

МЕТРОЛОГІЯ ТА ПРИЛАДИ



НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЖУРНАЛ

5 2011

УДК 536.62

КВАЗІДИФЕРЕНЦІЙНИЙ КАЛОРИМЕТР ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ



ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ



Л. Декуша, кандидат технічних наук, завідувач відділу,
Л. Воробйов, кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник,
Т. Грищенко, доктор технічних наук, провідний науковий співробітник,
З. Бурова, науковий співробітник,
О. Назаренко, директор науково-технічного центру енергетичного приладобудування,
 Інститут технічної теплофізики НАН України,
О. Мазуренко, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри,
 Національний університет харчових технологій, м. Київ.

Запропоновано принцип дії та конструкцію квазидиференційного калориметра теплового потоку. Наведено основні технічні характеристики розробленого бомбового калориметра КТС-4 для визначення теплоти згоряння органічних палив та речовин.

The paper proposed the principle of operation and construction of the quasidifferential heat flow calorimeter. The study presents basic technical descriptions of the developed bomb calorimeter KTC-4 for heat combustion of organic fuels and materials determination.

БУДОВА ТА ОСНОВНІ ПРОБЛЕМИ БОМБОВИХ КАЛОРИМЕТРІВ ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ

Для визначення теплоти згоряння палив та хімічних речовин традиційно використовують ентальпійні водяні бомбові калориметри, однак останніми роками для таких вимірювань набувають поширення калориметри теплового потоку або кондуктивні калориметри [1–4].

У ІТТФ НАН України розроблено та виготовлено на замовлення низки підприємств кілька моделей таких калориметрів [1, 5]. Калориметри теплового потоку марки КТС містять у собі калориметричну чутливу оболонку, вмонтовану в термостатований блок, і розташовану в ній комірку з реакційною посудиною — калориметричною бомбою. Вихід калориметричної оболонки з'єднано зі входом вимірювально-

обчислювальної системи, яка вимірює та опрацьовує сигнали. Прилад має вентилятор, який обдуває зовнішню поверхню калориметричного блока для охолодження. Розміщений на поверхні останнього електричний нагрівач слугує виконавчим елементом системи терморегулювання, яка за сигналом перетворювача температури регулює електричну потужність нагрівача так, щоб підтримувати постійною температуру калориметричного блока. Під час вимірювань у калориметричній бомбі розміщують зразок досліджуваного матеріалу та заповнюють її киснем, установлюють бомбу в комірку, а після стабілізації температури в калориметрі підпалюють зразок. Теплота, що виникає у результаті згоряння зразка, проходить через калориметричну чутливу оболонку, внаслідок чого вона генерує сигнал, пропорційний

тепловому потоку, який надходить до вимірювально-обчислювальної системи, що здійснює його вимірювання та інтегрування сигналу. Інтегральне значення сигналу від моменту підпалювання зразка до моменту повторної стабілізації температури в калориметрі є пропорційним кількості теплоти, що виділилася в реакційній посудині.

Кондуктивні калориметри порівняно з традиційними водяними мають декілька переваг — вони не потребують кондиціювання та точного зважування води, легко автоматизуються, не потребують спеціальних приміщень для експлуатації. Але такі прилади мають і недоліки — неконтрольовані зміни за температурою та швидкістю повітря, що обдуває калориметричний блок, інші зовнішні неконтрольовані збурення призводять до змін сигналу калориметричної оболонки, внаслідок чого збільшується похибка вимірювань.

