ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 72268— 2025 (ИСО 21654:2021)

Ресурсосбережение

ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ. ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ ИЗ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Определение теплоты сгорания

(ISO 21654:2021, Solid recovered fuels — Determination of calorific value, MOD)

Издание официальное

Москва
Российский институт стандартизации
2025

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным автономным учреждением «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики» (ФГАУ «НИИ «ЦЭПП») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 231 «Отходы и вторичные ресурсы»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 октября 2025 г. № 1319-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному стандарту ИСО 21654:2021 «Твердое топливо из отходов. Определение теплоты сгорания» (ISO 21654:2021 «Solid recovered fuels — Solid recovered fuels — Determination of calorific value», MOD) путем изменения его структуры для приведения в соответствие с правилами, установленными в ГОСТ 1.5—2001 (подразделы 4.2 и 4.3), а также путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей, ссылок), которые выделены в тексте курсивом.

Внесение указанных технических отклонений направлено на учет потребностей национальной экономики Российской Федерации.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2012 (пункт 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте, приведены в дополнительном приложении ДА.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта приведено в дополнительном приложении ДБ

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

*Правила применения настоящего стандарта установлены в статье 26 Федерального закона от 29 июня 2015 г. № 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации». Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном (по состоянию на 1 января текущего года) информационном указателе «Национальные стандарты», а официальный текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ближайшем выпуске ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (*gost.e-ecolog.ru

© ISO, 2021
© Оформление. ФГБУ «Институт стандартизации», 2025

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 Обозначения 3
5 Сущность метода 4
6 Реагенты 5
7 Лабораторные условия 5
8 Аппаратура 5
8.1 Основное оборудование 5
8.2 Вспомогательное оборудование 7
8.3 Весы 8
8.4 Термостат 8
9 Подготовка аналитического образца 8
10 Определение количества теплоты (калориметрия) 9
10.1 Общие положения 9
10.2 Подготовка камеры сгорания для измерения 10
10.3 Сборка калориметра 11
10.4 Реакция горения и измерения температуры 11
10.5 Анализ продуктов сгорания 12
10.6 Корректируемое повышение температуры 12
10.7 Эталонная температура 13
11 Калибровка 14
11.1 Принцип 14
11.2 Калибровочные требования 14
11.3 Допустимый диапазон эффективной теплоемкости калориметра 15
11.4 Дополнительные тепловые эффекты 15
11.5 Процедура калибровки 15
11.6 Расчет эффективной теплоемкости ε 16
11.7 Точность среднего значения эффективной теплоемкости ε 17
11.8 Повторные определения эффективной теплоемкости 17
12 Высшая теплота сгорания 18
12.1 Общие положения 18
12.2 Сжигание 18
12.3 Расчет высшей теплоты сгорания 18
12.4 Выражение результатов 20
12.5 Иные методы расчетов 20
13 Точность 21
13.1 Предел повторяемости 21
13.2 Предел воспроизводимости 21
14 Низшая теплота сгорания при постоянном давлении 21
14.1 Общие положения 21
14.2 Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном давлении и объеме 21
15 Отчет об испытаниях 22
Приложение А (обязательное) Адиабатические бомбовые калориметры 23
Приложение В (обязательное) Изопериболические калориметры со статическим изолирующим кожухом 26
Приложение С (обязательное) Автоматизированные калориметры для анализа образцов твердого топлива 30
Приложение D (обязательное) Теплота сгорания топлива с учетом удаленных золообразующих частиц 32
Приложение Е (обязательное) Перечень параметров и процедур, контролируемых при проведении калориметрических испытаний 33
Приложение F (справочное) Примеры, иллюстрирующие основные расчеты, приведенные в настоящем стандарте, при работе на автоматизированном адиабатическом калориметре 35

Приложение *G* (справочное) Порядок действий при определении теплоты сгорания 38
Приложение *H* (справочное) Результаты межлабораторных тестов 39
Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте 41
Приложение ДБ (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта 42
Библиография 45

Введение

В настоящем стандарте учтены положения *ГОСТ 33108*.

Результат анализа теоретически представляет собой высшую теплоту сгорания образца, проанализированного при постоянном объеме при условии, что вода, образовавшаяся в результате сгорания образца, находится в жидком состоянии (без парообразования). На практике твердое топливо из коммунальных отходов сжигается при постоянном (атмосферном) давлении, и вода либо не конденсируется (удаляется в виде пара с дымовыми газами), либо конденсируется. В обоих случаях фактическая теплота сгорания представляет собой низшую теплоту сгорания твердого топлива из коммунальных отходов при постоянном (как правило, атмосферном) давлении. Аналогично можно определить низшую теплоту сгорания при постоянном объеме согласно приведенным ниже алгоритмам расчетов.

Общие принципы и процедуры для калибровок и анализов образцов твердого топлива из коммунальных отходов представлены в основной части настоящего стандарта, относящиеся к использованию конкретного типа калориметрического прибора указаны в приложениях A, B, C. В приложении D приведены формулы для расчета удаляемых золообразующих веществ. Приложение E содержит контрольные списки для проведения калибровок и экспериментов с топливом с использованием указанных типов калориметров. В приложении F приведены примеры расчетов.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Ресурсосбережение

ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ. ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ ИЗ КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Определение теплоты сгорания

Resources saving. Waste treatment. Solid recovered fuels.
Determination of calorific value

Дата введения — 2026—02—01

1 Область применения

В настоящем стандарте описан метод определения высшей теплоты сгорания твердого топлива из коммунальных отходов при постоянном объеме и температуре 25 °С в калориметре, откалиброванном с помощью сжигания сертифицированного образца бензойной кислоты.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 33108 (EN 15400:2011) Топливо твердое из бытовых отходов. Определение теплоты сгорания

ГОСТ 33564 (EN 15357:2011) Топливо твердое из бытовых отходов. Термины и определения

ГОСТ 34092 (ISO 16993:2015) Биотопливо твердое. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива

ГОСТ Р 55133 (CEN/TS 15358:2006) Топливо твердое из бытовых отходов. Системы менеджмента качества. Частные требования для их применения при производстве топлива твердого из бытовых отходов

ГОСТ Р 72266 (ИСО 21644:2021) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Определение содержания биомассы

ГОСТ Р 72270 (ИСО 21660-3:2021) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 3. Анализ влажности в общем образце

ГОСТ Р 72271 (ИСО 21646:2022) Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Топливо твердое из коммунальных отходов. Методы подготовки лабораторной пробы

ГОСТ Р ИСО 5725-5 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана недатированная ссылка, то рекомендуется использовать действующую версию этого стандарта с учетом всех внесенных в данную версию изменений. Если заменен ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, то рекомендуется использовать версию этого стандарта с указанным выше годом утверждения (принятия). Если после утверждения настоящего стандарта в ссылочный стандарт, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение рекомендуется применять без учета данного изменения. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, рекомендуется применять в части, не затрагивающей эту ссылку.

Издание официальное

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по *ГОСТ 33564*, а также следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **высшая теплота сгорания при постоянном объеме** (gross calorific value at constant volume): Количество теплоты, выделяемой при полном сгорании единицы массы топлива, охлаждении продуктов сгорания до температуры топлива и конденсации водяного пара, образовавшегося при окислении водорода, входящего в состав топлива.

Примечание — Предполагается, что продукты сгорания при эталонной температуре состоят из газообразного кислорода, азота, диоксида углерода и диоксида серы, жидкой воды (в равновесии с водяным паром), насыщенной диоксидом углерода и твердой золы.

3.2 **низшая теплота сгорания при постоянном объеме** (net calorific value at constant volume): Количество теплоты, выделяемой при сгорании единицы массы топлива, сжигаемого в кислороде в условиях постоянного объема и таким образом, что вся вода продуктов реакции переходит в состояние водяного пара (гипотетически при 0,1 МПа), а все остальные продукты, как и для высшей теплоты сгорания, находятся при эталонной температуре.

3.3 **низшая теплота сгорания при постоянном давлении** (net calorific value at constant pressure): Количество теплоты, выделяемой при сгорании единицы массы топлива, сжигаемого в кислороде при постоянном давлении в таких условиях, что вся вода продуктов реакции остается в виде водяного пара (при 0,1 МПа), а все остальные продукты, как и для высшей теплоты сгорания, находятся при эталонной температуре.

3.4 **эталонная температура** (reference temperature): Международная эталонная температура (25 °С), принятая для определения теплоты сгорания.

Примечание — Изменение теплоты сгорания твердого топлива из коммунальных отходов в зависимости от температуры невелико [менее 1 Дж/(г · К)].

3.5 **эффективная теплоемкость (энергетический эффект) калориметра** (effective heat capacity of the calorimeter): Количество теплоты, необходимое для того, чтобы вызвать единичное изменение температуры калориметра.

3.6 **корректируемое повышение температуры** (corrected temperature rise): Изменение температуры калориметра, вызванное исключительно процессами, происходящими в камере сгорания (так называемой калориметрической бомбе) калориметра.

Примечания

1 Общее наблюдаемое повышение температуры, скорректированное с учетом теплообмена, мощности перемешивания и т. д.

2 Повышение температуры может быть выражено в разных формах: изменение сопротивления платинового или терморезисторного термометра, частоты кварцевого резонатора и т. д., при условии, что установлена функциональная связь между этой величиной и изменением температуры. Эффективная теплоемкость калориметра может быть выражена в единицах энергии на такую произвольную единицу. Критерии требуемой линейности и близости условий между калибровками и экспериментами с топливом приведены в *10.3*.

3 Список используемых обозначений и их определения приведены в разделе *4*.

3.7 **удаление внешних золообразующих частиц** (removed ash contributors, *RAC*): Очистка предварительно высушенного образца от грубых инертных материалов (металлов, стекла, камня, плитки), перед подготовкой пробы для снижения риска повреждения измерительного оборудования.

Примечание — Масса внешних золообразующих частиц, удаленных после предварительной сушки образца, учитывается для расчета содержания золы, углерода, водорода, азота и серы в анализируемом образце.

3.8

твердые коммунальные отходы*; *ТКО (municipal solid waste, MSW): Отходы, образующиеся в жилых помещениях в процессе потребления физическими лицами, а также товары, утратившие свои потребительские свойства в процессе их использования физическими лицами в жилых помещениях в целях удовлетворения личных и бытовых нужд. К твердым коммунальным отходам также относятся отходы, образующиеся в процессе деятельности юридических лиц, индивидуальных предпринимателей и подобные по составу отходам, образующимся в жилых помещениях в процессе потребления физическими лицами.

[[*1*], *статья 1*]

4 Обозначения

В настоящем стандарте применены следующие обозначения:

$c_{p,cr}$ — удельная теплоемкость тигля;

$c_{p,aq}$ — удельная теплоемкость воды;

G — скорость смещения (dT/dt) в расчетных периодах;

g_i — скорость смещения в предварительном периоде;

g_f — скорость смещения в последующем периоде;

M — содержание влаги в образце твердого топлива;

M_{ad} — содержание влаги в образце в момент анализа;

M_{ar} — содержание влаги в образце в состоянии «как получено»;

m_{ba} — масса бензойной кислоты;

m_1 — масса образца твердого топлива;

m_2 — масса вспомогательного средства, поддерживающего горение;

m_{cr} — масса тигля;

P_{st} — мощность перемешивания;

Q_{fuse} — тепловой эффект сгорания запала;

Q_{ign} — тепловой эффект окисления запальной проволоки;

Q_N — тепловой эффект образования азотной кислоты (из жидкой воды и газообразных азота и кислорода);

Q_S — поправка на перевод серы из водной серной кислоты в сосуде для сжигания в газообразный диоксид серы;

Q_{Cl} — поправка на перевод хлора из водной соляной кислоты в сосуде для сжигания в газообразный диоксид хлора;

$Q_{N,S}$ — комбинированная поправка для азотной и серной кислот;

$q_{V,gr,ad}$ — высшая теплота сгорания твердого топлива при постоянном объеме в момент анализа;

$q_{V,gr,d}$ — высшая теплота сгорания сухого (безводного) топлива при постоянном объеме;

$q_{V,gr,M}$ — высшая теплота сгорания твердого топлива при постоянном объеме с содержанием влаги M;

$q_{V,net,M}$ — низшая теплота сгорания твердого топлива при постоянном объеме при влажности M;

$q_{p,net}$ — низшая теплота сгорания при постоянном давлении;

$q_{p,net,d}$ — низшая теплота сгорания при постоянном давлении сухого (безводного) топлива;

$q_{p,net,M}$ — низшая теплота сгорания твердого топлива при постоянном давлении при влажности M;

$q_{V,ba}$ — сертифицированная высшая теплота сгорания при постоянном объеме для бензойной кислоты;

$q_{V,2}$ — высшая теплота сгорания при постоянном объеме вспомогательного материала, поддерживающего горение;

T — температура калориметра;

T_{ref} — эталонная температура;

T_i — начальная температура основного (реакционного) периода;

T_f — конечная температура основного периода (опорная температура);

$T_f - T_i$ — наблюдаемое повышение температуры;

ΔT_{ex} — поправка на утечку тепла;

T_j — температура термостата (кожуха);

$(T_j - T)$ — температурный градиент (скалярная величина);

T_∞ — асимптотическая температура изопериболического калориметра (при периоде, стремящемся к бесконечности);

T_{mi} — средняя температура в предварительном периоде;

T_{mf} — средняя температура в последующем периоде;

T_x — температура в момент времени t_x;

T — время;

t_{f+a} — время после окончания основного периода;

t_i — время в начале основного периода;

t_f — время в конце основного периода;

t_x — время, определенное при экстраполяции Дикинсона;

Δt — длительность основного периода;

$w_{(H)d}$ — массовая доля водорода в сухом твердом топливе (включает водород из воды, содержащейся в минеральном веществе, а также водород в твердом топливе);

$w_{(O)d}$ — массовая доля кислорода в сухом твердом топливе;

$w_{(N)d}$ — массовая доля азота в сухом твердом топливе;

ε — эффективная теплоемкость калориметра;

ε_0 — эффективная теплоемкость гипотетического калориметра без тигля в сосуде для сжигания;

$\varepsilon^{\bullet}$ — эффективная теплоемкость калориметра на основе общей массы калориметра;

$\varepsilon_{(n)}$ — средняя эффективная теплоемкость калориметра на основе n определений ε;

$\varepsilon_{0(n)}$ — средняя эффективная теплоемкость калориметра на основе n определений ε_0;

$\bar{\varepsilon}$ — наилучшая оценка [соответствует среднему значению ε из линейной регрессии ε как функции наблюдаемого повышения температуры $(T_f - T_i)$];

θ — корректируемое повышение температуры.

