



INSO
21166
1st.Edition
2016

جمهوری اسلامی ایران
Islamic Republic of Iran
سازمان ملی استاندارد ایران
Iranian National Standardization Organization

استاندارد ملی ایران
۲۱۱۶۶
چاپ اول
۱۳۹۴

ارزش گرمایی ناخالص و مقدار
خاکستر مواد زائد- روش آزمون

Gross Calorific and Ash Value of
Waste Materials- Test Method

ICS: 13.030.40

سازمان ملی استاندارد ایران

تهران، ضلع جنوب غربی میدان ونک، خیابان ولیعصر، پلاک ۲۵۹۲

صندوق پستی: ۱۴۱۵۵-۶۱۳۹ تهران - ایران

تلفن: ۸۸۸۷۹۴۶۱-۵

دورنگار: ۸۸۸۸۷۱۰۳ و ۸۸۸۸۷۰۸۰

کرج ، شهر صنعتی، میدان استاندارد

صندوق پستی: ۳۱۵۸۵-۱۶۳ کرج - ایران

تلفن: (۰۲۶) ۳۲۸۰۶۰۳۱ - ۸

دورنگار: (۰۲۶) ۳۲۸۰۸۱۱۴

رایانامه: standard@isiri.org.ir

وبگاه: <http://www.isiri.org>

Iranian National Standardization Organization (INSO)

No.1294 Valiasr Ave., South western corner of Vanak Sq., Tehran, Iran

P. O. Box: 14155-6139, Tehran, Iran

Tel: + 98 (21) 88879461-5

Fax: + 98 (21) 88887080, 88887103

Standard Square, Karaj, Iran

P.O. Box: 31585-163, Karaj, Iran

Tel: + 98 (26) 32806031-8

Fax: + 98 (26) 32808114

Email: standard@isiri.org.ir

Website: <http://www.isiri.org>

به نام خدا

آشنایی با سازمان ملی استاندارد ایران

سازمان ملی استاندارد ایران به موجب بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱ تنها مرجع رسمی کشور است که وظیفه تعیین، تدوین و نشر استانداردهای ملی (رسمی) ایران را به عهده دارد.

تدوین استاندارد در حوزه‌های مختلف در کمیسیون‌های فنی مرکب از کارشناسان سازمان، صاحب‌نظران مراکز و مؤسسات علمی، پژوهشی، تولیدی و اقتصادی آگاه و مرتبط انجام می‌شود و کوششی همگام با مصالح ملی و با توجه به شرایط تولیدی، فناوری و تجاری است که از مشارکت آگاهانه و منصفانه صاحبان حق و نفع، شامل تولیدکنندگان، مصرفکنندگان، صادرکنندگان و واردکنندگان، مراکز علمی و تخصصی، نهادها، سازمان‌های دولتی و غیردولتی حاصل می‌شود. پیش‌نویس استانداردهای ملی ایران برای نظرخواهی به مراجع ذی‌نفع و اعضای کمیسیون‌های مربوط ارسال می‌شود و پس از دریافت نظرها و پیشنهادها در کمیته ملی مرتبط با آن رشتہ طرح و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی (رسمی) ایران چاپ و منتشر می‌شود.

پیش‌نویس استانداردهایی که مؤسسات و سازمان‌های علاقه‌مند و ذی‌صلاح نیز با رعایت ضوابط تعیین شده تهیه می‌کنند در کمیته ملی طرح، بررسی و در صورت تصویب، به عنوان استاندارد ملی ایران چاپ و منتشر می‌شود. بدین ترتیب، استانداردهایی ملی تلقی می‌شود که بر اساس مقررات استاندارد ملی ایران شماره ۵ تدوین و در کمیته ملی استاندارد مربوط که در سازمان ملی استاندارد ایران تشکیل می‌شود به تصویب رسیده باشد.

سازمان ملی استاندارد ایران از اعضای اصلی سازمان بین‌المللی استاندارد (ISO)^۱، کمیسیون بین‌المللی الکترونیک (IEC)^۲ و سازمان بین‌المللی اندازه‌شناسی قانونی (OIML)^۳ است و به عنوان تنها رابط^۴ کمیسیون کدکس غذایی (CAC)^۵ در کشور فعالیت می‌کند. در تدوین استانداردهای ملی ایران ضمن توجه به شرایط کلی و نیازمندی‌های خاص کشور، از آخرین پیشرفت‌های علمی، فنی و صنعتی جهان و استانداردهای بین‌المللی بهره‌گیری می‌شود.

سازمان ملی استاندارد ایران می‌تواند با رعایت موازین پیش‌بینی شده در قانون، برای حمایت از مصرفکنندگان، حفظ سلامت و ایمنی فردی و عمومی، حصول اطمینان از کیفیت محصولات و ملاحظات زیستمحیطی و اقتصادی، اجرای بعضی از استانداردهای ملی ایران را برای محصولات تولیدی داخل کشور و/یا اقلام وارداتی، با تصویب شورای عالی استاندارد، اجباری کند. سازمان می‌تواند به منظور حفظ بازارهای بین‌المللی برای محصولات کشور، اجرای استاندارد کالاهای صادراتی و درجه‌بندی آن را اجباری کند. همچنین برای اطمینان بخشیدن به استفاده کنندگان از خدمات سازمان‌ها و مؤسسات فعال در زمینه مشاوره، آموزش، بازرگانی، ممیزی و صدور گواهی سیستم‌های مدیریت کیفیت و مدیریت زیستمحیطی، آزمایشگاه‌ها و مراکز واسنجی (کالیبراسیون) وسائل سنجش، سازمان ملی استاندارد این‌گونه سازمان‌ها و مؤسسات را بر اساس ضوابط نظام تأیید صلاحیت ایران ارزیابی می‌کند و در صورت احراز شرایط لازم، گواهینامه تأیید صلاحیت به آن‌ها اعطا و بر عملکرد آن‌ها نظارت می‌کند. ترویج دستگاه بین‌المللی یکاه، واسنجی وسایل سنجش، تعیین عیار فلزات گرانبهای و انجام تحقیقات کاربردی برای ارتقای سطح استانداردهای ملی ایران از دیگر وظایف این سازمان است.

1- International Organization for Standardization

2- International Electrotechnical Commission

3- International Organization for Legal Metrology (Organisation Internationale de Métrologie Legale)

4- Contact point

5- Codex Alimentarius Commission

کمیسیون فنی تدوین استاندارد

" ارزش گرماهی ناخالص و مقدار خاکستر مواد زائد- روش آزمون "

سمت و/یا محل اشتغال:

رئیس:

هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز

محمدی، محمد کاظم

(دکتری شیمی)

دبیر:

کارشناس آزمایشگاه شرکت آب و فاضلاب شیراز

قطبی، شمس السادات

(فوق لیسانس مهندسی بهداشت محیط)

اعضا: (اسامی به ترتیب حروف الفبا)

دانشکده فنی و حرفه ای شهید رجایی شیراز

بهمنی، مجتبی

(فوق لیسانس شیمی تجزیه)

اداره کل محیط زیست استان فارس

بیات ماکوئی، فرزین

(فوق لیسانس مهندسی منابع طبیعی)

هیئت علمی دانشگاه شیراز

بینازاده، مجتبی

(دکتری مهندسی شیمی)

کارشناس استاندارد از پتروشیمی شیراز

بینایی، حمید

(لیسانس شیمی)

مدیر کنترل کیفیت شرکت فارس رعنا

رضوی زادگان، مریم

(فوق لیسانس مهندسی صنایع غذایی)

کارشناس شرکت آب و فاضلاب شیراز

عسکری، امین

(لیسانس شیمی کاربردی)

کارشناس

هاشمی، زهره

(فوق لیسانس شیمی تجزیه)

اداره کل محیط زیست استان فارس

نهاوندی، قاسم

(فوق لیسانس شیمی فیزیک)