Добре відомим способом боротьби із впливом зовнішніх збурень є використання диференційної схеми підключення чутливих елементів [6—8]. Мікрокалориметр теплового потоку типу Кальве містить масивний термостатований блок з теплоізолюваною поверхнею, в якому розташовані дві однакові за розмірами та конструктивним виконанням калориметричні чутливі оболонки, всередині яких розміщені однакові комірки з реакційними посудинами, причому для зменшення впливу нестабільних зовнішніх факторів термобатареї чутливих калориметричних оболонок з'єднані диференційно. Така схема підходить здебільшого для мікрокалориметрів, оскільки для неї характерна обмеженість верхньої границі вимірюваної теплової потужності внаслідок того, що система термостатування теплоізолюваного масивного блока не здатна відводити значну кількість теплоти, що виділяється в реакційній посудині. Крім того, наявність двох однакових комірок призводить до збільшення габаритів та маси термостатованого блока та всього пристрою [9]. Ці недоліки особливо наочно проявляються у разі спроби конструювання диференційного бомбового калориметра за класичною схемою у випадку використання бомб, що за розмірами відповідають вимогам чинних стандартів до маси проб палив [10, 11].

ПРИНЦИП ДІЇ ТА БУДОВА

КВАЗІДИФЕРЕНЦІЙНОГО КАЛОРИМЕТРА

Для вирішення зазначених протиріч запропоновано квазидиференційний калориметр теплового потоку, в якому компенсаційна комірка та чутлива оболонка мають значно менші розміри ніж основні комірка та оболонка.

Загальну будову калориметра показано на рис. 1.

Тепловий блок приладу має калориметричну чутливу оболонку 1, яку вмонтовано в термостатований блок 2. Система термостатування блока 2 складається із вмонтованого у блок перетворювача температури 3, електронного терморегулятора 4 зі задавачем значення температури 5. Виконавчими елементами системи термостатування є електричний нагрівник 6, розташований на зовнішній поверхні блока 2 і підключений до виходу регулятора 5, та блок вентиляторів 7, який утворює у каналі 8 потік охолоджувального повітря, який сформований в корпусі 9, що оточує блок 2. У калориметричній оболонці 1 розміщено комірку 10 та калориметричну бомбу, що складається зі стакана 11 та кришки 12 з вентилями. Комірка закрита кришкою 13, а термостатований блок 2 — кришкою 14, виконаних із високотеплопровідного матеріалу. Зверху корпус 9 закрито теплоізоляційною кришкою 15. Під основною калориметричною оболонкою 1 співвісно з нею розташовано додаткову компенсаційну оболонку 16, яка має такі ж діаметр, конструкцію та щільність термоелементів, що й основна, а висоту — приблизно у 10 разів меншу. У компенсаційній оболонці 16 розміщено імітатор комірки та реакційної посудини 17, що має питому теплоємність на одиницю площі поверхні оболонки таку ж саму, як і вміст основної оболонки. Він виконаний складеним із двох або більшої кількості частин, причому між ними розташовані регульовані теплові опори. Така конструкція дозволяє шляхом підбору теплових опорів між частинами імітатора під час настроювання калориметра отримувати таку ж саму динаміку зміни сигналу компенсаційної оболонки у разі впливу зовнішнього збурення, як і для основної оболонки у випадку впливу того ж збурення.

Вихід компенсаційної оболонки 16 з'єднано із входом підсилювача 18, вихід якого з'єднано з інвертувальним входом суматора 19, до неінвертувального входу якого приєднано вихід основної калориметричної оболонки 1. Вихід суматора 19 з'єднано із входом вимірювально-обчислювальної системи 20.

Між основною калориметричною оболонкою 1 та компенсаційною оболонкою 16 розташовано тепловий екран 21 з високотеплопровідного матеріалу, який має тепловий контакт з термостатованим блоком 2. Між тепловим екраном 21 та калориметричними оболонками 1 і 16 розташовано теплоізоляційні шари 22 та 23. Така конструкція забезпечує теплову розв'язку між основною та компенсаційною

