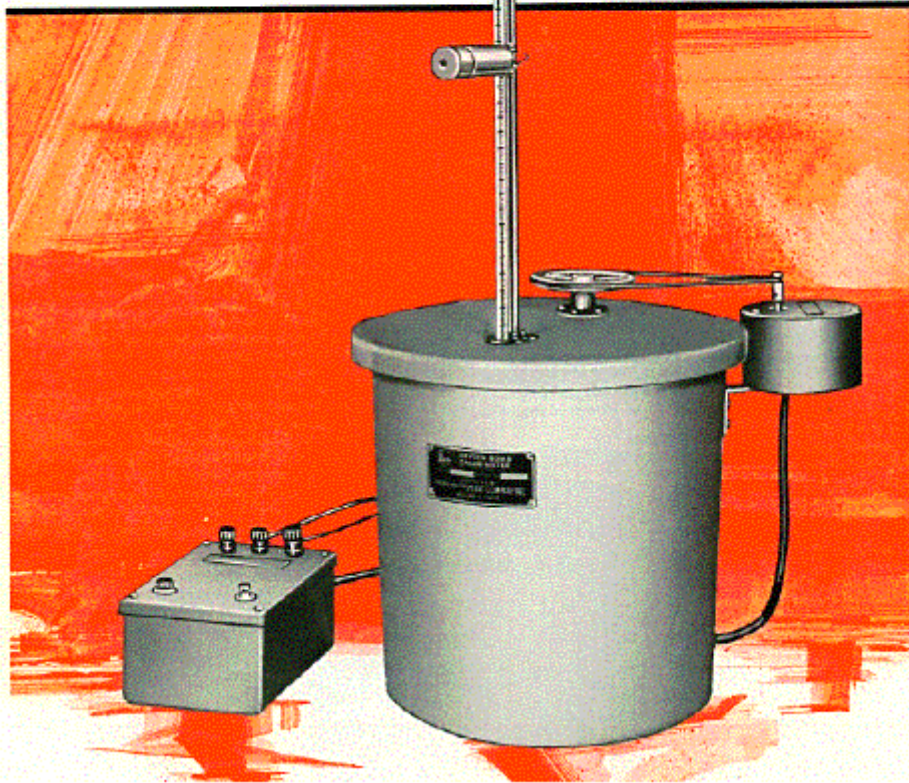


**ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΑΝΩΤΕΡΑΣ ΘΕΡΜΟΓΟΝΟΥ
ΔΥΝΑΜΗΣ (ΑΘΔ)
(ASTM D-2015)
Εν. Τζιράκης**



**Plain
Oxygen Bomb Calorimeter**



Ορισμός:

Ανώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΑΘΔ) είναι το ποσό θερμότητας το οποίο εκλύεται κατά τη καύση της μονάδας βάρους του άνθρακα, υπό σταθερό όγκο, εντός όλμου θερμιδόμετρου, παρουσία οξυγόνου υπό αρχική πίεση 20-40atm, τελική θερμοκρασία 20-30 °C και με προϊόντα της καύσης τέφρα, νερό σε υγρή κατάσταση και CO₂, SO₂ και N₂ σε αέρια κατάσταση.

Αντιδραστήρια:

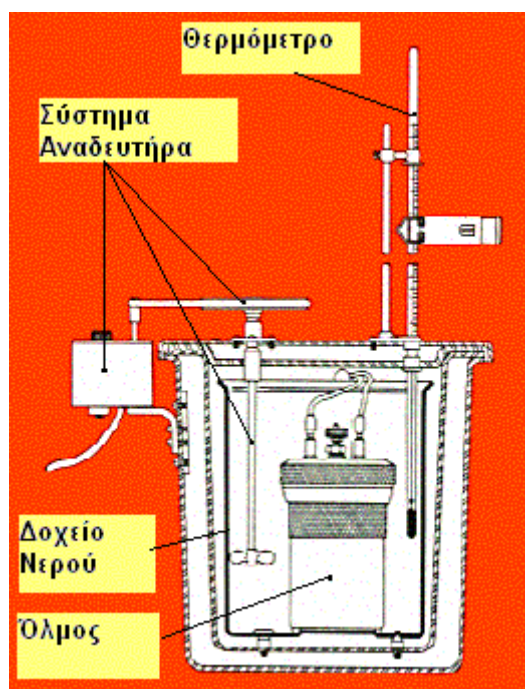
Οξυγόνο: Το οξυγόνο που χρησιμοποιείται για τη καύση δεν πρέπει να έχει καύσιμες ύλες. Μόνο το οξυγόνο παρασκευασμένο από υγρό αέρα, καθαρότητας πάνω από 99,5%, πρέπει να χρησιμοποιείται. Το συνολικό ποσό που περιέχεται στον όλμο δεν πρέπει να είναι λιγότερο από 5g ανά g δείγματος. Η καύση πρέπει να είναι τέλεια. Αυτό φαίνεται από την απουσία αιθάλης κατά το άνοιγμα του όλμου μετά τη καύση.

