

MATERIAŁY WYBUCHOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-66
	Prochy bezdymne Oznaczenie ciepła spalania	6093-12
		Zamiast RN-61/MPCh-1738
		Grupa katalogowa X 79

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest kalorymetryczna metoda oznaczania ciepła spalania prochów wyprodukowanych na rozpuszczalnikach lotnych i trudnolotnych.

1.2. Określenia

1.2.1. Ciepło spalania prochu - ilość ciepła, wyrażona w kilokaloriach na kilogram prochu, która wydzieliła się przy spalaniu prochu w bombie kalorymetrycznej w próżni, przy czym produkty spalania oziębiają się w stałej objętości do temperatury otoczenia, a woda znajdująca się w tych produktach jest w stanie ciekłym.

1.2.2. Pojemność cieplna kalorymetru (stała K) - ilość ciepła, wyrażona w kaloriach, potrzebna do ogrzania całego układu kalorymetrycznego (łącznie z wodą) o 1°C.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania ciepła spalania prochu polega na spalaniu w próżni próbki badanego prochu, umieszczonej w bombie kalorymetrycznej, znajdującej się w kalorymetrze wodnym i zmierzeniu powstałego przy tym wzrostu temperatury układu kalorymetrycznego.

2.2. Zasada oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru (stałej K) polega na spalaniu w bombie kalorymetrycznej w próżni wysokokalorycznego prochu wzorcowego opisanego w 2.6 b) lub na spalaniu w atmosferze tlenu wzorca termochemicznego opisanego w 2.6 a).

2.3. Sposoby oznaczania ciepła spalania prochu. Rozróżnia się dwa sposoby oznaczania ciepła spalania prochu:

sposób A - bez domieszki wysokokalorycznego prochu wzorcowego,

sposób B - z domieszką wysokokalorycznego prochu wzorcowego.

Według sposobu A spala się prochy wysokokaloryczne, których ciepło spalania przekracza wartość 850 kcal/kg, jak również prochy na rozpuszczalniku trudnolotnym z domieszkami nieorganicznymi, których ciepło spalania nie jest niższe od 800 kcal/kg.

Według sposobu B spala się prochy niskokaloryczne, których ciepło spalania jest mniejsze od 850 kcal/kg.

2.4. Sposoby oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru (stałej K). W zależności od rodzaju użytej do tego celu substancji wzorcowej, rozróżnia się dwa sposoby oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru:

a) sposób oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru, w temperaturze odpowiadają-

Zjednoczenie Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”

Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Organicznego i Tworzyw Sztucznych „Erg”
dnia 15 grudnia 1966 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 października 1967 r.
(Mon. Pol. nr 24/1967 poz. 116)

cej temperaturze pokoju kalorymetrycznego, w granicach temperatur $15 \pm 30^{\circ}\text{C}$, przez spalanie w bombie kalorymetrycznej w próżni wysokokalorycznego prochu wzorcowego opisanego w 2.6 b);

b) sposób oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru w temperaturze 20°C przez spalanie w bombie kalorymetrycznej w atmosferze tlenu wzorca termochemicznego opisanego w 2.6 a).

2.5. Aparatura i przyrządy

a) Bomba kalorymetryczna typu Berthelot-Mahler -Krücker, wykonana ze stali kwasoodpornej. Pojemność bomby 300 ml, grubość ścianki 6 ± 7 mm.

Należy stosować bomby zakręcane dużym kluczem dwuramiennym lub nowszego typu, samoczynnie uszczelniające się, zamykane ręcznie. Bomba po zamknięciu powinna być absolutnie szczelna. Szczelność bomby należy okresowo sprawdzać na nadciśnienie 200 at nie rzadziej niż po każdorazowym wykonaniu 1000 oznaczeń. Dopuszcza się stosowanie bomb, których pojemność odbiega od podanej wartości w granicach ± 20 ml, należy jednak zawsze wykonywać spalania przy gęstości ładowania $\Delta = 0,02$ g/ml.

b) Kalorymetr wykonany z blachy mosiężnej lub miedzianej, poniklowany i wypolerowany, mieszczący się 2 \div 3 l wody, wstawiony do płaszczka kalorymetrycznego na podstawie izolującej. Podstawa ta może mieć kształt krzyża lub trójkąta i powinna być wykonana z masy izolacyjnej. Zamiast podstawy można stosować trzy korki o wysokości około 30 mm, połączone prętami metalowymi w taki sposób, aby pręty nie stykały się bezpośrednio ani z kalorymetrem, ani z jego płaszczem.

c) Płaszcz kalorymetru wg rysunku, wykonany z blachy miedzianej lub mosiężnej, poniklowany i wypolerowany, mieszczący około 15 l wody.

