

УДК 006.86+536.626.2

## Метрологические характеристики бомбовых калориметров в реальных условиях эксплуатации

Максимук Ю.В.<sup>1</sup>, Антонова З.А.<sup>1</sup>, Крук В.С.<sup>1</sup>, Фесько В.В.<sup>1</sup>, Куревич В.Н.<sup>1</sup>,  
Сыщенко А.Ф.<sup>2</sup>, Васаренко И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
ул. Ленинградская, 14, 220030, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Закрытое акцiонерное общество «БМЦ»,  
пр. Независимости, 4-154, 220030, г. Минск, Беларусь

Поступила 17.07.2015

Принята к печати 12.04.2016

Наиболее распространенным средством измерения теплоты сгорания топлив являются бомбовые изопериметрические калориметры с водяной оболочкой. Для обеспечения достоверности результатов измерений важна стабильная работа калориметров в реальных условиях. Цель работы – анализ устойчивости параметров калориметров к изменениям окружающей среды. В работе рассмотрено влияние температуры в помещении и условий теплообмена на метрологические характеристики двух моделей калориметров с различными степенями тепловой защиты: В-08МА и БИК 100. Для калориметров В-08МА установлено увеличение энергетического эквивалента на 0,1 % при росте температуры в помещении на каждые 5 °С. Чтобы использовать значение энергетического эквивалента во всем интервале допустимых в лабораториях температур (14–28 °С), следует корректировать величину энергетического эквивалента на 2,8 Дж/°С на каждый 1°С изменения температуры в помещении. Корректировка энергетического эквивалента потребует, если величина поправки превысит пределы допускаемой погрешности его определения. Для калориметра БИК 100 не обнаружено зависимости энергетического эквивалента от температуры в помещении за счет реализации в конструкции термостатируемой крышки калориметра, высокой точности поддержания температуры оболочки и устойчивого теплообмена. Установлено, что среднее квадратичное отклонение константы охлаждения для всех калориметров прямо пропорционально среднеквадратичному отклонению энергетического эквивалента.

**Ключевые слова:** бомбовый калориметр, энергетический эквивалент, константа охлаждения, поправка на теплообмен.

DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-95-103

---

**Адрес для переписки:**

Максимук Ю.В.  
НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,  
ул. Ленинградская, 14, 220030, г. Минск, Беларусь  
e-mail: maksimuk@bsu.by

**Address for correspondence:**

Maksimuk Yu.V.  
Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University  
Leningradskaya St., 14, 220030, Minsk, Belarus  
e-mail: maksimuk@bsu.by

---

**Для цитирования:**

Максимук Ю.В., Антонова З.А., Крук В.С., Фесько В.В.,  
Куревич В.Н., Сыщенко А.Ф., Васаренко И.В.  
Метрологические характеристики бомбовых калориметров в реальных условиях эксплуатации. Приборы и методы измерений. 2016. – Т. 7, № 1. – С. 95–103.  
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-95-103

**For citation:**

Maksimuk Yu.V., Antonava Z.A., Krouk V.S., Fes'ko V.V.,  
Kursevich V.N., Syshchanka A.F., Vasarenko I.V.  
[Metrological performances of bomb calorimeters at real conditions].  
Pribory i metody izmerenij [Devices and Methods of Measurements].  
2016, vol. 7, no. 1, pp. 95–103 (in Russian).  
DOI: 10.21122/2220-9506-2016-7-1-95-103

## Введение

Бомбовые калориметры сжигания предназначены для экспериментального определения теплоты сгорания топлив во всех агрегатных состояниях. Существуют различные типы калориметрического оборудования и варианты его классификации [1, 2]. Виды теплотехнических схем и конструкций бомбовых калориметров 1970–1980-х гг. представлены в [3], метрологические и потребительские характеристики калориметров 1990-х – в [4], 2000-х – [5, 6]. Изопериболический калориметр с водяной оболочкой – самый распространенный тип бомбовых калориметров. Это обусловлено тем, что точный учет теплообмена осуществить проще, чем полностью устранить его, а использование значительного количества воды (например, в *Leco AC-600* 16 дм<sup>3</sup>) способствует стабильному термостагированию оболочки.

Получение надежных значений энергетического эквивалента  $W$  (эффективной теплоемкости калориметрического сосуда) при калибровке калориметра связано, в первую очередь, с техническими возможностями прибора, которые целесообразно оценивать на основании воспроизводимости его метрологических характеристик в зависимости от условий проведения эксперимента и наблюдаемого теплообмена. С другой стороны (ГОСТ Р 8.789-2012), значения  $W$  калориметров необходимо проверять по стандартному образцу бензойной кислоты (ГСО 5504-90), что создает основу для получения достоверных результатов при измерениях теплоты сгорания топлив. Поэтому необходимым условием обеспечения достоверности результатов является рассмотрение процессов, влияющих на стабильность работы бомбовых калориметров.

