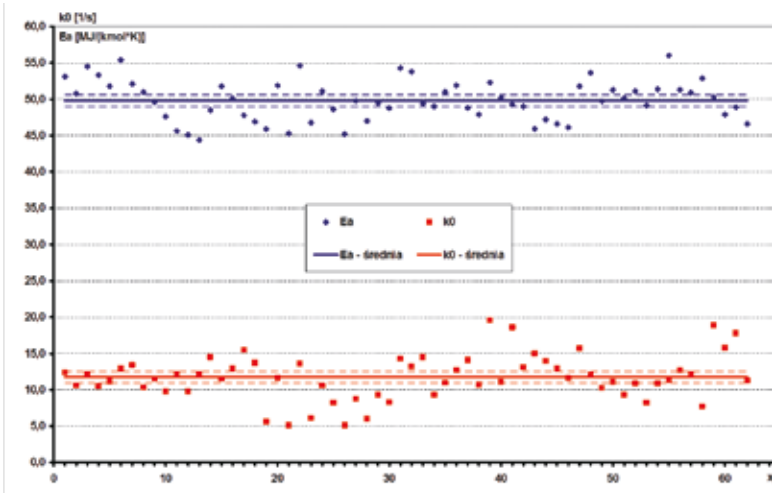
$$E_a = 49.8 \pm 0.8 \text{ and } k_0 = 11.7 \pm 0.8$$

Analizując uzyskaną niepewność pomiarów należy stwierdzić, iż w przypadku parametru stałej szybkości utleniania k_0 niepewność pomiaru jest znacznie większa niż niepewność pomiaru energii aktywacji E_a . Fakt ten związany jest ze znaczącą w porównaniu do wartości średniej stałej k_0 , wartością jej odchylenia standardowego poszczególnych eksperymentów. Duża wartość odchylenia standardowego spowodowana jest metodą obliczenia k_0 z przekształconego wzoru (2.3d), który zawiera logarytm naturalny. W związku z tym nawet nieznaczna zmiana parametru b we wzorze (2.3d) oznacza istotną zmianę wartości k_0 .

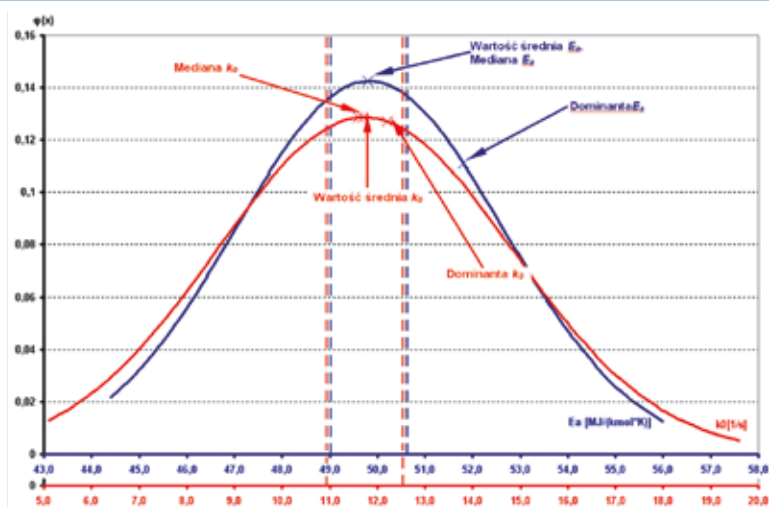
Otrzymane wyniki pomiaru wraz z wynikami poszczególnych pomiarów przedstawiono na rys. 4.1. Punktami barwy ciemnoniebieskiej zaznaczono poszczególne wartości pomiarów energii aktywacji E_a . Ciągłą linią barwy ciemnoniebieskiej zaznaczono wartość średnią E_a , zaś linią przerywaną zaznaczono obliczony przedział niepewności pomiarów E_a . Punktami koloru czerwonego oznaczono poszczególne wyniki pomiarów stałej szybkości utleniania k_0 . Czerwona linia ciągła oznacza wartość średnią k_0 , zaś czerwone linie przerywane oznaczają przedział niepewności pomiaru k_0 .