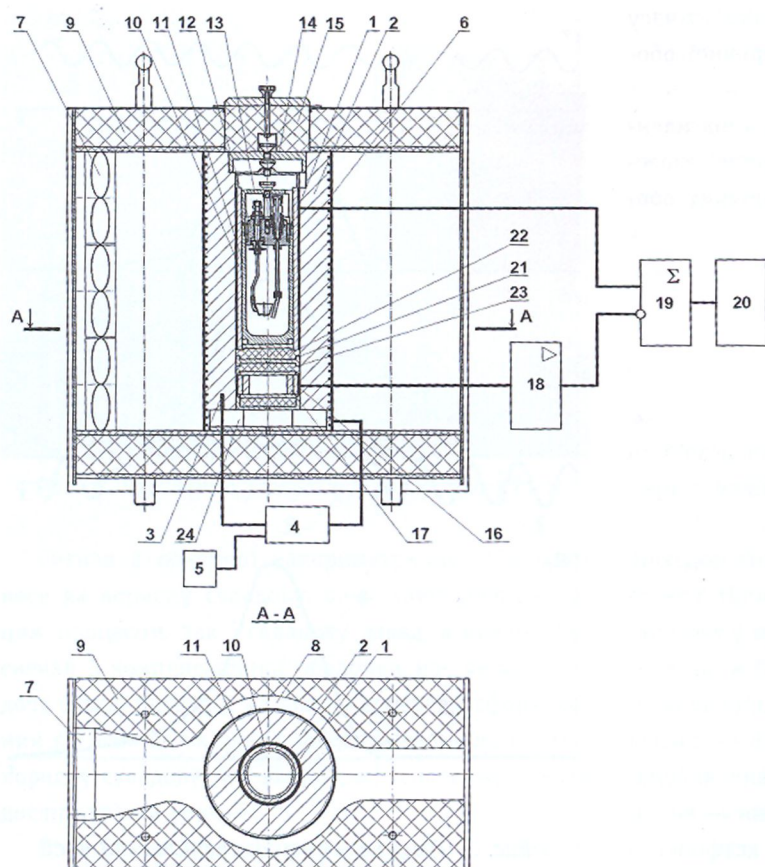


Рис. 1. Загальна будова квазидиференційного калориметра

калориметричними оболонками. Теплові ефекти, що виникають у реакційній посудині в основній калориметричній оболонці, безпосередньо не впливають на сигнал компенсаційної оболонки. У нижній частині термостатованого блока 2 розташовано порожнину 24, в якій розміщено прецизійні вимірювальні електронні вузли приладу, що працюють за умови стабільної температури. Усі інші електронні вузли приладу, цифрові та силові, розміщено в окремому електронному блоці, з якого інформація за послідовним інтерфейсом може передаватися до персонального комп'ютера для подальшого опрацювання, візуалізації графіків зміни сигналів та документування.

МЕТОДИКА НАСТРОЮВАННЯ КВАЗИДИФЕРЕНЦІЙНОГО КАЛОРИМЕТРА

На етапі налаштування пристрою розміщують реакційну посудину в калориметричній комірці пристрою, а імітатор реакційної посудини і комірки — в компенсаційній оболонці, закривають кришки пристрою та задавачем температури задають встановлене робоче значення термостатування блока 2. Нагрівають блок до заданої температури і починають реєструвати сигнали калориметричних оболо-

нок, а також сигнали на виходах підсилювача та суматора. Після встановлення стаціонарного режиму задавачем температури задають режим зміни температури термостатованого блока від першого усталеного значення до іншого, що відрізняється на 2—10 К, та реєструють вказані сигнали у перехідному процесі. На рис. 2 а та 2 б представлено графіки зміни у часі вказаних сигналів. Зміні температури корпусу відповідає крива 1; сигнал основної калориметричної оболонки подано кривою 2, а компенсаційної — кривою 3; сигнали на виходах підсилювача та суматора — відповідно кривими 4 та 5.