Συσκευή

- **Όλμος Καύσης**
Πρέπει να κατασκευάζεται από υλικά που δεν επηρεάζονται από την διαδικασία της καύσης και να σχεδιάζεται με τέτοιο τρόπο ώστε όλα τα υγρά προϊόντα καύσης να ανακτώνται πλήρως με το καθάρισμα της εσωτερικής επιφάνειας. Δεν πρέπει να υπάρχει διαρροή αερίων κατά τη διάρκεια του τεστ και ο όλμος πρέπει να αντέχει υδροστατική πίεση της τάξης των 20 Μρα.
- **Δοχείο Θερμιδόμετρου**
Είναι ένα μεταλλικό δοχείο το οποίο είναι καλυμμένο με εσωτερική επίστρωση και με τις εξωτερικές επιφάνειες πολύ καλά γυαλισμένες. Μέσα στο δοχείο αυτό βυθίζεται πλήρως ο όλμος καύσης και γεμίζεται με απεσταγμένο νερό. Το νερό του δοχείου αναδεύεται αρκετά και με σταθερή ταχύτητα, ώστε να δίνονται κανονικά οι ενδείξεις του θερμομέτρου, κατά το χρόνο όπου η θερμοκρασία ανεβαίνει γρήγορα. Συνεχής ανάδευση για 10 λεπτά δεν θα αυξάνει τη θερμοκρασία του θερμιδόμετρου πάνω από 0,01°C.
- **Κάδος Θερμιδόμετρου**
Αποτελείται από διπλό τοίχωμα και μέσα σε αυτό τοποθετείται το δοχείο θερμιδόμετρου για να προστατεύεται από ρεύματα αέρα. Η απόσταση των τοιχωμάτων του δοχείου από τον κάδο πρέπει να είναι περίπου 10 mm, για να εμποδιστεί η διάδοση της θερμότητας. Η ανάδευση του νερού πρέπει να γίνεται με ομοιόμορφο ρυθμό και ελάχιστες θερμοκρασιακές μεταβολές.
- **Θερμόμετρο**
Τα θερμόμετρα που χρησιμοποιούνται για τη μέτρηση της θερμοκρασίας στο θερμιδόμετρο και στον κάδο και είναι διάφορων τύπων:
Α. Υγρά θερμόμετρα τα οποία προσαρμόζονται στις απαιτήσεις της ASTM για τους 56C, 56F, 116C ή 117C και ελέγχονται για την ακρίβειά τους.
Β. Θερμόμετρα Beckman καλύπτοντας μια κλίμακα 6°C με βαθμολόγηση ανά 0,01 του βαθμού του εκατοντάβαθμου. Και αυτά τα θερμόμετρα συνοδεύονται από πιστοποιητικά ελέγχου.

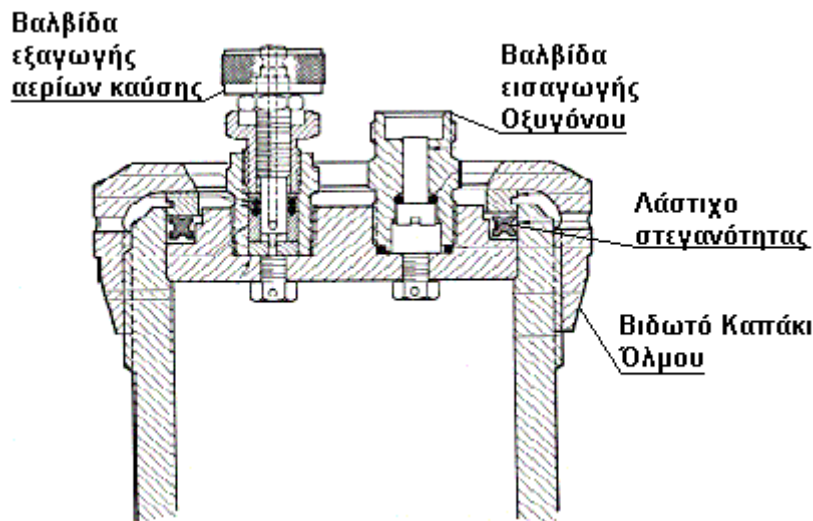
Γ. Άλλα θερμόμετρα με ακρίβεια της τάξης των $0,001^{\circ}\text{C}$. Στα θερμόμετρα πρέπει να γίνεται ελαφριά ανακίνηση πριν από κάθε ανάγνωση, για να αποφεύγονται σφάλματα από την προσκόλληση του μηνίσκου του υδραργύρου, ειδικά μάλιστα όταν η θερμοκρασία πέφτει.

