МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 21261— 2021

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2022

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти» (АО «ВНИИ НП»)

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 031 «Нефтяные топлива и смазочные материалы»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 10 ноября 2021 г. № 145-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	ЗАО «Национальный орган по стандартизации и метрологии» Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 ноября 2021 г. № 1664-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 21261—2021 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2023 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 21261—91

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Оформление. ФГБУ «РСТ», 2022

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Сущность метода 3
5 Реактивы и материалы 3
6 Аппаратура 4
7 Требования безопасности 5
8 Отбор и подготовка проб 6
9 Подготовка к проведению испытаний 6
10 Проведение испытания 9
11 Обработка результатов 11
12 Запись результатов 15
13 Прецизионность метода 15
Приложение А (обязательное) Проведение поверки для калориметров сжигания с бомбой 16
Приложение Б (рекомендуемое) Примеры записи протоколов калориметрических испытаний и вычислений 19
Библиография 23

Поправка к ГОСТ 21261—2021 Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 4 2022 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

Petroleum products. Method for determination of gross calorific value and calculation of net calorific value

Дата введения — 2023—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения высшей теплоты сгорания в калориметре в изотермическом и адиабатическом режимах при постоянном объеме и вычисление низшей теплоты сгорания жидких топлив (автомобильный и авиационный бензин, дизельное и судовое топливо, топливо для реактивных двигателей, топливо печное бытовое, мазут), углеводородных и кислородсодержащих компонентов жидких топлив.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 8.395 Государственная система обеспечения единства измерений. Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования

ГОСТ 450 Кальций хлористый технический. Технические условия

ГОСТ 949 Баллоны стальные малого и среднего объема для газов на Pр ≤ 19,6 МПа (200 кгс/см^2). Технические условия

ГОСТ 1437 Нефтепродукты темные. Ускоренный метод определения серы

ГОСТ 2179 Проволока из никеля и кремнистого никеля. Технические условия

ГОСТ 2408.1 (ИСО 625—96) Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода

ГОСТ 2477 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды

ГОСТ 2517 Нефть и нефтепродукты. Методы отбора проб

ГОСТ 2768 Ацетон технический. Технические условия

ГОСТ 3877 Нефтепродукты. Метод определения серы сжиганием в калориметрической бомбе

ГОСТ 3900 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4919.1 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 4919.2 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 5307 Проволока константановая неизолированная. Технические условия

ГОСТ 5583 (ИСО 2046—73) Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 6309 Нитки швейные хлопчатобумажные и синтетические. Технические условия

ГОСТ 6709* Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 58144—2018.

Издание официальное

ГОСТ 9285 (ИСО 992—75, ИСО 995—75, ИСО 2466—73) Калия гидрат окиси технический. Технические условия

ГОСТ 10374 (МЭК 51-7—84) Приборы аналоговые показывающие электроизмерительные прямого действия и вспомогательные части к ним. Часть 7. Особые требования к многофункциональным приборам

ГОСТ 12026 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 12162 Двуокись углерода твердая. Технические условия

ГОСТ 13646 Термометры стеклянные ртутные для точных измерений. Технические условия

ГОСТ 17299 Спирт этиловый технический. Технические условия

ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия*

ГОСТ 19121 Нефтепродукты. Метод определения содержания серы сжиганием в лампе

ГОСТ 23706 (МЭК 51-6—84) Приборы аналоговые показывающие электроизмерительные прямого действия и вспомогательные части к ним. Часть 6. Особые требования к омметрам (приборам для измерения полного сопротивления) и приборам для измерения активной проводимости

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования**

ГОСТ 24234 Пленка полиэтилентерефталатная. Технические условия

ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 28498 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

ГОСТ 29227 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31873 Нефть и нефтепродукты. Методы ручного отбора проб

ГОСТ 32139 Нефть и нефтепродукты. Определение содержания серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии

ГОСТ 32403 Нефтепродукты. Определение содержания серы (ламповый метод)

ГОСТ ISO 20846 Нефтепродукты жидкие. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод ультрафиолетовой флуоресценции

ГОСТ ISO 20884 Нефтепродукты жидкие. Определение содержания серы в автомобильных топливах. Метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии с дисперсией по длине волны

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (gost.e-ecolog.ru по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **высшая теплота сгорания:** Количество освобожденной энергии при сжигании единицы массы топлива в камере постоянного объема, причем продукты являются газообразными, за исключением воды, которая конденсируется до жидкого состояния.

---

* В Российской Федерации и Республике Беларусь действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

** В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

3.2 **низшая теплота сгорания:** Количество освобожденной энергии при сжигании единицы массы топлива при постоянном давлении, причем все продукты, включая воду, являются газообразными.

3.3 **энергетический эквивалент калориметра;** ЭЭ калориметра: Теплоемкость калориметрической системы, определяемая как количество энергии, необходимое для изменения температуры этой системы на 1 °С.

Примечания

1 Определение энергетического эквивалента равнозначно понятию «градуировка калориметра» (калибровка — для импортных средств измерения).

2 Допускается измерять температуру в условных градусах, в Ом, в мВ и т. п.

4 Сущность метода

Сущность метода заключается в полном сжигании массы испытуемого жидкого топлива в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода и измерении количества теплоты, выделившейся при сгорании топлива и вспомогательных веществ, а также при образовании водных растворов азотной и серной кислот в условиях испытания.

Энергетический эквивалент калориметра определяют при градуировочных испытаниях путем сжигания навески стандартного образца бензойной кислоты в условиях, аналогичных условиям проведения калориметрических испытаний топлива.

Исправленный подъем температуры определяют, измеряя температуру воды в калориметрическом сосуде до, во время и после сжигания навески анализируемого вещества. Продолжительность и частота наблюдений зависят от типа калориметра.

Высшую теплоту сгорания при постоянном объеме вычисляют по исправленному подъему температуры и энергетическому эквиваленту калориметра с учетом выделения тепла при сгорании части запальной проволоки и хлопчатобумажной нити, а также при образовании и растворении в воде азотной кислоты.

Значение низшей теплоты сгорания меньше значения высшей теплоты сгорания на величину теплоты конденсации пара, который образуется из влаги топлива и водорода органической массы, превращающегося при горении в воду.

5 Реактивы и материалы

5.1 ГСО 5504—90 «Бензойная кислота К-3» (далее — ГСО 5504—90), аттестованный по теплоте сгорания при температуре 25 °С; для бензойной кислоты чистотой не менее 99,9 % стандартная удельная теплота сгорания составляет 26 454 кДж/кг при взвешивании в воздухе.

5.2 Коллодий, 4 %-ный раствор нитроцеллюлозы в смеси этанола и этилового эфира.

5.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.4 Кислород газообразный технический, в баллоне, для наполнения калориметрической бомбы до давления 3 МПа, не содержащий горючих примесей и водорода, степень чистоты не менее 99,5 % по ГОСТ 5583.

Не допускается применять кислород, полученный методом электролиза воды.

5.5 Калия гидроокись по ГОСТ 9285, ч. д. а, или натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч. д. а, раствор 0,1 моль/дм^3, приготовленные по ГОСТ 4919.2.

5.6 Индикатор метиловый красный по ГОСТ 4919.1, 1 %-ный спиртовой раствор.

5.7 Двуокись углерода твердая (сухой лед) по ГОСТ 12162.

5.8 Ангидрид фосфорный*, ч. д. а, кальций хлористый по ГОСТ 450, высший сорт или магний хлорнокислый, безводный (ангидрон)**.

5.9 Ацетон по ГОСТ 2768.

5.10 Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 или спирт этиловый технический по ГОСТ 17299.

5.11 Проволока для запала, одна из перечисленных ниже:

---

* В Российской Федерации — по ТУ 6-09-4173—85 «Реактивы. Фосфор (V) оксид (фосфорный ангидрид)».

** В Российской Федерации — по ТУ 6-09-3880—75 «Реактивы. Магний хлорнокислый, безводный (Ангидрон; Магния перхлорат)».

- константановая неизолированная мягкая диаметром от 0,1 до 0,15 мм с удельной теплотой сгорания 3140 кДж/кг по ГОСТ 5307;

- медная круглая электротехническая* диаметром от 0,1 до 0,15 мм с удельной теплотой сгорания 2510 кДж/кг;

- никелевая диаметром от 0,1 до 0,2 мм с удельной теплотой сгорания 3240 кДж/кг по ГОСТ 2179;

- железная или стальная диаметром от 0,1 до 0,2 мм с удельной теплотой сгорания соответственно 7500 и 6690 кДж/кг.

5.12 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

5.13 Пленка полиэтилентерефталатная по ГОСТ 24234 или любая другая, хорошо сгорающая в атмосфере кислорода.