فهرست مندرجات

صفحه

عنوان

ج	آشنایی با سازمان ملی استاندارد
۵	کمیسیون فنی تدوین استاندارد
۹	پیش‌گفتار
۱	۱ هدف و دامنه کاربرد
۱	۲ مراجع الزامی
۲	۳ اصطلاحات و تعاریف
۵	۴ اصول آزمون
۵	۵ وسایل و امکانات
۷	۶ مواد و / یا واکنش‌گرها
۷	۷ نمونه برداری
۷	۸ استانداردسازی
۱۲	۹ استاندارد سازی مجدد
۱۳	۱۰ روش انجام آزمون برای نمونه‌های مواد زائد
۱۴	۱۱ محاسبه
۱۴	۱۲ ارزش گرمایی
۱۵	۱۳ خاکستر
۱۵	۱۴ دقت و اریبی
۱۶	پیوست الف (الزامی) تصحیحات گرماسنجی
۱۸	پیوست ب (اطلاعاتی) تصحیحات ترموشیمیایی
۲۰	پیوست پ (اطلاعاتی) گزارش نتایج بر حسب واحدهای دیگر
۲۱	پیوست ت (اطلاعاتی) اطلاعات نمونه برداری
۲۲	پیوست ث (اطلاعاتی) مثالی از محاسبات

پیش گفتار

استاندارد "ارزش گرمایی ناخالص و مقدار خاکستر مواد زائد- روش آزمون" که پیش نویس آن در کمیسیون-های مربوط تهیه و تدوین شده و در یک صدمین اجلاس کمیته ملی استاندارد محیط زیست مورخ ۱۳۹۴/۱۲/۱ مورد تصویب قرار گرفته است، اینک به استناد بند یک ماده ۳ قانون اصلاح قوانین و مقررات مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، مصوب بهمن ماه ۱۳۷۱، به عنوان استاندارد ملی ایران منتشر می‌شود.

برای حفظ همگامی و هماهنگی با تحولات و پیشرفت‌های ملی و جهانی در زمینه صنایع، علوم و خدمات، استانداردهای ملی ایران در موقع لزوم تجدید نظر خواهد شد و هر پیشنهادی که برای اصلاح و تکمیل این استانداردها ارائه شود، هنگام تجدید نظر در کمیسیون فنی مربوط مورد توجه قرار خواهد گرفت. بنابراین، باید همواره از آخرین تجدید نظر استانداردهای ملی استفاده کرد.

منبع و مأخذی که برای تهیه این استاندارد مورد استفاده قرار گرفته به شرح زیر است:

ASTM D5468:2007, Standard Test Method for Gross Calorific and Ash Value of Waste Materials

ارزش گرمایی ناخالص و مقدار خاکستر مواد زائد - روش آزمون

هشدار - در این استاندارد به تمام موارد ایمنی مرتبط با کاربرد آن اشاره نشده است. در صورت وجود چنین مواردی، مسئولیت برقراری ایمنی، سلامتی و تعیین حدود قوانین کاربری قبل از استفاده به عهده کاربر می‌باشد.

۱ هدف و دامنه کاربرد

هدف از تدوین این استاندارد، تعیین روشی برای اندازه گیری ارزش گرمایی ناخالص مواد زائد بوسیله گرماسنج مخزن دار^۱ ایزوپریبول^۲، انروئید^۳، ایزوپریبول هوا پوش^۴ یا بی درو^۵ با استفاده از حسگرهای دمایی الکترونیکی، کنترل کنندگان خودکار گرما سنج، و پس از آن تجزیه خاکستر مواد باقیمانده می‌باشد. پس از آنالیز گرمایی، مواد حاصل از شستشوی مخزن ممکن است برای تجزیه عنصری جمع آوری گرددند.

این استاندارد برای محاسبه ارزش گرمایی و برآورد میزان خاکستر مواد زائد استفاده می‌شود که برای سوزاندن در دستگاه‌های زباله سوز یا به عنوان سوخت در کوره‌های کارخانه‌های سیمان به کار می‌رond. از ارزش گرمایی ناخالص و مقدار خاکستر ممکن است برای ارزیابی اثربخشی هر فرایند سودمند استفاده شود.

۲ مراجع الزامی

مدارک الزامی زیر حاوی مقرراتی است که در متن این استاندارد ملی ایران به آن‌ها ارجاع داده شده است. بدین ترتیب آن مقررات جزیی از این استاندارد ملی محسوب می‌شود.

در صورتی که به مدرکی با ذکر تاریخ انتشار ارجاع داده شده باشد، اصلاحیه‌ها و تجدید نظرهای بعدی آن مورد نظر این استاندارد ملی ایران نیست. درمورد مدارکی که بدون ذکر تاریخ انتشار به آن‌ها ارجاع داده شده است، همواره آخرین تجدید نظر و اصلاحیه‌های بعدی آن‌ها مورد نظر است.

استفاده از مراجع زیر برای کاربرد این استاندارد الزامی است :

۱-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۰۴۴، زغال سنگ و کک - اصطلاح شناسی

۲-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۵۰۷، اندازه گیری هیدروژن در برش‌های نفتی

۳-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸، آب مورد مصرف در آزمایشگاه تجزیه - ویژگی‌ها و روش‌های آزمون

۴-۲ استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۲۹۴، زغال و کک - تعیین سولفور کل در نمونه - روش آزمون

1 - Bomb calorimeter

2 - Isoperibol

3 - Aneroid

4 - Air-jacketed isoperibol

5 - Adiabatic

2-5 ASTM D240, Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter

2-6 ASTM D4239, Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion

2-7 ASTM E144, Practice for Safe Use of Oxygen Combustion Bombs

۳ اصطلاحات و تعاریف

در این استاندارد، اصطلاحات و تعاریف زیر به کار می‌روند:

۱-۳

ارزش گرمایی^۱

گرمایی تولید شده طی احتراق یک مقدار واحد از آزمونه تحت شرایط مشخص است که در این استاندارد بر حسب ژول بر کیلوگرم (J/kg) بیان می‌شود. در صورت لزوم ارزش گرمایی ممکن است بر حسب کالری بر گرم (cal/g) نیز بیان گردد. تبدیل واحدهای ارزش گرمایی در جدول ۱ آورده شده است.

۲-۳

گرما سنج^۲

گرما سنج مورد استفاده در این روش آزمون نه تنها شامل مخزن (بمب) و محتویات آن می‌باشد بلکه شامل سطل، دستگاههای الکترونیکی سنجش دما، سیم‌های اشتعال، آب و همزن در صورت استفاده از آب نیز است.

۱-۲-۳ هشدار

۱-۲-۳ هنگام کار با گرماسنج اقدامات احتیاطی زیر باید انجام شود. اقدامات احتیاطی دیگر در استاندارد ASTM E144 آورده شده است. قبل از استفاده از گرماسنج، دستورالعمل نصب و راه اندازی تولید کننده گرما سنج را نیز مطالعه کنید.

۲-۱-۳ مقدار نمونه مواد زائد و فشار اکسیژن وارد بـه مخزن نباید از توصیه‌های سازنده بیشتر باشد.

۳-۱-۳ پس از هر بار استفاده، بخش‌های مخزن به دقت بازرسی شود. هنگام آزمایش ترکیبات آلی هالوژن‌دار، همه اورینگ‌ها و نشیمنگاههای شیر پس از ۱۰۰ بار احتراق تعویض گردد. در موارد دیگر بعد از ۵۰۰ احتراق، همه اورینگ‌ها و نشیمنگاههای شیر تعویض شود. حداقل بعد از هر ۳۰۰۰ احتراق، مخزن و به خصوص رزوه‌های آن از نظر خوردگی و سایش بررسی یا بدین منظور برای سازنده ارسال گردد. این توصیه‌ها برای بدترین شرایط هستند. برای جزئیات بیشتر، با سازنده تماس گرفته شود.

1 - Calorific value

2 - Calorimeter

۴-۱-۲-۳ علاوه بر شیر سوزنی^۱ و فشار سنج مورد استفاده در تنظیم اکسیژن ورودی به مخزن، سیلندر اکسیژن باید با وسایل ایمنی تایید شده‌ای مانند شیر کاهنده^۲، تجهیز شود. شیرها، فشارسنج‌ها و واشرها باید طبق آیین نامه‌های ایمنی صنعت باشند. شیرهای کاهنده و آداپتورهای مناسب برای فشار خروجی سه تا چهار مگاپاسکال را می‌توان از تامین کنندگان تجهیزات گاز فشرده تهیه کرد. صحت فشار سنج، سالانه و یا پس از هر اضافه فشاری که موجب رسیدن درجه فشار به حداقل گردد، کنترل شود.