Після закінчення перехідного процесу регулюванням теплових опорів у складеному імітаторі комірки і реакційної посудини змінюють сталі часу вихідного сигналу компенсаційної

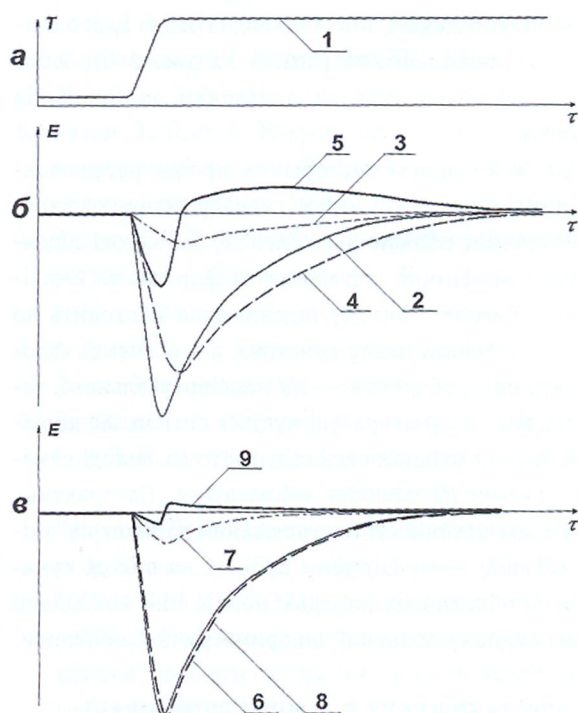


Рис. 2. Графіки зміння сигналів під час налаштування

а — зміння температури корпусу;
б — зміння сигналів до регулювання;
в — зміння сигналів після регулювання

оболонки так, щоб вони наблизилися до сталих часу вихідного сигналу основної калориметричної оболонки.

Установлюють значення К коефіцієнта підсилення підсилювача, яке визначають на підставі зареєстрованих значень сигналів калориметричних оболонок за розрахунковою формулою

$$K = \frac{\int_0^{\tau_0} E_{oo} d\tau}{\int_0^{\tau_0} E_{ko} d\tau},$$

де E_{oo} і E_{ko} — сигнали основної та компенсаційної оболонок, які вимірені протягом перехідного процесу.

Перевіряють результати настроювання, задаючи знову режим зміни температури термостатованого блока та проводячи реєстрацію сигналів у перехідному процесі, як це показано на рис. 2 в, де криві 6 — сигнал основної калориметричної оболонки; 7 — сигнал компенсаційної оболонки; 8 — сигнал на виході підсилювача; 9 — сигнал на виході суматора. Внаслідок проведеного регулювання — вирівнювання сталих часу та встановлення коефіцієнта підсилення — зміна сигналу 8 на виході підсилювача близька до зміни сигналу 6 основної калориметричної оболонки, а зміна сигналу 9 на виході суматора значно менша, ніж відповідна зміна цього сигналу до настроювання (поз. 5 на рис. 2 б). Тобто вихідний сигнал стає малочутливим до зовнішніх збурень.

За необхідності повторюють процес регулювання доти, поки криві зміни сигналу основної калориметричної оболонки та сигналу на виході підсилювача практично збігаються за формою та амплітудою. Сигнал з виходу підсилювача надходить до інвертувального входу суматора, а з основної калориметричної оболонки — до неінвертувального, тому на виході суматора формується сигнал, що дорівнює різниці вхідних сигналів, тобто на виході суматора сигнал не повинен змінюватися. На практиці, внаслідок неточності настроювання параметрів, зміна сигналу в перехідному процесі на виході суматора приблизно на порядок менша ніж відповідна зміна сигналу основної калориметричної оболонки.

РОБОТА ПРИЛАДУ В РЕЖИМІ ВІМІРЮВАНЬ

На етапі проведення вимірювань у реакційній посудині розміщують калориметричну бомбу зі зразком палива в атмосфері кисню, закривають кришки пристрою та розігрівують блок до заданої температури.