5 Сущность метода

5.1 Высшая теплота сгорания

Навеску аналитического образца твердого топлива из коммунальных отходов сжигают в кислороде, подаваемом под давлением в калориметр с камерой сгорания при определенных условиях. Эффективную теплоемкость калориметра определяют в калибровочных экспериментах путем сжигания сертифицированного образца бензойной кислоты в определенных условиях, указываемых в сертификате. Корректируемое повышение температуры определяют на основе регистрации температурных значений до, в период и после реакции горения. Продолжительность и частота регистрации температурных значений зависят от типа используемого калориметра.

В начале аналитической процедуры в камеру калориметра добавляют воду, чтобы получить насыщенную паровую фазу перед сжиганием, что позволяет считать всю воду, образованную в результате реакции и высушивания образца, как жидкой фазы.

Высшую теплоту сгорания рассчитывают при учете корректируемого повышения температуры и эффективной теплоемкости калориметра, вклада теплоты воспламенения, теплоты сгорания запальника и экзотермических побочных реакций, таких как образование азотной кислоты.

Кроме того, применяется поправка для учета разницы в теплоте сгорания между водным раствором серной кислоты, образованной при реакции в камере сгорания калориметра, и газообразным диоксидом серы.

Разница теплоты сгорания между водным раствором соляной кислоты и газообразным хлористым водородом для твердого топлива из коммунальных отходов биологического происхождения считается незначительной. Также она зависит от характеристик образца, например содержания неорганического и органического хлора, минерального состава и фактического значения pH в жидкости в камере сгорания калориметра. В настоящее время достоверные значения для поправки на хлор отсутствуют. Следует обращать особое внимание на потенциально высокое содержание хлора в образце, поскольку, например, фракции ПВХ могут существенно влиять на теплоту сгорания.

Автоматическое оборудование может использоваться, если подтверждается сходимость результатов при параллельных измерениях. Автоматическое оборудование должно соответствовать всем требованиям настоящего стандарта относительно размера образца, процедуры нагрева, температуры, атмосферы и точности взвешивания. Отклонения от установленной процедуры должны быть зарегистрированы и обоснованы.

Примечание — В приложении *G* показана блок-схема обычной процедуры определения теплоты сгорания.

5.2 Низшая теплота сгорания

Низшую теплоту сгорания при постоянном объеме и низшую теплоту сгорания при постоянном давлении твердого топлива из коммунальных отходов определяют путем расчета из высшей теплоты сгорания аналитического образца при постоянном объеме. Для расчета низшей теплоты сгорания при постоянном объеме требуются данные о содержании влаги и водорода в аналитическом образце. Для расчета низшей теплоты сгорания при постоянном давлении требуются данные о содержании кислорода и азота в аналитическом образце.

Примечание — В приложении *G* показана блок-схема обычной процедуры определения теплоты сгорания.

6 Реагенты

6.1 Кислород под давлением, достаточным для поддержания в камере сгорания калориметра до 3 МПа, чистый с содержанием объемной доли не менее 99,5 %, без примесей горючих веществ.

Примечание — Кислород, полученный электролитическим способом, может содержать до 4 % объемной доли водорода.

6.2 Запальник

6.2.1 Запальная проволока из хром-никеля диаметром от 0,16 до 0,20 мм, платины диаметром от 0,05 до 0,10 мм или другого проводящего материала с известными свойствами при горении.

6.2.2 Хлопковый запальник из белой целлюлозной ваты или эквивалент.

6.3 Вспомогательные материалы, поддерживающие горение с известной высшей теплотой сгорания, составом и чистотой, например бензойная кислота, н-додекан, парафиновое масло, калиброванные мешки для сжигания или капсулы.

6.4 Стандартные методы определения объема и индикаторы, если требуется анализ растворов в камере сгорания калориметра:

- раствор гидроксида бария, $C[Ba(OH)_2]$ = 0,05 моль/л;
- раствор карбоната натрия, $C[Na_2CO_3]$ = 0,05 моль/л;
- раствор гидроксида натрия, C[NaOH] = 0,1 моль/л;
- раствор соляной кислоты, C[HCl] = 0,1 моль/л;
- метилоранж, раствор 1 г/л;
- фенолфталеин, раствор 10 г/л.

6.5 Бензойная кислота, калориметрического стандартного качества, сертифицированная (или с сертификацией, однозначно прослеживаемой) признанным органом по стандартизации.

Примечания

1 Бензойная кислота является единственным веществом, рекомендуемым для калибровки калориметра для сжигания в кислороде. Для проверки общей надежности калориметрических измерений используют тестовые вещества, например н-додекан. Тестовые вещества в основном используют для доказательства того, что определенные характеристики образца, например скорость горения или химический состав, не вносят искажения в результаты.

2 Бензойную кислоту сжигают в таблетированной форме и используют без сушки или какой-либо обработки согласно сертификату образца; бензойная кислота не поглощает влагу из атмосферы при относительной влажности ниже 90 %.

Бензойная кислота должна использоваться при сертифицированных условиях, значительные отклонения от этих условий должны учитываться в соответствии с сертификатом. Теплоту сгорания бензойной кислоты учитывают при расчете эффективной теплоемкости калориметра.

7 Лабораторные условия

Лаборатория для определения теплоты сгорания должна соответствовать следующим условиям:

a) лаборатория не должна проводить другие испытания одновременно в том же помещении;

b) температура в помещении должна оставаться относительно стабильной: находиться в диапазоне от 15 °C до 30 °C, изменение температуры в помещении не должно превышать 1 °C за одно измерение;

c) в помещении не должно быть сильной конвекции воздуха, поэтому не должно быть сильного источника тепла, источника холода и вентиляции и т. д.;

d) калориметр следует поместить в место, защищенное от прямых солнечных лучей.

8 Аппаратура

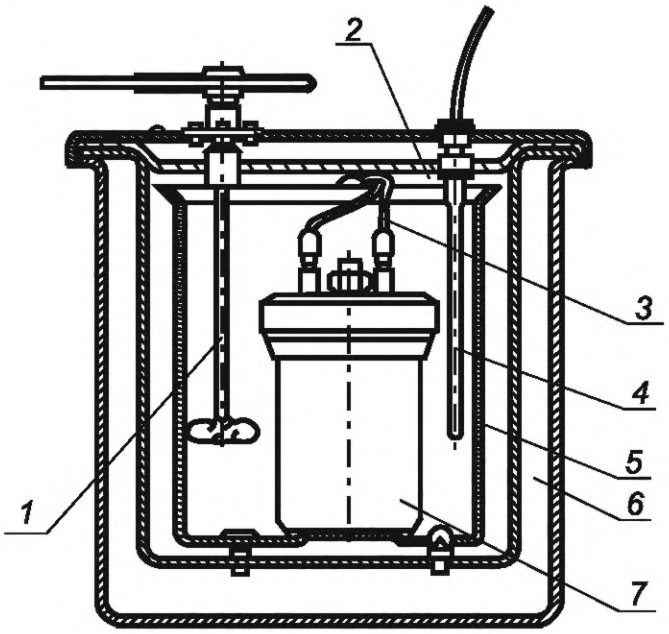
8.1 Основное оборудование

8.1.1 Калориметр

Калориметр (см. рисунок 1) состоит из собранной камеры сгорания (см. *8.1.2*), баллона с крышкой или без нее (см. *8.1.3*), мешалки (см. *8.1.4*), воды, датчика температуры и проводов с разъемами

внутри калориметрического баллона, необходимых для воспламенения образца или как часть цепей измерения или регулирования температуры. Во время измерений калориметр помещают в термостат (см. *8.1.5*). Способ управления температурой термостатом определяет принцип работы прибора и величину корректируемого повышения температуры.

В анероидных системах (системах без жидкости) баллон, мешалку и воду заменяют единым металлическим блоком, либо роль калориметра выполняет собственно сама камера сгорания для сжигания аналитического образца.



1 — мешалка; *2* — крышка термостата; *3* — провода зажигания; *4* — термометр; *5* — калориметрический баллон; *6* — термостат; *7* — камера сгорания (калориметрическая бомба)

Рисунок 1 — Калориметр с термостатом

В калориметрических приборах с высокой степенью автоматизации точность и воспроизводимость результатов в некоторых случаях уступает традиционным калориметрам. Использование автоматизированного калориметра входит в область применения настоящего стандарта, если соблюдены основные требования к условиям калибровки, периодической поверки с применением сертифицированных образцов, соотношению массы образца к объему камеры сгорания, давлению кислорода, жидкости в сосуде, эталонной температуры измерений и повторяемости результатов (см. приложение С).

Поскольку условия в помещении (колебания температуры, вентиляция и т. д.) могут влиять на точность определения, необходимо соблюдать руководство по эксплуатации прибора. Оборудование, необходимое для определения теплоты сгорания в соответствии с настоящим стандартом, указано в *8.2—8.4*.

8.1.2 **Камера сгорания**

Камера сгорания должна безопасно выдерживать давление, возникающее во время горения аналитического образца. Конструкция должна обеспечивать полное улавливание всех жидких продуктов. Материал конструкции должен быть устойчив к кислотной коррозии. Подходящий внутренний объем камеры сгорания должен составлять от 250 до 350 мл.

Примечание — Детали камеры сгорания должны регулярно проверяться на износ и коррозию, особое внимание следует уделять состоянию резьбы основного затвора. Необходимо соблюдать руководство по эксплуатации относительно безопасного обращения с прибором. Не рекомендуют комплектовать калориметр из частей разных приборов, несанкционированная замена может привести к серьезной аварии.

8.1.3 **Калориметрический баллон**

Калориметрический баллон изготовлен из металла, отполирован снаружи и способен удерживать количество воды, достаточное для полного покрытия верхней поверхности камеры сгорания при перемешивании.

Крышка уменьшает испарение воды из калориметра, но, если она не находится в хорошем тепловом контакте с баллоном, создается температурный градиент, что приводит к неопределенному теплообмену с термостатом и удлинению основного (реакционного) периода анализа.

8.1.4 **Мешалка**

Мешалка работает с постоянной скоростью. Вал мешалки должен иметь секцию с низкой теплопроводностью и/или иметь малую массу части, находящейся под крышкой термостата, чтобы минимизировать передачу тепла в систему калориметра или от нее, это особенно важно, если вал мешалки находится в прямом контакте с двигателем мешалки. Если для калориметрического баллона используется крышка, эта секция вала должна находиться над крышкой.

Примечание — Скорость перемешивания устанавливается достаточно высокой, чтобы гарантировать отсутствие мест перегрева. Обычно достаточно такой скорости перемешивания, при которой продолжительность основного периода анализа может быть ограничена 10 мин или менее (см. приложения А и В).

8.1.5 **Термостат**

Кожух водяного охлаждения, полностью окружающий калориметр, с воздушным зазором приблизительно 10 мм, разделяющим калориметр и термостат.

Масса воды в термостате, предназначенном для изотермической работы, должна быть достаточно большой, чтобы компенсировать тепловые возмущения извне. Температура должна контролироваться с точностью ±0,1 К или непрерывно на протяжении анализа. Статический термостат постоянной температурой должен иметь теплоемкость, достаточную для ограничения температурных изменений в нем. Критерии соответствия типов термостата приведены в приложении В.

Примечания

1 Для изолированного металлического статического термостата соответствие обеспечивается путем изготовления кольцевой емкости для воды объемом не менее 12,5 л.

2 Калориметры, окруженные изолирующим материалом, создающим тепловой барьер, считаются калориметрами со статическим термостатом.

Если термостат должен точно отслеживать температуру калориметра, он имеет небольшую массу и погружные нагреватели. Теплообмен должен происходить со скоростью, достаточной для поддержания температуры воды в термостате в пределах 0,1 К от температуры воды калориметра после поджигания заряда. Если в устойчивом состоянии температура составляет 25 °С, расчетное среднее отклонение температуры калориметра не должно превышать 0,0005 К/мин.

8.1.6 **Термометр**

Термометр способен показывать температуру с точностью не менее 0,001 К. Абсолютная температура должна быть известна с точностью до 0,1 К при эталонной температуре калориметрических измерений. Прибор для измерения температуры должен обеспечивать линейный или линеаризованный отклик на изменения температуры в интервале, в котором он используется.

В качестве альтернативы традиционным ртутным стеклянным термометрам подходящими являются платиновые термометры сопротивления, термисторы, кварцевые резонаторы и т. д., которые вместе с подходящим мостом сопротивления, нуль-детектором, частотомером или другим электронным оборудованием обеспечивают требуемое разрешение. Ртутные термометры являются наихудшим средством измерения из-за экологических аспектов.