۴-۱-۲-۴ در طی اشتعال نمونه، هیچ قسمتی از بدن اپراتور نباید بالای گرماسنج قرار گیرد.

۴-۱-۲-۵ در هنگام کاربرد مواد کمک احتراق، برای جلوگیری از آسیب به مخزن اقدامات احتیاطی شدید و توصیه‌های سازنده مخزن کاملاً بکار برده شوند. هرگز مواد پرز مانند^۳، مثل بنزوئیک اسید غیرقرصی^۴ را آتش نزدیک این که به طور کامل با نمونه مخلوط شوند.

۴-۱-۲-۶ در صورت سقوط یا واژگونی مخزن بعد از بارگذاری، یا در صورت مشاهده نشت گاز هنگام غوطه‌ور شدن مخزن در آب، اشتعال در مخزن انجام نگردد.

۴-۱-۲-۷ در صورت وجود مواد فرار، ممکن است انفجار روی داده بنابراین روش بیان شده در زیربند ۱۰ باید استفاده شود.

۴-۲-۳

گرماسنج بی در رو

یک گرماسنج با پوشش دمایی که طوری تنظیم شده تا حتی الامکان اختلاف حرارتی بین پوشش و گرماسنج را در حد صفر حفظ کند.

۴-۲-۴

پوشش^۵ گرماسنج

محیط عایق پیرامون گرماسنج است.

۴-۲-۵

گرماسنج ایزوپریبول

گرماسنجی که دارای پوششی با دمای ثابت و یکنواخت است.

-
- 1 - Needle valve
 - 2 - Reducing valves
 - 3 - Fluffy material
 - 4 - Unpelleted benzoic acid
 - 5 - Jacket

۳-۳

ارزش گرمایی ناخالص

حرارت ناخالص احتراق

(ناخالص) Q_7

مقدار گرمایی که تحت شرایط مشخص، از احتراق یک واحد از سوخت جامد یا مایع در حجم ثابت و در یک گرماسنج مخزن اکسیژنی تولید می‌شود. در این فرآیند، بخار آب حاصل به مایع تبدیل می‌گردد.

۴-۳

ظرفیت گرمایی^۱

مقدار حرارت مورد نیاز به منظور بالا بردن درجه حرارت سیستم به میزان یک درجه در حجم یا فشار ثابت است.

۵-۳

گرمای تشکیل

افزایش میزان گرمای حاصله از تشکیل یک مول از یک ماده از عناصر تشکیل دهنده آن در فشار ثابت است.

۶-۳

ارزش گرمایی خالص

گرمای خالص احتراق در فشار ثابت

Q_P

گرمای تولید شده در اثر احتراق یک واحد از یک سوخت جامد یا مایع که در فشار ثابت ۰/۱ مگا پاسکال (یک اتمسفر) می‌سوزد به گونه‌ای که تمام آب موجود در فرآوردها به صورت بخار باقی بماند.

۷-۳

گرماسنج استاتیک^۲

گرماسنجی که قادر پوشش گرمایپای^۳ است.

۸-۳

افزایش دمای تصحیح شده

دمای گرماسنج به دلیل فرایندی که در درون مخزن آن رخ می‌دهد، تغییر می‌کند. این تغییر دمای مشاهده شده تحت اثر عوامل مختلف می‌باشد و باید تصحیح گردد.

1 - Heat capacity

2 - Static calorimeter

3 - Thermostated jacket

جدول ۱ - تبدیل واحدها برای ارزش گرمایی

$1\text{ cal}^{\text{A}} = 4,1868 \text{ J}$	$1 \text{ J/g} = 0,239 \text{ cal/g}$
^A کالری در جداول بین‌المللی	

۹-۳

ظرفیت گرمایی، معادل انرژی، یا معادل آب^۱

انرژی مورد نیاز برای افزایش یک واحد دمای گرماسنج در هر یکای اختیاری است. این کمیت در افزایش دمای تصحیح شده، ضرب و پس از تنظیم برای اثرات گرمایی خارجی، بر وزن نمونه تقسیم شده و در نهایت نشان دهنده ارزش گرمایی ناخالص است.

۴ اصول آزمون

۱-۴ در این استاندارد، ارزش گرمایی با سوزاندن یک نمونه وزن شده در اکسیژن و تحت شرایط کنترل شده، در یک گرماسنج واسنجی شده^۲ تعیین می‌گردد. گرماسنج با سوزاندن مقدار مشخصی بنزوئیک اسید استاندارد می‌شود. ارزش گرمایی آزمونه از دمای قبل، در طول و پس از احتراق و با در نظر گرفتن سهم گرمایی فرآیندهای دیگر، محاسبه می‌گردد.

۲-۴ پس از جداسازی قطعات مخزن، میزان خاکستر مواد زائد توسط یکی از دو روش زیر برآورده می‌گردد:

۱-۲-۴ کپسول سوخت در ۲۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه خشک و وزن می‌شود.

۲-۲-۴ هر گونه رطوبت از سطح بیرونی کپسول پاک شده و سپس وزن می‌شود.

۵ وسائل و امکانات

۱-۵ اتاق آزمون، یک اتاق یا منطقه‌ای عاری از جریان هوا که بتوان درجه حرارت آن را برای همه آزمون‌های گرماسنجی به میزان 3 ± 2 درجه سلسیوس ثابت نگه داشت. دستگاه باید از نور مستقیم خورشید و تششعات حاصل از منابع دیگر محافظت شود. کنترل دمای اتاق توسط دماپایی و کنترل رطوبت نسبی بهتر است انجام گیرد.

۲-۵ مخزن (بمب) احتراق^۳، از موادی ساخته شده که به طور قابل توجه تحت تاثیر فرایند یا محصولات احتراق که گرمای ورودی قابل اندازه گیری یا تغییر محصولات نهایی را موجب می‌شوند، قرار نمی‌گیرند. طراحی مخزن باید طوری باشد که تمام محصولات احتراق مایع را بتوان به طور کامل با شستن سطوح داخلی بازیابی کرد. نشت گاز نباید وجود داشته باشد. مخزن باید قادر به تحمل آزمون فشار

1 - Water equivalent

2 - Calibrated

3 - Combustion Bomb

هیدرواستاتیک ۲۰ مگاپاسکالی در دمای اتاق بوده به طوری که تنفس ایجاد شده در هر قسمت، بیش از حد کشسانی آن نباشد.

۳-۵ ترازو، یک ترازوی آزمایشگاهی که قادر به وزن کردن نمونه تا ۱۰,۰۰۰ گرم باشد. صحبت ترازو باید در ابتدای هر هفته‌ای که آزمون‌های گرماسنجی انجام می‌شود، کنترل گردد.

۴-۵ ظرف گرماسنج (سطل)، از فلز با پوشش ضد زنگ و سطوح خارجی کاملاً صیقلی، ساخته شده است. در این گرماسنج‌ها، سطل ممکن است یک جزء جداگانه یا جزئی از مخزن باشد. ساختار آن باید به گونه‌ای باشد که دمای یکنواختی را در کل مرزهای بیرونی گرماسنج، ایجاد کند.

۵-۵ پوشش، یک محفظه عایق که محیط داخلی پوشش را در دمای ثابت (ایزوپریبول)، یا در همان دمای گرماسنج (بی در رو) نگه داشته، یا به طور مداوم برای تغییرات دما (انروئید) پایش شود.

۶-۵ وسیله سنجش دما، دماسنج‌های مقاومتی پلاتینی، مقاومت حرارتی و یا جیوه‌ای، مناسب بوده و اگر به درستی واسنجی شده باشند می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند.

یادآوری - دما بر حسب درجه سلسیوس، درجه فارنهایت، اهم، یا واحدهای قراردادی دیگر اندازه گیری می‌شود. در استاندارد سازی و تعیین واقعی ارزش گرمایی باید از واحدهای یکسانی استفاده شود.