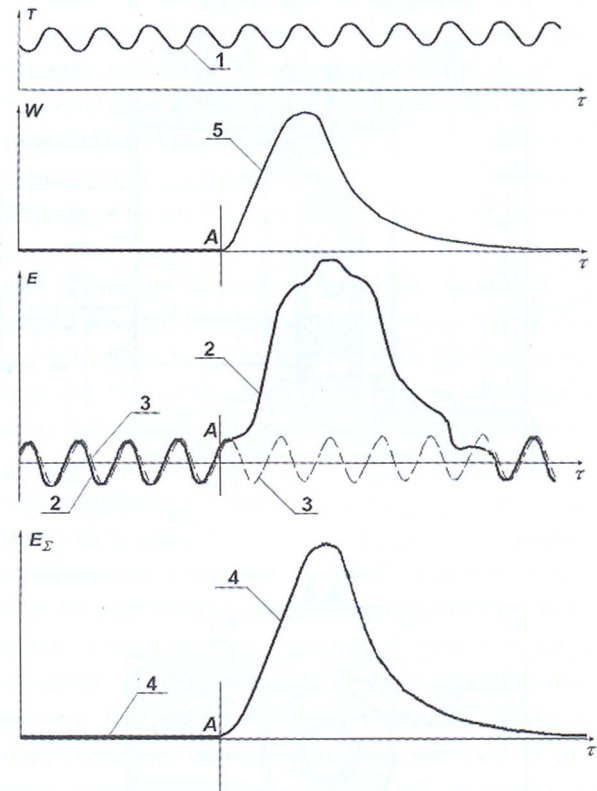


Рис. 3. Графіки зміння сигналів під час вимірювань за наявності зовнішніх збурень

Під час вимірювань на прилад одночасно діють зовнішні збурення, які розглядаються як завади, та енергетичні ефекти досліджуваних процесів, реакція на які є корисною. На рис.3 показано зміну сигналів за одночасної дії завад та досліджуваного процесу.

Внаслідок зовнішніх збурень та неідеальної роботи системи термостатування спостерігаються коливання температури 1 термостатованого корпусу. Вони призводять до коливань вихідного сигналу 2 основної калориметричної оболонки, а також до відповідних коливань підсиленого сигналу 3 компенсаційної оболонки на виході підсилювача. Оскільки внаслідок настроювання амплітуда та фаза зміни цих сигналів практично збігаються, їх різниця 4 на виході суматора (до настання моменту часу А) не реагує на коливання температури корпусу. У момент часу А ініціюється досліджуваний процес, внаслідок чого в реакційній посудині виникає тепловий ефект 5, що призводить до зміни сигналу 2 основної калориметричної оболонки, але внаслідок того, що між основною та компенсаційною калориметричними оболонками розташовані тепловий екран та шари теплоізоляції, цей тепловий ефект не впливає на підсилений сигнал 3 компенсаційної оболонки.

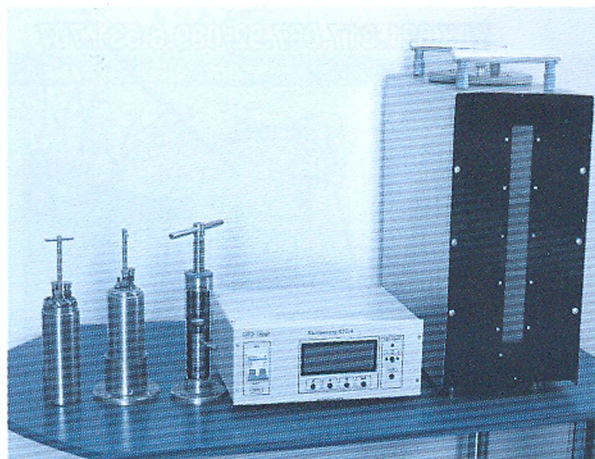


Рис. 4. Загальний вигляд калориметра КТС-4

Сигнал 2 основної калориметричної оболонки несе як корисну складову, викликану досліджуваним процесом, так і складову завад, а підсилений сигнал 3 компенсаційної оболонки має лише складову завад. Сигнал 4 на виході суматора, сформований як різниця вказаних вище сигналів, несе лише корисну складову, яка відповідає тепловому ефекту досліджуваної реакції.