- Σύρμα Ανάφλεξης
Χρησιμοποιείται σύρμα μήκους 100 mm και διαμέτρου 0,16 mm σιδερένιο (τομής Νο 34B) ή από κράμα νικελίου-χρωμίου. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί σύρμα από πλατίνα ή παλλάδιο διαμέτρου 0,10 mm (τομής Νο 38B), το οποίο παρέχει σταθερή ποσότητα ενέργειας.
- Συσσωρευτής Ανάφλεξης
Ο συσσωρευτής ανάφλεξης παρέχει 6-16 V εναλλασσόμενου ή συνεχούς ρεύματος στο σύρμα ανάφλεξης. Χρησιμοποιείται επίσης αμπερόμετρο ή ειδικό φως για να δείχνει την διέλευση ρεύματος.



Σχήμα 1. Τομή της συσκευής του Θερμιδόμετρου.

- Ζυγός
Για τη ζύγιση των δειγμάτων χρησιμοποιείται ζυγός με ευαισθησία $0,0001\text{ g}$ ο οποίος πρέπει να ελέγχεται περιοδικά.

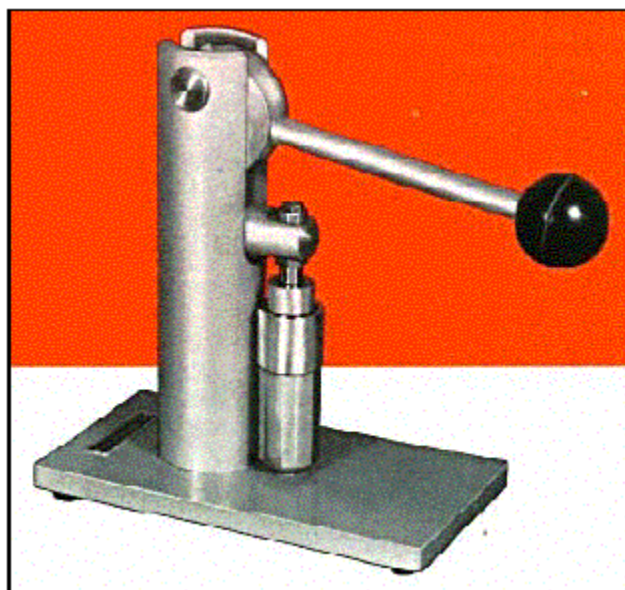


Σχήμα 2. Τομή πάνω μέρος ολμου.

Πορεία Προετοιμασίας για Μέτρηση ΑΘΔ.

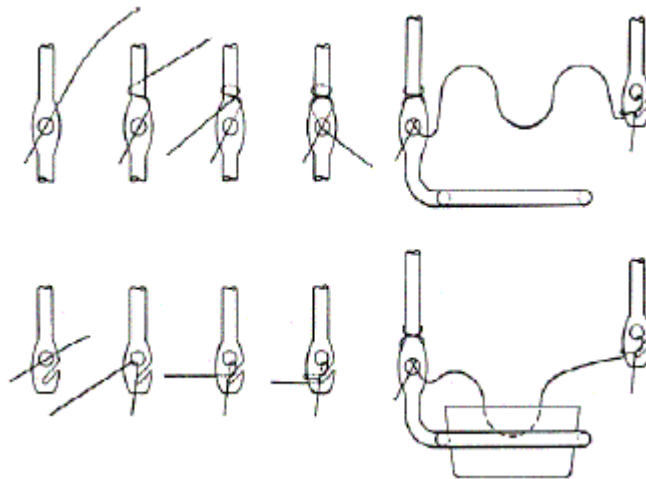
Χώρος διεξαγωγής του πειράματος που να είναι προστατευμένος από ρεύματα αέρα και να διατηρείται σε ομοιόμορφη θερμοκρασία για τον απαιτούμενο χρόνο για τον υπολογισμό. Η συσκευή πρέπει επίσης να προστατεύεται από το φως του ήλιου και την ακτινοβολία. Πρέπει να γίνεται θερμοστατικός έλεγχος της θερμοκρασίας του δοματίου και της υγρασίας.