۷-۵ نگه دارنده نمونه، یک بوته سر باز از جنس پلاتین، کوارتز، یا آلیاژ فلزی قابل قبول می‌باشد. جهت اطمینان از اکسیده شدن کامل کپسول‌ها، بوته‌های فلزی باید به مدت ۲۴ ساعت در ۵۰۰ درجه سلسیوس حرارت داده شوند.

۸-۵ فیوز اشتعال^۱، فیوز اشتعال باید ۱۰۰ میلی‌متر با قطر ۰/۱۶ میلی‌متر یا کوچکتر (شماره ۳۴ بر اساس درجه بندی^۲ B&S)، از جنس آلیاژ نیکل کروم (کروم‌سی^۳، پلاتین، نخ پنبه‌ای^۴، یا سیم آهنی باشد. از فیوزی با طول یا وزن یکسان باید برای همه واسنجی‌ها و تعیین ارزش گرمایی استفاده شود.

۹-۵ مدار آتش (چاشنی)^۵، برای اشتعال، جریان مستقیم یا متناوب ۶ ولت تا ۲۴ ولت مورد نیاز است. ممکن است از یک ترانسفورماتور کاهنده متصل به جریان متناوب، خازن یا باتری استفاده شود.

۱۰-۵ بورت، برای تیتراسیون اسید استفاده شده و باید دارای تقسیم بندی ۰/۱ میلی لیتری باشد.

۱۱-۵ کپسول‌های ژلاتینی یا نوار سلولزی، برای به حداقل رساندن تبخیر نمونه‌های فرار، استفاده می‌شود. این اقلام باید عاری از هالوژن باشند.

1 - Ignition Fuse

2 - No. 34 B&S gage

3 - Chromel C

4 - Cotton thread

5 - Firing Circuit

۱۲-۵ تیتر کننده pH یا میلیولت متر، جهت تیتراسیون محلول شستشو از طریق اندازه گیری pH ممکن است استفاده شود.

۶ مواد و/یا واکنش‌گرها

۱-۶ آب واکنشگر، هدایت الکتریکی این آب که برای آماده سازی واکنش‌گرها و شستشوی داخلی مخزن استفاده می‌شود، باید مطابق با الزامات نوع دو تعیین شده در استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۲۸ باشد.

۲-۶ خلوص واکنش‌گرها، در تمام آزمون‌ها باید از مواد شیمیایی با درجه خلوص آزمایشگاهی استفاده شود.

۳-۶ بنزوئیک اسید، استاندارد (C₆H₅-COOH)، از قرص‌های بنزوئیک اسید مربوط به موسسه ملی استاندارد و فناوری^۱ (NIST) یا بنزوئیک اسید واسنجی شده با مواد استاندارد NIST استفاده شود. ارزش گرمایی احتراق بنزوئیک اسید، برای استفاده در محاسبات واسنجی، باید مطابق با ارزش تایید شده باشد.

۴-۶ شناساگر متیل اورانژ، متیل رد، یا متیل پرپل، ممکن است برای تیتراسیون اسید تشکیل شده در طول احتراق استفاده شود. شناساگر مورد استفاده برای واسنجی و تعیین ارزش گرمایی باید یکسان باشد.

۵-۶ اکسیژن، باید عاری از ماده قابل احتراق باشد. فقط از اکسیژن تولید شده از هوای مایع با خلوص تضمین شده بیش از ۹۹/۵ درصد، باید استفاده شود. اکسیژن ساخته شده توسط فرایند کترولیز ممکن است دارای مقدار کمی هیدروژن باشد که بدون خالص سازی از طریق عبور از روی اکسید مس در ۵۰۰ درجه سلسیوس برای استفاده مناسب نیست.

۶-۶ محلول استاندارد، محلول استاندارد سدیم کربنات (Na₂CO₃) یا محلول‌های استاندارد مناسب دیگر. ۳/۷۶ گرم از سدیم کربنات را که ۲۴ ساعت در ۱۰۵ درجه سلسیوس خشک شده، در آب حل و تا یک لیتر رقیق گردد. در تیتراسیون اسید زمانی که کل محلول شستشو برای آزمایش استفاده شود، یک میلی‌لیتر از این محلول معادل ۴/۲ ژول (یک کالری) است. روش دیگر این است که با توجه به کسر حجمی محلول شستشوی مورد استفاده به عنوان نمونه مورد آزمایش، حجم تیتر کننده باید تصحیح گردد (به زیربند ۴-۸ مراجعه شود).

۷ نمونه برداری

۱-۷ نمونه باید نماینده‌ای از مواد مورد نظر باشد (به پیوست ت مراجعه شود).

۸ استاندارد سازی

۱-۸ گرم‌انج باید از طریق سوزاندن بنزوئیک اسید استاندارد گردد.

۲-۸ ظرفیت گرمایی باید بر اساس میانگین حداقل شش اندازه گیری منفرد در طی یک دوره سه تا پنج روزه تعیین شود. در اندازه‌گیری‌های دقیق ظرفیت گرمایی، انحراف استاندارد نسبی هر سری اندازه‌گیری باید 15% درصد یا کمتر باشد. به جدول ۲ مراجعه شود. هنگام استفاده از گرماسنج‌های استاتیک، انحراف استاندارد نسبی قابل قبول 40% درصد یا کمتر است. بدین منظور، اگر شواهدی از احتراق ناقص در آزمون وجود دارد از نتایج آن آزمون استفاده نمی‌گردد. در صورت عدم برآورده شدن حدود مورد نظر، تمام اندازه‌گیری‌ها باید تکرار شوند تا زمانی که یک سری نتایج با انحراف استاندارد نسبی کمتر از حد قابل قبول به دست آید.

۳-۸ روش انجام آزمون:

۱-۳-۸ در هر سری واسنجی، وزن قرص‌های بنزوئیک اسید را کنترل کرده تا افزایش درجه حرارت حاصل از احتراق آن‌ها با افزایش درجه حرارت ناشی از احتراق نمونه مواد زائد در همان آزمایشگاه یکسان باشد. در همان روز آزمون، قرص را در نگه دارنده که نمونه در آن سوزانده می‌شود تا 1000 g وزن کرده و وزن بدست آمده ثبت شود.

۲-۳-۸ به منظور روانکاری درزگیرهای داخلی^۱ و سطوح خشک، مخزن آبکشی شود. قبل از آماده کردن مخزن برای آزمون، به آن حدود یک میلی‌لیتر آب یا مقدار مطلوبی از محلول‌های مناسب دیگر (به یادآوری مراجعه شود) اضافه گردد.

یادآوری - اگر از محلول اضافه شده به مخزن برای تجزیه عنصری استفاده می‌شود، قبل از سوار کردن مخزن، به جای یک میلی‌لیتر آب به آن پنج میلی‌لیتر محلول کربنات سدیم 10% درصد یا مقدار مطلوبی از محلول‌های دیگر اضافه گردد. این کار باید در مرحله استاندارد کردن و تجزیه انجام شود.

۳-۳-۸ طبق دستورالعمل کارخانه سازنده یک فیوز اندازه‌گیری شده به اتصالات اشتعال وصل شود (به زیربند ۸-۵ مراجعه شود).

۴-۳-۸ مخزن سوار شده و تا فشار ثابت سه مگاپاسکال (30 atm) با اکسیژن پر شود. در صورتی که فشار کمتر گاز اکسیژن منجر به احتراق ناقصی نگردد که شواهد آن به صورت باقی مانده‌های کربن یا تشکیل مونو اکسید بجای دی اکسید کربن می‌باشد، می‌توان مخزن را با فشار کمتری پر کرد. مقدار فشار گاز باید برای واسنجی و آزمون تعیین ارزش گرمایی یکسان باشد. اکسیژن به آرامی وارد مخزن شده به طوری که مواد پودری موجود در نگه دارنده نمونه پراکنده نشوند. اگر فشار گاز در مخزن از مقدار فشار تعیین شده بیشتر شد، اتصال گاز را جدا کرده و مخزن به روش معمول تخلیه گردد. پس از آن نمونه و آب درون سطل دور ریخته شود. سطل، مخزن و آب گرماسنج داخل پوشش قرار گیرند. دستگاه سرهم و سپس راه اندازی شود. در هر اندازه‌گیری تفاوت دمای اولیه آب گرماسنج، نباید بیشتر از 5°C درجه سلسیوس باشد. از طریق کنترل گرماسنج طی دوره‌ی 30 ثانیه‌ای، مشخص گردد که شرایط پایدار است. این شرایط پایدار برای

گرماسنجهای بی دررو و ایزوپریبول دارای سیستم کنترلی ریزپردازندۀ، به ترتیب ۱۰۰۰ درجه سلسیوس و ۱۰۰ درجه سلسیوس در ثانیه و یا کمتر است.