5.14 Нить хлопчатобумажная из белой целлюлозы с теплотой сгорания 16 240 кДж/кг по ГОСТ 6309 или эквивалентная ей.

Примечание — Допускается применять реактивы и материалы с характеристиками не хуже указанных в настоящем стандарте.

6 Аппаратура

6.1 Калориметры сжигания с бомбой жидкостных типов В-08, В-09, В-08МА, В-08МБ с изотермической водяной оболочкой и другие калориметры, обеспечивающие получение результатов определений в пределах допускаемых расхождений, указанных в разделе 13, в том числе автоматические калориметры с соответствующим программным обеспечением**.

Примечание — Поскольку эксплуатация калориметрических установок различного типа значительно отличается по своим процедурам, изложить единые рекомендации в настоящем стандарте не представляется возможным. Для работы на конкретном приборе используют инструкцию по эксплуатации, прилагаемую изготовителем данного прибора.

6.2 Весы лабораторные специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания до 200 г, обеспечивающие получение результата до 0,0001 г по ГОСТ 24104.

6.3 Весы с наибольшим пределом взвешивания до 10 кг не ниже среднего класса точности, обеспечивающие получение результата до 1,0 г по ГОСТ 24104.

6.4 Термометры:

- стеклянный ртутный с равноделенной шкалой, рассчитанной на измерения температур до 4 °С и с ценой деления шкалы 0,01 °С по ГОСТ 13646;

- метастатический переменного наполнения с пределом измерения основной шкалы от 0 °С до 5 °С и с ценой деления 0,01 °С;

- термометры сопротивления платиновые (ТСП) с диапазоном измеряемых температур от минус 50 °С до плюс 150 °С.

6.4.1 Для считывания показаний термометра применяют регистратор, состоящий из измерительного блока и цифрового вольтметра с пределом допускаемой погрешности в диапазоне от 1,000 до 3,000 В не более ±0,15 % и любой прибор для измерения температуры, который после корректировки имеет погрешность измерения не более 0,05 °С.

6.5 Термометр с диапазоном измерения температуры от 0 °С до 100 °С и ценой деления 0,1 °С по ГОСТ 28498.

6.6 Прибор переносной комбинированный электроизмерительный Ц4313 по ГОСТ 10374 или милливольтметр Е6-12 по ГОСТ 23706, или другой прибор с метрологическими характеристиками не хуже, чем у указанных.

---

* В Российской Федерации — по ТУ 16.705.492—2005 «Проволока медная круглая электротехническая. Технические условия».

** Калориметр сгорания бомбовый с изопериболическим и/или адиабатическим режимом работы, с встроенным микропроцессором, позволяющим осуществлять управление процессом измерений энергии сгорания топлива, информировать оператора о протекании процесса измерений, обрабатывать результаты измерений с внесением дополнительных параметров для расчета удельной энергии сгорания топлив в рабочем состоянии, печатать протокол результатов измерений, сохранять результаты измерений в базе данных.

6.7 Тигель для сжигания из жаропрочной нержавеющей стали, хромоникелевого сплава, кварца или платины с диаметром основания от 15 до 25 мм, высотой от 14 до 20 мм, толщиной стенок: кварцевого — 1,5 мм, металлического — 0,5 мм.

6.8 Тигель с бортиком высотой от 5 до 6 мм для герметизации испытуемого нефтепродукта коллодиевой пленкой.

6.9 Редуктор кислородный с манометром высокого давления от 24,5 до 29,4 МПа для контроля давления в баллоне и манометром низкого давления от 0 до 5 МПа для измерения давления в бомбе или манометр с игольчатым вентилем и предохранительным клапаном, срабатывающим при давлении от 3,3 до 3,5 МПа, установленный на подводящей линии для предохранения переполнения бомбы.

6.10 Пресс лабораторный ручной с диаметром матрицы примерно 15 мм.

6.11 Пресс-форма для брикетирования (при необходимости).

6.12 Трубки металлические цельнотянутые кислородподводящие с ниппелями.

6.13 Секундомер или устройство для измерения времени с погрешностью не более 1 с. Устройство может быть снабжено звуковым сигналом с интервалом 30 с.

6.14 Пинцет для закрепления проволоки для запала на внутренней арматуре бомбы.

6.15 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336.

6.15.1 Стакан вместимостью 400 или 600 $см^3$.

6.15.2 Колба типа Кн вместимостью 250 или 500 $см^3$ исполнений 1 и 2.

6.15.3 Стаканчик для взвешивания типа СВ или колба типа Кн с притертой пробкой вместимостью 10 и 25 $см^3$.

6.15.4 Воронка стеклянная лабораторная.

6.15.5 Эксикатор диаметром 190 мм.

6.16 Бюретка вместимостью 25 или 50 $см^3$ по ГОСТ 29251.

6.17 Микробюретка типа 1 вместимостью 5 $см^3$ по ГОСТ 29251.

6.18 Пипетка вместимостью 1 и 2 $см^3$ по ГОСТ 29227.

6.19 Промывалка вместимостью от 500 до 1000 $см^3$ с резиновой или пластмассовой грушей.

6.20 Шприц медицинский вместимостью от 1 до 10 $см^3$.

6.21 Вставка для эксикатора диаметром 175 мм по ГОСТ 9147.

Примечание — Допускается применять средства измерений, посуду и лабораторное оборудование с характеристиками не хуже указанных в настоящем стандарте.

7 Требования безопасности

7.1 Правила безопасности работы с калориметрической установкой

7.1.1 При проведении поверки соблюдают требования безопасности, установленные в руководстве по эксплуатации на калориметр конкретного типа.

7.1.2 Калориметр должен быть заземлен.

7.1.3 При поверке используют кислород, полученный методом глубокого охлаждения атмосферного воздуха. Категорически воспрещается использовать кислород, полученный путем электролиза воды.

7.1.4 При работе с кислородом под давлением соблюдают требования ГОСТ 949. Инструкция по технике безопасности должна быть размещена на месте эксплуатации.

7.1.5 Кислородный редуктор высокого давления с манометрами должен иметь паспорт предприятия-изготовителя с отметкой годности в свидетельстве о приемке. На манометрах редуктора должны быть нанесены надписи «КИСЛОРОД» и «МАСЛООПАСНО».

7.1.6 Калориметрические бомбы должны иметь документ (аттестат, свидетельство или справку), подтверждающий испытания их гидравлическим давлением 10,8 МПа. Испытания дополнительно проводят в случае износа или повреждения резьбы на корпусе и крышке бомбы.

7.1.7 Бомбы после испытания под давлением 10,8 МПа или после случайного загрязнения, а также перед началом работы с новыми бомбами, даже при отсутствии в них явных следов масла и жира, протирают, разбирают и промывают бензином (или ацетоном), этиловым спиртом и дистиллированной водой, затем сушат.

7.1.8 Пресс-форма в разобранном виде, ключи, а также детали, находящиеся в соприкасании с кислородом, обрабатывают способом, указанным в 7.1.7.

7.1.9 При промывании бомб и пресс-форм бензином и этиловым спиртом обеспечивают приточно-вытяжную вентиляцию.

7.1.10 Запрещается наклоняться над бомбой, заполненной кислородом, и над калориметром в момент зажигания образца.

8 Отбор и подготовка проб

8.1 Отбор проб проводят по ГОСТ 2517, или ГОСТ 31873, или в соответствии с требованиями документов по стандартизации и правилами отбора проб испытуемого продукта.

8.2 При испытании жидких нефтепродуктов с температурой вспышки 38 °С или ниже перед заполнением ампулы охлаждают пробы от 15 до 20 мин до температуры 4 °С для предотвращения потерь легких фракций.

8.3 Допускается проводить испытания без герметизации пробы полимерной пленкой при испытании жидких нефтепродуктов с температурой вспышки выше 38 °С.

9 Подготовка к проведению испытаний

9.1 Поверка калориметра

9.1.1 Помещение для калориметрических измерений теплоты сгорания должно быть защищено от воздействия прямых солнечных лучей. В помещении не должно быть установок, интенсивно излучающих тепло и создающих сильный поток воздуха. Изменение температуры окружающего воздуха за время работы калориметра не должно быть более 1 °С в течение 30 мин.

9.1.2 Процедура проведения поверки (градуировки) калориметра приведена в приложении А.

9.1.2.1 Повторную градуировку прибора проводят не позднее чем через 3 мес или после ремонта калориметра или бомбы.