Краткосрочная воспроизводимость прибора должна быть 0,001 К или лучше. Долгосрочное смещение температуры не должно превышать эквивалент 0,05 К в течение шести месяцев. Для датчиков с линейным откликом (по температуре) отклонение менее вероятно вызовет смещение в калориметрических измерениях, чем для нелинейных датчиков. Для считывания показаний температуры с требуемым разрешением необходимо стекло с 5-кратным увеличением. Механический резонатор используется для предотвращения прилипания ртутного столбика. Если это невозможно, по термометру следует постукивать вручную перед считыванием показаний температуры.

8.2 **Вспомогательное оборудование**

8.2.1 **Тигель**

Тигель из кремния, хром-никелевого сплава, платины или аналогичного нереакционноспособного материала с плоским дном. Диаметр тигля составляет от 15 до 25 мм, глубина — около 20 мм. Толщина тигля из кремния около 1,5 мм, из металла — около 0,5 мм.

Если в результате лабораторного анализа образуются пятна несгоревшего углерода, можно использовать уменьшенный платиновый или хром-никелевый тигель, например, толщиной 0,25 мм, диаметром 15 мм и глубиной 7 мм.

***8.2.2* Вспомогательное оборудование, работающее под давлением**

8.2.2.1 Регулятор давления для контроля заполнения камеры сгорания кислородом

8.2.2.2 Манометр (в диапазоне от 0 до 5 МПа) для индикации давления в камере сгорания с ценой деления 0,05 МПа

8.2.2.3 Предохранительный клапан или разрывная мембрана, работающие при 3,5 МПа, установленные на линии заполнения кислородом, чтобы ограничить давление в камере сгорания

Примечание — Оборудование, контактирующее с кислородом высокого давления, должно быть очищено от масла и смазки (можно использовать вакуумную смазку, рекомендованную производителем в соответствии с руководством по эксплуатации прибора). Не проверяют и не калибруют манометр жидкостью, содержащей углеводороды.

***8.2.3* Цепь зажигания**

Цепь зажигания с электрическим питанием от 6 до 12 В переменного тока от понижающего трансформатора или постоянного тока от батарей. Желательно включить в цепь индикаторную лампу, указывающую на протекание тока по цепи.

Если зажигание выполняется вручную, переключатель зажигания (обычно открытого типа) должен быть подпружинен и расположен таким образом, чтобы избежать любого неоправданного риска для оператора (см. *10.4*).

***8.3* Весы**

8.3.1 Весы для взвешивания образца, запальника, с ценой деления не менее 0,1 мг; если масса образца составляет порядка 0,5 г или меньше, рекомендуется цена деления 0,01 мг (см. *10.2.1*).

8.3.2 Весы для взвешивания воды в калориметре с ценой деления 0,5 г (если только вода не может быть дозирована в калориметр по объему с требуемой точностью, см. *10.3*).

***8.4* Термостат**

Термостат может присутствовать в качестве дополнительного оборудования для уравновешивания температуры воды в калориметре перед каждым экспериментом до задаваемого начального значения с точностью около ±0,3 К.

9 Подготовка аналитического образца

Образец твердого топлива из коммунальных отходов, используемый для определения теплоты сгорания, должен быть измельчен для прохождения через контрольное сито с квадратной ячейкой 1,0 мм и подготовлен в соответствии с *ГОСТ Р 72271*.

Подготовку испытательного образца для определения теплоты сгорания биомассы и остальной части твердого топлива из коммунальных отходов проводят по *ГОСТ Р 72266*.

В связи с низкой плотностью твердого топлива из коммунальных отходов его следует предварительно спрессовать в таблетки массой (1,0 ± 0,1) г, либо испытание можно проводить в форме порошка, заключенного в мешок для сжигания или капсулу.

Примечания

1 Для образцов материалов, содержащих большое количество пластика или резины, диапазон массы образца составляет от 0,4 до 0,8 г.

2 Для образцов материалов, содержащих массовую долю золы 30 % и более в сухом веществе, дополнительно используются вещества, способствующие горению (см. *10.2.2*).

Масса образца может быть уменьшена в зависимости от спецификации калориметра. Для вычисления поправки на содержание влаги в анализируемом образце он должен быть хорошо перемешан и находиться в состоянии равновесной влажности с лабораторной атмосферой. Содержание влаги устанавливают одновременно со взвешиванием образцов для определения теплоты сгорания. Образец до проведения анализа на содержание влаги хранят в небольшом, тщательно закрытом контейнере.

Содержание влаги в анализируемом образце определяют по *ГОСТ Р 72270*.

10 Определение количества теплоты (калориметрия)

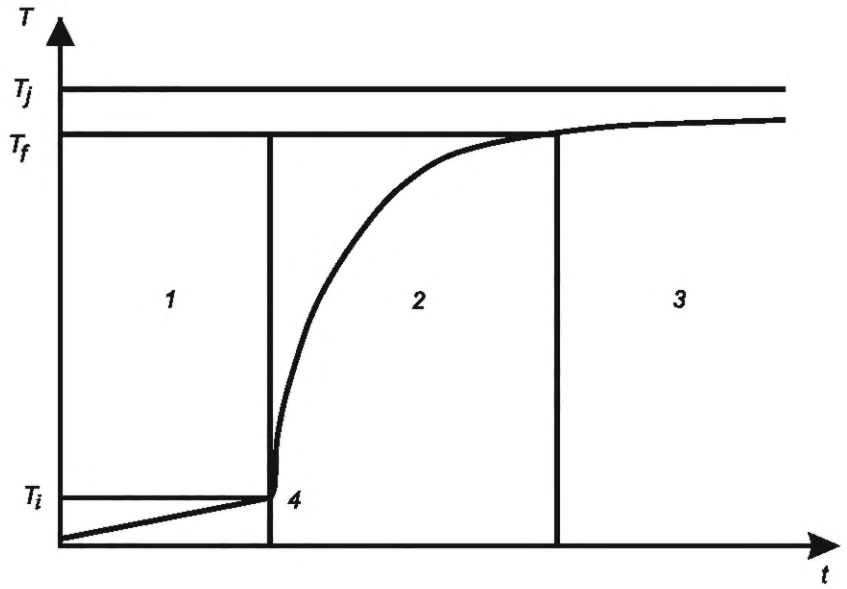
10.1 Общие положения

Калориметрия состоит из двух отдельных экспериментов: сжигание калибровочного эталона (бензойной кислоты) и сжигание твердого топлива из коммунальных отходов при одинаковых условиях.

Калориметрия обоих экспериментов одинакова. Общее сходство является необходимым для устранения систематических отклонений, вызванных, например, неконтролируемыми утечками тепла, которые не поддаются учету при оценке корректируемого повышения температуры.

Эксперимент состоит из проведения реакции горения (в кислороде под давлением в камере сгорания) до определенных продуктов сгорания, а также измерения перепада температуры в результате реакции.

Измерения температуры, необходимые для оценки корректируемого повышения температуры, производят в течение предварительного периода, основного (реакционного) периода и последующего периода (см. рисунок 2).



1 — предварительный период; *2* — основной (реакционный) период; *3* — последующий период; *4* — температура воспламенения (T_i)

Рисунок 2 — Кривая зависимости температуры от времени (изопериболический калориметр)

Для калориметра адиабатического типа продолжительность предварительного и последующего периодов должна быть достаточной для установления начальной (обжиговой) и конечной температур соответственно (см. приложение А).

Для изопериболических калориметров, оснащенных изотермическим кожухом статического типа, предварительный и последующий периоды служат для установления теплообменов в калориметре, необходимых для обеспечения надлежащей коррекции при горении между калориметром и термостатом в течение реакционного периода. В таком случае продолжительность предварительного и последующего периодов возрастает (см. приложение В).

Мощность перемешивания должна поддерживаться постоянной в течение всего эксперимента. Чрезмерная скорость перемешивания приводит к последующим трудностям в ее поддержании на постоянном уровне. Использование мешалки может приводить к значительным кратковременным изменениям мощности перемешивания.

Во время горения верхняя часть камеры сгорания станет значительно горячее, чем другие ее части, важно обеспечить достаточно хорошее перемешивание воды и достаточно небольшие градиенты температуры в этой зоне калориметра во время быстрого роста температуры. Для анероидных систем степень образования точек перегрева определяют руководством по эксплуатации прибора (см. приложение С).

Определенные виды твердого топлива могут взрываться при сгорании, оставляя значительные количества несгоревшего аналитического образца или сажи. Добавляя известные количества вспомогательного материала, поддерживающего горение (например, бензойной кислоты, н-додекана или парафинового масла), используя мешки или капсулы, или хлопчатобумажный запальник при более низком давлении заполнения кислородом или удаляя воду из камеры сгорания, в большинстве случаев можно добиться полного прохождения реакции.

Вспомогательный материал должен быть химически стабильным, иметь известный состав и чистоту, низкое давление насыщенных паров и теплоту сгорания, установленную с высокой точностью (до 0,10 %). Используемое количество аналитического образца должно быть минимальным, необходимым для достижения полного сгорания образца и не должно образовывать при горении более половины общего количества теплоты. Оптимальное соотношение образца и вспомогательного материала определяют экспериментально. Масса вспомогательного материала должна быть определена как можно точнее, чтобы можно было правильно учесть его вклад; это особенно важно, если используют жидкие углеводороды, так как их удельная теплота сгорания значительно выше, чем у твердого топлива из коммунальных отходов.

10.2 Подготовка камеры сгорания для измерения

10.2.1 Общая процедура

Взвешивают таблетку образца или заполненный мешок для сжигания, или капсулу рекомендованной массы в тигле. Взвешивают горючий фитиль и/или провод зажигания с точностью, сопоставимой с точностью взвешивания образца, либо поддерживают его массу постоянной в указанных пределах для всех экспериментов (см. *11.4* и *11.6.1*).

Закрепляют провод зажигания между электродами в калориметре камеры сгорания. Проверяют сопротивление цепи зажигания камеры сгорания, измеренное между внешними разъемами наверху камеры или между разъемом для изолированного электрода и верхом камеры сгорания, для большинства приборов оно не должно превышать 10 Ом.

Прикрепляют запальник к проводу зажигания, помещают тигель в его опору и приводят запальник в контакт с таблеткой образца или капсулой. Необходимо убедиться, что положение тигля в собранной камере сгорания симметрично относительно окружающих стенок камеры.

Если провод зажигания является горючим, а также электропроводящим, можно подключить к электродам более длинный кусок провода, достаточный для создания открытой дуги. После установки тигля петля должна быть приведена в контакт с таблеткой образца или капсулой. Для некоторых типов калориметров процесс зажигания лучше контролировать, если провод находится на небольшом расстоянии от образца.

Если используется металлический тигель, следует не допускать контакта провода зажигания с тиглем, так как это приведет к короткому замыканию цепи зажигания.

Примечание — Специальный запальник в этих условиях излишен. Сопротивление цепи зажигания камеры сгорания увеличится лишь на небольшую величину. Более подробную информацию о подготовке камеры сгорания см. в инструкциях производителя.

Добавляют определенное количество дистиллированной воды в камеру сгорания калориметра. Количество воды должно быть одинаковым как при калибровке, так и при определениях (см. *11.2.1* и *11.2.2*).

Примечание — Как правило, для твердого топлива из коммунальных отходов в камеру сгорания добавляют (1,0 ± 0,1) мл дистиллированной воды. Для некоторых видов твердого топлива из коммунальных отходов (и некоторых калориметров) полное сгорание может быть достигнуто путем удаления воды из камеры сгорания или путем использования вспомогательного материала, поддерживающего горение. В некоторых случаях полное поглощение газообразных продуктов сгорания может потребовать использования большего количества дистиллированной воды (например, 5 мл).

Собирают камеру сгорания калориметра и медленно заправляют его кислородом до давления (3,0 ± 0,2) МПа, не вытесняя исходный воздух, или продувают камеру сгорания (при открытом выпускном клапане см. руководство по эксплуатации) кислородом в течение примерно 30 с, медленно закрывают клапан и заправляют камеру до давления (3,0 ± 0,2) МПа. Данная процедура должна использоваться как при калибровке, так и при анализе образца. Если давление кислорода в камере сгорания превышает 3,3 МПа, отменяют анализ и начинают процедуры снова.

Примечание — Не следует прикасаться к калориметру во время его заправки кислородом.

После подготовки калориметр с камерой сгорания готов к установке в калориметрический баллон.

***10.2.2* Использование вспомогательных материалов, поддерживающих горение**

Рекомендуют использовать следующие материалы:

a) жидкое средство, поддерживающее горение, — после определения массы таблетки образца материала следует добавлять по капле на таблетку, помещенную в тигель, позволяя жидкости впитаться, и повторно провести взвешивание;

b) твердое средство, поддерживающее горение (рекомендуют бензойную кислоту), не следует использовать без мешков или капсул для горения.

Примечание — Перед прессованием испытательной таблетки требуется обеспечить максимально однородную смесь образца и вспомогательного материала, поддерживающего горение;

c) мешки или капсулы для горения, сгораемые тигли — материалы с точно известной теплотой сгорания (желатин, ацетобутират, полиэтилен или тонкая и однородная бумага) можно использовать в качестве вспомогательного материала, поддерживающего горение (как таковые или, например, с бензойной кислотой) в соответствии с руководством по эксплуатации. Их следует взвешивать с требуемой в эксперименте точностью (см. раздел *10*). Образец и вспомогательный материал, поддерживающий горение, необходимо осторожно перемешать в мешке или капсуле перед испытанием.