- Προετοιμασία του Δείγματος:** Μετά από καλή ανάμιξη του τελικού δείγματος, ζυγίζουμε περίπου 1g (η ποσότητα εξαρτάται από τη φύση του δείγματος π.χ. 0,5g για δείγματα πιο υψηλής πυκνότητας) από αυτό στο χωνευτήριο που πρόκειται να καεί. Στη περίπτωση που το δείγμα είναι κονιώδες, προσθέτουμε μικρή ποσότητα πετρελαίου ούτως ώστε να αποφύγουμε την εκτίναξη του δείγματος κατά τη πλήρωση του ολμου με οξυγόνο. Επίσης, **αν υπάρχει** ο κατάλληλος εξοπλισμός, τα δείγματα αυτά είναι προτιμότερο να γίνονται δισκία. Μετά τη ζύγιση, το δείγμα τοποθετείται αμέσως μέσα στον όλμο ο οποίος κλείνεται.



Σχήμα 3. Συσκευή μετατροπής του δείγματος σε δισκίο.

- Προετοιμασία του όλμου:** Μετράμε συγκεκριμένο μήκος από το σύρμα ανάφλεξης (18cm περίπου) και, αφού διαμορφώσουμε σπείρα, ενώνουμε με αυτό τους ακροδέκτες του θερμοδόμετρου. Η σπείρα πρέπει να εφάπτεται στο δείγμα. Στη περίπτωση που το δείγμα γίνεται δισκίο, το σύρμα ενσωματώνεται σε αυτό και συνδέεται με τους ακροδέκτες. Θέτουμε 0,5 cm³ αποσταγμένου νερού στο πυθμένα του όλμου προκειμένου να κορεστεί σε υγρασία το οξυγόνο που θα χρησιμοποιηθεί για τη καύση.



Σχήμα 4. Προετοιμασία σύρματος ανάφλεξης.

Αφού ετοιμάσουμε τη βάση με το χωνευτήριο και το σύρμα το τοποθετούμε μέσα στον όλμο όπως φαίνεται στο σχήμα 5.



Σχήμα 5. Τομή του όλμου του Θερμιδόμετρου. Διακρίνονται καθαρά το σύρμα ανάφλεξης και το χωνευτήριο.

- **Πλήρωση του όλμου με οξυγόνο:** Διαβιβάζουμε οξυγόνο από την οβίδα με αργό ρυθμό για να αποφύγουμε εκτίναξη του δείγματος, χωρίς να αποδιώξουμε τον αρχικά περιεχόμενο αέρα, μέχρι η πίεση να φτάσει τις 30atm. Με τον τρόπο αυτό, ο όλμος περιέχει αρκετό οξυγόνο για την πλήρη καύση του δείγματος, δηλαδή τουλάχιστον 5 cal ανά γραμμάριο δείγματος. Επίσης, η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει αρκετό άζωτο για τη πλήρη οξείδωση του θείου που περιέχεται στον άνθρακα.
- **Νερό του δοχείου Θερμιδόμετρου:** Γεμίζουμε το δοχείο του θερμιδόμετρου με νερό τόσο, όσο χρειάζεται για να καλυφθεί ο όλμος. Η ποσότητα του νερού μετρείται με ογκομετρική φιάλη και είναι ίδια με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για το προσδιορισμό της σταθεράς του θερμιδόμετρου. Στη περίπτωση μας η ποσότητα αυτή είναι 2 λίτρα.
- **Ρεύμα Ανάφλεξης:** Χρησιμοποιείται συσσωρευτής ή μετασχηματιστής με ηλεκτρεγερτική δύναμη μικρότερη των 12 volts.