Бомбовые калориметры в соответствии с требованиями стандартов должны работать в комнате, защищенной от воздействия прямых солнечных лучей, в которой отсутствуют установки, интенсивно излучающие тепло (холод) и создающие потоки воздуха. Температура в комнате ( $T_k$ ) должна поддерживаться в интервале 20–25 °С (ГОСТ Р 8.789), 23–26 °С (*ASTM D 4809*),  $\pm 3$  °С от выбранной температуры (*ASTM D 5468*). В международных и европейских стандартах (*ISO 1928*, *EN 14918* и др.) рекомендуется соблюдать требования изготовителей калориметров, изложенные в инструкции по эксплуатации. Так, ЗАО ИНПК «Русские энергетические тех-

нологии» для модели АБК-1В указывает диапазон температуры в комнате 18–28 °С, *IKA Werde GmbH&Co.* (Германия) для всех «водяных» моделей – 20–25 °С, *Leco Corp.* (США) – 13–33 °С для АС 500 и 15–35 °С для АС 600, Алматинский завод «Эталон» для В-08 («НМ» и «К») – 18–25 °С. В идеальном случае  $T_k$  должна быть постоянной в течение опыта, дня, года и всего срока эксплуатации калориметра. На практике  $T_k$  не всегда соответствует требуемым диапазонам, а ее регулировка может создавать непредсказуемые тепловые потоки. В литературе не приводятся данные о том, насколько изменяются результаты измерений при выходе  $T_k$  за требуемые диапазоны.

Целью работы являлось установление зависимости влияния температуры в комнате и условий теплообмена на метрологические характеристики двух бомбовых изопериболических калориметров с различной степенью тепловой защиты в реальных условиях эксплуатации.

## Методика эксперимента

Эксперименты проводили на четырех (*A, B, C, D*) бомбовых изопериболических калориметрах (таблица): трех В-08МА («Эталон», Казахстан) [3] и одном БИК 100 (ЗАО «БМЦ», Республика Беларусь) [6], применяемых в качестве средств измерений теплоты сгорания.  $W$  калориметров определяли по стандартным образцам бензойной кислоты (*BA*) двух марок с удельной энергией сгорания  $Q_{BA} = 26434$  Дж·г<sup>-1</sup> для массы навески, приведенной к вакууму: марка К-1 с молярной долей основного компонента  $99,995 \pm 0,001$  % и марка К-3 с  $99,990 \pm 0,003$  % [7]. БК сжигали в виде спрессованных на воздухе таблеток в платиновых тиглях (*A, D*) или в тиглях из нержавеющей стали (*B, C, D*), помещаемых в калориметрическую бомбу, заполняемую кислородом до давления 3 МПа. Определение массы таблеток БК ( $m_{BA}$ ) проводили на весах *Mettler Toledo AG245 (A)*, *Ohaus DV215 CD (B)*, *Ohaus AR2140 (C)*, *Sartorius CPA225D (D)*. Перед завинчиванием бомбы в нее добавляли 1 мл дистиллированной воды. В качестве запала использовали металлическую проволоку: платиновую диаметром 0,05 мм (*A, D*) или медную диаметром 0,1 мм (*B, C, D*). Поправка на сгорание медной проволоки ( $q_1$ ) рассчитывалась на основании массы проволоки и ее удельной теплоты сгорания 2510 Дж·г<sup>-1</sup>. Для платиновой проволоки эта поправка не учитыва-

лась. Поджиг проводили при одном и том же значении температуры  $25,00 \pm 0,01$  °С. Измерение температуры воды в калориметрическом сосуде во всех калориметрах осуществлялось платиновыми термометрами сопротивления. Измеряемые значения сопротивления преобразовывались в значения температуры с разрешающей способностью  $0,0001$  °С. В калориметре *D* такой же датчик установлен для измерения температуры оболочки ( $T_{об}$ ). Продолжительность эксперимента составляла 20 мин (*B*, *C*), 25 мин (*D*), 35 мин (*A*), в том числе начальный период и конечный периоды – 5 мин (*B*, *C*, *D*) и 10 мин (*A*) соответственно, а главный период – 12,5 мин (*B*, *C*), 15 мин (*A*, *D*). После сжигания промывные воды калориметрической бомбы оттитровывали 0,1 н раствором КОН для определения поправки на образование азотной кислоты ( $q_2$ ). Калибровочная серия состояла из шести опытов.