Na rys. 4.2. przedstawiono uzyskane na podstawie obliczeń funkcje gęstości prawdopodobieństwa rozkładów normalnych wartości parametrów kinetyki utleniania. Rysunek 4.2. obrazuje różnicę między rozkładami wartości E_a oraz k_0 . Rozkład prawdopodobieństwa dla parametru k_0 jest bardziej równomierny oznacza to, że prawdopodobieństwa wystąpienia poszczególnych wyników w zbiorze podstawowym, nie różnią się znacząco. Na rysunku 4.2. zaznaczono ponadto medianę oraz dominantę wyników parametrów kinetyki utleniania cząstek stałych. Liniami przerywanymi na rys. 4.2. zaznaczono przedziały niepewności wartości średnich poszczególnych parametrów kinetyki utleniania.

Otrzymane wyniki parametrów kinetyki jako wartości średnie wzięte z serii pomiarów z wyznaczoną w opisany sposób niepewnością pomiaru są w pełni do zaakceptowania z punktu widzenia kryteriów przedstawionych np. w [S2] oraz mogą posłużyć dalszym pracom, przykładowo w modelach symulacyjnych itp.



Rys. 4.1. Wyniki pomiarów parametrów kinetyki



Rys. 4.2. Funkcje gęstości prawdopodobieństwa parametrów kinetyki utleniania PM

Otrzymane wyniki poddano weryfikacji obliczeniowej stosując filtrację wyników pomiarów polegającą na iteracyjnym odrzuceniu ze zbioru danych wyników, które nie mieszczą się w przedziale wyznaczonym przez k_{rp} -krotne odchylenie standardowe eksperymentalne (dla poziomu ufności 95% i rozkładu normalnego $k_{rp} = 2$). Po odrzuceniu 5-ciu par wyników, powtórzono filtrację odrzucając 4 pary wyników. Powtarzając procedurę filtracji ośmiokrotnie uzyskano przefiltrowany zbiór danych liczący 44 wyniki (odrzucone pary wyników zaznaczono szarym tłem w tabelicy 4.1), dla których powtórzono obliczenia wartości średniej i odchylenia standardowego średniej arytmetycznej. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabelicy 4.3.

Porównując wyniki zamieszczone w tabelicach 4.2 i 4.3 widać, że wartości średnie nie uległy znaczącej zmianie w stosunku do wyników niefiltrowanych. Istotnemu bo o niemalże 42% (dla k_0) zmniejszeniu uległa wartość odchylenia standardowego eksperymentalnego. Fakt ten jednak nie przełożył się na proporcjonalne zmniejszenie odchylenie standardowe średniej arytmetycznej ze względu na zmniejszenie liczności zbioru danych z $n_1 = 62$ do $n_2 = 44$.

Wynik pomiaru uzyskany z danych poddanych filtracji można przedstawić zatem analogicznie jak dla danych niefiltrowanych w postaci:

$$E_a = 50.1 \pm 0.6 \text{ and } k_0 = 11.6 \pm 0.6$$

Dla porównania danych z populacji podstawowej z populacją przefiltrowaną sporządzono wykresy funkcji gęstości prawdopodobieństw dla każdego z parametrów kinetyki utleniania.