***10.3* Сборка калориметра**

Заполняют калориметрический баллон водой в необходимом объеме, при этом температура воды должна находиться в диапазоне ±0,3 К от выбранной начальной температуры. Объем воды в калориметре во всех экспериментах должен быть одинаковым с точностью не менее 0,5 г (см. *11.6.1*). Необходимо убедиться, что внешняя поверхность калориметра сухая и чистая, прежде чем калориметр будет помещен в термостат. После того, как баллон был помещен в термостат, внутрь калориметрического баллона устанавливают камеру сгорания.

В качестве альтернативы система может работать с постоянной общей массой калориметра (см. *11.6.2*). Камеру сгорания устанавливают в калориметрический баллон, затем его взвешивают вместе с водой. Общая масса калориметрического баллона с камерой сгорания и водой должна быть постоянна во всех экспериментах с предельным отклонением 0,5 г.

Собранный калориметр должен содержать достаточно воды, чтобы полностью покрыть верхнюю поверхность камеры сгорания. Если эффективная теплоемкость системы 10 кДж/К, воду требуется взвесить с точностью до 0,5 г.

Проверяют камеру сгорания калориметра на предмет утечки газа, как только ее верхняя часть покроется водой. Если газовые клапаны не полностью погружены, проверяют наличие утечек, капнув каплю воды на открытые участки. Подключают провода к цепи зажигания и устанавливают термометр.

Примечание — Если газ выходит из камеры сгорания, отменяют испытание, устраняют причину утечки и начинают испытание снова. Помимо того, что утечки представляют опасность, они неизбежно приведут к ошибочным результатам.

Охлаждающая вода, регуляторы температуры, мешалки и т. д. должны быть включены и отрегулированы как описано в руководстве по эксплуатации прибора. Необходимо убедиться, что мешалка калориметра работает правильно. Обычно требуется около 5 мин для того, чтобы собранный калориметр достиг устойчивого состояния в термостате или в изолирующем кожухе, независимо от типа прибора.

Критерии достижения устойчивого состояния зависят от принципа работы калориметра (см. приложения А и В).

***10.4* Реакция горения и измерения температуры**

Начинают снимать показания температуры с точностью до 0,001 К, как только калориметр достигнет стационарных условий. Показаний с интервалом в 1 мин обычно достаточно, чтобы установить скорость изменения температуры предварительного периода или проверить правильность функционирования адиабатической системы. Если для измерения температуры используют ртутный стеклянный термометр, следует слегка постучать по термометру в течение примерно 10 с перед каждым показанием и учесть отклонения параллакса.

В конце предварительного периода, если установлена температура воспламенения T_i, горение инициируется путем поджига запальника. Держат переключатель замкнутым столько времени, сколько требуется для воспламенения запальника. Обычно ток автоматически прерывается, когда проводящий провод начинает гореть или частично плавиться. Пока сопротивление цепи зажигания камеры сгорания

калориметра поддерживается на низком уровне, электрическая энергия, необходимая для инициирования реакции, настолько мала, что нет необходимости измерять и учитывать ее отдельно.

Примечание — Необходимо держаться в стороне от калориметра во время сжигания, а также в течение 20 с после его окончания.

Продолжают снимать показания температуры с интервалом в 1 мин. Время, соответствующее T_i, отмечает начало реакционного периода. В течение первых нескольких мин после поджигания заряда, если температура быстро растет, достаточно снимать показания с точностью до 0,02 К. Затем стоит возобновить снятие показаний с точностью до 0,001 К не позднее, чем через 5 мин после начала реакционного периода. Критерии продолжительности предварительного, реакционного и последующего периодов, и, следовательно, общее количество требуемых показаний температуры, приведены в приложениях А и В.

10.5 Анализ продуктов сгорания

По окончании последующего периода, если все требуемые показания температуры были получены, снимают камеру сгорания с калориметра, медленно сбрасывают давление, следуя руководству по эксплуатации, и разбирают ее. Тщательно осматривают внутреннюю часть камеры сгорания, тигель и любой твердый материал в камере на предмет признаков неполного сгорания. Необходимо отказаться от испытания, если виден несгоревший образец или какие-либо отложения сажи. Удаляют и измеряют любые части горючей проволоки зажигания, которые не прореагировали в процессе сгорания.

Примечание — Другим признаком неполного сгорания является наличие оксида углерода в газах камеры сгорания. При медленном сбросе давления газа через подходящую детекторную трубку можно выявлять наличие оксида углерода и определять уровень концентрации. Содержание 0,1 мл/л оксида углерода в газах камеры сгорания объемом 300 мл соответствует отклонению примерно в 10 Дж.

Промывают содержимое камеры сгорания в дистиллированной воде. Необходимо убедиться, что нижняя часть крышки камеры сгорания, электроды и внешняя часть тигля также промыты.

В случае калибровочных экспериментов необходимо определить образовавшуюся азотную кислоту из комбинированных промывок камеры сгорания с помощью ионной хроматографии (в виде нитрата), как указано в *[2]*, либо разбавить объединенные промывки примерно до 50 мл и проанализировать на содержание азотной кислоты, например, титрованием раствором гидроксида натрия до значения pH примерно 5,5, определяемого с помощью раствора метилоранжа в качестве индикатора.

Если поправки на содержание серы и/или азотной кислоты основаны на фактических количествах, образованных в процессе сжигания в камере, промывки камеры сгорания анализируют с помощью одной из следующих процедур:

a) если содержание серы в твердом восстановленном топливе и поправка на содержание азотной кислоты известны, анализ жидкости в камере сгорания можно не проводить (см. *12.1*). Экспериментальные формулы для расчета поправок теплоты сгорания серной и азотной кислоты приведены в *12.3.2*;

b) количество образовавшихся азотной и серной кислоты (в виде нитрата и сульфата соответственно) определяют методом ионной хроматографии. Разбавляют комбинированные промывки камеры сгорания примерно до 100 мл. Нагревают ее до кипения, чтобы удалить диоксид углерода, и титруют раствором гидроксида бария, используя раствор фенолфталеина в качестве индикатора. Добавляют 20,0 мл раствора карбоната натрия, отфильтровывают теплый раствор и промывают осадок дистиллированной водой. Если он холодный, титруют фильтрат раствором соляной кислоты, используя в качестве индикатора раствор метилоранжа;

c) если известно содержание серы в твердом топливе из коммунальных отходов, то кипяченые горячие промывочные воды из камеры сгорания можно титровать упрощенным методом с использованием раствора гидроксида натрия и фенолфталеина в качестве индикатора или любым эквивалентным методом.

10.6 Корректируемое повышение температуры

10.6.1 Наблюдаемое повышение температуры

Температура в конце реакционного периода T_f дает вместе с начальной температурой обжига T_i наблюдаемое повышение температуры ($T_f - T_i$).

10.6.2 Калориметры с изолирующим кожухом (изопериболические) и статические калориметры

В дополнение к повышению температуры, вызванному процессами в камере сгорания, общее наблюдаемое повышение температуры содержит тепловой эффект обмена между калориметром и термостатом

и мощности перемешивания. Учет теплообмена осуществляется с помощью так называемой поправки на утечку тепла ΔT_{ex}, которая учитывает вклад мощности перемешивания и рассчитывается по формулам:

$$T_f - T_i = \theta + \Delta T_{ex}, \quad (1)$$

$$\theta = (T_f - T_i) - \Delta T_{ex}. \quad (2)$$

Существуют различные способы оценки термина ΔT_{ex}, наиболее распространенными процедурами являются методы экстраполяции Реньо-Пфаундлера и Дикинсона.

Примечание — Метод Реньо-Пфаундлера учитывает изменения зависимости времени от температуры для различных типов образцов и является более надежным из двух упомянутых методов.

Подробные инструкции по оценке ΔT_{ex} и корректируемого повышения температуры θ для изопериболических и статических калориметров приведены в приложении В.

Расчет ΔT_{ex} производят по формулам (3) и (4).

a) Метод Реньо-Пфаундлера (см. В.5.2):

$$\Delta T_{ex} = (t_f - t_i) \cdot g_f + \frac{g_i - g_f}{T_{mf} - T_{mi}} \cdot \left[n \cdot T_{mf} - \frac{(T_i - T_f)}{2} - \sum_{k=1}^{n-1} T_k \right], \quad (3)$$

где g_i — скорость смещения в предварительный (начальный) период, К/мин;

g_f — скорость смещения в последующий (конечный) период, К/мин;

T_{mi} — средняя температура в предварительный период, °С;

T_{mf} — средняя температура в последующий период, °С;

T_i (= T_0) — температура в начале основного (реакционного) периода (во время воспламенения), °С;

T_f (= T_n) — температура в конце основного периода, °С;

T_k — последовательные показания температуры, снятые с интервалом в 1 мин в течение основного периода (T_1 — температура через 1 мин после начала основного периода, а $T_n = T_f$), °С;

t_i — время в начале основного периода (время зажигания), мин;

t_f — время в конце основного периода, мин;

n — количество интервалов длительностью 1 мин в основном периоде;

k — изменяется в диапазоне от 1 до $n - 1$.

b) Метод экстраполяции Дикинсона (см. В.5.3):

$$\Delta T_{ex} = g_i(t_x - t_i) + g_f(t_f - t_x), \quad (4)$$

где t_x — время, когда изменение температуры ($T_x - T_i$) составляет 0,6 от наблюдаемого повышения температуры ($T_f - T_i$), мин;

g_i, g_f — скорость смещения в моменты времени t_i и t_f, соответственно, рассчитанная для метода Реньо-Пфаундлера, К/мин.

Температура может быть выражена в произвольной единице измерения (см. *11.6.1*).

10.6.3 **Адиабатические калориметры**

В адиабатических системах теплообмен по определению незначителен, однако компенсация мощности перемешивания изменением температуры является обычной практикой в адиабатической системе управления (см. приложение А).

Корректируемое повышение температуры θ рассчитывают по формуле

$$\theta = T_f - T_i. \quad (5)$$

В противном случае перемешивание принимают как источник постоянного температурного смещения на протяжении всего эксперимента и затем θ корректируется, что может удлинить время анализа. Подробные инструкции по численной коррекции температуры θ для адиабатических калориметров приведены в приложении А.

10.6.4 **Учет поправок термометра**

При использовании ртутного стеклянного термометра должны применяться поправки к наблюдаемой начальной температуре T_i и конечной температуре T_f, указанные в сертификате на термометр.

10.7 Эталонная температура

Температура в конце основного периода, конечная температура T_f является эталонной температурой отдельного эксперимента.

11 Калибровка

11.1 Принцип

Сжигание сертифицированной бензойной кислоты при определенных условиях до газообразного диоксида углерода и жидкой воды служит для того, чтобы изменение единицы температуры калориметра можно было интерпретировать в требуемых единицах энергии. Классический тип калориметра с камерой сгорания может поддерживать неизменными в течение длительного периода времени массу (теплоемкость), геометрию и поверхность теплообмена. Это позволяет проводить калибровку прибора отдельной серией измерений, в результате устанавливают эффективную теплоемкость калориметра ε.

Эта калибровочная константа не должна существенно меняться с течением времени, при условии правильного учета мелких ремонтов или других изменений в системе. Однако некоторые полностью автоматизированные калориметрические приборы физически менее четко определены и поэтому требуют более частых калибровок, для некоторых систем даже ежедневных. Систематические отклонения могут возникать, например, из-за испарения воды калориметра, из-за неконтролируемого теплообмена по различным путям и/или несовершенств и запаздывания в адиабатической системе контроля температуры в течение периода реакции. Устранение этого типа отклонений во многом зависит от сходства между калибровочными экспериментами и сжиганием образцов топлива по температурно-временному профилю и общему изменению температуры калориметра. Систематическое изменение массы бензойной кислоты, используемой в калибровочных экспериментах, является целесообразным для установления подобия калориметрических систем (см. *11.3*).

11.2 Калибровочные требования

11.2.1 Условия сертификации

Значение сертификата теплоты сгорания бензойной кислоты относится к процессу, в котором масса образца составляет 3 г/л свободного объема сосуда, начальное давление кислорода составляет 3,0 МПа, а эталонная температура составляет 25 °С. Продукты сгорания определяют как газообразный диоксид углерода, жидкая фракция и равновесное количество диоксида углерода, растворенного в водной фазе. Любая образованная азотная кислота корректируется на количество теплоты, выделившейся в результате разложения кислоты с образованием жидкой фракции и газообразных азота и кислорода. Если калибровку проводят в других условиях, значение сертификата должно быть скорректировано. Числовое выражение для коррекции θ приводится в сертификате.

11.2.2 Условия калибровки калориметрической системы

Условия калибровки определяют калориметрические условия для последующих анализов образцов топлива. Для камер сгорания с внутренним объемом около 300 мл обычно используют 1 г калибровочного эталона и 1 мл добавленного объема воды (см. *10.2.1*). Для камер сгорания с объемом около 200 мл предпочтительнее 0,6 г бензойной кислоты, количество воды следует соответственно уменьшить (как при калибровке, так и при определениях).

Контрольные списки для проведения калибровочных и топливных экспериментов с использованием указанных типов калориметров приведены в приложении Е. Приложение F иллюстрирует расчеты на автоматизированном адиабатическом калориметре.