В калориметре *A* для отвода избыточного тепла в рубашку охлаждения оболочки калориметра подавали воду из термостата с температурой  $24,5$  °С, в калориметрах *B* и *C* – из водопровода. Предназначение внешнего термостата – быстрое термостатирование оболочки, а также защита от

резких изменений давления и температуры воды в водопроводе. Калориметр *A* модернизирован по сравнению с заводскими *B* и *C* в соответствии с [8], главным образом с целью уменьшения температурной нестабильности оболочки  $\delta T_{об}$ . Калориметр *D* имел автономную систему охлаждения, для его работы не требовалось подключение к водопроводу или другим устройствам. Технические характеристики калориметров приведены в таблице.

Расчет энергетического эквивалента проводился по формуле:

$$W = \frac{Q_{BA} \cdot m_{BA} + q_1 + q_2}{\Delta T_h},$$

где  $\Delta T_h = \Delta T + h$  – исправленный подъем температуры.

Поправка на теплообмен калориметра с окружающей средой  $h$  рассчитывалась с использованием классического метода Реньо–Пфаундлера, имеющего хорошую точность и наиболее распространенным [9]. Вклад  $h$  в величину энергетического эквивалента составляет, как правило, несколько процентов, но учет этой составляющей повышает точность расчета  $W$  приблизительно в 10 раз.

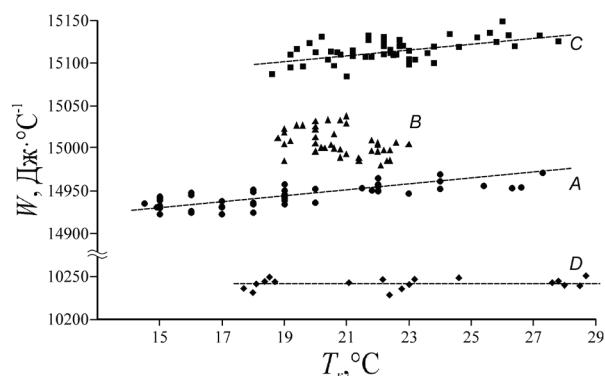
Таблица / Table

Условия калориметрических экспериментов и результаты калибровок калориметров  
Conditions of calorimetric experiments and results of calibrations of calorimeters

| Калориметр<br>Calorimeter            | В-08МА (А)       | В-08МА (В)       | В-08МА (С)       | БИК 100 (D)      |                     |              |
|--------------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|--------------|
| $T_{об}$ , °С                        | 27,0             | 27,5             | 27,5             | 26,2             |                     |              |
| $\delta T_{об}$ , °С                 | $\pm 0,02$       | $\pm 0,05$       | $\pm 0,05$       | $\pm 0,005$      |                     |              |
| $m_{воды}$ , г                       | 3052             | 3057             | 3077             | 1938             |                     |              |
| $m_{сосуда}$ , г                     | 8000             | 8080             | 8000             | 5450             |                     |              |
| $\delta m_{сосуда}$ , г              | $\pm 0,05$       | $\pm 0,1$        | $\pm 0,1$        | $\pm 0,1$        |                     |              |
| $V_{бомбы}$ , см <sup>3</sup>        | 320              | 321              | 316              | 260              |                     |              |
| марка БК                             | К-1              | К-3              | К-3              | К-1              | К-1; К-3            |              |
| $m_{BA}$ , г                         | $0,5 \div 0,6$   | $1,00 \div 1,01$ | $0,99 \div 1,01$ | $0,50 \div 0,51$ | $0,99 \div 1,01$    |              |
| $\delta m_{BA}$ , мг                 | $\pm 0,01$       | $\pm 0,1$        | $\pm 0,1$        | $\pm 0,01$       | $\pm 0,01; \pm 0,1$ |              |
| $\Delta T_h$ , °С                    | $0,96 \div 1,12$ | $1,76 \div 1,79$ | $1,72 \div 1,78$ | $1,29 \div 1,31$ | $2,57 \div 2,62$    |              |
| $h$ , °С                             | $-0,037$         | $-0,031$         | $-0,021$         | $-0,038$         | $+0,011$            | $+0,064$     |
| СКО ( $h$ ), °С                      | 0,014            | 0,004            | 0,004            | 0,011            | 0,001               | 0,005        |
| $K \times 10^3$ , 30 с <sup>-1</sup> | 1,11             | 1,12             | 1,11             | 1,05             | 1,48                | 1,41         |
| СКО ( $K$ ), %                       | 2,9              | 3,2              | 5,4              | 8,7              | 2,3                 | 2,5          |
| $W$ , Дж·°С <sup>-1</sup>            | 14944            | 14997            | 15023            | 15116            | 10250               | 10240        |
| СКО ( $W$ ), %                       | 0,07             | 0,05             | 0,06             | 0,09             | 0,03                | 0,03         |
| $T_k$ , °С                           | $14 \div 27$     | $18 \div 23$     | $18 \div 23$     | $18 \div 28$     | $22 \div 29$        | $17 \div 29$ |