Jest to naczynie cylindryczne, cienkościennie, o podwójnych ściankach bocznych (odległość między ściankami powinna wynosić około 50 mm) i podwójnym dnie, zamykane dwudzielną pokrywką z materiału źle przewodzącego ciepło. Wnętrze płaszczka wyposażone jest w węzownicę. Na górnej powierzchni płaszczka znajdują się uchwyty do zamocowania: mieszadła z silnikiem, termometru różnicowego i bijaka z silnikiem.

d) Mieszadło mechaniczne poruszane silnikiem elektrycznym, którego obroty można regulować opornikiem suwakowym.

e) Tygiel kalorymetryczny ze stali kwasoodpornej.

f) Drucik zapłonowy stalowy lub nikielinowy o średnicy $0,1 \div 0,2$ mm.

g) Urządzenie zapalające (tablica rozdzielcza) składające się z:

- transformatora obniżającego napięcie prądu zapalania do 8,12 lub 24 V,
- opornika suwakowego do regulacji prądu zapalania,
- regulatora obrotów silnika mieszadła,
- regulatora obrotów silnika bijaka,
- amperomierza na prąd zmienny $0 \div 5$ A, klasa dokładności 0,5%,
- woltomierza na prąd zmienny $0 \div 25$ V, klasa dokładności 0,5%,
- wyłącznika obwodu prądu zapalania (stosować jedynie wyłącznik przyciskowy typu dzwonek, o dobrze sprężynujących kontaktach),
- wyłącznika dopływu prądu sieciowego do tablicy rozdzielczej.

Zezwala się na stosowanie do zapalania źródła prądu stałego w postaci akumulatora lub prostownika. W tym przypadku należy użyć amperomierza i woltomierza na prąd stały, a źródło prądu stałego bezpośrednio połączone z obwodem zapalania musi mieć napięcie 8,12 lub 24 V.

h) Termometr rtęciowy różnicowy typu Beckmanna ze zmienną ilością rtęci w zbiorniku termometrycznym, o obszarze skali $5 \div 6^{\circ}\text{C}$, z podziałką o działce elementarnej $0,01^{\circ}\text{C}$.

i) Termometr rtęciowy do kontroli temperatury wody o skali stałej $15 \div 30^{\circ}\text{C}$, z po-

działką o działce elementarnej $0,1^{\circ}\text{C}$ i o nominalnym zanurzeniu 150 ± 200 mm.

j) Luneta o ogniskowej umożliwiającej odczytywanie wskazań termometru różnicowego z odległości około 2 m, umocowana na ciężkim statywie wyposażonym w mechanizm zmiany kąta podniesienia i kierunku.

k) Zegar z regulacją dźwiękową i ręczny sekundomierz (lub tylko dwa ręczne sekundomierze).

l) Waga techniczna o nośności 5 kg i czułości co najmniej 0,5 g na działkę.

ł) Mechaniczny bijak lub elektryczny wibrator do termometru różnicowego wg rysunku.

m) Pompa próżniowa olejowa z silnikiem elektrycznym.

n) Manometr próżniowy rtęciowy.

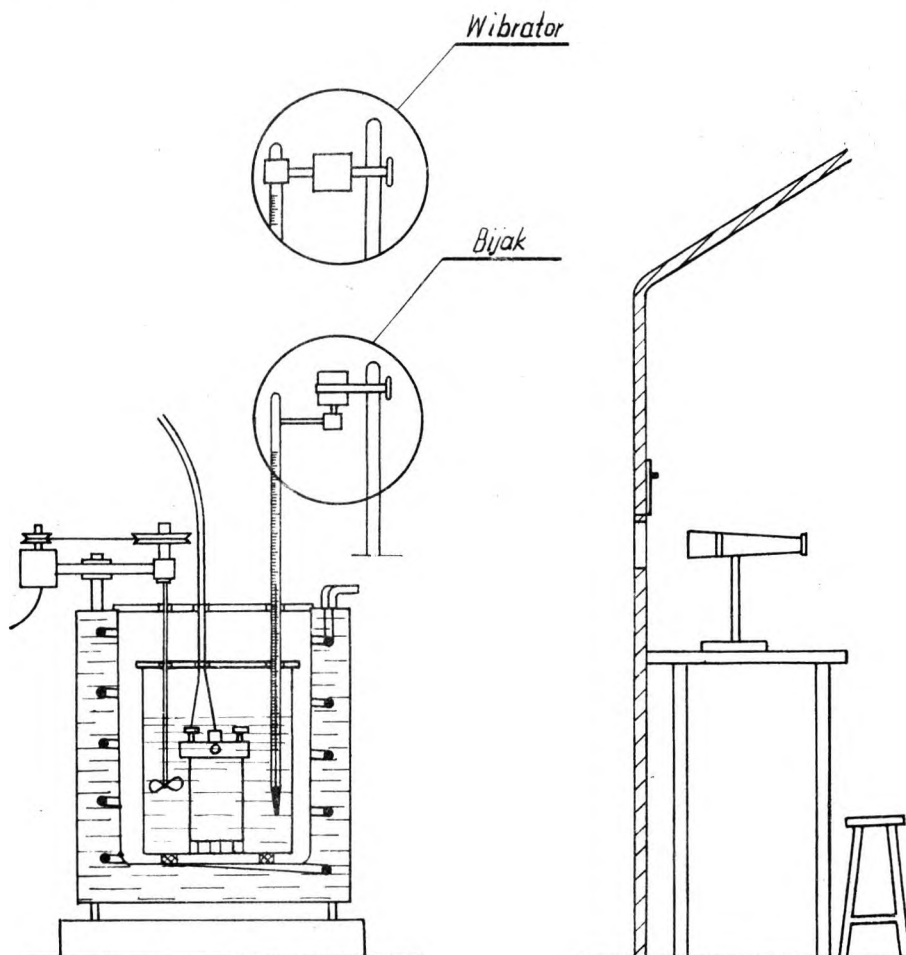
o) Butla ze sprężonym tlenem nie zawierającym palnych domieszek, wyposażona w zawór redukcyjny, manometr na 50 ± 60 at i przewody (rurki) miedziane lub ze stopów odpowiadających właściwościom miedzi.

p) Prasa ręczna do robienia pastylek.

r) Klucze do nakrętek.

s) Statyw z pierścieniem do pokrywy bomby.

t) Naczynka do ważenia prochu.