9.1.3 Подготовительные операции подключения и регулировки выполняют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

9.1.4 Для проверки градуировки калориметра проводят контрольные испытания, сжигая эталонную бензойную кислоту в рабочем режиме. Рекомендуется периодически проверять правильность полученных результатов, сжигая эталонную бензойную кислоту в рабочем режиме.

9.2 Подготовка жидких нефтепродуктов с температурой вспышки выше 38 °С без герметизации тигля

9.2.1 Помещают в предварительно прокаленный и взвешенный с использованием весов по 6.2 тигель навеску топлива массой от 0,6 до 0,8 г, взвешенную с использованием весов по 6.2, взятую из тщательно перемешанной пробы.

9.2.2 Прикрепляют запальную проволоку к внутренней арматуре бомбы, плотно присоединяя один конец к кислородподводящей трубке, другой — к токоведущему штифту и вытягивают среднюю часть отрезка проволоки, не свертывая ее в петлю. Помещают тигель с навеской нефтепродукта в кольцо токоведущего штифта. Вытянутая средняя часть укрепленного отрезка проволоки должна быть погружена в нефтепродукт, находящийся в тигле. Проволока не должна касаться тигля.

9.2.3 Определяют массу запальной проволоки, применяемой для зажигания нефтепродукта. Для этого 10—15 отрезков проволоки длиной от 65 до 70 мм взвешивают на весах по 6.2 и вычисляют среднее арифметическое значение массы одного отрезка.

9.3 Подготовка полимерной пленки

Пленку массой от 0,5 до 1,0 г, взвешенную на весах по 6.2, плотно сворачивают, обвязывают хлопчатобумажной нитью известной массы и присоединяют к запальной проволоке. Для обеспечения нормального теплообмена при сжигании пленки температура воды в сосуде должна быть от 0,5 °С до 0,8 °С ниже температуры воды в оболочке для калориметров типов В-08 и В-09.

9.4 Подготовка жидких нефтепродуктов с температурой вспышки 38 °С или ниже с использованием тигля, герметизированного пленкой

9.4.1 Вырезают из пленки запальную полоску длиной от 30 до 35 мм, шириной от 6 до 8 мм и кружок диаметром, немного превышающим диаметр тигля с бортиком. Готовят раствор пленки в ацетоне или коллодий. Для приготовления раствора пленки в ацетоне помещают нарезанную мелкими кусочками пленку в пенициллиновый флакон, добавляют 5 $см^3$ ацетона, закрывают мягкой резиновой пробкой и выдерживают до полного растворения пленки. Для покрытия тигля применяют только цельную пленку без отверстий, наносят стеклянной палочкой каплю раствора пленки в ацетоне или коллодий на внутреннюю стенку чашечки и прикрепляют к стенке чашечки запальную полоску, опуская конец до дна тигля. Затем смазывают раствором бортик тигля и накладывают на него приготовленный кружок пленки, следя за тем, чтобы он полностью соприкасался с бортиком. Обрезают выступающий край кружка пленки и осторожно смазывают тонким слоем раствора край бортика, достигая полной герметичности в месте соприкосновения пленки с бортиком тигля. После нанесения пленки выдерживают тигель на воздухе для просушки пленки. Затем надрезают выступающий конец запальной полоски, взвешивают тигель и определяют массу нанесенной пленки.

9.4.2 Вводят в тигель, подготовленный по 9.4.1, шприцем или пипеткой, осторожно прокалывая пленку, от 0,5 до 0,6 г испытуемого нефтепродукта, затем взвешивают его на весах по 6.2 и определяют массу нефтепродукта.

9.4.3 Укрепляют тигель с навеской нефтепродукта на кольце токоведущего штифта. Изгибают середину запальной проволоки в виде петли, которую продевают в надрез запальной полоски таким образом, чтобы конец запальной полоски и запальная проволока находились над серединой тигля. Прикрепляют проволоку к внутренней арматуре бомбы, плотно присоединяя один конец к кислородпроводящей трубке, второй — к токоведущему штифту.

9.5 Подготовка жидких нефтепродуктов с температурой вспышки 38 °С или ниже с использованием полимерных ампул

9.5.1 Для изготовления ампул (см. рисунок 1) используют шаблон, состоящий из двух металлических деталей грушевидной или другой формы, скрепляемых в верхней части винтом, позволяющим свободное вращение и закрепление обеих половин. Помещают между деталями шаблона два кусочка чистой пленки, предварительно протертых спиртом и высушенных, зажимают и аккуратно обрезают ножницами таким образом, чтобы края пленки выступали снаружи примерно на 1 мм.

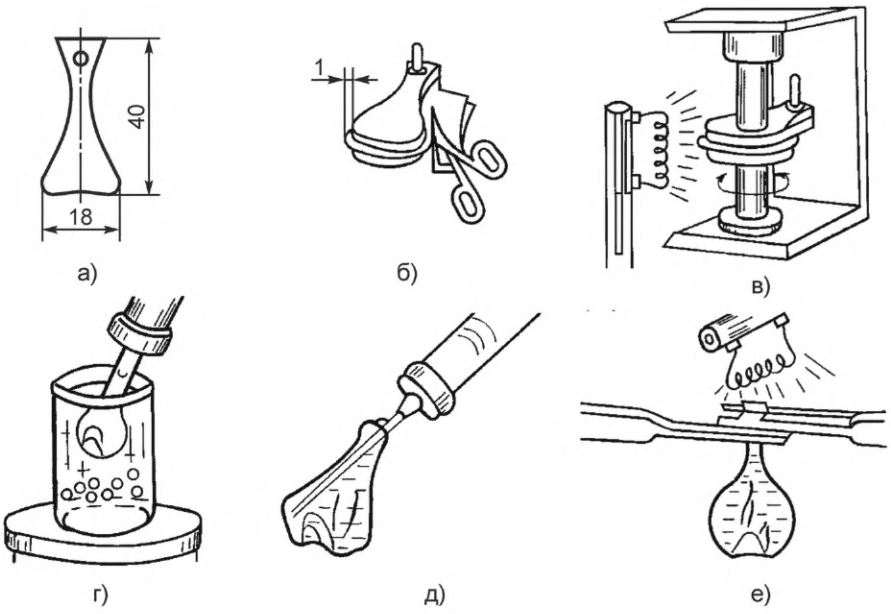

Рисунок 1 — Последовательность приготовления ампул из полимерной пленки

9.5.2 Зажимают шаблон между двумя вращающимися вокруг своих осей стержнями, чтобы было удобнее сваривать края пленки. Несваренным оставляют только горлышко ампулы для последующего введения образца.

9.5.3 Плоскую ампулу горлышком плотно надевают и укрепляют на конический наконечник (без иглы) медицинского шприца с выдвинутым поршнем. Опускают ампулу в горячую воду (температурой 80 °С) таким образом, чтобы вода не попала внутрь ампулы, и осторожно раздувают ее воздухом при помощи шприца.

9.5.4 Приготовленную таким образом ампулу сушат воздухом, затем взвешивают на весах по 6.2.

9.5.5 Наполняют медицинский шприц вместимостью от 1 до 2 $см^3$ испытуемым нефтепродуктом и вводят иглу через горлышко до дна ампулы. Осторожно заполняют ампулу, не допуская перелива жидкости через горлышко.

9.5.6 После заполнения перехватывают горлышко ампулы на расстоянии от 4 до 5 мм от края тонким зажимом с губками из вакуумной резины, которые предотвращают вытекание жидкости из заполненной ампулы. Если в верхней части горлышка остается жидкость, ее удаляют воздухом. Убедившись, что через зажатое горлышко не просачивается жидкость, заваривают верх ампулы при помощи нагретой электрической спирали или других приспособлений, не допуская обугливания.

9.5.7 Если на поверхности заполненной ампулы имеются подтеки жидкого образца, ее опускают пинцетом в спирт, смывают остатки жидкости, обдувают сухим воздухом и взвешивают на весах по 6.2. Определяют массу испытуемого образца по разности результатов. Наблюдают за массой ампулы в течение 5 мин. Если масса не меняется, ампула герметична и допускается к дальнейшему испытанию, в противном случае повторяют процедуру по 9.5.4 — 9.5.7 с другой ампулой.

9.6 Подготовка калориметрической бомбы, сосуда и оболочки

9.6.1 При использовании для испытаний бомбы с клапанами в верхней части (тип I) наливают в корпус бомбы 1 $см^3$ дистиллированной воды, опускают вкладыш в корпус бомбы и навинчивают на него гайку.

9.6.2 При использовании для испытаний бомбы с клапанами в нижней части (тип II) наливают в канавку крышки 1 $см^3$ дистиллированной воды. На крышку с гайкой и контргайкой надевают корпус бомбы и ввинчивают в накидную гайку, затем затягивают контргайку.