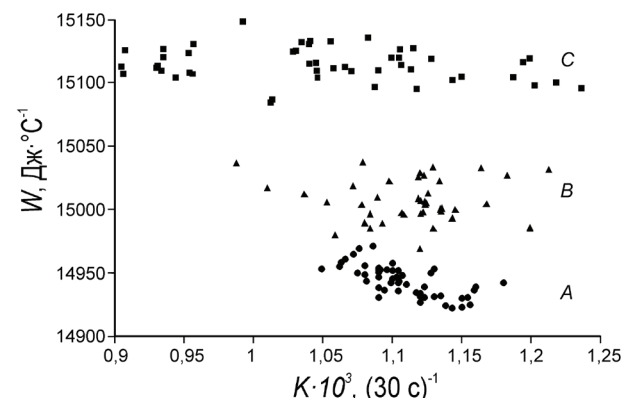
## Результаты и их обсуждение

В качестве критериев для анализа стабильности работы калориметров использовали постоянство значений энергетического эквивалента и среднее квадратичное отклонение случайной составляющей погрешности определения энергетического эквивалента СКО ( $W$ ). Это связано с тем, что погрешность определения  $W$  вносит основной вклад в погрешность определения теплоты сгорания топлив при проведении испытаний в тех же условиях, что и калибровки. Изменения  $W$  в зависимости от  $T_k$  и константы охлаждения калориметра ( $K$ ) приведены на рисунке 1 и рисунке 2 соответственно.



**Рисунок 1** – Значения энергетических эквивалентов  $W$  калориметров  $A, B, C, D$  при температуре окружающей среды  $T_k$

**Figure 1** – Values of effective heat capacity ( $W$ ) of calorimeters  $A, B, C, D$  at room temperature ( $T_k$ )



**Рисунок 2** – Нестабильность константы охлаждения  $K$  калориметров  $A(\bullet), B(\blacktriangle), C(\blacksquare)$

**Figure 2** – Variation of cooling constant  $K$  for calorimeters  $A(\bullet), B(\blacktriangle), C(\blacksquare)$

Величина  $W$  калориметров обусловлена главным образом количеством воды в калори-

метрическом сосуде ( $m_{\text{воды}}$ ), поэтому значения  $W$  калориметров закономерно возрастают в ряду  $D-A-B-C$  (таблица). Практика свидетельствует, что калориметры В-08МА обеспечивают примерное постоянство значений  $W$  в течение 10-летнего срока их эксплуатации при одинаковых заданных режимах их работы и при отсутствии механических изменений в сосуде, влияющих на тепловыделение. Использование различных тиглей, варьирование  $m_{BA}$  в пределах 30 %, незначительное (до 2 г) изменение  $m_{\text{воды}}$  при сохранении неизменной общей массы сосуда  $m_{\text{сосуда}}$  не приводит к заметному изменению значений  $W$ . Это означает, что вклад теплообмена  $h$  в величину  $W$  превышает вклад теплоемкости, вызванный этими изменениями.

Величина СКО( $W$ ) – результат совокупного влияния погрешностей определения  $Q_{BA}, \Delta T_h, m_{BA}$ . Для калориметра  $A$  по сравнению с  $B$  и  $C$  снижение почти в 2 раза величины  $\Delta T_h$  за счет сжигания в 2 раза меньшей  $m_{BK}$  должно приводить к увеличению СКО( $W$ ), но оно компенсируется использованием более чистой БК марки К-1 с погрешностью определения удельной энергии сгорания бензойной кислоты ( $\pm 0,6$  Дж/г) вместо К-3 с погрешностью  $Q_{BA}$  ( $\pm 5$  Дж/г) и увеличением точности взвешивания БК ( $\delta m_{BA}$ ) в 10 раз и калориметрического сосуда ( $\delta m_{\text{сосуда}}$ ) в 2 раза (таблица). При испытаниях топлив взвешивание производится с дискретностью 0,1 мг и для калибровки используется БК марки К-3, поэтому данные калориметра  $A$  независимо от других параметров позволили рассмотреть влияние  $T_k$  на метрологические характеристики прибора.