6093-12

2.6. Wzorce i odczynniki

a) Wzorzec termochemiczny. Kwas benzoesowy wzorcowy, do pomiarów kalorymetrycznych, gwarantowanej czystości, którego ciepło spalania powinno być podane przez producenta na etykiecie słoika.

b) Proch wzorcowy nitroglicerynowy, mający ciepło spalania nie mniejsze niż 1160 kcal/kg, a wymiary ziarna nie większe niż $2 \times 2 \times 0,2$ mm.

Proch wzorcowy produkuje wytwórnia w małych partiach na zlecenie specjalne. Ciepło spalania tego prochu określa instytut naukowo-badawczy odnośnej gałęzi przemysłu.

c) Wodorotlenek sodowy (cz.d.a.) roztwór 0,1n.

d) Fenoloftaleina roztwór alkoholowy 0,1-procentowy.

2.7. Warunki pomiaru

2.7.1. Pomieszczenie do pracy powinno składać się z dwu pokoi.

W pierwszym pokoju - przygotowawczym - wykonuje się wszystkie prace związane z przygotowaniem aparatury do pomiaru, a więc przygotowanie prochu do spalania, naładowanie bomby, wypompowanie powietrza z bomby, przygotowanie jej do następnego spalania i wszelkie inne prace pomocnicze.

W drugim pokoju - kalorymetrycznym - umieszcza się kalorymetr, wagę techniczną z odważnikami, stół z tablicą rozdzielczą i lunetą na statywie oraz butle z wodą destylowaną. W pokoju tym odbywa się właściwy pomiar, a więc spalanie prochu w bombie, obserwacja temperatury wody w kalorymetrze i jej notowanie.

Pokój kalorymetryczny powinien mieć stałą temperaturę, wahającą się w granicach $\pm 2^{\circ}\text{C}$ od temperatury ustalonej dla wykonywania pomiaru, ta zaś z kolei mieścić się powinna w granicach temperatur $15 \div 30^{\circ}\text{C}$, w zależności od pory roku i lokalnych warunków ogrzewania.

Okna pokoju powinny wychodzić na północ, w przeciwnym przypadku należy zaopatrzyć je w zasłony chroniące przed lokalnym nagrzewaniem promieniami słonecznymi. W pokoju w czasie wykonywania pomiaru nie powinno być przewiewów, a kalorymetr nie powinien znajdować się w pobliżu pieca, grzejników lub lamp oświetleniowych o dużej mocy. W czasie pomiaru drzwi i okna powinny być zamknięte.

2.7.2. Warunki bezpieczeństwa. W pokoju kalorymetrycznym należy postawić ścianę lub stalową płytkę ochronną z małym okienkiem łatwo zamykanym i otwieranym. Odległość płyty od kalorymetru powinna wynosić około 2 m.

Za tą ochroną powinno być umieszczone stanowisko dla wykonującego pomiar, składające się ze stołu, krzesła i tablicy rozdzielczej, na której są zamontowane przyrządy wymienione w 2.5 g). Na stole, tuż za ścianą ochronną, należy postawić statyw z lunetą w taki sposób, ażeby oś lunety przechodziła przez środek okienka w płycie (rysunek).

Amperomierz i woltomierz należy tak włączyć do obwodu zasilania aparatury kalorymetrycznej, ażeby można było mierzyć natężenie i napięcie prądu zapalania w momencie spalania. Tablica rozdzielcza zasilana jest prądem zmiennym z sieci o napięciu 220 V. Aparatura kalorymetryczna połączona jest z tablicą rozdzielczą za pomocą dobrze wykonanej instalacji ściiennej.

Przy pracy ze sprężonym tlenem należy przestrzegać obowiązujących przepisów bezpieczeństwa. Części armatury bomby stykających się z tlenem oraz uszczelek nie wolno smarować oraz należy je strzec przed przypadkowym natłuszczeniem.

2.7.3. Temperatura wody w płaszczu kalorymetrycznym powinna być zbliżona w granicach $\pm 2^{\circ}\text{C}$ do temperatury pomieszczenia, w którym przeprowadza się pomiar. Jeśli zachodzi konieczność zmiany temperatury wody w płaszczu, należy to wykonać przepuszczając przez węzownicę płaszcz wodę o odpowiedniej temperaturze z jakiegokolwiek zbiornika lub termostatu.

2.7.4. Woda do kalorymetru. Do napełnienia kalorymetru należy stosować wodę destylowaną.

Temperatura wody w kalorymetrze powinna być niższa od temperatury wody w płaszczu w granicach $0,3 \div 1,0^{\circ}\text{C}$, w zależności od wielkości i jakości posiadanej aparatury ka-

lorymetrycznej oraz temperatury pokoju kalorymetrycznego, określonej w 2.7.1.

Woda w kalorymetrze powinna przykrywać całkowicie górną powierzchnię pokrywy bomby i sięgać tuż ponad nakrętki dławikowe zaworów. Należy odważać zawsze tę samą ilość wody dla danej bomby i kalorymetru, używając w tym celu zawsze tej samej wagi i odważników.