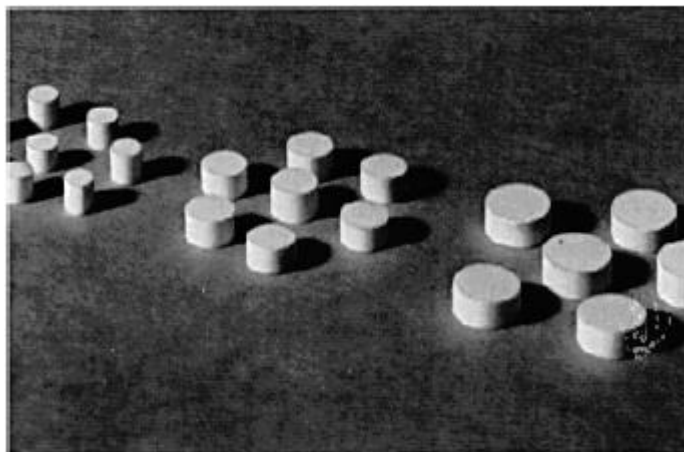
Σχήμα 6. Μετασχηματιστής

Σταθερά του Οργάνου

Αυτή προσδιορίζεται μέσω της καύσης πρότυπων δειγμάτων. Είναι ίση με το βάρος της ουσίας, πολλαπλασιασμένο με τη θερμότητα καύσης ανά γραμμάριο αυτής και διαιρεμένο με τη διορθωμένη ανύψωση της θερμοκρασίας.

$$Q = K * \Delta t \quad (A)$$

Όπου:
 Q = Θερμότητα καύσης (cal / g)
 K = Σταθερά θερμιδόμετρου (cal / g*°C)
 Δt = Μεταβολή Θερμοκρασίας



Σχήμα 7. Στάνταρ υπολογισμού Σταθεράς Οργάνου. Δισκία και σκόνη Βενζοϊκού Οξέως.

Η βαθμονόμηση του οργάνου πραγματοποιείται με βενζοϊκό οξύ, (C_6H_5COOH), το οποίο προτυποποιημένο σύμφωνα με το National Institute of Standards and Technology. Λόγω του ότι η διαδικασία της βαθμονόμησης είναι μια πολύπλοκη υπόθεση, δε θα αναφερθούμε σε αυτή προς το παρόν.

Η σταθερά (K) που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ΑΘΔ στο όργανο του εργαστηρίου και στα παραδείγματα, είναι ο αριθμός 1347.

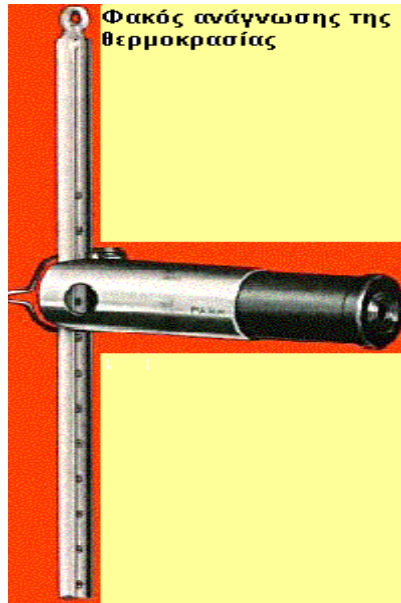
Το σύρμα ανάφλεξης έχει και αυτό κάποια θερμοδική αξία όταν καίγεται κατά τη διάρκεια του πειράματος. Για το λόγο αυτό έχει υπολογιστεί κάποιος συντελεστής ο οποίος πολλαπλασιάζεται με το μήκος του καμένου σύρματος:

$$0,41 * \Delta x \quad (B)$$

όπου $0,41$ ο συντελεστής του σύρματος και Δx η διαφορά στο μήκος του σύρματος σε mm .

Διαδικασία Μέτρησης

- Είμαστε έτοιμοι λοιπόν να αρχίσουμε τη διαδικασία της μέτρησης. Αφού τοποθετήσουμε τον όλμο μέσα στο δοχείο με το νερό, ενώνουμε το καλώδιο που θα δώσει ρεύμα για την ανάφλεξη και τοποθετούμε το κάλυμμα του κάδου, τον αναδευτήρα και το θερμόμετρο, προσέχοντας να μην εφάπτονται με τον όλμο ή το δοχείο του όλμου. Δίνουμε ρεύμα στο σύστημα ανάδευσης και περιμένουμε για 5 λεπτά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας. Κρατάμε τη τιμή αυτή σαν αρχική θερμοκρασία.
- Μετά το πέρας των 5 λεπτών, δίνουμε ρεύμα από το μετασχηματιστή μέχρι να δούμε τη θερμοκρασία να αρχίσει να ανεβαίνει. Περιμένουμε τη σταθεροποίησή της για να καταγράψουμε τη τελική θερμοκρασία. Αν η θερμοκρασία δεν ανεβαίνει 0,1 βαθμούς της κλίμακας του θερμομέτρου στη διάρκεια του ενός λεπτού, τότε κρατάμε τη προηγούμενη τιμή σαν τελική θερμοκρασία.