В интервале от 19 до 24 °С значения  $W$  для калориметров В-08МА сохраняются постоянными в пределах 0,1 %. Расхождения значений  $W$ , полученных в калибровочных сериях при температурах, отличающихся между собой более чем на 5 °С, превышают 0,1 %:

для калориметра  $A$ :

$$W = 14938,6 \pm 5,6 \text{ Дж/}^\circ\text{C при } T_k = 15,0 \pm 0,4 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$W = 14954,2 \pm 5,6 \text{ Дж/}^\circ\text{C при } T_k = 22,8 \pm 1,3 \text{ }^\circ\text{C};$$

для калориметра  $C$ :

$$W = 15102,7 \pm 8,6 \text{ Дж/}^\circ\text{C при } T_k = 20,0 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$W = 15127,7 \pm 5,3 \text{ Дж/}^\circ\text{C при } T_k = 26,4 \pm 1,0 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Увеличение  $W$  для калориметров В-08МА при повышении  $T_k$  в интервале 14–28 °С (рисунок 2) описывается линейной зависимостью:

$$W = (2,6 \pm 0,3) \cdot T_k + (14895 \pm 6) \text{ для калориметра } A;$$

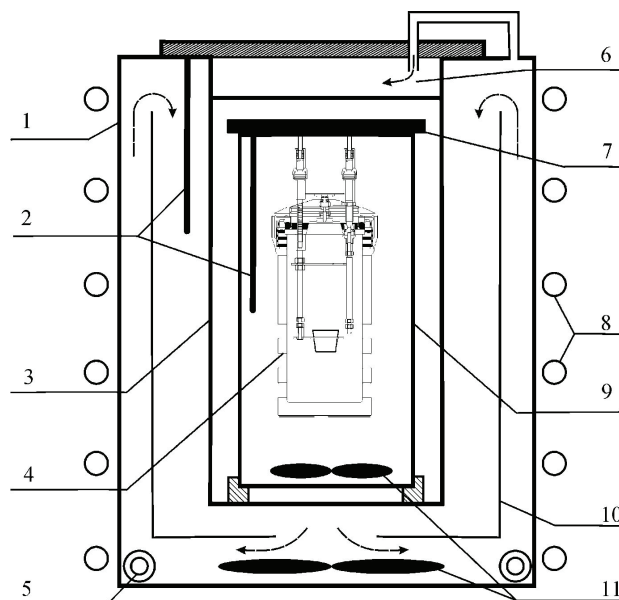
$$W = (3,3 \pm 0,7) \cdot T_k + (15040 \pm 16) \text{ для калориметра } C.$$

Значения коэффициентов уравнений при  $T_k$  одинаковы в пределах погрешности их определения, что свидетельствует о возможности корректировки величины  $W$  для всех калориметров данной конструкции. Величина корректировки – средневзвешенное значение коэффициентов –  $(2,8 \pm 0,5)$  на каждый  $1^\circ\text{C}$  изменения  $T_k$ . Корректировка  $W$  потребуется, если величина поправки превысит величину СКО ( $W$ ). Появление зависимости энергетического эквивалента от температуры в комнате связано, на наш взгляд, с наличием внешнего теплообмена калориметра с окружающей средой, который для калориметров В-08МА осуществляется главным образом через крышку калориметра. С ростом  $T_k$  увеличивается вклад поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой ( $h$ ), увеличивается доля тепловых потерь и соответственно возрастает величина  $W$ . Естественно, чем меньше значение  $\Delta T$  при сжигании меньших навесок БК, тем большее влияние оказывает теплообмен и соответственно  $T_k$  на величину  $W$ . Учет зависимости энергетического эквивалента от температуры в комнате обеспечит сохранение метрологических характеристик калориметров В-08МА во всем интервале используемых в лаборатории температур.

Кроме того, изменение  $T_k$  при проведении калибровочных серий на  $4^\circ\text{C}$  и более для калориметров А и С приводит к увеличению погрешности определения  $h$  и  $W$  от 20 до 50 %. В случае проведения эксперимента с «участием солнечных лучей» величина СКО ( $W$ ) для калориметра А увеличивалась в 2 раза по сравнению с допустимыми значениями. Практика эксплуатации бомбовых изопериболических калориметров АС 500 и АС 600 (*Leco Corp.*) показывает, что влияние солнечного света, сквозняка, работы кондиционера, резкой смены температуры во время опыта может приводить к расхождению в значениях теплоты сгорания топлив до  $200 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ . Теплота сгорания – главный показатель качества котельного топлива, который служит основным критерием формирования его стоимости. С учетом больших объемов используемого топлива экономические потери, связанные с такими «неточностями» определения значений теплоты сгорания, могут быть значительными.

