

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-4-40-41>**ИЗМЕРЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ТЕПЛА НА ДИАТЕРМИЧЕСКОМ КАЛОРИМЕТРЕ СЖИГАНИЯ БЕЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО НАГРЕВА КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО СОСУДА**

© Лев Борисович Машкинов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова РАН, г. Черноголовка, Россия; e-mail: mashkinov@ism.ac.ru

Статья поступила 27 июля 2018 г. Поступила после доработки 22 февраля 2019 г. Принята к публикации 25 февраля 2019 г.

Предложен способ измерения количества теплоты на диатермическом калориметре сжигания, основанный на заправке калориметрического сосуда при комнатной температуре и размещении его в измерительной ячейке (прибор предварительно выводится на постоянную температуру) без нагрева в отдельном термостате. Введение «холодного» сосуда в ячейку и последующее выделение реакционного тепловыделения практически взаимно уравновешиваются, что снижает нагрузку на терморегулятор калориметра. Отметим, что при этом регистрируется не только импульсное тепловыделение, но и тепловыделение неограниченной длительности, а исключение термостата предварительного нагрева существенно упрощает конструкцию прибора.

Ключевые слова: количество теплоты; диатермический калориметр; ячейка; импульсное тепловыделение.

MEASUREMENT OF THE AMOUNT OF HEAT USING A DIATHERMIC COMBUSTION CALORIMETER WITHOUT PREHEATING OF THE CALORIMETER VESSEL IN A THERMOSTAT

© Lev B. Mashkinov

Merzhanov Institute of structural macrokinetics and materials science, RAS, Chernogolovka, Russia; e-mail: mashkinov@ism.ac.ru

Received July 27, 2018. Revised February 22, 2019. Accepted February 25, 2019.

A new method for measuring the amount of heat on the diathermic combustion calorimeter is presented. The method is based on filling the calorimeter vessel at room temperature and placing of the vessel in the measuring cell of the calorimeter (calorimeter is preliminary brought to a constant temperature) without preheating of the vessel in an isolated thermostat. Placing of a "cold" vessel into the cell and subsequent release of the reactive heat virtually balance each other, thus reducing the load on the temperature controller of the calorimeter. Note that not only pulse, but also the heat release of unrestricted continuance is recorded. Elimination of the preheating thermostat obviously simplifies the device design. The method has been patented.

Keywords: heat amount; diathermic calorimeter; cell; pulse heat release.

Быстродействующий калориметр сжигания (БКС) применяют для измерения тепловыделения при различных физико-химических процессах, например, самораспространяющемся высокотемпературном синтезе (СВС). С его помощью также определяют теплотворную способность энергетического топлива (твёрдого, жидкого, газообразного) [1 – 3].

Обычно в БКС используют печь предварительного нагрева калориметрического сосуда, ко-

торый затем помещают в измерительную калориметрическую ячейку. При уменьшении теплового потока до регулярного (экспоненциального) режима (рис. 1, точка *Б*) происходит инициирование реакции в сосуде, рост теплового потока до его повторного спада и регуляризации (точка *Г*). Это позволяет автоматически вычитать «хвосты» экспонент (области *МБЕ*, *КГД*), сокращая тем самым время измерения.

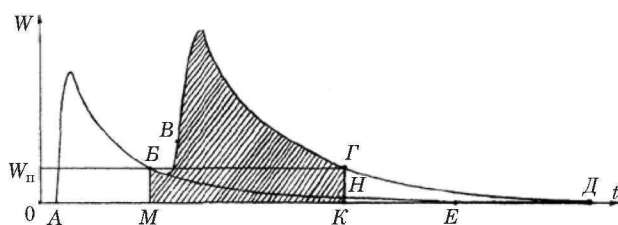


Рис. 1. Зависимость $U(t)$ при традиционном способе измерения

Помимо БКС часто используют автоматический калориметр сжигания (АКС) [2–5], конструктивно выполненный аналогично. В качестве преобразователя теплового импульса в напряжение в нем применяют батареи термопар. Недостаток АКС — низкая надежность, связанная с трудностью электрической изоляции батарей термопар (до 1000 шт.) от измерительной ячейки и массивного блока. В случае нарушения электрического контакта даже одной термопары резко возрастает погрешность измерения.

Существует конструкция калориметра с водяным термостатированием [4], при котором воду до начала измерения прокачивают насосом из отдельной емкости с поддерживаемой постоянной температурой. Однако это значительно усложняет конструкцию прибора.