Tablica 4.3. Obliczone wartości estymatorów przefiltrowanych wyników pomiarów

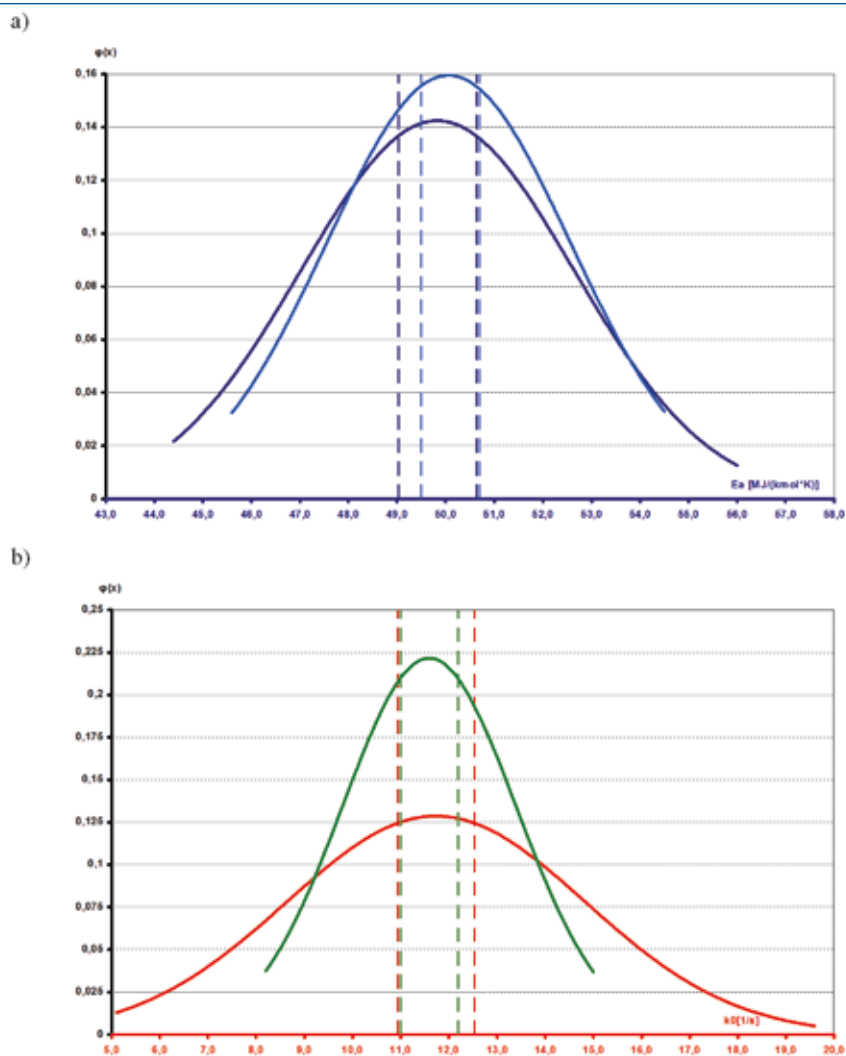
Parametr	E_a [MJ/(kmołK)]	k_p [1/s]
Średnia arytmetyczna	50,1	11,6
Mediana	50,1	11,5
Dominanta	46,6	12,2
Odchylenie standardowe eksperymentalne	2,3	1,8
Odchylenie standardowe średniej arytmetycznej	0,3	0,3

Na rys.4.3a zestawiono odpowiednio funkcje gęstości prawdopodobieństwa dla wartości E_a . Linia ciemnoniebieską zaznaczono przebieg gęstości prawdopodobieństwa danych podstawowych, zaś krzywą w kolorze jasnoniebieskim oznaczono funkcję gęstości prawdopodobieństwa danych przefiltrowanych. Analogicznie na rysunku 4.3 b zaznaczono kolorem czerwonym przebieg funkcji gęstości prawdopodobieństwa podstawowego zbioru wartości k_p , zaś kolorem zielonym oznaczono funkcję gęstości prawdopodobieństwa wyznaczoną dla zbioru przefiltrowanego. Rysunek 4.3b wyraźnie pokazuje skutek zastosowania filtracji danych. Funkcja gęstości prawdopodobieństwa danych przefiltrowanych jest znacznie bardziej skupiona tzn. wartości zbliżone do wartości średniej uzyskują największe wartości prawdopodobieństwa wystąpienia w zbiorze danych pomiarowych.

Obliczone w pokazany sposób wyniki z danych przefiltrowanych również spełniają kryteria zawarte w [S2] dotyczące szacowania niepewności pomiaru. Nieznaczne różnice między wynikami uzyskanymi ze zbioru podstawowego i przefiltrowanego potwierdzają stwierdzenie o przydatności wyników obliczonych ze zbioru podstawowego do dalszych prac badawczo - rozwojowych. Uzyskane wyniki pozwalają również stwierdzić, iż wyniki uzyskiwane opisaną metodą grawimetrycznych badań parametrów kinetyki utleniania nie posiadają na tyle istotnej niepewności, iż można by zakwestionować podawane w publikacjach [1, 6 ÷ 17] wyniki oraz ich charakter jako niemiarodajne.