یادآوری - تنظیم دمای اولیه در گرماسنجهای ایزوپریبول موجب می‌گردد که درجه حرارت نهایی کمی پایین تر از دمای پوشش باشد.

جدول ۲ - انحراف استاندارد برای استاندارد سازی گرما سنجه

ستون ج	ستون ب	ستون الف	تعداد استاندارد سازی
۲(ستون ب)	تفاضل از میانگین	معادل انرژی (J/°C)	
۱۷,۶	۴,۲	۱۰۲۵۷,۷	۱
۱۷,۶	۴,۲	۱۰۲۴۹,۳	۲
۲۷۸,۹	۱۶,۷	۱۰۲۷۰,۲	۳
.	.	۱۰۲۵۳,۵	۴
۷۰,۶	۸,۴	۱۰۲۴۵,۱	۵
۱۷,۶	۴,۲	۱۰۲۴۹,۳	۶
۱۵۸,۸	۱۲,۶	۱۰۲۴۰,۹	۷
۱۵۶,۳	۱۲,۵	۱۰۲۶۶,۰	۸
۱۷,۶	۴,۲	۱۰۲۵۷,۷	۹
۷۰,۶	۸,۴	۱۰۲۴۵,۱	۱۰
۸۰,۵,۶	۷۵,۴	۳۴,۲۶	حاصل جمع

$$\text{یادآوری ۱} - \bar{X} = 10253,5 \quad (\text{میانگین})$$

$$\text{یادآوری ۲} - s^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{(17,6 - 10253,5)^2 + (17,6 - 10253,5)^2 + \dots + (80,5,6 - 10253,5)^2}{10-1} = 2634$$

$$\text{یادآوری ۳} - s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{2634}{10-1}} = 5,14 \quad (\text{واریانس})$$

۳-۸-۵ بررسی تغییرات دما:

۱-۳-۸-۵ بررسی تغییرات (روش برون یابی)، سامانه کنترل کننده، احتراق را انجام داده، افزایش دما را ثبت کرده و برای افزایش دمای ناشی از هرگونه نشت گرمایی، تصحیح مناسبی طبق پیشنهاد یا تعریف سازنده‌ی ابزار دقیق، اعمال می‌کند. زمانی که منحنی گرمایی مشاهده شده طبق منحنی گرمایی سازنده باشد کنترل کننده، آزمون را خاتمه می‌دهد که این عمل، برون یابی را به دمای نهایی امکان پذیر می‌سازد.

توصیه می شود افزایش درجه حرارت برون یابی شده، دارای حداکثر عدم قطعیت $\pm 0,002$ درجه سلسیوس باشد.

۲-۵-۳-۸ بررسی تغییرات (روش اجرای کامل)، کنترل کننده، احتراق را در مخزن انجام داده و افزایش دما را تا زمانی که دما برای یک دوره زمانی ۳۰ ثانیه‌ای پایدار بماند، ثبت می‌کند.

۳-۵-۳-۸ روش اجرای کامل دستی، احتراق در زمان a انجام شده و در این زمان، دما به عنوان t_a ثبت می‌گردد. برای گرماسنج‌های بی دررو در فواصل کمتر از یک دقیقه، قرائت‌های بعدی ثبت شده تا تفاوت بین سه جفت قرائت پی در پی یا بیشتر یکسان گردد. برای گرماسنج‌های ایزوپریبول، قرائت‌های پس از زمان a تا هنگامی ثبت گردند که تفاوت بین سه جفت قرائت پی در پی یا بیشتر در حدود یک میلی درجه در هر دقیقه باشد. پس از یکنواخت شدن نرخ تغییرات، زمان مربوط به اولین قرائت به عنوان c و دمای نهایی مربوط به آن به عنوان t_c ثبت گردد.

۶-۳-۸ روکش را باز کرده و مخزن را خارج کنید. فشار مخزن، با نرخ یکنواختی کاهش داده شده به طوری که زمان آن کم تر از یک دقیقه نباشد. مخزن باز شده و داخل آن بررسی گردد. نمونه‌های نسوخته یا باقیمانده‌های دوده نشانه‌ای از احتراق ناقص بوده که احتمالاً به علت میزان بالای خاکستر یا رطوبت، یا هر دو است. در این حالت نتایج مشکوک می‌باشد و آزمون به مواد کمک احتراق مانند اتیلن گلیکول برای ترکیبات با پایه آبی^۱ یا روغن‌های معدنی برای ترکیبات دارای خاکستر زیاد، نیاز دارد. هنگام استفاده از مواد کمک احتراق، لازم است اطمینان حاصل شود که حرارت آزاد شده در هر آزمون، طبق دستورالعمل تولید کننده گرماسنج باشد. اگر نمونه نسوخته یا دوده مشاهده شود نتایج آزمون مورد قبول نیست. از مقدار ضریب ثابت توصیه شده توسط سازنده برای تصحیح اسید استفاده کرده و یا با آب مقطر دارای شناساگر داخل مخزن را شستشو داده تا زمانی که مخزن عاری از اسید گردد. فقط بخش بیرونی کپسول سوخت را شسته و مراقبت گردد تا باقیمانده خاکستر در کپسول سوخت برهم زده نشود. آب حاصل از شست و شو را با محلول استاندارد بیان شده در بخش واکنشگرهای، یا با استفاده از pH متر تیتر کنید.

۷-۳-۸ از مقدار ثابت سیم اشتعال (احتراق) که توسط سازنده دستگاه توصیه شده و یا اندازه‌گیری و توزین قطعات سیم نسوخته و کم کردن آن از طول یا وزن اصلی برای تعیین مقدار سیم مصرفی استفاده گردد. هنگام توزین سیم، بخش اکسیده شده فلز از انتهای هر قطعه سیم جدا شود. هنگام استفاده از فیوز از جنس نخ پنبه‌ای، از تصحیح پیشنهادی سازنده برای اصلاح گرمایی تولید شده استفاده گردد.

۴-۸ محاسبات:

۱-۴-۸ افزایش دما، در صورت کاربرد داشتن، داده‌های به دست آمده طبق موارد شرح داده شده در زیربند ۳-۵-۳-۸ را استفاده کرده و افزایش دمای تصحیح شده، به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$t = t_c - t_a + C_r \quad (1)$$

که در آن :

t افزایش دمای تصحیح شده، بر حسب درجه سلسیوس؛

t_a قرائت اولیه دما در زمان اشتعال؛

t_c قرائت پایانی دما؛

C_r تصحیح مربوط به تابش (به زیربند الف-۱-۲ مراجعه شود) است.

۲-۴-۸ تصحیحات ترموشیمیایی (به پیوست ب مراجعه شود)، برای هر آزمون، با استفاده از مقادیر زیر تصحیحات ترموشیمیایی را محاسبه کنید:

e_1 = تصحیح برای گرمای تشکیل HNO_3 ، بر حسب ژول.

هر میلی لیتر از محلول استاندارد Na_2CO_3 معادل $4/2$ ژول (۱/۰ کالری) است و ممکن است طبق توصیه کارخانه سازنده گرماسنج به عنوان یک مقدار ثابت در نظر گرفته شود.

e_2 = تصحیح برای گرمای احتراق حاصل از فیوز احتراق، بر حسب ژول و ممکن است طبق توصیه کارخانه سازنده گرماسنج به عنوان یک مقدار ثابت در نظر گرفته شود.

e_2 = $0,96$ ژول بر میلی متر ($0,23$ کالری بر میلی متر) یا $5/9$ ژول بر میلی گرم ($1,4$ کالری بر میلی گرم) برای سیم کرومیل سی شماره 34 بر اساس درجه بندی B&S.

e_2 = $1,13$ ژول بر میلی متر ($0,27$ کالری بر میلی متر) یا $7/5$ ژول بر میلی گرم ($1,8$ کالری بر میلی گرم) برای سیم آهنی شماره 34 بر اساس درجه بندی B&S.