2.7.5. Zanurzenie termometru powinno być zawsze jednakowe, a mianowicie zbiornik rtęci powinien znajdować się w połowie wysokości bomby. Część termometru zanurzona w wodzie nie powinna dotykać bomby, mieszadła oraz ścian kalorymetru.

2.7.6. Prędkość mieszania we wszystkich pomiarach powinna być utrzymana w granicach $\pm 10\%$ i tak wyregulowana, że gdy temperatura kalorymetru jest równa temperaturze otoczenia, samo mieszanie przez 10 min nie powinno powodować wzrostu temperatury o więcej niż o $0,01^{\circ}\text{C}$. Dla mieszadła dwuśmigłowego (krzyż) o rozpiętości około 30 mm odpowiada to liczbie około 500 obr/min.

2.8. Przygotowanie próbek do spalania

2.8.1. Przygotowanie próbek wzorca termochemicznego. Kwas benzoesowy wg 2.6 a) w ilości około 1 g wysuszyć do stałej masy, sporządzić z niego pastylkę na prasie i zważyć w małym naczynku wagowym z dokładnością do 0,0002 g.

2.8.2. Wytyczne przygotowania próbek prochu

2.8.2.1. Przygotowanie próbek prochu nitrocelulozowego. Próbki prochu przeznaczone do oznaczania, z wyjątkiem prochów droбноziarnistych i droбноpłytkowych rozdrobnić w ten sposób, aby każda próbka składała się w przybliżeniu z równych ilości rozdrobnionego prochu z poszczególnych elementów prochowych.

Próbki mogą być rozdrobnione w formie opiłków, wiórków lub kawałków o wymiarach nie przekraczających:

2 mm - jeśli oznaczanie wykonuje się z domieszką prochu wzorcowego,

4 mm - jeśli oznaczanie wykonuje się bez domieszki prochu wzorcowego.

Opiłki prochowe otrzymać przez powolne i ostrożne spiłowanie za pomocą piłki ramowej elementów prochowych, umocowanych w niedużym imadle przykręconym do stołu. W celu uniknięcia zapalania się prochu część roboczą piłki należy od czasu do czasu ochładzać lub wymieniać. Prochy w postaci płytek, taśm, spirali i pierścieni pociąć jak najdrobniej za pomocą zwykłych nożyczek lub nożyc dźwigniowych.

Wiórki prochowe otrzymać przez zdjęcie cienkiej równoległej warstwy prochu z zewnętrznej powierzchni elementu prochowego za pomocą noża, cykliny lub szkła, tak aby w przybliżeniu miały jednakową grubość. Z każdego elementu prochowego pobranego do analizy zdjąć jednakową ilość wiórków, zebrać razem i starannie wymieszać. Kawałki prochowe z grubych rurek o średnicy powyżej 10 mm otrzymuje się przez przepiłowanie tych rurek piłką ramową na większe kawałki lub pierścienie, a następnie pocięcie ich nożycami dźwigniowymi lub rozgniecenie w imadle.

Próbki prochu rozdrobnione jednym z wyżej podanych sposobów zebrać w trakcie rozdrabniania do czystych i suchych pudełek aluminiowych. Po zakończeniu rozdrabniania próbkę prochu mieszać i przechowywać w słoikach z korkiem, na których nakleić etykietę zawierającą nr próbki, pod którym figuruje ona w dzienniku laboratoryjnym, rodzaj prochu, nr partii prochu, datę pobrania próbki, rodzaj oznaczeń, którym podlega próbka.

2.8.2.2. Przygotowanie próbek prochu nitroglicerynowego. Próbki przygotować i przechowywać zgodnie z 2.8.2.1 z tym, że próbki prochów rurkowych o średnicy powyżej 10 mm rozdrobnić tylko w formie opiłków.

2.8.2.3. Obliczanie odważki. Odważkę prochu należy obliczyć w gramach wg wzorów

$$A = 0,02 \cdot V_0$$

$$B = 0,5 \cdot 0,02 V_0$$

w których:

A - odważka prochu wysokokalorycznego, g,

B - odważka prochu niskokalorycznego lub wzorcowego, g,

V_0 - pojemność bomby, ml,

0,02 - gęstość ładowania, g/ml.

Do oznaczania ciepła spalania prochu wysokokalorycznego należy spalić w bombie A gramów prochu. Do oznaczania ciepła spalania prochu niskokalorycznego spalić w bombie B gramów tego prochu, wymieszanego starannie z prochem wzorcowym w ilości B gramów. Wszystkie odważki ważyć z dokładnością do 0,0002 g. Jeśli cała odważka prochu nie mieści się w tyglu, to część prochu wsypać na dno bomby.

2.9. Pomiar kalorymetryczny

2.9.1. Przygotowanie bomby. Pokrywę bomby umieścić na statywie z pierścieniem, a tygiel z prochem - w jego uchwycie na jednej z elektrod pokrywy. Na druciku zapłonowym, którego długość powinna być zawsze stała i równa $10 \div 20$ cm, wykonać $3 \div 4$ zwojów, a jego końce przyłączyć starannie do zaczepek na elektrodach pokrywy. Drucik opuścić do tygla tak, żeby nie dotykał jego ścianek lub dna, a zwoje były pokryte prochem.