Σχήμα 8. Θερμόμετρο και φακός ανάγνωσης της θερμοκρασίας.

- Αφού ολοκληρωθεί η καταγραφή των θερμοκρασιών, κλείνουμε τους σχετικούς διακόπτες παροχής ρεύματος και ανοίγουμε τη βαλβίδα του όλμου ώστε να φύγουν τα αέρια προϊόντα της καύσης. Έπειτα ξεβιδώνουμε το καπάκι και εξετάζουμε αν στο εσωτερικό του όλμου και του χωνευτηρίου υπάρχουν ίχνη άκαυστης ουσίας. Αν υπάρχουν η διαδικασία είναι άκυρη και πρέπει να επαναληφθεί. Αν είμαστε βέβαιοι για τη τελειότητα της καύσης του δείγματος, μετράμε το μήκος του εναπομείναντος σύρματος ανάφλεξης και κάνουμε τους σχετικούς υπολογισμούς για την ΑΘΔ.
- ΣΗΜΑΝΤΙΚΟ: Στη περίπτωση που έχουμε χρησιμοποιήσει πετρέλαιο για την διευκόλυνση της μέτρησης, αφαιρούμε τη ΑΘΔ του πετρελαίου, η οποία έχει ήδη μετρηθεί εκ των προτέρων, από το συνολικό αποτέλεσμα που έχει προκύψει από τους υπολογισμούς χρησιμοποιώντας τους τύπους (Α) και (Β).
- Μετά το τέλος του πειράματος ο όλμος καθαρίζεται με καθαρό νερό.

Ερωτήσεις

1. Από τι εξαρτάται η ποσότητα του δείγματος που ζυγίζουμε για τη καύση; Αν πρόκειται να μετρήσουμε πετρέλαιο, πόση ποσότητα θα ζυγίσουμε και γιατί.
2. Σε ποια από τα στάδια εκπόνησης του πειράματος υπάρχει πιθανότητα εκτίναξης του δείγματος και πως αυτή μπορεί να αντιμετωπισθεί;
3. Πως θα σιγουρευτούμε για τη τελειότητα της καύσης του δείγματος;
4. Πως γίνεται η βαθμονόμηση του οργάνου;
5. Ποιος είναι ο σκοπός της τοποθέτησης μικρής ποσότητας νερού μέσα στον όλμο πριν από τη καύση του δείγματος;
6. Ποια είναι η χρησιμότητα των δυο βαλβίδων του όλμου;
7. Σε ποιες χρονικές στιγμές της μέτρησης καταγράφουμε θερμοκρασίες που μας χρησιμεύουν στην εκπόνησή της;
8. Ποιους άλλους παράγοντες / σταθερές λαμβάνουμε υπόψη στον υπολογισμό της ΑΘΔ;

Βιβλιογραφική Έρευνα

1. Στο εργαστήριο έγινε περιγραφή της ΑΘΔ. Ποια είναι η Κατώτερη Θερμογόνος Δύναμη (ΚΘΔ) και ποιες οι διαφορές της με την ΑΘΔ;
2. Ποια από τις δύο ΘΔ είναι σημαντική για το ενεργειακό ισοζύγιο;
3. Να βρεθούν οι ΘΔ για τα παρακάτω: Diesel, Μαζούτ, Λιθάνθρακας, λιγνίτης, φυσικό αέριο.

Παράδειγμα

Σταθερά Θερμιδόμετρου: 1347

Καθαρό Βάρος Δείγματος: 0.5067gr

Βάρος πετρελαίου (για υποβοήθηση της καύσης): 0.1012gr

ΑΘΔ. Βοηθητικού πετρελαίου: 10550 kcal/kg

Ανύψωση Θερμοκρασίας: 3,2 °C

Σταθερά σύρματος ανάφλεξης: 2,3

Τελικό μήκος σύρματος: 4cm (Αρχικό – 18cm)

Σύμφωνα με τα παραπάνω, να υπολογισθεί η ΑΘΔ του δείγματος.