Примечания

1 Поправочные коэффициенты (на грамм бензойной кислоты) для отклонений от условий сертификата, приведенные в типичном сертификате бензойной кислоты, составляют для девиаций: начального давления 5 Дж/МПа, массы образца 1,1 Дж/г · л$^{-1}$, массы воды 0,8 Дж/г · л$^{-1}$ и эталонной температуры –1,2 Дж/К.

2 Пока начальное давление кислорода и эталонная температура поддерживаются в пределах (3,0 ± 0,3) МПа и (25 ± 2) °С соответственно, отклонение от условий сертификации, вызванное отклонениями давления и/или температуры, находится в пределах ±3 Дж/г и в расчете не учитывается.

3 Использование большего количества воды, например 5 мл/г калибровочного эталона, обычно является самым значительным отклонением от условий сертификации. Для камеры сгорания объемом 300 мл это вызывает увеличение сертифицированного значения на 11 Дж/г. Для камеры сгорания объемом 200 мл используется 1,0 г бензойной кислоты и 5,0 мл воды, сертифицированное значение увеличивается на 20 Дж/г. Изменение вызвано увеличением доли диоксида углерода, растворенного в жидкости камеры сгорания. Если вода не используется, сертифицированное значение уменьшается на 2 Дж/г.

4 Если общая теплоемкость калориметра мала, например, в анероидных системах, для ограничения общего изменения температуры массу образца можно уменьшить (см. приложение С).

11.3 Допустимый диапазон эффективной теплоемкости калориметра

Изменения количества калибровочного эталона на 25 % не должно приводить к значительным изменениям эффективной теплоемкости ε. Если это не так, рабочий диапазон ε должен быть определен в рамках всего измеренного повышения температуры. Все последующие измерения теплоты сгорания должны поддерживаться в этих температурных пределах путем корректировки веса аналитического образца твердого топлива из коммунальных отходов.

График значений ε как функции массы используемого калибровочного эталона показывает, существует ли тенденция к изменению эффективной теплоемкости для конкретного калориметра. В этом испытании масса калибровочного эталона должна изменяться от 0,7 до 1,3 г или эквивалентного количества, и должно проводиться не менее восьми экспериментов. Изменять добавленное количество воды в камере сгорания калориметра нет необходимости.

Удобный способ проверки уже откалиброванной системы заключается в использовании бензойной кислоты в качестве неизвестного аналита. Средние значения троекратного анализа образцов массой 0,7 и 1,3 г сравнивают с сертификатом. Обычно этого достаточно, чтобы убедиться, является ли эффективная теплоемкость постоянной в диапазоне масс. Отклонения, как правило, ожидают в направлении меньших значений теплоты сгорания для образцов с большей массой, что эквивалентно завышению значения ε. Использование бензойной кислоты в качестве тестового вещества рекомендуют при проверках высокоавтоматизированных систем.

Требуемый диапазон для проверенного (валидированного) значения ε зависит от общего изменения теплоты сгорания анализируемых образцов топлива. Умеренная тенденция изменения ε, например, 0,3 % при изменении на 30 % от наблюдаемого повышения температуры можно компенсировать, выразив эффективную теплоемкость ε как функцию ($T_f - T_i$) в определенном температурном диапазоне. Если используют нелинейный датчик температуры, ε может быть выражена как линейная функция ($T_f - T_i$), при условии, что также установлены критерии допустимости значений T_f и T_i. Отклонение ε от постоянного значения вызвано физической конструкцией калориметра и/или недостатками в контроле температуры прибора. Для конкретной установки следует провести проверку применимости ε в заданных условиях калибровки, если прибор новый, подвергался капитальному ремонту или был перемещен в другое место, а также если произошли изменения в системе контроля температуры. Некоторые адиабатические системы необходимо проверять на более регулярной основе (см. приложение А). Некоторые автоматизированные калориметры требуют калибровки с изменением массы образца, которая должна выполняться в соответствии с приложением С.

11.4 Дополнительные тепловые эффекты

В дополнение к теплоте сгорания бензойной кислоты (см. *6.5*) существуют вклады теплоты сгорания запальника и теплоты образования азотной кислоты (из азота, содержащегося в воздухе). Вклад запальника определяют из его количества и удельной теплоты сгорания материала. Масса непрореагировавшего количества запальника вычитается из определенной заранее его общей массы.

Количество образовавшейся азотной кислоты определяют по окончательному содержанию в растворе в камере сгорания путем титрования (см. *10.5*).

В большинстве систем вклад от запальника может быть сохранен почти одинаковым во всех экспериментах и, следовательно, признан постоянным. Для заданной конфигурации камеры сгорания количество азотной кислоты, образованной в калибровочных экспериментах, приблизительно пропорционально количеству сгоревшей бензойной кислоты (см. *6.5*).

11.5 Процедура калибровки

Для обычной серии калибровок необходимо провести пять анализов сжигания бензойной кислоты. Образец сжигают в виде таблеток (см. *6.5*) по калориметрической процедуре, указанной в разделе *10*. Рекомендации относительно массы образца и добавленного количества воды в камеру сгорания приведены в *11.2.2*. Для сжигания бензойной кислоты целесообразно использовать тигель малой массы. Начальная температура должна быть выбрана таким образом, чтобы эталонная температура анализа, определяемая как T_i (см. *10.7*), находилась в пределах диапазона калибровочных температур. Условия калибровочного анализа с точки зрения давления кислорода, количества воды в камере сгорания, эталонной температуры, продолжительности начального, основного и конечного периодов и т. д. определяют процедуру испытаний аналитических образцов твердого топлива из коммунальных отходов.

Если эффективная теплоемкость калориметра ε не может считаться постоянной в требуемом рабочем диапазоне, а должна быть выражена как функция ($T_f - T_i$), количество калибровочных анализов должно быть увеличено до восьми или более. Навеска анализируемого образца должна быть выбрана для получения значений изменения температуры во всем предполагаемом рабочем диапазоне с несколькими повторными измерениями вокруг конечных точек, чтобы определить зависимость ε от ($T_f - T_i$).

11.6 Расчет эффективной теплоемкости ε

11.6.1 Калориметр с постоянной массой воды

Для систем, где количество воды в сосуде калориметра поддерживается одинаковым во всех экспериментах, ε рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \frac{m_{ba} \cdot q_{V,ba} + Q_{fuse} + Q_{ign} + Q_N}{\theta}, \quad (6)$$

где m_{ba} — масса бензойной кислоты, г;

$q_{V,ba}$ — сертифицированная высшая теплота сгорания при постоянном объеме для бензойной кислоты (см. *11.2.1*), Дж/г;

Q_{fuse} — вклад теплоты сгорания запальника, Дж;

Q_{ign} — вклад теплоты сгорания проволоки для зажигания, Дж;

Q_N — вклад теплоты образования азотной кислоты, Дж;

θ — корректируемое повышение температуры, К или в произвольных единицах (см. 3.6 и *10.6*).

Примечание — ε обычно выражается в Дж/К, но может быть выражено по отношению теплоты к другой удельной единице, например Дж/Ом.

Вклад теплоты сгорания хлопкового запальника составляет 17 500 Дж/г, а теплоты сгорания никель-хромовой проволоки — 6000 Дж/г. Платиновая проволока плавится и снова затвердевает, что не привносит теплового эффекта.

Если суммаQ_{fuse} и Q_{ign} во всех анализах почти одинакова (в пределах нескольких Джоулей), ей можно присвоить постоянное значение. Не рекомендуют включать (Q_{fuse} + Q_{ign}) в значение ε, если изменение θ составляет менее 20 %.

Теплота образования азотной кислоты из жидкой фракции и газообразных азота и кислорода составляет 60 Дж/ммоль.

Q_N рассчитывают из массы нитрата $w_{(NO_3)}$, мг, определенной методом ионной хроматографии по формуле

$$Q_N = 0{,}97 \cdot w_{(NO_3)} \quad (7)$$

или по результатам титрования [$c_{(NaOH)}$ = 0,1 моль/л], мл, по формуле

$$Q_N = 6{,}0 \cdot V_{TITR}, \quad (8)$$

где V_{TITR} — объем титрования, мл.

11.6.2 Калориметр с общей постоянной массой

Если система работает так, что калориметрический сосуд с собранной камерой сгорания и вода всегда имеют постоянную общую массу, количество воды в сосуде будет меняться в зависимости от массы используемого тигля.

В этом случае ε_0 определяют как эффективную теплоемкость для гипотетического калориметра без тигля в камере сгорания по формуле

$$\varepsilon_0 = \varepsilon^{\bullet} + m_{cr} \cdot c_{p,aq}, \quad (9)$$

где m_{cr} — масса тигля, используемого в калибровочном анализе, г;

$c_{p,aq}$ — удельная теплоемкость воды, Дж/(г · К) [равна 4,18 Дж/(г · К) при 25 °С];

$\varepsilon^{\bullet}$ определяют по формуле (6) для отдельного эксперимента.

Если используют иные единицы температуры, значение $c_{p,aq}$ должно быть скорректировано соответствующим образом. Для этой цели соотношение между шкалой Кельвина и используемой единицей должно быть известно с точностью до 10 %.

Примечание — В формуле (9) второе слагаемое в общем случае определяют

$$m_{cr} \cdot (c_{p,aq} - c_{p,cr}) + m_{sample} \cdot (c_{p,aq} - c_{p,sample}),$$

где $c_{p,cr}$ — удельная теплоемкость тигля, Дж/(г · К);
$c_{p,sample}$ — удельная теплоемкость образца, Дж/(г · К);
m_{sample} — масса образца, г.

В свою очередь, вторым слагаемым выражения в примечании можно пренебречь, поскольку ее значение не меняется существенно между калибровочными и исследовательскими анализами. Выражение сокращается до $m_{cr} \cdot (c_{p,aq} - c_{p,cr})$, что в большинстве случаев может быть упрощено до $m_{cr} \cdot c_{p,aq}$, как указано в формуле (9).

Если используют разные тигли, необходимо учесть их теплоемкость. Например, если для калибровочных экспериментов используют платиновый тигель массой 10 г, а для сжигания топлива — кварцевый тигель массой 10 г, то учитывают отклонение в 6 Дж/К и рассчитывают по формуле

$$\varepsilon_0 = \varepsilon^{\bullet} + m_{cr} \cdot (c_{p,aq} - c_{p,cr}). \quad (10)$$

Удельные теплоемкости платины, кварца и стали составляют 0,133 Дж/(г · К), 0,74 Дж/(г · К) и 0,45 Дж/(г · К) соответственно.

11.7 Точность среднего значения эффективной теплоемкости ε

11.7.1 Постоянное значение ε

Рассчитать среднее арифметическое $\varepsilon_{(n)}$ и стандартное отклонение s от результатов отдельных калибровочных анализов значения ε (см. *11.6.1*) или ε_0 (см. *11.6.2*). Стандартное отклонение не должно превышать 0,2 %. Все результаты текущей серии калибровок, не имеющие признаков неполного сгорания, должны быть включены в расчеты. При условии соблюдения точности измерений среднее арифметическое $\varepsilon_{(n)}$ или $\varepsilon_{0(n)}$ соответственно рассматривают как значение эффективной теплоемкости калориметра.

Если точность не соблюдается, причина неудовлетворительных результатов должна быть выявлена и исправлена, при этом серия калибровочных анализов должна быть проведена повторно.

11.7.2 ε как функция наблюдаемого повышения температуры

Если ε нельзя считать постоянным, необходимо систематизировать отдельные значения ε или ε_0 вместе с соответствующими значениями наблюдаемого повышения температуры ($T_f - T_i$), обозначенным как ΔT. Результаты необходимо привести к линейной регрессии с ΔT в качестве независимой переменной

$$\varepsilon = a + b \cdot \Delta T. \quad (11)$$

Для расчета коэффициентов a и b формулы (11) должна быть рассчитана оценка дисперсии s^2 относительно линии. Для удобства вместо ΔT можно использовать значение θ.

Стандартное квадратичное отклонение s^2 не должно превышать 0,2 %. Все результаты текущей серии калибровок, не имеющие признаков неполного сгорания, должны быть включены в расчеты.

При условии соблюдения точности, ε рассматривают как значение эффективной теплоемкости калориметра, которое будет использоваться при расчетах теплоты сгорания твердого топлива из коммунальных отходов. Необходимо определять допустимый рабочий диапазон с точки зрения наблюдаемого повышения температуры.

Если точность не соблюдается, причина неудовлетворительных результатов должна быть выявлена и исправлена, при этом серию калибровочных анализов проводят повторно.

11.8 Повторные определения эффективной теплоемкости

Если какая-либо часть калориметрической системы изменяется значительно, необходимо повторить определение средней эффективной теплоемкости (см. *11.3*). Контроль значения необходимо проводить с интервалом не более шести месяцев.

Рекомендуют регулярно проверять калибровку, проводя несколько ежемесячных экспериментов с использованием бензойной кислоты в качестве тестового вещества, особенно при работе с новым оборудованием. Если изменение системы не связано с изменением эффективной теплоемкости, новое значение s должно быть в пределах 0,15 % от предыдущего. Если разница больше 0,15 %, необходимо изучить аналитические процедуры, чтобы выявить и устранить причину расхождения.

12 Высшая теплота сгорания

12.1 Общие положения

Калориметрические условия сжигания твердого топлива из коммунальных отходов должны соответствовать условиям калибровочных экспериментов (см. *10.2.1*, *11.2.2* и *11.5*). При удовлетворительном контроле калориметрической процедуры наиболее важным вопросом является обеспечение полного сгорания топлива.