Tak przygotowaną pokrywę z tygłem przenieść ostrożnie na bombę, zakręcić powoli ręcznie aż do oporu, następnie, w zależności od typu używanej bomby, zakręcić mocno kluczem dwuramiennym lub mocno ręcznie.

Wylot kanału zaworu wypustowego bomby połączyć z pompą próżniową za pośrednictwem króćca i nasadzonego nań węża gumowego. Między pompą a bombą włączyć manometr próżniowy rtęciowy. Jeśli bomba ma drugi zawór, należy go szczelnie zamknąć przez dokręcenie trzpienia. Otworzyć kran manometru, uruchomić silnik pompy i usunąć powietrze z bomby do końcowego ciśnienia rzędu $3 \div 4$ mmHg. Po dokonaniu tego, zamknąć szczelnie zawór wypustowy przez dokręcenie trzpienia, zamknąć kran manometru, wyłączyć silnik pompy i odłączyć króciec z wężem od bomby.

2.9.2. Zestawienie aparatury. Kalorymetr, uprzednio wytarowany, z ustaloną wg 2.7.4 ilością i temperaturą wody, zważyć na wadze technicznej z dokładnością do 1 g, a następnie wstawić do płaszcza na podstawę izolującą i przenieść bombę do wody w kalorymetrze. Włożyć mieszadło, połączyć końcówki przewodów prądu zapalania i zasilania silnika, mieszadła i bijaka (lub wibratora) z odpowiednimi kontaktami bomby i kalorymetru (wyłącznik dopływu prądu sieciowego do tablicy rozdzielczej ustawiony jest w pozycji "wyłączony"), zanurzyć termometr do odpowiedniej głębokości, następnie (jeśli nie ma wibratora) przekręcić na uchwycie silnik bijaka do lekkiego dotyku końcówki węża do górnej części termometru (rysunek).

2.9.3. Sprawdzanie zestawienia aparatury. Uruchomić na krótko mieszadło, najpierw ręcznie, następnie za pomocą silnika i sprawdzić, czy jest ustawione prawidłowo i czy nie uderza o którąkolwiek z części aparatury. Sprawdzić, czy termometr nie dotyka ścianki kalorymetru lub bomby. Przy używaniu bijaka mechanicznego sprawdzić jakość i liczbę jego uderzeń w termometr przez krótkotrwałe uruchomienie silnika bijaka.

Po sprawdzeniu przykryć pokrywką płaszcza kalorymetru i uruchomić mieszadło oraz bijak, włączając dopływ prądu do tablicy rozdzielczej. Należy uprzednio ustalić odpowiednią liczbę obrotów mieszadła i liczbę uderzeń bijaka (około 60 na 1 min) i stosować je zawsze te same dla każdego oznaczania.

2.9.4. Wykonanie pomiaru. Pomiar wykonać z za ściany ochronnej, wykorzystując lunetę do odczytywania temperatury. W celu wyrównania temperatury w kalorymetrze, zaczekać 5 ÷ 10 min i po sprawdzeniu, że przyrost temperatury nie przekracza 0,001°C w ciągu 0,5 min, przystąpić do jej odczytywania.

Notowanie temperatury, którą należy odczytywać co 0,5 min z dokładnością do 0,001°C, podzielić na trzy okresy:

- **Herwszy o k r e s p o c z ą t k o w y** - od momentu wyrównania temperatury w układzie kalorymetrycznym do momentu spalania prochu. W okresie tym należy wykonać sześć odczytów. Po wykonaniu ostatniego odczytu temperatury w okresie początkowym należy szybko zamknąć okienko w ścianie ochronnej, włączyć prąd do obwodu zapalania przez naciśnięcie wyłącznika na tablicy rozdzielczej, uruchamiając jednocześnie ręczny sekundomierz. Teraz należy szybko odczytać napięcie i natężenie prądu zapalania wg wskazań woltomierza i amperomierza i wyłączyć ręczny sekundomierz jednocześnie z opadnięciem wskazówki amperomierza w położenie zerowe. Odczyty napięcia i natężenia prądu zapalania jak również odczyt czasu przepływu tego prądu po druciku zapłonowym należy wykonać w woltach, amperach i sekundach z dokładnością do 0,1. Po wykonaniu tych czynności należy otworzyć okienko w ścianie ochronnej i z upływem szóstej półminuty od początku pomiaru rozpocząć wykonywanie półminutowych odczytów temperatury drugiego okresu.

- **Drugi o k r e s g ł ó w n y** - od momentu zapalenia prochu do początku spadania temperatury. Przez pierwsze 2 do 2,5 min, w okresie szybkiego wzrastania temperatury, można wykonywać odczyty z dokładnością do 0,01°C, jednak dalsze odczyty temperatury należy ponownie wykonywać z dokładnością do 0,001°C.

- **Trzeci o k r e s k o ń c o w y** - od początku spadania temperatury do końca pomiaru. W okresie tym należy wykonać pięć odczytów temperatury co 0,5 min.