9.6.3 Проверяют сопротивление цепи зажигания в бомбе. Для этого подключают проводники цепи зажигания на бомбе к выводам «Контроль зажигания» на панели калориметра. При включении переключателя «Контроль зажигания» загорается сигнальная лампочка. При отсутствии на панели выводов «Контроль зажигания» проверяют сопротивление цепи зажигания в бомбе, которое не должно превышать 1 Ом, электроизмерительным прибором Ц4313 или миллиомметром Е6-12.

9.6.4 Устанавливают бомбу в подставку и присоединяют к приспособлению для наполнения бомбы кислородом, не содержащим горючих веществ. Регулируют подачу кислорода в бомбу игольчатым клапаном. Медленно наполняют бомбу кислородом до давления 2,94 МПа, не вытесняя из нее воздух. При достижении требуемого давления закрывают впускной клапан бомбы и вентиль баллона и отсоединяют кислородподводящую трубку от бомбы. Навинчивают на клапаны бомбы резьбовые колпачки с прокладками. Опускают бомбу в сосуд с дистиллированной водой и выдерживают 2 мин для проверки отсутствия утечки кислорода из бомбы. При отсутствии выделяющихся пузырьков кислорода протирают клапаны, присоединяют к токовводам бомбы проводники, вторые концы которых присоединяют к соответствующим контактам крышки сосуда.

9.6.5 Устанавливают бомбу в сосуд и проверяют, чтобы не было препятствий вращению мешалки сосуда. Заполняют сосуд дистиллированной водой таким образом, чтобы верхние части бомбы были полностью погружены в воду. Масса воды в сосуде калориметра типа В-08 с бомбой типа I должна быть (3050 ± 2) г, с бомбой типа II — (3150 ± 2) г. У калориметра типа В-09 с бомбой типа I масса воды в сосуде должна быть (2950 ± 2) г, с бомбой типа II — (3050 ± 2) г. Для калориметров типов В-08МА и В-08МБ масса воды, заливаемой в сосуд с бомбой типов I и II, должна быть от 3000 до 3100 г. Взвешивают сосуд с водой и бомбой (без дужки) с использованием весов по 6.3. Допускается взвешивать сосуд с водой без бомбы. Масса воды в калориметрических сосудах должна быть такой же, как при определении ЭЭ калориметра.

9.6.5.1 Масса сосуда с водой должна быть постоянной при всех определениях с данной бомбой, и значение массы должно быть записано в исходные данные для расчета (приложение Б).

9.6.6 Устанавливают сосуд в гнездо калориметра. Подсоединяют контакты цепи зажигания, соединители нагревателя, двигателя и закрывают гнездо крышкой. Операции этого пункта применяют для калориметров типов В-08, В-09 и В-08МА при работе с метастатическим термометром.

9.6.6.1 Устанавливают метастатический термометр в сосуд таким образом, чтобы ртутный резервуар находился на уровне середины бомбы. Выбранное положение термометра должно быть постоянным при всех определениях теплоты сгорания топлива и определении ЭЭ калориметра. Необходимо проверять положение ударника вибратора, который должен быть расположен с зазором от 1 до 2 мм от термометра. Включают последовательно переключатели: «Сеть 220 В», «Осветитель», «Двигатель мешалки оболочки», «Двигатель мешалки сосуда», «Вибратор» и «Зуммер». Мешалки должны работать с постоянной скоростью в течение всего испытания.

9.6.7 Перед началом испытаний на калориметре типа В-08 нагревают воду при помощи нагревателей в сосуде до температуры 24,9 °С (до отметки 1,1 по шкале термометра), а в оболочке — до температуры 27,5 °С. Для калориметра типа В-09 без обогрева оболочки начальную температуру воды в сосуде устанавливают от 3 °С до 3,5 °С ниже температуры воды в оболочке, температура воды в оболочке должна быть равна температуре помещения, в котором проводят испытание (от 18 °С до 32 °С).

9.6.7.1 Температуру оболочки в калориметрах типов В-08МА и В-08МБ устанавливают равной 27,5 °С. В калориметре типа В-08МА устанавливают по шкале электроконтактного термометра температуру 27,5 °С и включают нагреватели нажатием кнопки «Нагреватели оболочки». При этом должна загореться сигнальная лампочка. Далее температура поддерживается автоматически с погрешностью не более ±0,1 °С.

9.6.7.2 В калориметре типа В-08МБ температура сосуда и оболочки регулируется автоматически. При нажатой кнопке «МРО» о поддержании температуры оболочки в пределах (27,50 ± 0,05) °С свидетельствует световая индикация «СО-I» или «СО-II».

9.6.7.3 При отсутствии сигнала «СО-I» или «СО-II» измеряют температуру оболочки с помощью термометра с ценой деления 0,1 °С, и, если температура оболочки окажется выше предела регулирования, необходимо подать в оболочку охлаждающую воду с расходом, обеспечивающим нормальную работу регуляторов. Точность поддержания температуры оболочки допускается повышать выбором термоконтактора для всех рассматриваемых типов калориметров и подбором охлаждающей воды для калориметров типов В-08МА и В-08МБ.

9.6.7.4 Для калориметров типов В-08МА и В-08МБ начальная температура воды в сосуде должна быть не выше 23,5 °С. Для выхода на режим калориметра В-08МА включают нагреватель сосуда. При достижении температуры воды в калориметрическом сосуде значения (24,0 ± 0,2) °С (отметка 0,4 по шкале метастатического термометра) выключают нагреватель. После выдержки в течение 30 мин следует вновь включить нагреватель сосуда. При температуре 24,9 °С отключают нагреватель сосуда на 30 мин для того, чтобы компенсировать различия в собственной температуре бомбы при разных измерениях. При работе с регистратором (калориметр типа В-08МА) нагреватель сосуда первый раз отключается при температуре сосуда (24,2 ± 0,2) °С при значении 0 В по вольтметру Щ1516. Окончательно выключают нагреватель при напряжении по вольтметру 0,650 В.

10 Проведение испытания

10.1 Изотермический режим

10.1.1 При изотермическом режиме водяная оболочка должна быть снабжена средством поддержания постоянной температуры с погрешностью до ±0,1 °С. Подъем температуры сосуда требует введения поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой.

10.1.2 Измерения температуры разбивают на три периода:

- начальный — для учета теплообмена калориметрической системы с окружающей средой в условиях начальной температуры испытания;
- главный — сгорание навески, передача выделившегося тепла всей калориметрической системе и выравнивание температуры всех ее частей;
- конечный — для учета теплообмена калориметра с окружающей средой в условиях конечной температуры испытания.

10.1.3 Начальный период

Измеряют температуру помещения вблизи калориметра. После перемешивания воды не менее 10 мин для выравнивания температуры всех частей калориметра и наступления ее равномерного изменения за 5 мин до ожидаемого момента достижения температуры воды в сосуде (25 ± 0,2) °С для калориметра типа В-08 и (0,8 ± 0,2) В для калориметра типа В-08МА или принятой от 3 °С до 5 °С ниже температуры в помещении для калориметра типа В-09 начинают считывать показания температуры в течение 5 мин с интервалом 30 с. Последнее значение температуры начального периода является начальной температурой главного периода.

10.1.4 Главный период

При достижении температуры в сосуде калориметра типа В-08 (25,0 ± 0,2) °С, (0,8 ± 0,2) В — типа В-08МА и принятой температуры для калориметра типа В-09 в момент соответствующего полуминутного отсчета нажимают кнопку в цепи зажигания для запала навески. Первый отсчет температуры в главном периоде проводят непосредственно через 30 с после последнего отсчета в начальном периоде и далее — с таким же интервалом. В главном периоде для калориметров типов В-08 и В-09 с бомбой типа I отсчитывают 20 показаний и с бомбой типа II — 15 показаний, а для калориметра типа В-08МА с бомбой типа I отсчитывают 30 отсчетов, для бомбы типа II — 25 отсчетов. Главный период считают законченным с наступлением равномерного изменения температуры. При затруднениях с определением конца главного периода полуминутные промежутки, которые вызывают сомнение в равномерности изменения температуры, относят к главному периоду, увеличив таким образом его продолжительность на один или два интервала по 30 с.

10.1.5 Конечный период

Последний отсчет главного периода считают начальным отсчетом конечного периода, в котором снимают 10 показаний с интервалом 30 с и с погрешностью 0,05 °С.

10.1.6 Снимают показание термометра по третьему звуковому сигналу через 30 с. Перед каждым отсчетом температуры в течение 3—5 с слегка постукивают по термометру вибратором или палочкой, на которую надета резиновая трубка или корковая пробка. Данные записывают в протокол испытания. Примеры записи результатов испытаний приведены в приложении Б.