Предлагаемый метод значительно упрощает конструкцию калориметра за счет исключения термостатируемой печи предварительного нагрева калориметрического сосуда с веществом и программирования процесса измерения. Ход измерения отображается на дисплее прибора в виде графика (рис. 2), на котором нулевое значение теплового потока соответствует температуре калориметра 32 °С.

Чтобы не перегружать аналого-цифровой преобразователь, выходное напряжение усилителя $U \sim W(t)$ ограничили 9 В (точка А). Калориметрический сосуд нагревался и наступал регулярный (экспоненциальный) режим (точка В). Соответствующее ему пороговое значение $W_n \sim W_{n1}$ ранее было найдено экспериментально и составило 0,2 В. Погрешность измерения тепловыделения не превышает $\pm 0,2\%$.

В точке В автоматически инициировался исследуемый тепловой процесс в сосуде и «запускалось» интегрирование теплового потока (заштрихованная область между временными интервалами t_1 и t_2). Значение интеграла обозначим Q_1 . Реакционное тепловыделение и интегрирование соответствующего сигнала продолжались между t_2 и t_3 . В точке D вновь наступал регулярный режим охлаждения калориметрического сосуда до постоянной рабочей температуры прибора (по абсолютной величине $W_{n1} = W_{n2}$ и прекращалось интегрирование потока (значение интеграла Q_2).

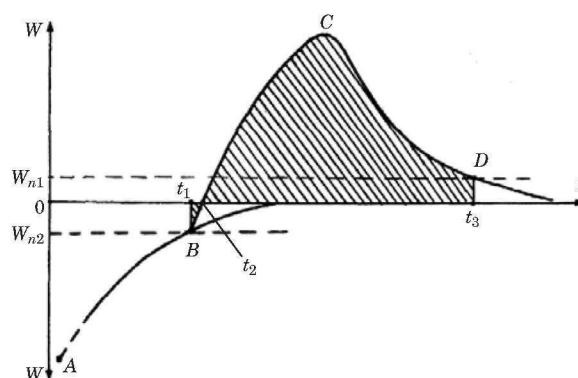


Рис. 2. Процесс измерения по предлагаемому методу без предварительного нагрева

Интегралы (количество теплоты) «хвостов» экспонент нагрева и охлаждения находили по формуле:

$$Q_3 = 2K \int_0^{\infty} W_n e^{-t/\tau} dt,$$

где K — калибровочный коэффициент; W_n — порог регуляризации; τ — постоянная времени калориметра.

Количество теплоты в «хвостах» экспонент Q_3 может быть найдено и экспериментально.

Полное значение измеренного количества теплоты получали суммированием $Q_1 + Q_2 + Q_3$.

Таким образом, предложенный подход позволяет упростить конструкцию калориметра и повысить точность измерения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2504744 РФ, МПК G01K 17/00. Способ измерения импульса тепла / Машкин Л. Б.; заявитель и патентообладатель ИСМАН. — № 2011117810/28; заявл. 03.05.2011; опубл. 20.01.2014. Бюл. № 2.
2. А. с. 637732 СССР. Способ измерения импульса тепла / Гальперин Л. Н., Колесов Ю. Р., Неганов А. С.; заявитель Отделение института химической физики АН СССР. — № (21)21.21469/18-10; заявл. 04.04.1975; опубл. 15.12.1978. Бюл. № 46.
3. **Frauenfelder R.** New automatic heat flow calorimeter / Rev. Sci. Instrum. 1978. N 49(4). P. 452 – 455.
4. **Кальве Э., Праг А.** Микрокалориметрия. — М.: Иностранная литература, 1963.
5. **Анатычук Л. И., Лусте О. Я.** Микрокалориметрия. — Львов: Изд. Львовского государственного университета, 1981.

REFERENCES

1. RF Pat. 2504744, IPC G01K 17/00. Measuring method of pulse heat / Mashkin L. B.; applicant and patentee ISMAN. — N 2011117810/28; appl. 03.05.2011; publ. 20.01.2014. Byull. N 2 [in Russian].
2. USSR Inventor's Certificate 637732. A method of measuring the pulse heat / Halperin L. N., Kolesov Yu. R., Neganov A. S.; applicant Institute of chemical physics. — N (21)21.21469/18-10; appl.04.04. 1975; publ. 15.12.1978. Byull. N 46 [in Russian].
3. **Frauenfelder R.** New automatic heat flow calorimeter / Rev. Sci. Instrum. 1978. N 49(4). P. 452 – 455.
4. **Calvet E., Prat A.** Microcalorimetry. — Moscow: Inostrannaya literatura, 1963 [Russian translation].
5. **Anatychuk L. I., Luste O. Ya.** Microcalorimetry. — Lvov: Izd. Lvov. gos. univ., 1981 [in Russian].