Для точных измерений в изопериболическом режиме и сохранения метрологических характеристик калориметров при эксплуатации в реальных условиях необходимо свести к минимуму возможные потери тепла и добиться того, чтобы

они воспроизводимо зависели от разности температур во всем интервале  $T_k$ . Это возможно осуществить за счет технических решений в конструкции калориметра, например, как это реализовано в БИК 100 (рисунок 3).



**Рисунок 3** – Принципиальная схема бомбового калориметра БИК 100: 1 – внешний цилиндр; 2 – термометры сопротивления для измерения температуры; 3 – внутренний цилиндр; 4 – калориметрическая бомба; 5 – нагреватель оболочки; 6 – крышка калориметра; 7 – крышка сосуда; 8 – охладитель; 9 – сосуд; 10 – цилиндр для перелива; 11 – магнитные мешалки

**Figure 3** – Schematic circuit of bomb calorimeter BIC 100: 1 – external cylinder; 2 – thermometers of resistance for temperature measurement; 3 – internal cylinder; 4 – calorimetric bomb; 5 – heater; 6 – calorimeter cover; 7 – vessel cover; 8 – cooler; 9 – vessel; 10 – overflow cylinder; 11 – magnetic stirrers

В калориметре  $D$  изотермическую оболочку, заполняемую  $10 \text{ дм}^3$  дистиллированной воды, образуют внешний (1) и внутренний (3) цилиндры. Между этими цилиндрами расположен цилиндр для перелива (10), имеющий в центре дна отверстие. Направление движения воды в оболочке задается вращением лопастей нижней магнитной мешалки (11). Движение воды снизу вверх с внешней стороны цилиндра перелива (10) и в обратную сторону по его внутренней стороне (стрелки на рисунке 3) приводит к возникновению эффекта перелива, что обеспечивает дополнительную стабилизацию температуры оболочки  $\delta T_{об}$  до  $0,005^\circ\text{C}$ , которая значительно лучше аналогичного значения для калориметров В-08МА (таблица). Вокруг внеш-

него цилиндра (1) намотан охладитель (медная трубка) (8). Калориметрический сосуд (9) полностью окружен термостатируемой оболочкой, поскольку в крышку калориметра (6) поступает вода из оболочки. Это приводит к исчезновению зависимости  $W$  от  $T_k$  и стабильному теплообмену, при котором величина СКО ( $h$ ) не превышает тысячных  $^{\circ}\text{C}$ . В отдельной серии опытов при конструировании калориметра  $D$  установлено, что использование термостатируемой крышки вместо обычной снижает величину СКО ( $W$ ) в калибровочной серии минимум на 30 %. Кроме того, в калориметре  $D$  выполнена тепловая изоляция крышки калориметрического сосуда (7) толстым слоем органического стекла, поскольку более половины тепла, выделяющегося при сгорании образца, проходит через верхнюю поверхность калориметрической бомбы [10]. Конструкционные особенности калориметра БИК 100 обеспечивают более низкие значения СКО ( $W$ ) по сравнению с В-08 МА во всем интервале лабораторных температур (таблица).

Наблюдения при проведении калориметрических измерений свидетельствуют о том, что СКО ( $W$ ) может изменяться в зависимости от условий подготовки эксперимента. Например, если отдельные части сосуда перед экспериментом охлаждались (нагревались) отдельно, то в процессе калориметрического опыта эта тепловая нескомпенсированность приводит к внутреннему теплообмену и заметному увеличению СКО ( $W$ ). В случае необходимости быстрого охлаждения калориметрического сосуда наиболее оптимальным вариантом является охлаждение в нем воды, например кратковременным внесением полимерного контейнера со льдом.

В работе [11] показано, что вклад погрешности определения константы охлаждения ( $K$ ) в погрешность исправленного подъема температуры ( $\Delta T_h$ ) составляет не менее 65 %. Критерием стабильности работы бомбовых изопериболических калориметров является степень постоянства  $K$ , величина которой представляет собой изменение температуры калориметра за 30 с (интервал времени между измерениями температур) при разности температур в  $1^{\circ}\text{C}$ . Так, увеличение в ряду калориметров  $A$ – $B$ – $C$  интервала варьирования  $K$  от  $0,12 \cdot 10^{-3}$  ( $A$ ) до  $0,33 \cdot 10^{-3}$  ( $C$ ) соответственно увеличивает значения СКО ( $W$ ) (рисунок 2). То есть для калориметров  $B$ ,  $C$  и  $D$  наблюдается корреляция значений СКО ( $K$ ) со значениями СКО ( $W$ ), представленными в таблице. Отсутствие этой

корреляции для калориметра  $A$  обусловлено преобладанием в СКО ( $W$ ) вклада, обусловленного влиянием  $T_k$  на энергетический эквивалент ( $W$ ).