Należy stwierdzić jednak, że wyniki obliczone z populacji przefiltrowanej, choć ich niepewność jest nieznacznie mniejsza, nie powinny być traktowane jako wyniki o lepszej dokładności lub wiarygodności i miarodajności. Fakt zmniejszenia przedziału niepewności spowodowany był wyłącznie zastosowaniem filtracji w oparciu o k_{pp} -krotność odchylenia standardowego eksperymentalnego. Przy założeniu innej wartości poziomu ufności tendencja zmniejszająca przedziału nieufności mogłaby być większa, jednak w wyniku filtracji odrzucono by więcej próbek, przez co wnioskowanie o większej dokładności takich wyników uzyskanych na podstawie małej populacji mogłoby nie odpowiadać rzeczywistości.

Ze względu na losowość procesu utleniania oraz losowy charakter popełnianych w trakcie pomiarów niedokładności i błędów, większe zbiory danych prezentują bogatszy i wiarygodniejszy materiał merytoryczny. Do dalszych prac należy odpowiedź na pytanie o wpływ parametrów eksperymentalnych w rodzaju objętościowego natężenia przepływu lub zawartości tlenu w utleniaczu, na wartość niepewności pomiaru.



Rys. 4.3. Funkcje gęstości prawdopodobieństwa danych ze zbioru podstawowego i przefiltrowanego:
a) energii aktywacji E_a ,
b) stałej szybkości utleniania k_0

5. Podsumowanie

W niniejszym artykule zaprezentowano rezultaty oszacowania niepewności wybranych wyników badań parametrów kinetyki utleniania uzyskanych w wyniku pomiarów prowadzonych na stanowisku do grawimetrycznych badań kinetyki utleniania PM.

Wspomniane stanowisko badawcze wraz z procedurą badawczą zostały pokrótce opisane w artykule z uwzględnieniem wybranych najważniejszych czynników mających wpływ na wyniki pomiarów. Wcześniejsze publikacje z tego zakresu, do czynników wpływających na wyniki pomiarów zaliczyły zarówno parametry występujące we wzorze Arrheniusa jak i parametry eksperymentalne nie występujące w tym wzorze. Z tego względu zaistniała potrzeba oszacowania niepewności związanej z wyznaczonymi parametrami kinetyki utleniania PM.

W niniejszej pracy podjęto próbę oszacowania niepewności pomiarów metodami statystycznymi. Wybrane do analizy dane poddano testowi statystycznemu Dixona, pozwalającemu odrzucić wyniki pomiarów obarczone błędami nadmiernymi, oraz przeprowadzono obliczenia średniej arytmetycznej i odchylenia standardowego średniej arytmetycznej. Obliczenia pozwoliły na ocenę wiarygodności wyznaczonych parametrów kinetyki utleniania PM w zdefiniowanych warunkach procesowych. Wartości te mogą znaleźć zastosowanie w pracach eksperymentalnych oraz symulacyjnych związanych z kinetyką utleniania cząstek stałych w warunkach przepływowych tj. analogicznych do tych jakie panują w samochodowych filtrach spalin.

Literatura

- [1] NAGÓRSKI Z.: *Badania eksperymentalne i symulacyjne mechanizmów termochemicznych autoregeneracji samochodowych filtrów spalin*. Projekt badawczy KBN nr 4 T12D 026 29.
- [2] FIELD M. A., GILL D. W., MORGAN B. B., HAWKSLEY P. G. W.: *Combustion of Pulverized Coal*. BCURA Leatherhead, Cheroy and Sons Ltd., 1967.
- [3] MOGAKA Z. N., WONG V. W., SHAHED S. M.: *Performance and Regeneration Characteristics of a Cellular Ceramic Diesel Particulate Trap*. SAE Paper No. 820272, 1982.
- [4] OPRIS C., JOHNSON J. H.: *A 2-D Computational Model Describing the Heat Transfer, Reaction Kinetics and Regeneration Characteristics of a Ceramic Diesel Particulate Trap*. SAE Paper No. 980546, 1998.
- [5] TABIŚ B.: *Zasady inżynierii reaktorów chemicznych*. WNT, Warszawa 2000, ISBN 83-204-2481-X
- [6] NAGÓRSKI Z.: *Investigation of the PM oxidation kinetics by various oxidizers*. Silniki spalinowe, PTNSS-2009-SC2-086, 2009, str. 208-218
- [7] NAGÓRSKI Z.: *Grawimetryczna metoda badania kinetyki utleniania cząstek stałych*. Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów, 1(73)/2009, ISSN 1642-347X
- [8] NAGÓRSKI Z.: *Badania wpływu podłoża filtra na kinetykę utleniania cząstek stałych utleniaczem zawierającym NO_2* . Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów, 2(78)/2010, ISSN 1642-347X
- [9] MAKOWSKI J., NAGÓRSKI Z.: *Eksperymentalne badania szybkości utleniania cząstek stałych w funkcji temperatury*. Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów, 1(73)/2009, ISSN 1642-347X
- [10] MAKOWSKI J., NAGÓRSKI Z.: *Analiza wpływu masy cząstek stałych na kinetykę ich utleniania*. Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów, 2(78)/2010, ISSN 1642-347X
- [11] MAKOWSKI J., NAGÓRSKI Z.: *Wpływ sposobu preparowania próbek pomiarowych na parametry kinetyki utleniania PM*. Zeszyty Naukowe Instytutu Pojazdów, 1(82)/2011, ISSN 1642-347X