Вважається, що в калориметричних приладах застосування диференційної схеми дозволяє зменшити вплив зовнішніх збурень приблизно на порядок порівняно з недиференційними приладами. Під час експериментальних досліджень квазідиференційного калориметра вдалося досягти зменшення впливу збурень у 4—5 разів, що викликано недостатньо хорошим збігом динамічних характеристик основної та компенсаційної комірок.

ОСНОВНІ ТЕХНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАЛОРИМЕТРА КТС-4

У ІТТФ НАНУ розроблено та виготовлено калориметр КТС-4, який реалізує розглянутий вище принцип квазідиференційного калориметра теплового потоку. До його складу, окрім згаданих теплового та електронного блоків, входять дві калориметричні бомби БКУ-2 та сервісне обладнання. Загальний вигляд приладу представлено на рис. 4. Він пройшов метрологічну атестацію у ДП «Укрметртестстандарт».

Калориметр має такі основні технічні характеристики:

- діапазон вимірювання кількості теплоти — від 10 до 35 кДж;
- похибка вимірювань — не більша $\pm 0,1\%$;
- споживана потужність — не більша 1,0 кВА;
- загальна маса теплового та електронного блоків — не більша 70 кг.

ВИСНОВКИ

Запропоновано принцип дії та методику налаштування квазідиференційного калориметра теплового потоку. Створений калориметр для визначення теплоти згоряння КТС-4 за метрологічними характеристикам не поступається закордонним робочим засобам вимірювання, а його вартість є нижчою у 1,5—2 рази.

Література

1. Воробьев Л. И., Грищенко Т. Г., Декуша Л. В. Бомбовые калориметры для определения теплоты сгорания топлива // Инженерно-физический журнал. — 1997. — Т. 70. — № 5. — С. 828—839.
2. Назаренко Л. А., Сліпущенко В. П., Криворотенко О. Д., Білих В. В., Поляков В. В. Державний первинний еталон одиниці теплоти згоряння // Український метрологічний журнал. — 1998. — Вип. 4. — С. 32—36.
3. Гаджиев С. Н. Бомбовая калориметрия. М.: Химия, 1988. — 192 с.
4. Корчагина Е. Н. Современное состояние и тенденции развития калориметрии сжигания // Измерительная техника. — 1998. — № 11. — С. 49—54.
5. Воробьев Л. И., Гайдучек А. В., Грищенко Т. Г., Декуша Л. В., Мазуренко О. Г., Самокиш А. І., Хаврюченко П. Д. Новый калориметр для вимірювання теплоти згоряння палива // Наукові вісті НТУУ КПІ. — 1998. — № 3(4). — С. 22—27.
6. Кальве Э., Прат А. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии. — М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. — 478 с.
7. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. — К.: Наук. думка, 1979. — 768 с.
8. Анатычук Л. И., Лусте О. Я. Микрокалориметрия. — Львов: Вища школа, 1981. — 158 с.
9. Грищенко Т. Г., Декуша Л. В., Грищенко Г. П., Воробьев Л. И., Мазуренко А. Г. Микрокалориметр для измерения тепловыделения топливосодержащих масс // Проблемы Чернобыльской зоны відчуження. Наук.-техн. збірник. — 1998. — Вип. 5. — С. 182—187.
10. ГОСТ 147-95 (ИСО 1928-76). Межгосударственный стандарт. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания. — К.: Госстандарт Украины, 1997. — 45 с.
11. ГОСТ 21261-91. Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисления низшей теплоты сгорания. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 23 с. ■