**КАЛОРИМЕТР ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ С НЕУПРАВЛЯЕМОЙ ОБОЛОЧКОЙ**

Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б*.*

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ИХФ РАН), Россия, 119991, Москва, ул. Косыгина 4, E-mail:* *vectr1@yandex.ru.*

Калориметры переменной температуры являются наиболее распространенными в практике научных термохимических исследований и на предприятиях топливно–энергетического профиля. В этих приборах мерой измеряемого количества теплоты является изменение температуры калориметрического сосуда. Количество теплоты, выделившееся в опыте, вычисляют по методу теплового эквивалента, согласно которому измеренная энергия прямо пропорциональна изменению температуры калориметрического сосуда с поправкой на теплообмен сосуда и оболочки, а коэффициент пропорциональности – тепловой эквивалент – определяют градуировкой калориметра.

Для определения поправки на теплообмен сосуда и оболочки требуется измерение температуры оболочки Та. Измеренная величина Та наиболее часто используется для регулировки температуры оболочки таким образом, чтобы обеспечить условие Та=const. Это калориметры с изотермической оболочкой (изопериболические) в которых, как известно, сама величина Та в расчет исправленного подъема температуры не входит. В адиабатических калориметрах для исключения теплообмена калориметрического сосуда с оболочкой температуру Та регулируют по условию Та=Тс где Тс- температура калориметрического сосуда.

Калориметрические опыты в калориметрах с изотермической оболочкой и адиабатической оболочкой подобны: начальный и конечный периоды опыта дают информацию, по которой вычисляют поправки к изменению температуры калориметрического сосуда в главном периоде опыта, вычисляя так называемый исправленный подъем температуры. Как показано в [1,2] величина исправленного подъема температуры не зависит от формы температурной кривой в главном периоде опыта, но зависит от условий теплообмена и от местоположения источника тепла, а для адиабатического калориметра может зависеть и от параметров системы автоматического регулирования температуры оболочки. Эта фактическая равнозначность адиабатического и изопериболического режимов позволяет сочетать их в одной калориметрической конструкции ( например калориметры фирмы IKA C5000. C6000), ставя пользователям «трудную задачу выбора».

Обычно полагают, что вследствие отсутствия теплообмена в адиабатическом режиме, расчет опыта может быть произведен по разности температур конца и начала главного периода. В этом видят преимущество адиабатического калориметра. Такая возможность существует только в адиабатических калориметрах с двумя следящими оболочками [2], которые на практике не применяют. Точно вычислить поправку на неадиабатичность (теплообмен) невозможно, т.к. калориметрический опыт в адиабатическом режиме не позволяет определить константу охлаждения калориметра, а поправка на теплообмен в калориметрах с изотермической оболочкой точно рассчитывается в каждом калориметрическом опыте.

Возможна еще одна реализация принципа калориметра переменной температуры - калориметр с измеряемой, но неуправляемой температурой оболочки [3]. Для этого необходимо одновременное измерение двух температур- оболочки и сосуда, хранение и обработка в два раза большего количества данных, чем в традиционной калориметрии, значительно большего объема вычислений, чем требовала, например, формула Щукарева [4]. Техническая реализация этих требований в настоящее время не вызывает трудностей.

Калориметр переменной температуры с неуправляемой оболочкой, например для определения теплоты сгорания топлив, будет содержать заполненный жидкостью калориметрический сосуд с мешалкой и калориметрической бомбой, окруженный калориметрической оболочкой, датчики температуры калориметрического сосуда Тс и калориметрической оболочки Та, а также вычислительный блок для расчета исправленного подъема температуры в функции от температурных и временных параметров калориметрического опыта и, в конечном итоге, определения количества теплоты по методу теплового эквивалента.

Такая калориметрическая оболочка может быть выполнена в виде пространственно замкнутого кожуха с высокой теплопроводностью, установленного с зазором вокруг калориметрического сосуда- например в виде алюминиевого цилиндра. Для уменьшения внешних температурных воздействий калориметрическая оболочка, в свою очередь, также окружена пространственно замкнутым кожухом из материала с высокой теплопроводностью, установленным с зазором вокруг оболочки и дополнительно имеющим теплоизоляцию по наружной поверхности.

Калориметрический опыт проводят так же, как на калориметре с изотермической оболочкой, измеренное количество теплоты Q вычисляют так же по методу теплового эквивалента

Q=W\*(Tcn- Tco + t)

где W –тепловой эквивалент калориметра для вычисления теплоты сгорания по данным о температурах калориметрического сосуда и калориметрической оболочки;

Тсn и Тсо – температура калориметрического сосуда в конце и начале, главного периода опыта соответственно;

 t- поправка на теплообмен сосуда и оболочки.