۳-۴-۸ ظرفیت گرمایی گرماسنج به صورت زیر محاسبه می گردد:

$$E = [(H \text{ cm}) + e_1 + e_2] / t \quad (2)$$

که در آن:

E = ظرفیت گرمایی گرماسنج؛

H_c = گرمای احتراق بنزوئیک اسید، همان طور که در گواهی NIST بیان شده بر حسب ژول بر کیلو گرم در هوا؛

m = وزن بنزوئیک اسید (وزن در هوا)، بر حسب گرم؛

e_1 = تصحیح مربوط به تیتراسیون (به زیربند ۲-۴-۸ مراجعه شود)؛

e_2 = تصحیح مربوط به فیوز (به زیربند ۲-۴-۸ مراجعه شود)؛

t = افزایش دمای تصحیح شده (به زیربند ۱-۴-۸ مراجعه شود) است.

مثالی از محاسبات را در پیوست ث ببینید.

۵-۸ طبق روش کار، استاندارد سازی ده یا حداقل شش بار تکرار گردد. انحراف استاندارد طبق جدول ۲ محاسبه شود. (درصد انحراف استاندارد نسبی برابر است با حاصل ضرب انحراف استاندارد در ۱۰۰ و سپس تقسیم آن بر میانگین مقادیر)

۹ استاندارد سازی مجدد

۱-۹ پس از تغییر هر بخشی از مخزن یا گرماسنج حداقل ماهی یک بار مقدار ظرفیت گرمایی کنترل شود.

۱-۱-۹ اگر ظرفیت گرمایی در یک استاندارد سازی جدید تا $0,33\%$ درصد با ظرفیت گرمایی در استاندارد سازی قدیمی متفاوت باشد، مقدار قدیمی مشکوک بوده، در نتیجه آزمون دوم باید انجام گردد.

۲-۱-۹ تفاوت بین دو استاندارد سازی جدید نباید بیش از $0,23\%$ درصد ظرفیت گرمایی بوده، و متوسط دو استاندارد سازی جدید نباید از ظرفیت گرمایی استاندارد قدیمی بیش از $\pm 0,25\%$ درصد تفاوت داشته باشد. اگر این الزامات برآورده گردد، استاندارد گرماسنج تغییر داده نشود.

۳-۱-۹ اگر الزامات داده شده در زیربند ۲-۱-۹ برآورده نگردد، دو استاندارد سازی دیگر باید اجرا شود. گستره چهار مقدار به دست آمده نباید بیش از $0,35\%$ درصد ظرفیت گرمایی بوده، و متوسط چهار استاندارد سازی جدید نباید با ظرفیت گرمایی استاندارد قدیمی بیش از $\pm 0,17\%$ درصد تفاوت داشته باشد. اگر این الزامات برآورده گردد، استاندارد گرماسنج تغییر داده نشود.

۴-۱-۹ اگر الزامات داده شده در زیربند ۳-۱-۹ برآورده نشود، استاندارد سازی پنجم و ششم باید اجرا شود. گستره شش استاندارد سازی جدید نباید بیش از $0,44\%$ درصد ظرفیت گرمایی بوده، و متوسط شش مقدار نباید بیش از $\pm 0,17\%$ درصد ظرفیت گرمایی با استاندارد قدیمی تفاوت داشته باشد. اگر این الزامات برآورده شود، استاندارد گرماسنج تغییر داده نشود. اگر الزامات برآورده نشود، از متوسط شش آزمون واسنجی آخر استفاده گردد.

۲-۹ خلاصه‌ای از مقادیر الزامی در هر مرحله از استاندارد سازی مجدد در جدول ۳ آورده شده است. ممکن است برای گرماسنج‌های استاتیک و با استفاده از ضریب $2/7$ ، جدول مشابهی در نظر گرفت.

جدول ۳ - خلاصه‌ای از مقادیر الزامی

تعداد آزمون‌های انجام شده	حداکثر گستره نتایج نسبت به ظرفیت گرمایی سیستم، درصد	حداکثر اختلاف بین X_1 و X_2 نسبت به ظرفیت گرمایی سیستم، درصد
۱	±۰/۳۳
۲	۰/۲۳	±۰/۲۵
۴	۰/۳۳	±۰/۱۷
۶	۰/۴۰	±۰/۱۷

یادآوری ۱ - در آزمون‌هایی که مقدار نتایج حاصله بیش از حدود الزامی گردد، نیاز به تکرارهای بیشتری است.

یادآوری ۲ - X_1 = میانگین استاندارد اصلی؛ X_2 = میانگین تکرارهای کنترلی.

۱۰ روش انجام آزمون برای نمونه‌های مواد زائد (به یادآوری زیربند ۱-۱۰ مراجعه شود)

۱-۱۰ توزین آزمونه، طبق توصیه تولید کننده گرماسنج، بخشی از مواد زائد که نماینده کل آن بوده و مواد کمک احتراق (حداقل ۰/۴ گرم) با تقریب ۱/۰ میلی گرم وزن شود.

یادآوری - برای نمونه‌های مواد زائدی که خاکستر یا رطوبت بالایی دارند، یا نمونه‌های خاکستری که به راحتی به طور کامل نمی‌سوزند، یکی از روش‌های زیر توصیه می‌شود:

۱- برای به دست آوردن احتراق کامل، وزن نمونه برداشته شده ممکن است متغیر باشد. در صورت تغییر در وزن، باید مجدداً گرماسنج واسنجی شده به طوری که ظرفیت گرمایی بر مبنای همان افزایش دمایی باشد که با وزن نمونه جدید به دست آمده است.

۲- مقدار معلومی از بنزوئیک اسید، ممکن است به عنوان یک عامل اسپایک^۱ با نمونه مخلوط شود. هنگام محاسبه ارزش گرمایی نمونه، تصحیح مربوط به ارزش گرمایی بنزوئیک اسید نیز باید در نظر گرفته شود.

۳- مقدار معلومی از روغن‌های معدنی، اتیلن گلیکول یا کمک احتراق‌های دیگر ممکن است با نمونه مخلوط شود. مقدار کمک احتراق بستگی به میزان کامل بودن احتراق دارد. ارزش گرمایی مواد کمک احتراق باید تعیین شده تا تصحیح لازم برای استفاده از مواد کمک احتراق به عنوان یک عامل اسپایک انجام گردد. هنگام استفاده از عوامل اسپایک کننده یا کمک احتراق، مقدار کل مواد قابل احتراق باید طبق دستورالعمل‌های سازنده باشد.

۴-۱۰ ترکیبات فرار باید در کپسول‌های ژلاتینی یا در نگه دارنده نمونه، که با نوار سلولزی عاری از هالوژن مهر و موم شده وزن شوند. نمونه‌های دارای ذرات فلزی باید در کپسول سیلیکایی سوزانده شوند.

۵-۱۰ برای استاندارد سازی طبق زیربندهای ۲-۳-۸ تا ۲-۴-۸ از روش کارهای مخزن و بررسی تغییرات دما استفاده شود.

۶-۱۰ کپسول سوخت برداشته شده و بر روی صفحه داغ خشک شود. با استفاده از ترازوی آزمایشگاهی، کپسول سوخت و باقیمانده خاکستر تا ۱۰۰۰۰ گرم وزن گردد.

1 - Spiking agent

۱-۱۱ در صورت کاربرد، افزایش دمای تصحیح شده، t ، همانطور که در زیربند ۸-۴-۱ نشان داده شده، محاسبه گردد (به یادآوری زیربند ۵-۶ مراجعه شود).

۲-۱۱ تصحیح ترموشیمیایی (به پیوست ب مراجعه شود)، برای هر آزمون، مقادیر زیر استفاده گردد:

$$e_1 = \text{تصحیح برای گرمای تشکیل } \text{HNO}_3, \text{ بر حسب ژول (به زیربند ب-۲ مراجعه شود).}$$

هر میلی لیتر از محلول استاندارد سدیم کربنات معادل ۴۲ ژول (۱۰ کالری) است. این تصحیح ممکن است به عنوان یک مقدار ثابت در نظر گرفته شود.

$$e_2 = \text{تصحیح برای گرمای احتراق حاصل از فیوز اشتعال (به زیربند ب-۳ مراجعه شود).}$$

$e_2 = ۰,۹۶$ ژول بر میلی متر (۰,۲۳ کالری بر میلی متر) یا $۵/۹$ ژول بر میلی گرم (۱,۴ کالری بر میلی گرم) برای سیم کرومیل سی شماره ۳۴ بر اساس درجه بندی B&S. این تصحیح ممکن است به عنوان یک مقدار ثابت در نظر گرفته شود.