2.9.5. Czynności końcowe. Po ostatnim odczycie temperatury zatrzymać mieszadło i bijak, wyłączyć końcówki przewodów prądu zasilania aparatury, zdjąć pokrywkę płaszczą, wyjąć termometr i mieszadło, wyjąć bombę, osuszyć ją starannie ścierką i wypuścić gazy do kanałów wentylacyjnych, odkręcając ostrożnie trzpień zaworu wypustowego. Następnie odkręcić pokrywę bomby i wytrzeć starannie ściereczką wewnątrz bomby, pokrywę i tygiel oraz oczyścić elektrody do połysku za pomocą drobnoziarnistego papieru ściernego. Jeśli spalano kwas benzoesowy, po odkręceniu pokrywy bomby wewnątrz bomby, pokrywę i tygiel opłukać wg 2.11.2, wytrzeć starannie ścierką i elektrody oczyścić jw.

2.10. Obliczanie przyrostu temperatury (Δt) pomiaru kalorymetrycznego. Przyrost temperatury (Δt) obliczyć w °C wg wzoru

$$\Delta t = (t_n + h) - (t_0 + h_0) + \text{cor } t$$

w którym:

t_n - ostatni odczyt temperatury okresu głównego, °C,

h - poprawka na wskazanie termometru w zakresie temperatury t_n wg świadectwa termometru, °C,

t_0 - ostatni odczyt temperatury okresu początkowego, °C,

h_0 - poprawka na wskazanie termometru w zakresie temperatury t_0 , °C,

$\text{cor } t$ - poprawka na promieniowanie układu kalorymetrycznego, °C.

Wartość $\text{cor } t$ obliczyć wg wzoru Szczukarewa

$$\text{cor } t = - \left[V_1 \cdot n + \frac{V_2 - V_1}{2} (2r + m) \right]$$

w którym:

$$V_1 = \frac{\text{ostatni odczyt okresu początkowego} - \text{zerowy odczyt okresu początkowego}}{\text{liczba odczytów okresu początkowego, bez zerowego}}$$

$$V_2 = \frac{\text{ostatni odczyt okresu końcowego} - \text{ostatni odczyt okresu głównego}}{\text{liczba odczytów okresu końcowego}}$$

n - liczba odczytów temperatury w okresie głównym,

m - liczba odczytów pierwszej części okresu głównego, w której wzrost temperatury w $\frac{1}{2}$ -minutowych odstępach jest większy lub równy $0,3^{\circ}\text{C}$, przy czym pierwszy odczyt wlicza się do m ,

$$r = n - m.$$

2.11. Oznaczanie pojemności cieplnej kalorymetru (stałej K)

2.11.1. Przygotowanie bomby. Do oznaczania stałej K wg 2.4. a) przygotować bombę wg 2.9.1.

Do oznaczania stałej K wg 2.4 b) przygotować pokrywę bomby, drucik zapłonowy i jego zaczeplenie do elektrod pokrywy wg 2.9.1.

Dobrze oczyszczony tygiel, z umieszczoną na jego dnie pastylką kwasu benzoowego przygotowaną wg 2.8.1, umieścić w jego uchwycie na jednej z elektrod pokrywy. Zwoje drucika zapłonowego powinny stykać się tylko z pastylką, nie stykając się ze ściankami tygla.

W przypadku trudności zapalenia kwasu benzoowego za pośrednictwem rozżarzonego drucika, stosować nitkę bawełnianą o masie od 0,0020 do 0,0030 g, którą podczas przygotowania bomby przyczepić do drucika zapłonowego. Zwoje drucika nie muszą w tym przypadku dotykać pastylki wzorca termochemicznego, lecz powinny znajdować się w bezpośredniej bliskości. Na dno bomby wlać 1 ml wody destylowanej i zakręcić pokrywę wg 2.9.1.

W ostatnim momencie przed wykonaniem pomiaru napełnić bombę powoli tlenem przez zawór wpustowy do nadciśnienia 30 at, po czym zawór zamknąć przez dokręcenie trzpienia, następnie odłączyć przewód tlenowy i zamknąć śrubkami otwór wpustowy i wypustowy bomby.

2.11.2. Wykonanie oznaczania. W przypadku oznaczania stałej K wg 2.4 a) - pomiar wykonać wg 2.9. W przypadku oznaczania stałej K wg 2.4 b) - pomiar wykonać wg 2.9, zastępując 2.9.1 przez 2.11.1. Przy spalaniu kwasu benzoowego w atmosferze tlenu nie istnieją warunki do tworzenia się ciepła Joule'a, nie wykazuje się więc w tym przypadku odczytów parametrów w woltach, amperach i sekundach, należy natomiast uwzględnić poprawkę na ciepło spalania drucika zapłonowego oraz nitki bawełnianej, jeśli ją stosowano.

Po wykonaniu pomiaru i rozkręceniu bomby wylać do zlewki znajdującą się w niej wodę, opłukać wodą destylowaną z tryskawką wewnętrzną powierzchnię bomby, pokrywy i tygiel, zbierając wodę popłuczną do tej samej zlewki.

Zlewkę nakryć szkiełkiem zegarkowym i zawartość gotować w ciągu 5 min dla odpędzenia CO_2 i po ostudzeniu miareczkować wobec fenoloftaleiny 0,1n roztworem wodorotlenku sodowego do otrzymania trwałego różowego zabarwienia.

2.11.3. Obliczanie wyników. Stałą K obliczyć w $\text{cal}/^{\circ}\text{C}$, w zależności od rodzaju substancji wzorcowej użytej do oznaczania pojemności cieplnej kalorymetru, wg wzorów podanych w tablicy.