Некоторые виды твердого топлива из коммунальных отходов затруднительно сжечь полностью в камере сгорания и требуются вспомогательные материалы, поддерживающие горение (мешок для сжигания или капсула с определенной заранее теплотой сгорания, или исключение дистиллированной воды из камеры сгорания (см. раздел *9* и *10.2*) или путем снижения давления кислорода.

Промывочные воды камеры сгорания должны быть проанализированы на содержание серной и азотной кислоты с использованием процедур, указанных в *10.5*, либо устанавливают коррекционные поправки для азотной кислоты и типичные или стандартные значения для серной кислоты (см. *12.3.2*, Е.4). Образование азотной кислоты во многом зависит от температуры сжигания топлива и усиливается при повышенном содержании азота в образце. Поправка на азотную кислоту для сжигания образца твердого топлива из коммунальных отходов обычно отличается от такой поправки при сжигании бензойной кислоты, а также может значительно различаться для разных типов анализируемого топлива.

Поправка на образование азотной кислоты может быть постоянной в случае, если анализируемый образец топлива содержит азот на нижней границе пределов обнаружения. В этом случае содержание серы в образце определяют отдельно, калибровку калориметрической системы в этом случае проводят с аналогичными допущениями.

12.2 Сжигание

Анализ проводят серией повторных экспериментов. Из аналитического образца (см. раздел *9*) берут навеску, а затем спрессовывают в таблетку или используют мешок или капсулу. Масса сжигаемого образца (или образца вместе с вспомогательным материалом, поддерживающим горение) должна быть такой, чтобы наблюдаемое повышение температуры находилось в пределах калибровочного диапазона. Необходимо проводить калориметрическую процедуру, указанную в *10.2.1*—*10.6*, в тех же калориметрических условиях, что и калибровка системы (см. *11.2.2*).

Обычно достаточно около 1 г образца твердого топлива из коммунальных отходов. Если наблюдаемое повышение температуры выходит за пределы калибровочного диапазона, необходимо скорректировать массу образца или расширить калибровочный диапазон (см. *11.3*).

12.3 Расчет высшей теплоты сгорания

12.3.1 Общие положения

Изменение энергии в камере сгорания определяют эффективной теплоемкостью ε, умноженной на корректируемое повышение температуры θ. Для определения теплоты сгорания образца твердого топлива из коммунальных отходов из полученного результата необходимо вычесть тепловой эффект всех вспомогательных реакций (см. *11.4*), поскольку вклад теплового эффекта средств для дожигания образца почти всегда значителен.

Более того, наличие серы в образце способствует образованию серной кислоты в калориметре камеры сгорания, тогда как для повышения теплоты сгорания топлива она должна присутствовать в газообразном состоянии в виде диоксида серы (см. *5.1*). Для этого вводится поправка, учитывающая разложение водной серной кислоты на газообразный диоксид серы и кислород и жидкую фракцию при постоянном объеме калориметрической системы.

Результат расчетов считается высшей теплотой сгорания твердого топлива из коммунальных отходов, определенной при постоянном объеме.

12.3.2 Постоянная масса калориметра с водой

Высшую теплоту сгорания при постоянном объеме анализируемого образца топлива для отдельного эксперимента, $q_{V,gr}$, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon_{(n)} \cdot \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \cdot q_{V,2}}{m_1} - \frac{Q_S}{m_1}, \quad (12)$$

где $\varepsilon_{(n)}$ — среднее значение эффективной теплоемкости калориметра, определенное при калибровке (см. *11.6.1*), Дж/К или Дж/произвольную единицу (см. примечание *11.6.1*);

Q_S — поправка на перевод серы из водной серной кислоты в газообразный диоксид серы, Дж;

m_1 — масса образца топлива, г;

m_2 — масса вспомогательного материала, поддерживающего горение (если используется), г;

$q_{V,2}$ — высшая теплота сгорания при постоянном объеме вспомогательного материала, поддерживающего горение (если используется), Дж/г.

Значения символов θ, Q_{fuse}, Q_{ign} и Q_N обозначены в *11.6.1*.

Если m_2 не корректируется с учетом плавучести вспомогательного материала, поддерживающего горение в воде, необходимо определить $q_{V,2}$ по отношению к сухому веществу.

Данные по количеству теплоты, позволяющие учесть тепловой эффект сгорания хлопкового запальника, проволоки зажигания и образования азотной кислоты, приведены в *11.6.1*. Удельные теплоемкости воды и некоторых обычных материалов тигля приведены в *11.6.2*.

Для учета теплового эффекта реакции, в которой серная кислота разлагается на жидкую фракцию и газообразный диоксид серы и кислород, поправка составляет 302 Дж/ммоль, что эквивалентно 9,41 Дж/мг элементарной серы и соответствует соотношению Q_S/m_1 в 94,1 Дж/г образца для 1 % содержания серы в анализируемом образце Q_S, Дж, рассчитывают по формуле

$$Q_S = 94{,}1 \cdot w_{(S)} \cdot m_1, \tag{13}$$

где $w_{(S)}$ — массовая доля серы в анализируемом образце, %.

Если используют аналитические процедуры, указанные в *10.5*, то вклад теплового эффекта образования серной и азотной кислот определяют следующим образом:

a) определение методом ионной хроматографии по формулам:

$$Q_S = 3{,}14 \cdot m_{(SO_4)}, \tag{14}$$

$$Q_N = 0{,}97 \cdot m_{(NO_3)}, \tag{15}$$

где $m_{(SO_4)}$ — масса сульфата, мг;

$m_{(NO_3)}$ — масса нитрата, мг;

b) титрование гидроксидом бария и соляной кислотой по формулам:

$$Q_S = 15{,}1 \cdot (V_1 + V_2 - 20{,}0), \tag{16}$$

$$Q_N = 6{,}0 \cdot (20{,}0 - V_2), \tag{17}$$

где V_1 — объем, использованный при титровании раствором гидроксида бария, мл;

V_2 — объем, использованный при титровании раствором соляной кислоты, мл;

c) титрование гидроксидом натрия.

Поправки для азотной кислоты и серной кислоты рассчитывают с использованием комбинированных поправок $Q_{N,S}$ вместо Q_N и $Q_{S,add}$ вместо Q_S в формуле (12): часть значения Q_S, а именно 120 Дж/ммоль включают в $Q_{N,S}$; дополнительная поправка $Q_{S,add}$ составит 182 Дж/ммоль, что равно 5,7 Дж/мг серы в образце:

$$Q_{N,S} = 6{,}0 + V, \tag{18}$$

$$Q_{S,add} = 57 \cdot w_{(S)} \cdot m_1, \tag{19}$$

где V — объем использованного раствора гидроксида натрия, мл;

$w_{(S)}$ — массовая доля серы в анализируемом образце, %.

Обычные условия сертификации бензойной кислоты в камере сгорания приводят из расчета использования 1 мл воды. При использовании большего количества воды необходимо пропорционально скорректировать массу используемой бензойной кислоты.

Полученное среднее значение серии экспериментов определяют как высшую теплоту сгорания аналитического образца твердого топлива из коммунальных отходов.

12.3.3 **Постоянная общая масса калориметра**

Высшую теплоту сгорания при постоянном объеме для отдельного эксперимента, $q_{V,gr}$, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon^{\bullet} \cdot \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \cdot q_{V,2}}{m_1} - \frac{Q_S}{m_1} \quad . \tag{20}$$

Эффективную теплоемкость калориметра с тиглем для отдельного эксперимента $\varepsilon^{\bullet}$ определяют по формуле

$$\varepsilon^{\bullet} = \varepsilon_{0(n)} - m_{cr} \cdot c_{p,aq}, \tag{21}$$

где m_{cr} — масса тигля в отдельном эксперименте, г.

В этом случае среднее значение эффективной теплоемкости калориметра без тигля $\varepsilon_{0(n)}$ выводится из отдельных значений ε_0 (см. *11.6.2*).

Если теплоемкость тигля была учтена при расчете ε_0, то при использовании формулы (10) $c_{p,cr}$ принимается равным 0.

$\varepsilon^{\bullet}$ заменяет $\varepsilon_{(n)}$ в формуле (12) для отдельного эксперимента. Среднее значение серии экспериментов рассматривают как искомое значение для аналитического образца твердого топлива из коммунальных отходов.

***12.3.4* ε как функция наблюдаемого повышения температуры**

Если требуется, чтобы эффективная теплоемкость калориметра была выражена как функция от наблюдаемого повышения температуры (см. *11.3* и *11.7.2*), $\varepsilon_{(n)}$ в формуле (12) и $\varepsilon_{0(n)}$ в формуле (21) соответственно заменяют

$$\varepsilon = a + b \cdot \Delta T, \tag{22}$$

где коэффициенты a и b выводят из калибровочной линейной регрессии (см. *11.7.2*);

ΔT — обозначение наблюдаемого повышения температуры ($T_f - T_i$), К или в произвольной единице измерения температуры при анализе образца топлива.

Для удобства вместо значения ΔT можно использовать значение θ. Среднее значение серии экспериментов рассматривают как искомое значение для аналитического образца твердого топлива из коммунальных отходов.

12.4 Выражение результатов

Поскольку содержание влаги в анализируемом образце представляет интерес для иных потребительских свойств топлива, рекомендуют в рамках настоящего стандарта использовать значение высшей теплоты сгорания при постоянном объеме для сухого вещества, $q_{V,gr,d}$, Дж/г, определяемое по формуле

$$q_{V,gr,d} = q_{V,gr} \cdot \left(\frac{100}{100 - M_{ad}} \right), \tag{23}$$

где $q_{V,gr,d}$ — высшая теплота сгорания при постоянном объеме сухого (безводного) топлива, Дж/г;

M_{ad} — массовая доля влаги в анализируемом образце, %;

$q_{V,gr}$ — определяют по формуле (12).

Теплоту сгорания при постоянном объеме, учитывающую содержание влаги, $q_{V,gr,M}$, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{V,gr,M} = q_{V,gr,d} \cdot (1 - 0{,}01M), \tag{24}$$

где M — массовая доля влаги для образца топлива при стандартных условиях его использования (иногда выражается как общая влажность при получении M_{ar}), %.

Результат должен быть представлен с точностью до 10 Дж/г с указанием существенных условий — при постоянном объеме, масса брутто (с водой) и абсолютным содержанием влаги в пробе.

12.5 Иные методы расчетов

При использовании иных методов расчетов необходимо соблюдать требования *ГОСТ Р 55133* и *ГОСТ 34092*. Учет предварительно удаляемых зольных компонентов проводится в соответствии с приложением D.

Результаты межлабораторных тестов представлены в приложении *Н*.

13 Точность

13.1 Предел повторяемости

Максимальная разница, которую следует ожидать между двумя независимыми результатами единичных испытаний одной лаборатории при уровне достоверности 95 %, не должна превышать предел повторяемости результатов анализа более чем в 5 % случаев при измерении одной и той же измеряемой величины в одной и той же среде, с использованием одних и тех же помещений и выполнением всех требований метода испытаний (межлабораторное испытание).

13.2 Предел воспроизводимости

Максимальная разница, которую следует ожидать между двумя независимыми результатами единичных испытаний разных лабораторий при уровне достоверности 95 %, не должна превышать предел воспроизводимости более чем в 5 % случаев при измерении одной и той же измеряемой величины в одной и той же среде, каждая лаборатория использует свои собственные помещения и выполняет все требования метода испытаний (межлабораторное испытание).

14 Низшая теплота сгорания при постоянном давлении

14.1 Общие положения

Основное различие между высшей и низшей теплотой сгорания связано с физическим состоянием воды в продуктах реакции (см. 3.1 и 3.3). Параметр, который наиболее часто используют в практических целях, — это низшая теплота сгорания при постоянном давлении для топлива с некоторым заданным содержанием влаги. Это значение может быть получено из значения высшей теплоты сгорания при постоянном объеме для сухого образца, при условии, что общее содержание водорода в образце без влаги может быть определено экспериментально или надежно оценено для конкретного образца твердого топлива из коммунальных отходов. Кроме того, необходимо учитывать содержание кислорода и азота в сухом образце топлива.

Примечание — Низшую теплоту сгорания при постоянном объеме для твердого топлива из коммунальных отходов при некотором заданном уровне влажности легко рассчитать при известном содержании водорода. В этом случае содержание кислорода и азота не имеет значения.

14.2 Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном давлении и объеме

Низшую теплоту сгорания при постоянном давлении для сухого образца топлива (сухая основа, в сухом веществе) $q_{p,net,d}$, Дж/г, рассчитывают по формулам:

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} + 6{,}15 \cdot w_{(H)d} - 0{,}8 \cdot [w_{(O)d} + w_{(N)d}] - 218{,}3 \cdot w_{(H)d}, \quad (25)$$

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} - 212{,}2 \cdot w_{(H)d} - 0{,}8 \cdot [w_{(O)d} + w_{(N)d}]. \quad (26)$$

Значением выражения $(0{,}8 \cdot [w_{(O)d} + w_{(N)d}])$ в формуле (26) можно пренебречь, если сумма массовых долей кислорода и азота в твердом топливе из коммунальных отходов составляет менее 10 %.