По аналогии с температурной поправкой Реньо –Пфаундлера [4] можно записать

$$∆t=k\*\left[\frac{1}{2}\*\left(B\_{0}+B\_{n}\right)+\sum\_{i=1}^{n-1}B\_{i}-n\*B\_{0}\right]-n\*g\_{i}\*∆τ$$

где n=ΔT/Δτ - число измерений температур в главном периоде опыта, ΔT - интервал времени изменения температуры калориметрического сосуда от Тсо до Т сn ( главный период опыта); Δτ – период времени измерения температуры;

Bi=Tci–Tai - разность температур калориметрического сосуда Тсi и калориметрической оболочки Таi в главном периоде опыта при i-том измерении;

k = (go – gn) / (Bn – Bo) – константа охлаждения калориметра, go и gn -скорость изменения температуры калориметрического сосуда в начальном и конечном периодах опыта соответственно ( по термометру калориметрического сосуда); Во, Вn – разность температур калориметрического сосуда и калориметрической оболочки в начале и конце главного периода опыта.

Таким образом для расчета результата опыта в калориметре с неуправляемой оболочкой кроме измерения температуры сосуда необходимо измерить температуру оболочки и определить разность температур сосуда и оболочки в главном периоде опыта. Калориметрический сосуд заполнен интенсивно перемешиваемой калориметрической жидкостью и градиенты температуры в сосуде невелики.

По иному обстоит дело в калориметрической оболочке, отдельные части которой могут иметь разную температуру и могут находиться на разном расстоянии от калориметрического сосуда, т.е. иметь разный коэффициент теплообмена. Особенно заметно влияние этих обстоятельств на температуру крышки оболочки, через которую осуществляется доступ в калориметрический сосуд. Считая оболочку составным телом, для температуры теплообмена можно записать

 $T\_{a}=\sum\_{}^{}\frac{∝\_{i}\*S\_{i}}{\overbar{∝}\*S}\*T\_{i}$; $\overbar{∝}=\frac{\sum\_{}^{}∝\_{i}\*S\_{i}}{\sum\_{}^{}S\_{i}}$; $S=\sum\_{}^{}S\_{i}$

Следовательно необходимо измерять температуру калориметрической оболочки не одним а несколькими термометрами, установленными на поверхностях Si с коэффициентами теплообмена $∝\_{i}$соответственно, а температуру теплообмена сосуда и оболочки вычислять по вышеуказанной формуле [5]. Можно распределить чувствительный элемент термометра сопротивления по поверхности таким образом, чтобы общее сопротивление было пропорционально величине $\sum\_{}^{}∝\_{i}\*S\_{i}$, а сопротивление элементов термометра на поверхностях Si пропорционально величине $∝\_{i}\*S\_{i}$.

Измерение температуры оболочки несколькими термометрами для определения температуры теплообмена Та может быть использовано в калориметрах с изотермической оболочкой и в адиабатических калориметрах. В первом случае терморегулятор оболочки должен иметь функцию управления Та= const. ,во втором Та = Тс.

Примерами практического выполнения калориметров с неуправляемой оболочкой являются калориметры «Тантал» Та-5 и АВК-1В, предназначенные для определения теплот сгорания твердых, жидких и газообразных топлив. Калориметры сертифицированы, включены в Государственный реестр средств измерения РФ. По метрологическим характеристикам эти калориметры не уступают зарубежным калориметрам, построенным по традиционным схемам [6].

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Тепловой эквивалент линейных калориметрических систем. *Сб. науч. тр. Калориметрия в адсорбции и катализе*. Новосибирск, ИК АНСССР, 1984, с. 90-123.

2. Васильев Я.В., Мацкевич Н.И. Поправка на теплообмен и тепловой эквивалент калориметров с адиабатической оболочкой*.*// *ЖФХ*, 1988, Т.62. С.3172-3179.

3. Иноземцев Я.О., Воробьев А.Б., Матюшин Ю.Н., Жильцов И.А., Кошманов Д.Е. *Бомбовый калориметр для определения теплоты сгорания топлива*. Патент РФ №23334961 от 27.09.2008г.

4. Олейник Б.Н. *Точная калориметрия*. Изд. Стандартов, Москва, 1964, 159 с.

5. Иноземцев Я.О., Иноземцев А.В., Жильцов И.А., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б. *Калориметр переменной температуры.* Патент РФ по заявке *№2013132034/28.*

6. Корчагина Е.Н., Ермакова Е.В., Беляков В.И. *Сравнительный анализ технических и метрологических характеристик бомбовых калориметров, применяемых в России*. Измерительная техника, 2011, №2. С.51-57.