10.1.7 При считывании по шкале метастатического термометра в начальном, главном (с четвертого отсчета) и конечном периодах погрешность не должна превышать 0,2 наименьшего деления шкалы термометра. В главном периоде до четвертого отсчета погрешность считывания не должна превышать двух наименьших делений шкалы.

10.1.8 В калориметре типа В-08МБ автоматически запоминаются и обрабатываются измеренные температуры. Результат представляют в виде подъема температуры с учетом поправки на теплообмен. Одновременно обеспечивается возможность считывания температур, полученных при калориметрическом испытании. Для запуска программы выбирают требуемый вид работы, нажимая одну из кнопок на блоке управления, кнопку «ЦПУ-1», «ЦПУ-2» — при наличии цифропечатающего устройства. Для проведения испытания нажимают кнопку «Пуск». Наблюдают за ходом испытания по индикации на калориметрическом блоке и блоке управления. Для просмотра результатов измерений температуры нажимают кнопку «Просмотр», при этом в первой позиции индикаторного табло должен высветиться символ «П», при втором нажатии — поправка на теплообмен, при третьем — значение подъема температуры с учетом поправки на теплообмен, а при каждом последующем — измеряемая температура начиная с начального периода. Номер измерения высвечивается в двух первых позициях индикаторного табло. Прерывают испытание или просмотр результатов нажатием кнопки «СТОП». После заполнения протокола нажимают на блоке управления соответствующие кнопки «СТОП».

10.2 Адиабатический режим

10.2.1 При адиабатическом режиме водяная оболочка должна быть снабжена нагревателем, обеспечивающим поддержание температуры в оболочке, отличающейся от температуры сосуда после сжигания пробы топлива не более чем на 0,1 °С. После установления равновесие при температуре 25 °С изменение температуры сосуда калориметра не должно превышать 0,05 °С/мин. Подъем температуры сосуда не требует введения поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой.

10.2.2 Перемешивают воду в калориметрическом сосуде и термостате с такой постоянной скоростью, чтобы продолжительность выравнивания температуры в системе не превышала 10 мин. Когда температура воды в сосуде и термостате становится примерно одинаковой, достигается начальное устойчивое состояние калориметрической системы.

10.2.3 Зажигают пробу топлива. Снимают показание температуры в момент зажигания пробы t_0 (начальная температура) с погрешностью не более 0,05 °С.

10.2.4 Устанавливают предварительно продолжительность главного периода, проводя серию сжиганий бензойной кислоты в условиях, в которых затем будут проводить испытание. Полученное значение продолжительности главного периода используют при определении ЭЭ калориметра и при дальнейших испытаниях топлив.

10.2.5 По окончании главного периода считывают показание конечной температуры t_n с погрешностью не более 0,05 °С.

10.3 Окончание испытания

10.3.1 После окончания испытания выключают переключатели и сетевой выключатель, приподнимают (или удаляют) термометр, снимают крышку калориметра, отключают провода от зажимов бомбы, вынимают бомбу из сосуда. Снимают колпачки с клапанов бомбы, открывают выходной клапан и выпускают газ, разбирают бомбу. Собирают остатки запальной проволоки и взвешивают их с использованием весов по 6.2.

10.3.2 При отсутствии вкраплений сажи внутри бомбы или несгоревшего образца топлива смывают содержимое корпуса, крышки и тигля в стакан горячей дистиллированной водой. Все промывные воды (от 150 до 200 $см^3$) собирают в один стакан и определяют массу серы, преобразованную при сжигании топлива в бомбе в серную кислоту. Вытирают внутреннюю поверхность бомбы и ее детали и, не закрывая клапаны, оставляют до последующего испытания открытой. Продувают воздухом клапаны после окончания испытания.

10.4 Анализ продуктов сгорания

10.4.1 При сжигании серосодержащих топлив промывные воды могут быть использованы для определения содержания серы по ГОСТ 3877 с целью последующего введения поправки на теплоту образования раствора серной кислоты. В этом случае не определяют количество образовавшейся в бомбе азотной кислоты, а теплоту образования ее раствора принимают равной установленной при определении ЭЭ калориметра по бензойной кислоте. Содержание серы в топливе может быть установлено отдельно при проведении дополнительных испытаний.

10.4.1.1 При определении теплоты сгорания нефтепродуктов с температурой вспышки 38 °С или ниже определяют содержание серы по ГОСТ 19121 или ГОСТ 32403.

10.4.1.2 Для других жидких нефтепродуктов содержание серы определяют по ГОСТ 1437, ГОСТ ISO 20846, ГОСТ ISO 20884, ГОСТ 32139.

10.4.2 При сжигании бензойной кислоты, пленки и образцов топлива, не содержащих серу, в стакан с промывными водами, содержащими азотную кислоту, образовавшуюся в условиях испытания, добавляют две капли метилового красного и титруют 0,1 моль/$дм^3$ раствором гидроокиси калия. Измеряют объем раствора гидроокиси калия, израсходованного на титрование, с целью вычисления поправки на теплоту образования раствора азотной кислоты.

11 Обработка результатов

11.1 Введение

11.1.1 Обработка результатов в современных автоматических калориметрах проводится с использованием программного обеспечения, позволяющего получить в электронном виде или на бумажном носителе результаты расчета ЭЭ колориметра, параметры градуировки, результаты определения теплоты сгорания, а также статистические параметры для оценки прецизионности. Действия оператора при обработке результатов измерений автоматического калориметра приведены в инструкции по эксплуатации калориметра.

11.1.2 В настоящем стандарте приведен ход расчетов при обработке результатов, полученных на неавтоматизированных калориметрах.

11.2 Определение энергетического эквивалента калориметра

11.2.1 Для неавтоматизированных калориметров с изотермической оболочкой* типа В-08МА «НМ» значение ЭЭ калориметра C_i, кДж/К, вычисляют по формуле

$$C_i = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4}{(t_n - t_0 + \Delta h)z} = \frac{Q_{общ}}{\Delta T}, \quad (1)$$

где $Q_1 = q_1 \cdot m_1$ — энергия, выделившаяся при сгорании ГСО 5504—90, кДж;

q_1 — удельная энергия сгорания ГСО 5504—90 кДж/кг;

m_1 — масса стандартного ГСО 5504—90, кг;

$Q_2 = q_2 \cdot m_2$ — энергия, выделившаяся при сгорании запальной проволоки (учитывают, если для поджига используют сгораемую проволоку), кДж;

q_2 — удельная энергия сгорания проволоки, кДж/кг;

m_2 — масса сгоревшей проволоки, равная разности масс проволоки до и после сжигания, кг;

$Q_3 = q_3 \cdot m_3$ — энергия, выделившаяся при сгорании хлопчатобумажной нити (учитывают, если для поджига используют нить), кДж;

q_3 — удельная энергия сгорания хлопчатобумажной нити, кДж/кг;

m_3 — масса сгоревшей хлопчатобумажной нити, кг;

$Q_4 = q_4 \cdot V$ — энергия, выделившаяся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, кДж;

q_4 — энергия образования 1 см^3 0,1 моль/дм^3 (0,1 н) раствора азотной кислоты, равная $5{,}8 \cdot 10^{-3}$, кДж/см^3, рассчитанная из значения молярной энергии образования азотной кислоты;

V — объем точно 0,1 моль/дм^3 (0,1 н) раствора гидроксида, израсходованного на титрование, см^3;

t_n — показание термометра, соответствующее конечной температуре главного периода, в делениях шкалы термометра или в вольтах;

t_0 — показание термометра, соответствующее начальной температуре главного периода, в делениях шкалы термометра или в вольтах;

Δh — поправка на теплообмен калориметрической системы с окружающей средой в делениях шкалы термометра;

z — средняя цена деления шкалы термометра;

$Q_{общ} - Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4$ — общая энергия, выделившаяся в бомбе, кДж;

ΔT — подъем температуры калориметрической системы с учетом поправки на теплообмен K, вычисляемый по формуле

$$\Delta T = (t_n - t_0 + \Delta h) \cdot z. \quad (2)$$

11.2.2 Поправку на теплообмен калориметра с окружающей средой Δh вычисляют по формуле

$$\Delta h = K\left(\frac{t_0 + t_n}{2} + \sum_{i=1}^{i=n-1} t_i - n\theta_n\right) + nv_n, \quad (3)$$

где $K = \frac{v_n - v_0}{\theta_n - \theta_0}$ — константа охлаждения калориметра;

* Для адиабатических калориметров значение ЭЭ калориметра вычисляют без поправки на теплообмен калориметрической системы с окружающей средой.