## Заключение

Установлено, что значение энергетического эквивалента для калориметров без термостатируемой крышки, например В-08МА, увеличивается с ростом температуры в помещении примерно на 0,1 % на каждые  $5^{\circ}\text{C}$ . Для использования энергетического эквивалента во всем интервале допустимых в лабораториях температур от  $14$  до  $28^{\circ}\text{C}$  следует корректировать его величину на  $2,8$  Дж/ $^{\circ}\text{C}$  на каждый  $1^{\circ}\text{C}$ . Корректировка энергетического эквивалента требуется, если величина поправки превышает пределы допускаемой погрешности его определения.

Показано, что бомбовые изопериболические калориметры, имеющие более высокую степень тепловой защиты калориметрического сосуда за счет использования термостатируемой крышки и низкой нестабильности температуры оболочки, например БИК 100, более устойчивы к изменению температур окружающей среды.

Значения среднеквадратичного отклонения константы охлаждения прямо пропорциональны значениям среднеквадратичных отклонений энергетических эквивалентов бомбовых калориметров.

## Список использованных источников

1. Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 5. Recent Advances, Techniques and Applications / M.E. Brown and P.K. Gallagher editors. – Elsevier, 2008. – 754 p.
2. Zielenkiewicz, W. Towards classification of calorimeters // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2008. – Vol. 91, No. 2. – P. 663–671.
3. Воробьев, Л.И. Бомбовые калориметры для определения теплоты сгорания топлива / Л.П. Воробьев, Т.Г. Грищенко, Л.В. Декуша // Инженерно-физический журнал. – 1997. – Т. 70, № 5. – С. 828–839.
4. Корчагина, Е.Н. Современное состояние и тенденции развития калориметрии сжигания // Измерительная техника. – 1998. – № 11. – С. 49–54.
5. Корчагина, Е.Н. Сравнительный анализ технических и метрологических характеристик бомбовых калориметров, применяемых в России / Е.Н. Корчагина, Е.В. Ермакова, В.И. Беляков // Измерительная техника. – 2011. – № 2. – С. 51–57.
6. Максимук, Ю.В. Метрологическое обеспечение измерений теплоты сгорания твердых и жидких топлив / Ю.В. Максимук, В.В. Фесько. И.В. Васарен-

ко, В.Г. Дубовик // Приборы и методы измерений. – 2014. – № 2. – С. 67–72.

7. Корчагина, Е.Г. Исследование метрологических характеристик эталонных бензойных кислот марок К-1 и К-3 // Измерительная техника. – 2001. – № 11. – С. 44–47.

8. Френкель, М.Л. Автоматизированный комплекс для определения энтальпий сгорания веществ / М.Л. Френкель, Г.В. Калер, В.В. Самирский, Г.Я. Кабо // Журнал физической химии. – 1989. – Т. 63, No. 8. – С. 2277–2279.

9. Haloua, F. Uncertainty analysis of theoretical methods for adiabatic temperature rise determination in calorim-

etry / F. Haloua, B. Nay, E. Foulon // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2013. – Vol. 111. – P. 985–994.

10. Воробьев, Л.И. О пространственной неравномерности тепловых полей в кондуктивном бомбовом калориметре / Л.И. Воробьев, Т.Г. Грищенко, Л.В. Декуша // Вестник Тамбовского государственного технического университета. – 2002. – Т. 8, № 1. – С. 113–119.

11. Hässelbarth, W. Uncertainty evaluation for the adiabatic temperature rise in isoperibol calorimetry / W. Hässelbarth, J. Rauch, S.M. Sarge // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – Vol. 109. – P. 1597–1617.

# Metrological performances of bomb calorimeters at real conditions

Maksimuk Yu.V.<sup>1</sup>, Antonava Z.A.<sup>1</sup>, Krouk V.S.<sup>1</sup>, Fes'ko V.V.<sup>1</sup>, Kursevich V.N.<sup>1</sup>,  
Syshchanka A.F.<sup>2</sup>, Vasarenko I.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,  
Leningradskaya St., 14, 220030, Minsk, Belarus,