$e_2 = ۱,۱۳$ ژول بر میلی متر (۰,۲۷ کالری بر میلی متر) یا $۷/۵$ ژول بر میلی گرم (۱,۸ کالری بر میلی گرم) برای سیم آهنی شماره ۳۴ بر اساس درجه بندی B&S.

$e_3 = \text{تصحیح برای تفاوت بین گرمای تشکیل } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ با گرمای تشکیل } \text{HNO}_3, \text{ بر حسب ژول (به زیربند ب-۲ مراجعه شود).}$

$e_3 = ۵۵/۲$ ژول بر گرم (۱۳,۱۷ کالری بر گرم) ضرب در درصد گوگرد در نمونه ضرب در وزن نمونه (برای اطلاعات بیشتر به استاندارد ملی ایران شماره ۱۴۲۹۴ و استاندارد ASTM D4239 مراجعه شود).

$e_4 = \text{تصحیح برای استفاده از مواد اسپایک شده، اتیلن گلیکول، روغن‌هایمعدنی، کپسول ژلاتین، یا نوار سلولزی} = m \text{ (g)} \times Hc \text{ (J/g)}$

۱۲ ارزش گرمایی (به یادآوری زیربند ۱۰-۱ مراجعه شود)

۱-۱۲ ارزش گرمایی ناخالص، محاسبات ممکن است توسط یک ریز پردازنده انجام شود یا ممکن است ارزش گرمایی ناخالص (گرمای ناخالص احتراق در حجم ثابت)، Q_g (ناخالص)، به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$Q_g = [(tE) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4] / m \quad (۳)$$

که در آن:

Q_g (ناخالص) ارزش گرمایی ناخالص، ژول بر کیلوگرم؛

t افزایش دمای تصحیح شده طبق محاسبات در زیربند ۸-۴-۱؛

E ظرفیت گرمایی طبق محاسبات در زیربند ۴-۳؛

e₁, e₂, e₃, e₄ تصحیحات همانطور که در زیربند ۱۱-۲ شرح داده شده؛

m وزن نمونه بر حسب گرم است.
مثالی از محاسبات در پیوست ث آورده شده است.

۲-۱۲ ارزش گرمایی خالص، ارزش گرمایی خالص (گرمایی احتراق خالص در فشار ثابت)، Q_P (خالص)، به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$Q_n = Q_g - 0.2122 H \quad (4)$$

که در آن:

Q_n (خالص) ارزش گرمایی خالص، مگاژول بر گرم؛

Q_g (ناخالص) ارزش گرمایی ناخالص، مگاژول بر گرم؛

H هیدروژن کل، درصد وزنی (برای اطلاعات بیشتر، به استاندارد ملی ایران شماره ۱۹۵۰۷ مراجعه شود).
فرمول‌های ارزش گرمایی خالص از استاندارد ASTM D240 گرفته شده است.

یادآوری - در این محاسبه، ارزش گرمایی بر حسب ژول بر کیلوگرم است. برای به دست آوردن ارزش گرمایی بر حسب واحدهای دیگر، به جدول ۱ مراجعه شود.

۱۳ خاکستر

۱-۱۳ برآورد میزان خاکستر، برآورد میزان خاکستر به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$\frac{(r - c) \times 100}{g} = \text{درصد خاکستر} \quad (5)$$

که در آن:

r وزن کپسول و باقی مانده، بر حسب گرم؛

c وزن خالص کپسول، بر حسب گرم؛

g وزن نمونه، بر حسب گرم.

۱۴ دقیق و اریبی

۱-۱۴ ارزش گرمایی ناخالص، داده‌های تکرار پذیری، تجدید پذیری و اریبی در این استاندارد تعیین نمی‌شوند.

۲-۱۴ خاکستر، داده‌های تکرار پذیری، تجدید پذیری و اریبی در این استاندارد تعیین نمی‌شوند.

پیوست الف

(الزامی)

تصحیحات گرماسنجی

الف-۱ تصحیحات دماسنج، تصحیحات جداگانه زیر لازم است انجام شود. اگر تصحیحات انجام نشود منجر به تغییراتی در ظرفیت گرمایی به میزان $11\frac{3}{7}$ ژول (۲۷ کالری) یا بیشتر می‌شود:

الف-۱-۱ تصحیح واسنجی، طبق گواهی واسنجی تهیه شده توسط مرجع واسنجی، لازم است انجام شود.

الف-۱-۲ تصحیح مربوط به تابش، این تصحیح برای محاسبه حرارت هدر رفته در پوشش آب به کار می‌رود. محاسبه بر اساس فرمول دیکنسون^۱، رگنالت فاوندر^۲ یا روش اداره معادن امریکا^۳ انجام می‌شود. روش تعیین ضریب تصحیح تابش برای واسنجی و اندازه گیری باید یکسان باشد.

الف-۱-۲-۱ فرمول دیکنسون:

$$C_r = -r_1(b - a) - r_2(c - b) \quad (\text{الف-۱})$$

که در آن :

C_r تصحیح تابش؛

r_1 نرخ افزایش دما در هر دقیقه در دوره زمانی اولیه؛

r_2 نرخ افزایش دما در هر دقیقه در دوره زمانی پایانی (اگر دما کاهش یابد، r_2 منفی است)؛

t_a دما هنگام اشتعال؛

t_c دمای پایانی، اولین دما بعد از ثابت شدن نرخ تغییرات؛

a زمان در درجه حرارت t_a ، بر حسب دقیقه؛

b زمان در درجه حرارت $(t_c - t_a)$ ، بر حسب دقیقه؛

c زمان در درجه حرارت t_c ، بر حسب دقیقه است.

الف-۱-۲-۲ فرمول رگنالت فاوندر:

$$C_r = nr_1 + ks \quad (\text{الف-۲})$$

1 - Dickinson

2 - Regnault-pfaundler

3 - U.S.Bureau of mines

که در آن :

C_r تصحیح تابش؛

n زمان دوره احتراق بر حسب دقیقه؛

$(r_1 - r_2)/(t'' - t')$ k

$t_n - 1 + (1/2)(t_i + t_f)n' S$

t' متوسط دما در دوره زمانی اولیه؛

t'' متوسط دما در دوره زمانی پایانی؛

r_1, r_2 به زیربند الف-۱-۲-۱ مراجعه شود؛

$t_1, t_2, t_3 \dots t_n$ درجه حرارت‌های پی در پی ثبت شده در دوره احتراق، در فواصل زمانی یک دقیقه؛

$t_1, t_2, t_3 \dots t_n - 1$ مجموع $t_n - 1$ است.

الف-۱-۲-۳ روش اداره معادن آمریکا:

جدولی برای تصحیح تابش می‌توان ایجاد کرد به طوری که جهت تعیین ارزش گرمایی فقط نیاز به قرائت اولیه و پایانی است. از طریق یک سری آزمون طبق روش شرح داده شده در بند ۸ و تحت شرایط زیر، این کار انجام شود. مقدار نمونه را طوری انتخاب کنید که در یک سری اندازه‌گیری، افزایش دمای متفاوتی از اشتعال این نمونه‌ها به دست آید. در تمام اندازه‌گیری‌ها دمای پوشش آب باید ثابت نگه داشته شود، دمای مخزن هنگام اشتعال، همان دمای اولیه بوده و همان زمان سپری شده (± 2 ثانیه) بین قرائت اولیه و پایانی ($c-a$) را داشته باشد. با استفاده از روش دیکنسون (به زیربند الف-۱-۲-۱ مراجعه شود)، یا از روش رگنالت-فاوندر (به زیربند الف-۱-۲-۲ مراجعه شود) تصحیح‌های تابش را برای هر مجموعه افزایش دما تعیین کنید. این تصحیحات برای یک افزایش دمای معین، ثابت هستند. بر اساس مجموعه‌ای از قرائت‌ها، جدول یا نمودار رسم شده تا تصحیح تابش را در برابر افزایش دما نشان دهد. پس از تشکیل چنین جدولی تا زمانی که تغییرات اساسی در تجهیزات ایجاد نشود می‌توان از آن استفاده کرد.