Lp.	Substancja wzorcowa	Wzór
1	Wysokokaloryczny proch wzorcowy	$K = \frac{Q_{pw} \cdot G_{pw} + Q_J}{\Delta t}$
2	Kwas benzoesowy wzorcowy	$K = \frac{Q_k \cdot G_{kb} + Q_d \cdot G_d + 1,43 \cdot V}{\Delta t}$
3	Kwas benzoesowy wzorcowy z zastosowaniem nitki bawełnianej	$K = \frac{Q_{kb} \cdot G_{kb} + Q_d \cdot G_d + Q_{nb} \cdot G_{nb} + 1,43 \cdot V}{\Delta t}$

w których:

- Q_{pw} - ciepło spalania prochu wzorcowego, kcal/kg,
- Q_{kb} - ciepło spalania kwasu benzoesowego (podane przez producenta), kcal/kg,
- Q_d - ciepło spalania drucika zapłonowego, które wynosi:
dla stali St3 - 1600 cal/g,
dla nikieliny - 775 cal/g,
- Q_{nb} - ciepło spalania nitki bawełnianej, które wynosi 4200 cal/g,
- G_{pw} - odważka prochu wzorcowego, g,
- G_{kb} - odważka kwasu benzoesowego, g,
- G_d - masa drucika zapłonowego, g,
- G_{nb} - masa nitki bawełnianej, g,
- V - objętość 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego, zużytego do miareczkowania, ml,
- 1,43 - ciepło tworzenia 0,0001 gramorównoważnika kwasu azotowego, cal,
- Δt - przyrost temperatury wg 2.10, °C,
- $Q_J = 0,24 \cdot I \cdot U \cdot t$ - ciepło Joule'a, gdzie:
 I - natężenie prądu zapalania odczytane wg amperomierza, A,
 U - napięcie prądu zapalania odczytane wg woltomierza, V,
 t - czas przepływu prądu zapalania po druciku zapłonowym, odczytany wg sekundomierza, sek.

2.11.4. Liczba oznaczeń. Należy wykonać nie mniej niż pięć oznaczeń.

2.11.5. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 10 cal/°C pojemności cieplnej całego układu kalorymetrycznego łącznie z wodą.

2.11.6. Wynik. Należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń zgodnych z wymaganiami 2.11.5.

2.11.7. Sprawdzenie stałej K. Stałą K należy sprawdzać (przez spalanie w bombie prochu wzorcowego) w przypadku, gdy temperatura pokoju kalorymetrycznego ulega większym wahaniom niż $\pm 2^\circ\text{C}$ w stosunku do temperatury, przy której oznaczono stałą K, oraz w razie zmiany którejkolwiek części aparatury kalorymetrycznej, przy tym nie rzadziej niż jeden raz na trzy miesiące.

2.12. Oznaczanie ciepła spalania prochu

2.12.1. Przygotowanie próbki. Próbkę prochu badanego przygotować do spalania w bombie wg 2.8.2.

2.12.2. Wykonanie oznaczania. Pomiar kalorymetryczny wykonać wg 2.9.

2.12.3. Obliczanie wyników. Ciepło spalania prochu wysokokalorycznego oznaczone sposobem A obliczać w kcal/kg wg wzoru

$$Q = \frac{K \cdot \Delta t - Q_J}{G}$$

Ciepło spalania prochu niskokalorycznego oznaczone sposobem B obliczać w kcal/kg wg wzoru

$$Q = \frac{K \cdot \Delta t - (Q_{pw} \cdot G_{pw} + Q_J)}{G}$$

w którym:

- K - pojemność cieplna całego układu kalometrycznego łącznie z wodą, cal/°C,
- Δt - przyrost temperatury wg 2.10,
- $Q_J = 0,24 \cdot I \cdot U \cdot t$ - ciepło Joule'a,
- Q_{pw} - ciepło spalania prochu wzorcowego, kcal/kg,
- G_{pw} - odważka prochu wzorcowego, g,
- G - odważka prochu badanego, g.

2.12.4. Liczba oznaczeń. Należy wykonać co najmniej dwa oznaczenia w warunkach zbliżonych do oznaczania stałej K .

2.12.5. Różnica między wynikami oznaczeń nie powinna przekraczać 5 kcal/kg.

2.12.6. Wynik. Za wynik przyjąć średnią arytmetyczną wyników oznaczeń zgodnych z wymaganiami 2.12.5.

K O N I E C

Informacje dodatkowe

1. PRZYKŁADY OBLICZANIA CIEPŁA SPALANIA PROCHU

1.1. Obliczanie ciepła spalania prochu wysokokalorycznego

- gęstość ładowania (Δ) 0,02 g/ml
- pojemność bomby (V_0) 300 ml
- odważka prochu (G) $0,02 \cdot 300 = 6$ g
- stała bomby (łącznie z wodą) (K) 3300 cal/°C
- ciepło Joule'a (Q_J) $0,24 \cdot I \cdot U \cdot t$

$$- \text{ ciepło spalania } Q = \frac{K \cdot \Delta t - Q_J}{G} = \frac{K}{G} \cdot \Delta t - \frac{Q_J}{G}$$

$$\frac{K}{G} = \frac{3300}{6} = 550 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{g}$$

$$Q_J = 0,24 \cdot I \cdot U \cdot t = 0,24 \cdot 1,2 \cdot 8,8 \cdot 7,1 = 18 \text{ cal}$$