Низшую теплоту сгорания при постоянном давлении $q_{p,net,M}$, Дж/г, и требуемой влажности M (например, в состоянии поставки M_{ar}, при этом символ для теплоты сгорания становится $q_{p,net,ar}$) рассчитывают по формулам:

$$q_{p,net,M} = \{q_{V,gr,d} - 212{,}2w_{(H)d} - 0{,}8[w_{(O)d} + w_{(N)d}]\} \cdot (1 - 0{,}01M) - 24{,}43M, \quad (27)$$

$$q_{p,net,M} = q_{p,net,d} \cdot (1 - 0{,}01M) - 24{,}43 \cdot M, \quad (28)$$

где $q_{V,gr,d}$ — высшая теплота сгорания при постоянном объеме сухого топлива (см. 12.4), Дж/г;

$w_{(H)d}$ — массовая доля водорода в сухом топливе (включая водород в воде, выделяемой при разложении неорганических веществ, содержащихся в топливе, а также водород в органических веществах топлива), %;

$w_{(O)d}$ — массовая доля кислорода в сухом топливе, %;

$w_{(N)d}$ — массовая доля азота в сухом топливе, %;

M — массовая доля влаги, для которой требуется расчет, %.

В сухом состоянии $M = 0$, в воздушно-сухом состоянии $M = M_{ad}$ (см. *12.4*), в состоянии после получения $M = M_{ar}$.

Энтальпия испарения (при постоянном давлении) для воды при 25 °С составляет 44,01 кДж/моль. Это соответствует 218,3 Дж/г для массовой доли водорода 1 % в образце топлива или 24,43 Дж/г для массовой доли влаги 1 %.

Примечания

1 Удаленные зольные компоненты после предварительной сушки образца должны быть учтены для расчета содержания зольных компонентов, углерода, водорода, азота и серы в анализируемом образце.

2 Значение выражения ($w_{(O)d} + w_{(N)d}$) можно получить, вычитая из 100 % доли золы, углерода, водорода и серы.

Низшую теплоту сгорания при постоянном объеме $q_{V,net,M}$, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{V,net,M} = [q_{V,gr,d} - 206w_{(H)d}] \cdot (1 - 0{,}01M) - 23{,}05M. \quad (29)$$

15 Отчет об испытаниях

Отчет об испытаниях должен содержать:

a) идентификацию лаборатории, проводившей испытания, и дату проведения испытаний;

b) идентификацию образца твердого топлива из коммунальных отходов по происхождению и массе;

c) ссылку на настоящий стандарт;

d) результаты испытаний со ссылкой на условия проведения эксперимента:

- высшей теплотой сгорания (при постоянном объеме) сухого образца твердого топлива из коммунальных отходов (сухая основа, в сухом веществе) $q_{V,gr,d}$ (см. *12.4*);

- низшей теплотой сгорания (при постоянном давлении) сухого образца твердого топлива из коммунальных отходов (сухая основа, в сухом веществе) $q_{p,net,d}$ (см. *14.2*);

- низшей теплотой сгорания влажного образца твердого топлива из коммунальных отходов (в состоянии как получено) $q_{p,net,ar}$ (см. *14.2*);

e) значения содержания водорода, кислорода, азота, серы, хлора, используемые для расчета высшей теплоты сгорания и низшей теплоты сгорания с указанием метода определения;

f) доли удаленных зольных компонентов, % масс. образца;

g) любые особенности, отмеченные во время анализа, которые могли повлиять на их результат.

Приложение А
(обязательное)

Адиабатические бомбовые калориметры

А.1 Принцип действия

В истинно адиабатическом калориметре нет теплообмена между калориметром и окружающим его термостатом (кожух водяного охлаждения). Теплообмен происходит через общие поверхности, движущей силой является разность температур. Поэтому в идеале вся внешняя поверхность калориметра, включая крышку, должна иметь равномерную температуру, которая в любое время в течение эксперимента должна соответствовать также равномерной температуре, обращенной к калориметру внутренней стенки термостата и крышки. Если разница температур отсутствует, т. е. при нулевом тепловом напоре, отсутствует и тепловой поток между калориметром и термостатом. В любом случае возникает медленный рост температуры калориметра, вызванный в основном перемешиванием, дополнительными положительными или отрицательными тепловыми эффектами от нагрева термометрического зонда, вала мешалки, проводов зажигания, термометров и т. д. Для удобства «адиабатические» калориметры часто работают с небольшим охлаждением верхней части, чтобы компенсировать восходящее температурное смещение.

А.2 Источники отклонения для реального калориметра

Истинно адиабатические условия труднодостижимы на практике, в частности, во время быстрого повышения температуры калориметра при воспламенении образца. Реакция калориметра на изменение температуры и, следовательно, степень неконтролируемого теплообмена зависят от конструкции термостата и способа его эксплуатации.

Если калориметр не имеет крышки, вертикальный теплообмен через верхнюю часть в значительной степени определяют уровнем воды в калориметре и наличием выступающих над водой частей камеры сгорания. При таком, так называемом «открытом» калориметре всегда происходит неконтролируемое испарение воды в течение реакционного периода, сопровождающееся тепловыми потерями.

При неудовлетворительном проектировании и сборке калориметра его крышка находится в плохом тепловом контакте с корпусом калориметра. Крышка нагревается медленнее и становится причиной неконтролируемой утечки тепла из термостата, что может увеличить время, необходимое для достижения калориметром теплового равновесия или устойчивого состояния. С другой стороны, крышка предотвращает тепловые потери от испарения воды калориметра, поскольку она будет конденсироваться на внутренней стороне крышки, сохраняя теплоту испарения в калориметре.

Чтобы минимизировать теплообмен, вызванный временными перепадами температур, которые невозможно полностью предотвратить, важно поддерживать внешнюю поверхность калориметра и внутреннюю часть термостата чистыми (полированными) и сухими.

Отклонения при процедурах калибровки и исследования образцов топлива способны значительно влиять на точность конечных результатов.

А.3 Адиабатические условия

А.3.1 Термостат

Если термостат нагревается путем пропускания электрического тока непосредственно через воду термостата, необходимо следить за тем, чтобы концентрация соли (обычно Na_2CO_3) поддерживалась на указанном уровне, чтобы мощность нагрева была примерно одинаковой во всех экспериментах. Уменьшающаяся концентрация соли может значительно замедлить скорость нагрева, что в конечном итоге приводит к затруднению при достижении адиабатических условий во время сжигания образца топлива.

Легко упустить из виду некорректность контроля адиабатических условий, особенно в течение первой половины реакционного периода. Независимо от режимов нагрева термостата, следует проводить регулярные тестовые испытания, чтобы убедиться в отсутствии постепенного увеличения времени реакции термостата на изменения температуры калориметра.

А.3.2 Адиабатический контроль

Элементы управления для достижения адиабатических условий должны быть отрегулированы как предписано в руководстве по эксплуатации прибора. Необходимо выбрать настройку, которая приводит к нулевому или минимальному смещению температуры калориметра при конечной температуре экспериментов (см. А.5).

Примечание — Нелинейные датчики часто используют в схемах контроля температуры. Если два датчика неидеально согласованы, невозможно получить нулевое смещение температуры во всем выбранном рабочем диапазоне. Также невозможно достичь нулевого теплового напора во всем диапазоне с одной настройкой. Неидеально подобранные датчики также накладывают ограничения на приемлемое изменение конечной температуры эксперимента.

В хорошо работающем калориметре настройки адиабатического управления обычно требуют небольшой регулировки. Достигают этого путем регулярной проверки скорости смещения при конечной температуре, например

путем отслеживания температуры в течение 5—10 мин сверх нормальной продолжительности эксперимента. Скорость смещения 0,001 К/мин или более при конечной температуре может быть устранена путем регулировки настроек управления (см. А.5).

А.4 Начальное состояние и продолжительность основного периода

Период равновесия служит для того, чтобы различные компоненты собранного калориметра достигли одинаковой температуры. Одновременно управляющим воздействием термостат доводится до рабочей температуры, близкой к температуре калориметра. Необходимо подождать несколько мин после того, как датчики покажут, что температура термостата и калориметра примерно одинакова, а затем снимать показания температуры калориметра с интервалом в 1 мин.

Если три последовательных показания дают одно и то же значение в пределах 0,001 К или если все они изменяются на одинаковую (ограниченную) величину (постоянная скорость смещения), можно поджигать запальник.

Примечание — Ожидаемая продолжительность объединенного равновесного и предварительного периода для большинства адиабатических систем составляет порядка 8—10 мин. Однако вывод любой части калориметра из состояния теплового равновесия между экспериментами может значительно продлить время исследования.

В зависимости от типа образца, сгорание в сосуде калориметра занимает от 10 до 25 с. Время, необходимое для равномерного распределения общего количества выделяющегося тепла, т. е. для достижения всеми частями калориметра равномерной температуры, в первую очередь зависит от схемы перемешивания и эффективности мешалки. Основной (реакционный) период должен охватывать период температурного равновесия.

Продолжительность основного периода определяют в серии калибровочных экспериментов, где показания температуры снимают с интервалом в 1 мин с момента поджига запальника в каждом эксперименте. Из этих наблюдений отмечают время с момента поджигания до достижения второго из трех последовательных показаний (в мин), которые не отличаются более чем на 0,001 К. Наибольшее из этих конкретных времен из пяти калибровочных экспериментов определяют продолжительность основного периода. Оно не должно превышать 10 мин, и периоды времени, оцененные из отдельных экспериментов, не должны отличаться более чем на 2 мин.

Если обычная работа подразумевает небольшое смещение конечной температуры эксперимента, требование постоянства температуры меняется на требование постоянства скорости смещения в пределах 0,001 К/мин для трех последовательных интервалов по 1 мин.

А.5 Коррекция смещения при конечной температуре

Если адиабатические элементы управления настроены на нулевое смещение при конечной температуре, корректируемое повышение температуры θ равно разнице ($T_f - T_i$) (см. *10.6.3*).

Ограниченное температурное смещение до воспламенения образца может не учитываться при расчетах. Однако следует учитывать значительное смещение в конце основного периода и после его окончания, который можно рассматривать как постоянный. Необходимо внесение поправок, начиная с 1 мин после воспламенения образца. Скорость смещения, в принципе, должна определяться для каждого анализа, но может равняться фиксированной скорости при конечной температуре как постоянной в течение длительного периода времени для определенного диапазона конечной температуры.

Примечания

1 Неучтенная скорость смещения 0,001 К/мин при основном периоде около 10 мин приведет к отклонению приблизительно 0,01 К. Для значений ε около 10 кДж/К отклонение результата теплоты сгорания топлива будет порядка 100 Дж/г. Если в калибровках и во всех экспериментах с топливом от одного и того же источника будет учтено такое отклонение, это не окажет влияния на точность конечного результата до тех пор, пока изменение θ находится в пределах 30 %.

Конечная скорость смещения q_f должна быть определена за период времени, который составляет не менее половины основного периода.

2 Если общее изменение температуры калориметра выражено в единицах, отличных от температурных (см. *11.6.1*), q_f является соответствующим значением этой единицы в мин.

Повышение температуры, корректируемое с учетом смещения при конечной температуре, рассчитывают по формуле

$$\theta = T_f - T_i - q_f \cdot (\Delta t - 1), \quad (A.1)$$

где Δt — длительность основного периода, мин.

$$g_f = \frac{T_{f+a} - T_f}{a}, \quad (A.2)$$

где T_{f+a} — температура через несколько мин после окончания основного периода.

Другой способ оценки q_f — это вычисление наклона линейной регрессии, максимально коррелирующей с показаниями времени и температуры начиная с конца основного периода с интервалом в 1 мин.

А.6 Проверка смещения

Для адиабатических калориметров основным источником систематического отклонения в измерениях является сложность поддержания адиабатических условий во время быстрой части изменения температуры в калориметре. Это проявляется в виде роста значений эффективной теплоемкости с увеличением массы образца. Быстро сгораемые образцы, такие как парафиновое масло, усугубляют эту проблему, и между калибровкой и экспериментами с топливом эта утечка тепла не может быть устранена.

В большинстве калориметров легко выполняется проверка запаздывания температуры в термостате в зависимости от массы и типа образца. Изменение температуры термостата при воспламенении образца измеряют в течение примерно 3 мин и наносят на график как функцию времени вместе со значениями времени и температуры калориметра. Для адиабатических калориметров для целей, отличных от диагностических, в течение первой части основного периода не требуется снятие показаний термометра. Частота проверки задержки термостата должна быть достаточна для корректного построения кривой «время — температура».

Отдельная калибровка термометра термостата не требуется, но он должен иметь время отклика, сопоставимое с временем отклика термометра калориметра. На графике две температурные шкалы совмещаются во время воспламенения образца и должны быть близки в конце, когда система приближается к тепловому равновесию. Площадь между двумя кривыми является мерой потенциальной утечки тепла, и значительное увеличение этой площади в зависимости от массы образца, т. е. θ, или типа образца для сопоставимых значений θ, указывает на то, что существует риск систематического отклонения в определениях теплоты сгорания. Требуется соблюдать меры предосторожности, чтобы ограничить утечку тепла во время эксперимента до корректного уровня.

Приложение В
(обязательное)

Изопериболические калориметры со статическим изолирующим кожухом

В.1 Принцип действия

Характерной особенностью изопериболических калориметров является изотермический кожух. Температуру окружающего термостата поддерживают постоянной в течение всего эксперимента. Термостат калориметра со статическим изолирующим кожухом имеет теплоемкость, достаточную для поддержания температуры во время измерения на постоянном уровне. В обоих случаях между калориметром и термостатом существует теплообмен, который происходит через общие границы, движущей силой является температурный градиент. В идеале вся внешняя поверхность корпуса калориметра, включая крышку, должна иметь однородную температуру, равную температуре калориметра. Температура внутренней стенки термостата и крышки, обращенной к калориметру, должна оставаться постоянной в течение всего эксперимента.

Чтобы оценить фактический теплообмен, тепловой поток между калориметром и термостатом должен быть прямо пропорционален фактической разнице температур для достаточно большого диапазона температурного градиента.