$v_0 = \frac{t' - t_0}{n_0}$ и $v_n = \frac{t_n - t''}{n_n}$ — средние скорости изменения температуры (температурный ход) в начальном и конечном периодах соответственно за 30 с, °С или вольт;

$\theta_0 = \frac{t' + t_0}{2}$ и $\theta_n = \frac{t'' + t_n}{2}$ — средние температуры начального и конечного периодов соответственно, °С или вольт;

t' и t'' — начальная температура начального периода и конечная температура конечного периода соответственно, °С или вольт;

t_i — i-я температура калориметра при некотором промежуточном отсчете в главном периоде, °С или вольт;

$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$ — сумма промежуточных отсчетов значений температуры калориметра в главном периоде, °С или вольт;

n_0, n, n_n — число измерений в начальном, главном и конечном периодах соответственно.

11.3 Определение удельной теплоты сгорания пленки

Удельную теплоту сгорания пленки q_5, кДж/кг, вычисляют по формуле

$$q_5 = \frac{C_i \cdot \Delta T - Q_2 - Q_3 - Q_4}{m_5}, \quad (4)$$

где m_5 — масса пленки, кг.

Поправку на теплообмен калориметра с окружающей средой Δh в делениях шкалы термометра или в вольтах вычисляют по формуле (3) или формуле (5)

$$\Delta h = \frac{v_0 + v_n}{2} \cdot n_1 + v_n \cdot n_2, \quad (5)$$

где n — число отсчетов главного периода с быстрым повышением температуры (0,3 °С и более);

n_2 — то же, с медленным повышением температуры ($n_2 = n - n_1$).

Значение n_1 устанавливают также по таблице 1 в зависимости от критерия a, вычисляемого по формуле

$$a = \frac{t_a - t_0}{t_n - t_0}, \quad (6)$$

где t_a — температура по истечении 2 мин главного периода, °С или выраженная в вольтах.

Таблица 1 — Зависимость n_1 от a

a	n_1
До 0,50 включ.	9
Св. 0,50 до 0,64 включ.	8
Св. 0,64 до 0,73 включ.	7
Св. 0,73 до 0,82 включ.	6
Св. 0,82 до 0,91 включ.	5
Св. 0,91 до 0,95 включ.	4
Св. 0,95	3

11.4 Вычисление теплоты сгорания испытуемых топлив

11.4.1 Теплоту сгорания испытуемой пробы топлива в бомбе Q_B^a, кДж/кг, вычисляют по формуле

$$Q_B^a = \frac{C_i \cdot \Delta T - q_5 \cdot m_5 - q_2 \cdot m_2}{m}, \quad (7)$$

где m — масса навески топлива, кг.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение результатов двух последовательных измерений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 130 кДж/кг.

11.4.2 Высшую теплоту сгорания Q_S^a испытуемой пробы топлива, кДж/кг, вычисляют по формуле

$$Q_S^a = Q_B^a - (94S^a + \frac{q_4\overline{V}}{m}) + \Delta Q_S, \quad (8)$$

где 94 — теплота образования серной кислоты из двуокиси серы и растворения серной кислоты в воде на 1 % серы, перешедшей при сжигании продукта в серную кислоту, кДж/кг;

S^a — массовая доля серы в продукте, определенная по 10.4.1, %;

$\overline{V}$ — средний объем точно 0,1 моль/дм^3 раствора щелочи, израсходованного на титрование смыва бомбы при определении энергетического эквивалента калориметра, см^3.

Поправки ΔQ_S, необходимые для получения из результатов калориметрического определения высшей теплоты сгорания топлив в стандартных условиях, приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Поправки ΔQ_S

Вид топлива	Q_S, кДж/кг
Топливо печное бытовое, мазут	50
Дизельные топлива	59
Реактивные и судовые топлива	67
Автомобильные и авиационные бензины	75

11.4.3 Низшую теплоту сгорания Q_i^a, кДж/кг, вычисляют по формуле

$$Q_i^a = Q_S^a - 24{,}42(8{,}94H^a + W^a), \quad (9)$$

где 24,42 — теплота парообразования при температуре измерения 25 °С из расчета на 1% выделившейся воды, кДж/кг;

8,94 — коэффициент пересчета массовой доли водорода на воду;

H^a — массовая доля водорода в испытуемом продукте по ГОСТ 2408.1, определенная методом элементного анализа или по 11.4.4;

W^a — массовая доля воды в испытуемом продукте по ГОСТ 2477, %.

Результаты округляют до ближайшего значения, кратного 20 кДж/кг.

11.4.4 Массовую долю водорода в испытуемом продукте H, %, вычисляют по эмпирическим формулам:

- для автомобильных и авиационных бензинов, реактивных, судовых и дизельных топлив

$$H^d = (0{,}001195Q_S^d - 41{,}4), \quad (10)$$

- для печного бытового топлива и мазута

$$H^d = (0{,}001121Q_S^d - 37{,}6). \quad (11)$$

11.4.5 При вычислении объемной (высшей или низшей) теплоты сгорания топлива следует умножить соответствующие значения Q_S^a или Q_i^a на плотность топлива при температуре 25 °С, определенную по ГОСТ 3900.

Пример расчета теплоты сгорания нефтепродуктов приведен в приложении Б.

12 Запись результатов

Как высшую, так и низшую теплоту сгорания записывают как результат испытания, представляющий собой среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений с точностью до 20 кДж/кг.

13 Прецизионность метода

13.1 Повторяемость (сходимость) *r*

Расхождение результатов двух последовательных определений, полученных одним и тем же оператором, работающим на одном и том же приборе при постоянных условиях, на одном и том же продукте при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать 130 кДж/кг только в одном случае из 20.

13.2 Воспроизводимость *R*

Расхождение между двумя независимыми результатами испытаний, полученными разными операторами, работающими в разных лабораториях на идентичном исследуемом материале в течение длительного времени при нормальном и правильном выполнении метода испытания, может превышать 445 кДж/кг только в одном случае из 20.

Приложение А
(обязательное)

Проведение поверки для калориметров сжигания с бомбой

А.1 Область применения

Настоящее приложение распространяется на все типы калориметров сжигания с бомбой (далее — калориметры).

А.2 Поверка

При проведении поверки выполняют следующие операции:

- внешний осмотр калориметра и калориметрической бомбы (А.7.1);
- измерение удельной энергии сгорания стандартного образца — ГСО 5504—90 (А.7.2).

Поверку прекращают, если при проведении любой операции поверки получен отрицательный результат.

А.3 Средства поверки

См. раздел 6.

А.4 Условия поверки

Поверяют калориметр на месте эксплуатации.

При проведении поверки соблюдают нормальные условия в соответствии с требованиями ГОСТ 8.395:

- температура окружающего воздуха — от 20 °С до 25 °С;
- относительная влажность окружающего воздуха — (60 ± 20) %;
- напряжение питания переменного тока — 220 (минус 15 % — плюс 10 % отн.) В;
- частота — (50 ± 1) Гц.

При проведении поверки должны отсутствовать вибрация, тряска, удары; приборы и установки, интенсивно излучающие тепло и создающие потоки воздуха.

Защищают калориметр от воздействия прямых солнечных лучей.

А.5 Требования техники безопасности

См. раздел 7.

А.6 Подготовка к поверке

А.6.1 Определение энергетического эквивалента калориметра

Энергетический эквивалент калориметра определяют в соответствии с руководством по эксплуатации калориметра. Проводят шесть сжиганий сертифицированной бензойной кислоты в каждой калориметрической бомбе.

Обработку результатов измерений для автоматизированных калориметров с процессором или компьютером проводят с использованием математического аппарата калориметра, который позволяет получить на дисплее прибора (или компьютера) значение ЭЭ калориметра в каждом калориметрическом определении.

Значение ЭЭ калориметра для неавтоматизированных калориметров типа В-08МА «НМ» вычисляют по приложению Б.

А.6.2 Подготовка реактивов, посуды, материалов (см. разделы 5, 6)

А.6.2.1 Подготовка ГСО 5504—90:

- высушивают бензойную кислоту в эксикаторе над свежеприготовленным фосфорным ангидридом в течение 24 ч;
- промывают пресс-форму по 7.1.7, 7.1.8;
- готовят для каждой бомбы с помощью пресса шесть брикетов бензойной кислоты массой (1,00 ± 0,01) г каждый и выдерживают в эксикаторе не менее 3 сут до их использования.