پیوست ب

(اطلاعاتی)

تصحیحات ترموشیمیایی

ب-۱ انرژی تشکیل اسید نیتریک، تصحیح e_1 برای تیتراسیون اسید استفاده شود (به زیر بندهای ۲-۱۱ و ۲-۴-۸ مراجعه شود). این تصحیح بر اساس فرضیات زیر است:

(۱) تمام اسید تیتر شده، HNO_3 بوده که از طریق واکنش زیر تشکیل می‌گردد:



(۲) انرژی تشکیل HNO_3 در درون حدود ۵۰۰ مول آب تحت شرایط مخزن، ۵۹٪ کیلوژول بر مول است. در واکنش‌های گرمaza، جریان همرفتی طبیعی موجب مقادیر منفی گرمای تشکیل می‌گردد. بر اساس تعریف، حرارت آزاد شده در اثر احتراق به صورت مقادیر مثبت بیان می‌شود. به منظور هماهنگی، یک ضریب تصحیح منفی برای اسید نیتریک و سولفوریک در نظر گرفته شده تا در محاسبات، مقادیر تشکیل آن‌ها مثبت گردد.

ب-۱-۱ غلظت مناسب Na_2CO_3 در ۱۰۰۰ میلی‌لیتر است، در نتیجه:

$$e_1 = 10 \times V$$

که در آن:

$$V = \text{حجم } \text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ بر حسب میلی‌لیتر}$$

در صورت وجود H_2SO_4 ، بخشی از تصحیح برای H_2SO_4 نیز در تصحیح e_1 وجود داشته و باقی مانده در ضریب تصحیح e_3 در نظر گرفته می‌شود.

ب-۲ انرژی تشکیل اسید سولفوریک، طبق تعریف (به استاندارد ملی ایران شماره ۱۷۰۴۴ مراجعه شود)، ارزش گرمایی ناخالص زمانی به دست می‌آید که محصول احتراق گوگرد در نمونه، SO_2 گازی است. با این حال در فرآیندهای واقعی احتراق در مخزن، همه گوگرد به صورت H_2SO_4 در محلول حاصل از شست و شو یافت می‌شود. یک ضریب تصحیح برای تبدیل گوگرد به اسید سولفوریک به کار می‌رود (به زیربند ۲-۱۱ مراجعه شود). این تصحیح جهت انرژی تشکیل اسید سولفوریک در محلول انجام می‌گردد (این اسید در پایان احتراق تولید می‌شود). مقدار این انرژی ۲۹۵٪ کیلوژول بر مول در نظر گرفته می‌شود. هنگامی که به دلیل وجود گوگرد علاوه بر اسید نیتریک، اسید سولفوریک نیز تولید شود در ضریب تصحیح e_1 مقدار $2 \times (-59\%)$ اعمال می‌گردد. تصحیحات اضافه‌تری که لازم هستند مربوط به اختلاف گرمای تشکیل اسید نیتریک و سولفوریک بوده که به صورت (کیلوژول بر مول) $= -177 - (-59\%) \times 2$ یا حاصل

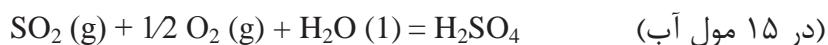
ضرب $5,52$ - (کیلو ژول بر گرم) در میزان گوگرد نمونه $(55/2 \times \text{وزن نمونه} \times \text{درصد گوگرد})$ در نمونه) محاسبه و اعمال می‌گردد.

مقدار e_3 بر حسب کالری بر گرم به صورت زیر محاسبه می‌گردد:

$$13/17 \times \text{وزن نمونه} \times \text{درصد گوگرد} \text{ در نمونه}$$

این مقادیر بر اساس نمونه‌ای می‌باشد که دارای پنج درصد گوگرد و حدود پنج درصد هیدروژن است. همچنین فرض شده که اسید سولفوریک به طور کامل در آب تولید شده در طی احتراق نمونه که به حالت مایع است، حل می‌گردد (به زیربند ۲-۱۱ مراجعه شود).

ب-۱-۲ اگر یک گرم نمونه سوزانده شود، نسبت مولی آب به اسید سولفوریک در محلول تشکیل شده بر روی دیوارهای مخزن، در حدود ۱۵ به ۱ است. برای این غلظت، انرژی واکنش زیر:



تحت شرایط فرایند رخ داده در مخزن، ۲۹۵- کیلوژول بر مول است. برای نمونه‌هایی که دارای وزن یا میزان گوگرد متفاوتی هستند، نرمالیته اسید حاصل ممکن است به طور قابل توجهی تغییر کند بنابراین نرمالیته محلول تیتر کننده باید مطابق با آن تنظیم شود.

بر اساس محاسبات انجام شده در نمونه‌ای که میزان گوگرد آن نسبتاً زیاد است، خطاهای کلی احتمالی در نمونه‌های با میزان گوگرد کم کاهش می‌یابد زیرا مقدار تصحیح کوچک‌تر است.

ب-۳ **فیوز(اشتعال)**، انرژی ناشی از سوختن فیوز، طبق دستورالعمل تامین کننده آن محاسبه شود. در هر آزمایش اگر مقدار یکسانی از سیم پلاتین استفاده شود، انرژی مورد نیاز برای ذوب آن ثابت است. از آن جایی که مقدار این انرژی کم می‌باشد، از مقدار آن در آزمون‌های استانداردسازی و تعیین ارزش گرمایی می‌توان صرف نظر کرد.

پیوست پ

(اطلاعاتی)

گزارش نتایج بر حسب واحدهای دیگر

پ-۱- ارزش گرمایی ناخالص را می‌توان بر حسب ژول بر کیلوگرم یا کالری بر گرم بیان کرد. رابطه بین این واحدها در جدول ۱ آورده شده است.

پیوست ت

(اطلاعاتی)

اطلاعات نمونه برداری

ت-۱ به "روش‌های آزمون برای ارزیابی مواد زائد جامد، روش‌های فیزیکی / شیمیایی (SW-846)"، یا معادل آن مراجعه شود.

پیوست ث

(اطلاعاتی)

مثالی از محاسبات

ث- ۱ ظرفیت گرمایی، طبق محاسبات زیربند ۴-۸-۳:

$$E = [(H_{cm}) + e_1 + e_2] / t \quad (1-1)$$

که در آن :

H_c ۶۳۱۸ کالری بر گرم؛

e_1 ۱۰۰۴۷ گرم؛

e_2 ۱۸/۲ کالری، برای تصحیح اسید؛

t ۲/۵۴۲ درجه سلسیوس؛

$$E = ((10047 - 18/2) / 2/542) \times 6318 \quad (1-2)$$

E ۲۳۹۸/۱ کالری بر درجه سلسیوس است.

ث- ۲ گرمای حاصل از احتراق، طبق محاسبات زیربند ۱-۱۲:

$$Q_g = [(tE) - e_1 - e_2 - e_3 - e_4] / m \quad (2-1)$$

که در آن:

E ۲۳۹۸/۱ کالری بر درجه سلسیوس؛

t ۲/۴۱۷ درجه سلسیوس؛

e_1 ۲۷/۱ کالری، برای تصحیح اسید؛

e_2 ۱۷/۹ کالری، برای تصحیح فیوز؛

e_3 ۱۳/۱۷ $\times 10/7423 \times 10/124$ ٪، تصحیح برای گوگرد؛

e_4 ۱۱۰۰۰ $\times 10/2043 \times 10/20$ ٪، تصحیح برای اسپایک؛

m ۰/۷۴۲۳ گرم، وزن نمونه؛

$$Q_g = [(2,417 \times 2398,1) - 27, 1 - 17, 9 - 12, 1 - 247 (3492,11)] \div 7423$$

و

کالری بر گرم ۴۷۰۴,۰ ۱