<sup>2</sup>JSC «BMC»,  
Nezavisimosti Ave., 4-154, 220030, Minsk, Belarus

Received 17.07.2015

Accepted for publication 12.04.2016

**Abstract.** The high-usage measurement equipment for heat of combustion of organic fuels are bomb isoperibol calorimeters with a water thermostat. The stability of work of calorimeters at real conditions is important for maintenance of reliability of measurement results. The article purpose – the analysis of stability for parameters of calorimeters to environment changes. In this work influence room temperature ( $T_k$ ) and heat exchange conditions on metrological characteristics of two models of calorimeters is considered with different degree of thermal protection: V-08MA and BIC 100. For calorimeters V-08MA the increase in a effective heat capacity ( $W$ ) on 0,1 % by growth of  $T_k$  on everyone 5 °C is established. To use value  $W$  in all interval laboratory temperatures  $T_k = 14–28$  °C it is necessary to correct  $W$  on 2,8 J/°C on everyone 1 °C changes of  $T_k$ . Updating  $W$  is required, if the correction exceeds error in determination  $W$ . For calorimeter BIC 100 it is not revealed dependences  $W$  from  $T_k$ . BIC 100 have constant-temperature cap, high stability a temperature in thermostat and stabilized heat exchange. It is established that an standard deviation of cooling constant for all calorimeters in direct proportional to standard deviation  $W$ .

**Keywords:** bomb calorimeter, effective heat capacity, cooling constant, heat leak correction.

**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-1-95-103

---

**Адрес для переписки:**

Максимук Ю.В.  
НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного  
университета,  
ул. Ленинградская, 14, 220030, г. Минск, Беларусь  
e-mail: maksimuk@bsu.by

**Address for correspondence:**

Maksimuk Yu.V.  
Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian  
State University  
Leningradskaya St., 14, 220030, Minsk, Belarus  
e-mail: maksimuk@bsu.by

---

**Для цитирования:**

Максимук Ю.В., Антонова З.А., Крук В.С., Фесько В.В.,  
Курсевич В.Н., Сыщенко А.Ф., Васаренко И.В.  
Метрологические характеристики бомбовых калориметров в  
реальных условиях эксплуатации.  
Приборы и методы измерений.  
2016. – Т. 7, № 1. – С. 95–103.  
**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-1-95-103

**For citation:**

Maksimuk Yu.V., Antonava Z.A., Krouk V.S., Fes'ko V.V.,  
Kursevich V.N., Syshchanka A.F., Vasarenko I.V.  
[Metrological performances of bomb calorimeters at real conditions].  
*Pribory i metody izmerenij* [Devices and Methods of Measurements].  
2016, vol. 7, no. 1, pp. 95–103 (in Russian).  
**DOI:** 10.21122/2220-9506-2016-7-1-95-103



## References

1. M.E. Brown and P.K. Gallagher editors Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 5. Recent Advances, Techniques and Applications, Elsevier, 2008, 754 p.
2. Zielenkiewicz W. Towards classification of calorimeters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, vol. 91, no. 2, pp. 663–671.
3. Vorob'yov L.I., Grishchenko T.G., Dekusha L.V. Review bomb calorimeters for determination of the specific combustion heat of fuels. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 1997, vol. 70, no. 5, pp 829–839.
4. Korchagina E.N. Present state and trends in the development of combustion calorimetry. *Measurement Techniques*, 1998, vol. 41, no. 11, pp. 1057–1064.
5. Korchagina E.N., Ermakova E.V., Belyakov V.I. A comparative analysis of the technical and metrological characteristics of bomb calorimeters used in Russia. *Measurement Techniques*, 2011, vol. 54, no. 2, pp. 186–193.
6. Maksimuk Yu.V., Fes'ko V.V., Vasarenko I.V., Dubovik V.G. [Metrological provision for measurements of calorific value of solid and liquid fuels]. *Pribory i metody izmerenij* [Devices and Methods of Measurements], 2014, no. 2, pp. 67–72 (in Russian).
7. Korchagina E.N. Metrological characteristics of K-1 and K-3 reference benzoic acids. *Measurement Techniques*, 2001, vol. 44, no. 11, pp. 1138–1142.
8. Frenkel M.L., Kaler G.V., Simirsky V.V., Kabo G.J. [Automatized equipment for measurements of enthalpies of combustion compounds]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Journal Physical Chemistry], 1989, vol. 63, no. 8, pp. 2277–2279 (in Russian).
9. Haloua F., Hay B., Foulon E. Uncertainty analysis of theoretical methods for adiabatic temperature rise determination in calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, vol. 111, pp. 985–994.
10. Vorobyev L.I., Grischenko T.G., Dekusha L.V. [To space irregularity of heat patterns in conductive bomb calorimeter]. *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2002, vol. 8, no. 1, pp. 113–119 (in Russian).
11. Hässelbarth W., Rauch J., Sarge S.M. Uncertainty evaluation for the adiabatic temperature rise in isoperibol calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, vol. 109, pp. 1597–1617.