А.6.2.2 Подготовка реактивов, посуды:

- готовят 0,1 моль/дм^3 раствор гидроксида калия или гидроксида натрия по ГОСТ 4919.2;
- готовят 0,1 %-ный спиртовой раствор метилового красного индикатора по ГОСТ 4919.1;
- подготавливают стеклянную посуду;
- монтируют приспособление для титрования, состоящее из склянки с нижним тубусом вместимостью 1000 см^3 и микробюретки вместимостью 5 см^3;
- готовят оборудование для работы с кислородом и монтируют (при необходимости) приспособление для наполнения бомбы кислородом.

А.6.2.3 Выполняют работы, предусмотренные технической документацией на калориметр конкретного типа.

А.7 Проведение поверки

А.7.1 Внешний осмотр

А.7.1.1 При внешнем осмотре проверяют:

- комплектность и маркировку калориметра в соответствии с паспортом или руководством по эксплуатации;
- отсутствие внешних повреждений, влияющих на работоспособность калориметра;
- отсутствие механических повреждений и следов коррозии корпуса, клапанов, гаек, прокладок и штуцеров калориметрической бомбы, препятствующих присоединению и обеспечению герметичности и прочности соединения крышки и корпуса бомбы;
- исправность органов управления, настройки и коррекции, отражающуюся на панели дисплея;
- исправность системы заполнения калориметрических бомб кислородом.

А.7.1.2 Калориметры, забракованные при визуальном осмотре, дальнейшей поверке не подлежат.

А.7.2 Определение удельной энергии сгорания стандартного образца — ГСО 5504—90

Значение ЭЭ калориметра, определенное для каждой бомбы в соответствии с 8.1, устанавливают в «Меню» градуировочной характеристики калориметра.

Проводят шесть сжиганий образца ГСО 5504—90 в каждой калориметрической бомбе в соответствии с руководством по эксплуатации калориметра.

Примечание — В корпус бомбы перед каждым калориметрическим испытанием наливают 1 $см^3$ дистиллированной воды (в некоторых калориметрах жидкость при промывке подается автоматически). Это обеспечивает условия для измерений высшей энергии сгорания топлива и отвечает стандартным условиям сжигания в бомбе.

А.8 Обработка результатов измерений

Получают серию измерений удельной энергии сгорания стандартного образца ГСО 5504–90: q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6.

Обработку результатов измерений проводят с использованием математического аппарата калориметра, который позволяет получить на дисплее прибора значение удельной энергии сгорания бензойной кислоты. Выводят на дисплей (или монитор) значение СКО случайной составляющей погрешности серии в абсолютной и в относительной форме.

СКО случайной составляющей погрешности, полученное в серии из шести измерений, вычисляют по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{N}(q_i - \overline{q})^2}{N-1}}, \quad (А.1)$$

где $\overline{q}$ — среднее арифметическое значение удельной энергии сгорания, вычисляемое по формуле:

$$\overline{q} = \frac{\sum_{i=1}^{N} q_i}{N}, \quad (А.2)$$

где N — число измерений в серии, равное шести;

Относительное СКО S_0, %, вычисляют по формуле

$$S_0 = \frac{S}{\overline{q}} \cdot 100. \quad (А.3)$$

Находят абсолютное расхождение между результатами двух измерений в первой и во второй паре измерений

$$|q_1 - q_2| \text{ и } |q_3 - q_4|. \quad (А.4)$$

Сравнивают абсолютное расхождение между результатами двух измерений в первой и во второй паре измерений с пределом повторяемости, который для двух измерений вычисляют по формуле

$$r = 2{,}8 S_{норм}, \quad (А.5)$$

$$S_{норм} = \frac{S_{0норм} \cdot 26\,454}{100}, \quad (А.6)$$

где $S_{0\ норм}$ — предел допускаемого СКО случайной составляющей погрешности калориметра (см. таблицу А.1).

Таблица А.1 — Пределы допускаемого СКО случайной составляющей погрешности калориметра и пределы повторяемости

Тип нормируемых метрологических характеристик	Нормируемые метрологические характеристики		Предел допускаемого СКО случайной составляющей погрешности калориметра, $S_{0\ норм}$	Предел повторяемости r
1	Пределы допускаемой относительной погрешности определения энергетического эквивалента		0,05	37
2	Пределы допускаемой относительной погрешности калориметра, %	0,1	0,05	37
		0,2	0,1	74

Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений в первой и во второй паре измерений не превышает предела повторяемости r, то в каждой паре в качестве окончательного результата вычисляют среднее арифметическое значение результатов двух измерений

$$\overline{q_1} = \frac{q_1 + q_2}{2} \text{ и } \overline{q_2} = \frac{q_3 + q_4}{2}. \quad (A.7)$$

Если абсолютное расхождение между результатами двух измерений в одной из пар измерений превышает предел повторяемости r, то находят абсолютное расхождение между результатами двух измерений в третьей паре измерений

$$|q_5 - q_6| \quad (A.8)$$

и вновь сравнивают с пределом повторяемости r.

Если расхождение не превышает предельного значения, то вычисляют окончательный результат для третьей пары как среднее арифметическое значение

$$\overline{q_3} = \frac{q_5 + q_6}{2}. \quad (A.9)$$

А.9 Оценка работы калориметра

Погрешность калориметра для каждой из двух пар с приемлемыми результатами измерений вычисляют по формуле

$$\delta_i = \overline{q_i} - q_{эм}, \quad (A.10)$$

где $q_{эм}$ — удельная энергия сгорания стандартного образца ГСО 5504—90.

Относительную погрешность калориметра для двух пар с приемлемыми результатами вычисляют по формуле

$$\delta_{i0} = \frac{\overline{q_i} - q_{эм}}{q_{эм}} \cdot 100. \quad (A.11)$$

Оценивают работу калориметра по характеристикам, определяемым по формулам (А.3) и (А.11) (см. таблицу А.2).

Таблица А.2 — Метрологические характеристики для оценки работы калориметра

Тип нормируемых метрологических характеристик	Наименование нормированных метрологических характеристик		Относительное СКО случайной составляющей погрешности S_0, %, не более	Относительная погрешность калориметра $\delta_{i,0}$ для каждой из двух пар, %, не более
1	Пределы допускаемой относительной погрешности определения энергетического эквивалента		0,05	±0,1
2	Пределы допускаемой относительной погрешности калориметра, %	0,1	0,05	±0,1
		0,2	0,1	±0,2

При невыполнении хотя бы одного из условий для соответствующей модели калориметра (в конкретном режиме работы) выявляют и устраняют причины, влияющие на разброс показаний, и проводят новую серию измерений. Если повторная серия не дает удовлетворительного результата, то калориметр признают негодным к применению.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Примеры записи протоколов калориметрических испытаний и вычислений

Б.1 Пример 1

Испытание образца дизельного топлива на калориметре типа В-08МА с изотермической оболочкой.

Б.1.1 Регистрация температуры калориметра регистратором по цифровому вольтметру в вольтах (таблица Б.1).

Таблица Б.1 — Показания по шкале термометра

Начальный период		Главный период				Конечный период	
Номер измерения n_0	Показания регистратора *B*	Номер измерения *n*	Показания регистратора *B*	Номер измерения n_0	Показания регистратора *B*	Номер измерения n_n	Показания регистратора *B*
0	0,7691 (t')	1	2,0831	14	2,4633	1	2,4669
1	0,7761	2	2,1057	15	2,4638	2	2,4674
2	0,7831	3	2,3540	16	2,4643	3	2,4680
3	0,7901	4	2,4147 (t_a)	17	2,4647	4	2,4687
4	0,7961	5	2,4369	18	2,4651	5	2,4694
5	0,8011	6	2,4482	19	2,4654	6	2,4701
6	0,8041	7	2,4552	20	2,4658	7	2,4709
7	0,8061	8	2,4591	21	2,4662	8	2,4717
8	0,8081	9	2,4601	22	2,4662	9	2,4725
9	0,8092	10	2,4611	23	2,4663	10	2,4733 (t'')
10	0,8100 (t_0)	11	2,4617	24	2,4664	–	–
–	–	12	2,4623	25	2,4664 (t_n)	–	–
–	–	13	2,4628	–	–	–	–

Б.1.2 Исходные данные

Температура в комнате 21,0 °С.

Температура оболочки (27,45 ± 0,05) °С.

Масса сосуда с водой (4,800 ± 0,002) кг.

C_i — 14,917 кДж/°С;

m — 0,5167 $\cdot 10^{-3}$ кг;

m_2 — 0,0203 $\cdot 10^{-3}$ кг;

m_5 — 0,0246 $\cdot 10^{-3}$ кг;

q_2 — 3140 кДж/кг;

q_5 — 22 930 кДж/кг;

t_0 — 0,8100 В;

t_n — 2,4664 В;

$\overline{V}$ — 5 см^3;

$\overline{S}$ — 0,05 %;

$\overline{W}^a$ — 0,2 %;

z – 1,000.