- [12] JANISZEWSKI A., NAGÓRSKI Z., TEODORCZYK A.: *Experimental Determination of the Activation Energy of PM Oxidation during Regeneration*. 20th International Symposium on Combustion Processes, September 3–5, 2007, Pułtusk.
- [13] NAGÓRSKI Z.: *Symulacyjne badania procesów regeneracji w samochodowym filtrze spalin*. Prace Naukowe Politechniki Radomskiej – Transport, No. 1(15) ISSN 1230-7823, 2002.
- [14] NAGÓRSKI Z., TEODORCZYK A., BERNHARDT M.: *Regeneracja samochodowych filtrów spalin – tendencje rozwojowe, modelowanie, badania symulacyjne*. Wydział Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej, ISBN 83-919377-0-4, 2004.
- [15] NAGÓRSKI Z., TEODORCZYK A.: *An Experimental Study of the Kinetics of Soot Combustion*. 32nd International Symposium on Combustion, Institute Combustion, McGill University, Montreal, Canada, 2008.
- [16] MAKOWSKI J.: *Wpływ składu utleniacza na proces i parametry kinetyki utleniania cząstek stałych*. Praca dyplomowa - magisterska złożona i obroniona na Wydziale Samochodów i Maszyn Roboczych Politechniki Warszawskiej, 2012.
- [17] MAKOWSKI J., NAGÓRSKI Z.: *Gravimetric investigations of PM oxidation kinetics on catalytic coated silicon carbide bases*. Archivum Combustionis, Vol. 31 (2011) No. 4, Warsaw, ISSN 0208-4198
- [18] VERMA S. P., QUIROZ-RUIZ A.: *Critical values for six Dixon tests for outliers in normal samples up to sizes 100, and applications in science and engineering*. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 23, núm. 2, Mexico City, 2006.
- [19] Praca zbiorowa pod. red. P. KONIECZKI i J. NAMIEŚNIKA: *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*. WNT Warszawa, 2010, ISBN 978-83-204-3255-8
- [20] BIALAS S.: *Metrologia techniczna z podstawami tolerowania wielkości geometrycznych dla mechaników*. OWPW, Warszawa, 1999, ISBN 83-7207-114-4
- [21] ARENDARSKI J.: *Niepewność pomiarów*. OWPW, Warszawa, 2006, ISBN 978-83-781-4071-9

Standards and other normative acts

- [S1] PN-EN ISO/IEC 17025:2005/Ap1:2007 – *Ogólne wymagania dotyczące kompetencji laboratoriów badawczych i wzorcujących (General requirements for the competence of testing and calibration laboratories)*.
- [S2] EA-4/16: *Wytyczne EA dotyczące wyrażania niepewności w badaniach ilościowych (EA guidelines on the expression of uncertainty in quantitative testing)*.
- [S3] ILAC G17:2002: *Wprowadzenie problematyki niepewności pomiarów w badaniach w związku z wejściem do stosowania normy ISO/IEC 17025 (Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025)*.
- [S4] *Wyrażanie niepewności pomiaru. Przewodnik (Expression of the uncertainty of a measurement result. A guidebook)*. Główny Urząd Miar (Central Office of Measures), 1999.
- [S5] *Międzynarodowy słownik podstawowych i ogólnych terminów metrologii (International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology)*. Główny Urząd Miar (Central Office of Measures), 1996; International vocabulary of metrology – Basic and general concepts and associated terms (VIM).