$$\frac{Q_J}{G} = \frac{18}{6} = 3 \text{ cal/g} = 3 \text{ kcal/kg}$$

Okres początkowy			Okres główny			Okres końcowy		
nr kolejny	oznaczenie	odczyt	nr kolejny	oznaczenie	odczyt	nr kolejny	oznaczenie	odczyt
0		1,002	6	m	1,595	23		2,615
			7		2,095			
1		1,002	8	n	2,295	24		2,614
			9		2,403			
2		1,003	10		2,465	25		2,613
			11		2,513			
3		1,003	12		2,545	26		2,611
			13	r	2,570			
4		1,004	14		2,584	27		2,610
			15	2,596				
5	t_0	1,004	16		2,604			
			17		2,610			
			18		2,614			
			19		2,616			
			20		2,617			
			21		2,617			
			22	t_n	2,616			

$$n = 17$$

$$m = 2$$

$$r = n - m = 15$$

$$V_1 = \frac{1,004 - 1,002}{5} = \frac{0,002}{5} = 0,0004$$

$$V_2 = \frac{2,610 - 2,616}{5} = \frac{0,006}{5} = 0,0012$$

$$\text{cor } t = - \left[nV_1 + \frac{V_2 - V_1}{2} (2r + m) \right] = - \left[17 \cdot 0,0004 + \frac{-0,0012 - 0,0004}{2} \cdot 32 \right] =$$

$$= -0,0068 + 0,0008 \cdot 32 = -0,0068 + 0,0256 = 0,0188$$

$$\Delta t = t_n - t_0 + \text{cor } t = 2,616 - 1,004 + 0,0188 = 1,6308$$

$$Q = \frac{K}{G} \cdot \Delta t - \frac{Q_J}{G} = 550 \cdot 1,6308 - 3 = 897 - 3 = 894 \text{ kcal/kg}$$

1.2. Obliczanie ciepła spalania prochu niskokalorycznego

- gęstość ładowania (Δ)	0,02 g/ml
- pojemność bomby (V_0)	300 ml
- odważka prochu badanego (G)	$0,5 \cdot 0,02 \cdot 300 = 3 \text{ g}$
- odważka prochu wzorcowego (G_{pw})	$0,5 \cdot 0,02 \cdot 300 = 3 \text{ g}$
- ciepło spalania prochu wzorcowego (Q_{pw})	1160 kcal/kg
- stała bomby (łącznie z wodą) (K)	3300 cal/°C
- ciepło Joule'a (Q_J)	$0,24 \cdot I \cdot U \cdot t$

$$\text{- ciepło spalania prochu badanego } Q = \frac{K \cdot \Delta t - (Q_{pw} \cdot G_{pw} + Q_J)}{G}$$

$$G_{pw} = G$$

$$Q = \frac{K}{G} \cdot \Delta t - \left(Q_{pw} + \frac{Q_J}{G} \right)$$

$$\frac{K}{G} = \frac{3300}{3} = 1100 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{g}$$

$$Q_J = 0,24 \cdot I \cdot U \cdot t = 0,24 \cdot 1,0 \cdot 8,9 \cdot 7,0 = 15 \text{ cal}$$

$$\frac{Q_J}{G} = \frac{15}{3} = 5 \text{ cal/g} = 5 \text{ kcal/kg}$$

Okres początkowy			Okres główny			Okres końcowy		
nr kolejny	oznaczenie	odczyt	nr kolejny	oznaczenie	odczyt	nr kolejny	oznaczenie	odczyt
0		0,988	6	m	1,592	22		2,704
			7		2,112			
1		0,988	8	r	2,343	23		2,703
			9		2,454			
2		0,989	10		2,516	24		2,701
			11		2,569			
3		0,989	12	n	2,610	25		2,699
			13		2,642			

cd. tablicy

Okres początkowy			Okres główny			Okres końcowy		
nr kolejny	oznaczenie	odczyt	nr kolejny	oznaczenie	odczyt	nr kolejny	oznaczenie	odczyt
4		0,990	14	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} n < r$	2,664	26		2,697
			15		2,680			
5	t_0	0,990	16		2,689			
			17		2,696			
			18		2,701			
			19		2,704			
			20		2,706			
			21		t_n	2,705		

$$n = 16$$

$$m = 2$$

$$r = n - m = 14$$

$$V_1 = \frac{0,990 - 0,988}{5} = \frac{0,002}{5} = 0,0004$$

$$V_2 = \frac{2,697 - 2,705}{5} = \frac{-0,008}{5} = -0,0016$$

$$\text{cor } t = - \left[n \cdot V_1 + \frac{V_2 - V_1}{2} (2r + m) \right] = - \left[16 \cdot 0,0004 + \frac{-0,0016 - 0,0004}{2} \cdot 30 \right] =$$

$$= -0,0064 + 0,0010 \cdot 30 = -0,0064 + 0,0300 = 0,0236$$

$$\Delta t = t_n - t_0 + \text{cor } t = 2,705 - 0,990 + 0,0236 = 1,7386$$

$$Q = \frac{K}{G} \cdot \Delta t - \left(Q_w + \frac{Q_J}{G} \right) = 1100 \cdot 1,7386 - (1160 + 5) = 1912 - 1165 = 747 \text{ kcal/kg}$$

2. Odpowiedniki w normach zagranicznych

ZSRR ГОСТ 8676-58 - norma równoważna.