Б.1.3 Расчет теплоты сгорания топлива

Средние скорости изменения температуры (температурный ход) в начальном и конечном периодах:

$$v_0 = \frac{0,7691 - 0,8100}{10} = -0,00409,$$

$$v_n = \frac{2,4664 - 2,4733}{10} = -0,00069.$$

Поправка на теплообмен:

$$a = \frac{2,4147 - 0,8100}{2,4664 - 0,8100} = 0,97 \qquad n_1 = 3,\ n_2 = 25 - 3 = 22;$$

$$\Delta h = \frac{-0,00409 - 0,00069}{2} \cdot 3 + (-0,00069) \cdot 22 = -0,02235.$$

Исправленный подъем температуры:

$$\Delta T = [2,4664 - 0,8100 + (-0,02235)] \cdot 1,000 = 1,6341.$$

Теплота сгорания по бомбе, кДж/кг:

$$Q_B^a = \frac{14,917 \cdot 1,6341 - 22930 \cdot 0,02456 \cdot 10^{-3} - 3140 \cdot 0,0203 \cdot 10^{-3}}{0,5167 \cdot 10^{-3}} = \frac{23,7514}{0,5167 \cdot 10^{-3}} = 45967.$$

Результат второго измерения $Q_B^a = 46008$ кДж/кг.
Среднее арифметическое двух измерений, кДж/кг:

$$\overline{Q}_B^a = \frac{45967 + 46008}{2} = 45988.$$

Теплота сгорания высшая, кДж/кг:

$$\overline{Q}_S^a = 45988 - (94 \cdot 0,05 + 6 \cdot 10^{-3} \cdot 5) = 46050,$$

$$Q_S^d = 46050 \cdot \frac{100}{100 - 0,2} = 46142.$$

Содержание водорода в топливе, %:

$$H^d = (0,001195 \cdot 46142) - 41,4 = 13,74,$$

$$H^a = 13,74 \cdot \frac{100 - 0,2}{100} = 13,71.$$

Теплота сгорания низшая, кДж/кг:

$$Q_i^a = 46050 - 24,42(8,94 \cdot 13,71 + 0,2) = 43052,$$

$$Q_i^d = \frac{100(43052 + 24,42 \cdot 0,2)}{100 - 0,2} = 43143.$$

Б.2 Пример 2

Испытание образца дизельного топлива на калориметре типа В-08МА с изотермической оболочкой.
Б.2.1 Регистрация температуры калориметра регистратором по цифровому вольтметру в вольтах (таблица Б.2).

Таблица Б.2 — Показания по шкале регистратора

Начальный период		Главный период		Конечный период	
Номер измерения n_0	Показания регистратора B	Номер измерения n	Показания регистратора B	Номер измерения n_n	Показания регистратора B
1	0,7691 (t')	1	2,0820	1	2,4685
2	0,7761	2	2,1074	2	2,4689
3	0,7831	3	2,3557	3	2,4693
4	0,7901	4	2,4164 (t_0)	4	2,4698
5	0,7961	5	2,4386	5	2,4703
6	0,8011	6	2,4499	6	2,4708
7	0,8041	7	2,4568	7	2,4713
8	0,8061	8	2,4608	8	2,4718
9	0,8081	9	2,4584	9	2,4723
10	0,8092	10	2,4630	10	2,4729

Окончание таблицы Б.2

Начальный период		Главный период		Конечный период	
Номер измерения n_0	Показания регистратора B	Номер измерения n	Показания регистратора B	Номер измерения n_n	Показания регистратора B
11	0,8100	11	2,4640	11	2,4734
12	0,8103	12	2,4645	12	2,4739
13	0,8106	13	2,4648	13	2,4744
14	0,8109	14	2,4650	14	2,4749
15	0,8111	15	2,4652	15	2,4754
16	0,8113	16	2,4655	16	2,4759
17	0,8114	17	2,4656	17	2,4764
18	0,8115	18	2,4658	18	2,4769
19	0,8117	19	2,4661	19	2,4774
20	0,8117 (t_0)	20	2,4663	20	2,4779 (t'')
–	–	21	2,4667	–	–
–	–	22	2,4669	–	–
–	–	23	2,4674	–	–
–	–	24	2,4678	–	–
–	–	25	2,4681 (t_n)	–	–

Б.2.2 Исходные данные

Температура в комнате 21,0 °С.

Температура оболочки (27,45 ± 0,05) °С.

Масса сосуда с водой (4,800 ± 0,002) кг.

C_i = 14,917 кДж/°С;

$m = 0{,}5167 \cdot 10^{-3}$ кг;

$m_2 = 0{,}0200 \cdot 10^{-3}$ кг;

$m_5 = 0{,}0246 \cdot 10^{-3}$ кг;

q_2 = 3140 кДж/кг;

q_5 = 22 930 кДж/кг;

t_0 = 0,8117 В;

t_n = 2,4681 В;

$\overline{V}$ = 5 см^3;

$\overline{S}^a$ = 0,05 %;

$\overline{W}^a$ = 0,2 %;

z = 1,000.

Б.2.3 Расчет теплоты сгорания топлива

Средние скорости изменения температуры в начальном и конечном периодах:

$$v_0 = \frac{0{,}7691 - 0{,}8117}{20} = -0{,}00213,$$

$$v_0 = \frac{2{,}4681 - 2{,}4779}{20} = -0{,}00049.$$

Средние температуры в начальном и конечном периодах:

$$\theta_0 = \frac{0{,}7691 + 0{,}8117}{2} = 0{,}7904,$$

$$\theta_n = \frac{2{,}4681 + 2 \cdot 2{,}4779}{2} = 2{,}4730.$$

Константа охлаждения калориметра:

$$K = \frac{-0,00049-(-0,00213)}{2,4730-0,7904} = 0,00097.$$

Поправка на теплообмен:

$$\sum_{1}^{n-1} t_i = 60,6787,$$

$$\Delta h = 0,00097\left[\left(\frac{0,8117+2,4681}{2}\right)+60,6787-25\cdot 2,4730\right]+25(-0,00049) = -0,01177.$$

Исправленный подъем температуры в опыте:

$$\Delta T = [2,4681-0,8117+(-0,01177)]\cdot 1,000 = 1,6446.$$

Теплота сгорания по бомбе, кДж/кг:

$$Q_B^a = \frac{14,917\cdot 1,6446-22930\cdot 0,0246\cdot 10^{-3}-3140\cdot 0,0200\cdot 10^{-3}}{0,5167\cdot 10^{-3}} = \frac{23,9057}{0,5167\cdot 10^{-3}} = 46266.$$

Результат второго измерения $Q_B^a = 46204$ кДж/кг.
Среднее арифметическое двух измерений, кДж/кг:

$$Q_B^a = \frac{46266+46204}{2} = 46235.$$

Теплота сгорания высшая, кДж/кг:

$$Q_S^a = 46235-(94\cdot 0,05+6\cdot 10^{-3}\cdot 5)+67 = 46297,$$

$$Q_S^d = 46297\cdot\frac{100}{100-0,2} = 46390.$$

Содержание водорода в топливе, %:

$$H^d = (0,001195\cdot 46390)-41,4 = 14,04,$$

$$H^a = 14,04\cdot\frac{100-0,2}{100} = 14,01.$$

Теплота сгорания низшая, кДж/кг:

$$Q_i^a = 46297-24,42\cdot(8,94\cdot 14,01+0,2) = 43234,$$

$$Q_i^d = \frac{100\cdot(43234+24,42\cdot 0,2)}{100-0,2} = 43326.$$

Библиография

[1] ИСО 2859-1:1999 Процедуры выборочного контроля по качественным признакам. Часть 1. Планы выборочного контроля с указанием приемлемого уровня качества (AQL) для последовательного контроля партий

(ISO 2859-1:1999) [Sampling procedures for inspection by attributes — Part 1: Sampling schemes indexed by acceptance quality limit (AQL) for lot-by-lot inspection]

УДК 665.71:006.354 МКС 75.080

Ключевые слова: нефтепродукты, метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

Редактор *Е.В. Якубова*
Технический редактор *В.Н. Прусакова*
Корректор *Л.С. Лысенко*
Компьютерная верстка *И.Ю. Литовкиной*

Сдано в набор 07.12.2021. Подписано в печать 11.01.2022. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч-изд. л. 2,64.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении в ФГБУ «РСТ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Поправка к ГОСТ 21261—2021 Нефтепродукты. Метод определения высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан

(ИУС № 4 2022 г.)

gost.e-ecolog.ru