Для калориметра рассчитывают по формуле

$$\frac{dq}{dt} = k \cdot \left(T_j - T\right), \tag{В.1}$$

где $\frac{dq}{dt}$ — скорость теплообмена в калориметре;

T_j — температура кожуха;

T — температура калориметра;

$(T_j - T)$ — температурный градиент (скалярное значение);

k — постоянная охлаждения по закону теплопередачи (Ньютона).

В формуле (В.1) изменение количества теплоты dq можно заменить на произведение теплоемкости и изменения температуры $c_p dT$.

Поскольку теплоемкость калориметра можно считать постоянной в диапазоне температур эксперимента, (В.1) преобразуется в (В.2)

$$\frac{dq}{dt} = G\left(T_j - T\right) + P_{st}, \tag{В.2}$$

где $\frac{dq}{dt}$ — скорость теплообмена в калориметре;

G — коэффициент изменения температуры;

P_{st} — мощность перемешивания.

Если принять мощность перемешивания постоянной на протяжении всего эксперимента (см. 10.1), то скорость теплообмена в калориметре рассчитывают по формуле

$$\frac{dq}{dt} = G\left(T_\infty - T\right), \tag{В.3}$$

где T_∞ — это температура, которую достигнет калориметр, если его оставить работать в течение длительного периода времени.

G и T_∞ оценивают по измерениям времени и температуры в предварительном, основном и последующем периоде (см. рисунок 2).

Вклад теплообмена в наблюдаемое повышение температуры в основной период получают путем интегрирования по времени показаний температуры и рассчитывают по формуле

$$\Delta T_{ex} = \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dT}{dt}\right) dt = \int_{t_i}^{t_f} G\left(T_\infty - T\right) dt. \tag{В.4}$$

В.2 Источники температурного отклонения в реальном калориметре

Изотермический кожух изопериболического калориметра позволяет поддерживать постоянную температуру, если охлаждающая жидкость циркулирует с достаточной скоростью.

В калориметре со статическим кожухом температура термостата будет немного меняться во время эксперимента, с несколько иным профилем, чем температура калориметра при поджиге заряда. Теплоемкость термостата должна быть такой, чтобы при коэффициенте G равном 0,002 мин$^{-1}$ повышение температуры воды кожуха было менее 0,16 К с момента поджигания заряда до конца последующего периода; для коэффициента, равного 0,003 мин$^{-1}$, оно должно быть менее 0,11 К. Температурное смещение термостата пропорционально температурному градиенту.

При плохом тепловом контакте крышки калориметра с основной частью и резком изменении температуры в основной период может возникнуть неконтролируемый теплообмен с термостатом. Это также может продлить время, необходимое для достижения калориметром теплового равновесия. С другой стороны, крышка предотвращает потери теплоты при испарении воды из калориметра, поскольку она будет конденсироваться на внутренней стороне крышки, восстанавливая тепловое равновесие в калориметрической системе.

Теплообмен сводится к минимуму, если внешняя поверхность калориметра и внутренняя поверхность термостата остаются чистыми (полированными) и сухими. Коэффициент G тогда не должен изменяться между экспериментами более чем на 3 %. Большие отклонения могут указывать на неисправность мешалки.

В.3 Выбор температуры изолирующего кожуха

Хорошей практикой признается поддержание термостата изопериболического калориметра при температуре на 0,2—0,4 К выше конечной температуры испытания. Таким образом, калориметр будет холоднее на протяжении всего эксперимента, что позволит минимизировать потери на испарение, что особенно важно, если у калориметра нет крышки.

То же правило применимо к калориметрам со статическим кожухом.

В.4 Периоды оценки

В.4.1 Начальное устойчивое состояние и предварительный период

Необходимо подождать несколько мин, чтобы различные компоненты собранного калориметра достигли одинаковой температуры после включения мешалки, прежде чем снимать показания температуры с интервалом в 1 мин. Предварительный период начинается в тот момент, как только калориметр достигает устойчивого состояния с точки зрения скорости температурного смещения. Приращения температуры между измерениями не должны отличаться более чем на 0,002 К/мин. Предварительного периода в 5 мин (6 показаний, 5 приращений) должно быть достаточно, чтобы установить значение начальной скорости смещения $g_i = dT/dt$.

Примечание — Зависимость температуры калориметра от времени в целом является экспоненциальной, асимптотически приближающейся к T_∞. Однако в течение 10 мин или менее кривизна незначительна, за исключением случаев большого температурного градиента, превышающего 5 К, в сочетании с большим значением коэффициента G, превышающим 0,005 мин$^{-1}$.

Заряд поджигается непосредственно после снятия последнего показания температуры в течение предварительного периода.

В.4.2 Продолжительность основного периода и последующий период

Последующий период начинается, если все части калориметра достигли одинаковой температуры после сгорания образца, т. е. если калориметр достиг нового устойчивого состояния с точки зрения температурного смещения. Время, необходимое для того, чтобы общее количество выделившейся теплоты распределилось равномерно, зависит от схемы перемешивания и эффективности мешалки. Продолжительность основного (реакционного) периода должна быть выбрана таким образом, чтобы обеспечивалось выравнивание температуры.

Начало последующего периода определяют в серии калибровочных экспериментов и принимают за время, когда в последующие 5 мин среднее отклонение приращений температуры за 1 мин не превышает 0,001 К. Продолжительность основного периода — это среднее значение продолжительности основного периода, определенное из пяти калибровочных экспериментов, округленное до ближайшей мин. Она не должна превышать 10 мин. Продолжительность основного периода отдельных экспериментов не должна различаться более чем на 2 мин.

Продолжительность основного периода должна быть одинаковой при калибровке и при анализе образцов топлива. Если предполагается большой диапазон изменений, рекомендуют установить продолжительность основного периода при больших значениях θ.

Продолжительность последующего периода должна составлять от 5 до 7 мин, чтобы установить окончательную скорость смещения g_f и рассчитать утечку тепла ΔT_{ex}.

В.5 Расчет корректируемого повышения температуры θ

В.5.1 Общие положения

Наблюдаемое повышение температуры ($T_f - T_i$) представляет собой сумму корректируемого повышения температуры θ, вызванного процессами в калориметре камеры сгорания и утечек тепла ΔT_{ex}, теплового эффекта от обмена с термостатом (включая эффект от мощности перемешивания). Показания времени и температуры, снятые в течение предварительного, основного и последующего периодов, содержат информацию, необходимую для оценки ΔT_{ex}, их определяют по формуле

$$\theta = T_f - T_i - \Delta T_{ex}. \quad (B.5)$$

Если вести расчет через скорость температурного смещения за время анализа, то рассчитывают по формулам:

$$g_i = \left(\frac{dT}{dt}\right)_i = G\left(T_\infty - T_{mi}\right), \tag{В.6}$$

$$g_f = \left(\frac{dT}{dt}\right)_f = G\left(T_\infty - T_{mf}\right). \tag{В.7}$$

В результате коэффициент изменения температуры G определяют по формуле

$$G = \frac{g_i - g_f}{T_{mf} - T_{mi}}, \tag{В.8}$$

где g_i — скорость смещения в начальном периоде, К/мин;

g_f — скорость смещения в последующем (конечном) периоде, К/мин;

T_{mf} — средняя температура в последующем периоде, °С;

T_{mi} — средняя температура в предшествующем периоде, °С.

Температура может выражаться в иных единицах (см. *11.6.1*).

g_i и g_f являются мерой наклона для линейной регрессии, оптимизированной по методу наименьших квадратов значений времени и температуры для предшествующего и последующего периодов соответственно. Они считаются равными средним значениям приращений температуры в 1-минутном интервале.

В.5.2 Метод Реньо-Пфаундлера

Динамику показаний времени-температуры в основной период, снятых через равные промежутки времени (например, 1 мин), ΔT_{ex} определяют по формуле

$$\Delta T_{ex} = G\int_{t_i}^{t_f}\left(T_\infty - T\right)dt = \left[g_f + G\left(T_{mf} - T_m\right)\right]\cdot\left(t_f - t_i\right), \tag{В.9}$$

где T_m — интегральная средняя температура, вычисляемая по формуле

$$T_m = \frac{1}{n}\left[\frac{T_0 + T_n}{2} + \sum_{k=1}^{n-1} T_k\right], \tag{В.10}$$

где n — количество интервалов в основном периоде;

$T_0 (= T_i)$ — температура в начале основного периода;

$T_1, T_2, \ldots, T_k, \ldots T_n$ — последовательные показания температуры, снятые в течение основного периода;

$T_n (= T_f)$ — температура в конце основного периода;

t_i и t_f — время в начале и конце основного периода соответственно;

k — изменяется в диапазоне от 1 до $n - 1$.

В.5.3 Метод экстраполяции Дикинсона

Целью метода экстраполяции Дикинсона является нахождение времени t_x, чтобы удовлетворить условиям уравнения

$$g_i\left(t_x - t_i\right) + g_f\left(t_f - t_x\right) = G\int_{t_i}^{t_f}\left(T_\infty - T\right)dt = \Delta T_{ex}. \tag{В.11}$$

Условие достигается, если заштрихованные области a и b на рисунке В.1 имеют одинаковый размер, корректируемое повышение температуры рассчитывают по формуле

$$\theta = T_f - T_i - g_i(t_x - t_i) - g_f(t_f - t_x) = T_f^* - T_i^*, \tag{В.12}$$

где g_i и g_f — скорости смещения при t_i и t_f соответственно.

Для реакции горения форма кривой «время — температура» близка к экспоненциальной, что означает, что t_x — это время, когда изменение температуры $(T_x - T_i)$ составляет 0,6 от общего (наблюдаемого) повышения температуры $(T_f - T_i)$. Величина $(t_x - t_i)$ изменяется в зависимости от скорости реакции горения типа топлива, к которому относится аналитический образец.

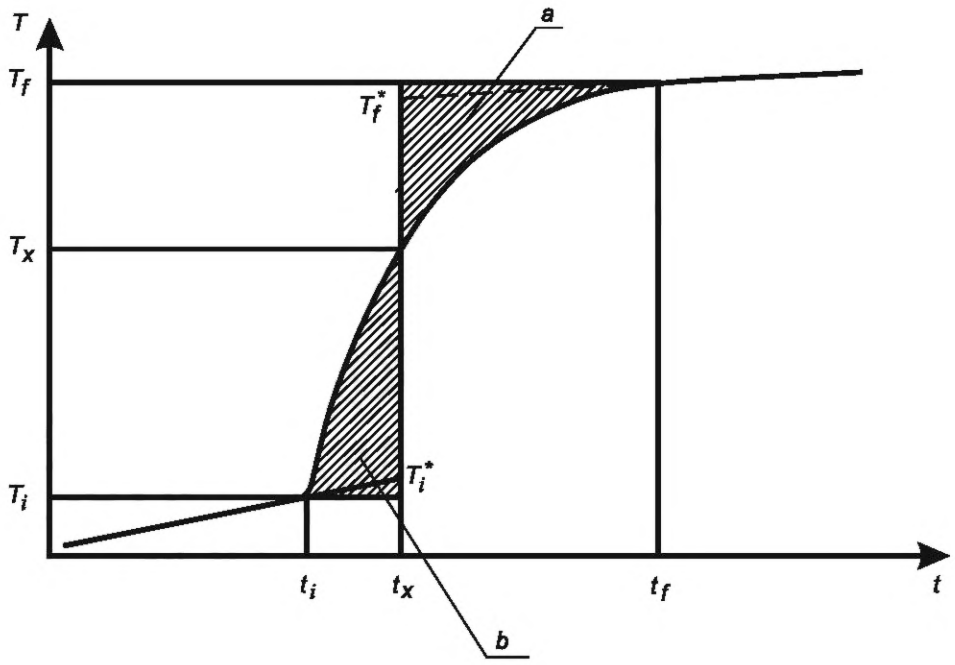


Рисунок В.1 — Экстраполяция Дикинсона

Приложение С
(обязательное)

Автоматизированные калориметры для анализа образцов твердого топлива

С.1 Прибор

Среди автоматизированных калориметров есть типы приборов, которые соответствуют физически четко определенному калориметру, параметры и характеристики которого подчиняются теории тепловых процессов, а также типы приборов, характеристики которых необходимо устанавливать опытным путем.

В первом случае при калибровке и анализе образцов топлива для получения надежных результатов не требуется строго соблюдать одинаковые условия (например, количества выделяющейся теплоты). Кроме того, теоретическое значение эффективной теплоемкости калориметра ε, как правило, остается постоянным в течение длительного времени.

Во втором случае также можно получить результаты с требуемой точностью, если повторяемость результатов находится в установленных пределах, а оператор строго придерживается ограничений при выборе рабочих условий. Обычно калориметр такого типа требует более частых (ежедневных) калибровок.

Анероидные системы (см. *8.1*) удобны для автоматизированной работы, поскольку циркуляция воды отсутствует, что устраняет тепловой эффект испарения. Обычно они работают как адиабатические или квазиадиабатические системы, но могут быть и изопериболического типа. Для них характерна небольшая теплоемкость, что приводит к большим подъемам температуры калориметра, это обеспечивает измерение с относительно высоким разрешением. Однако большие подъемы температуры увеличивают риск появления систематического отклонения, кроме того, сложно достичь равномерной температуры поверхности калориметра во время сжигания. Для уменьшения негативного эффекта ограничивается масса образца, который должен при этом сохранять свою репрезентативность (быть подобным).

В некоторых случаях стабильно работающие калориметрические системы позволяют проводить анализ в динамическом режиме, т. е. через несколько мин после начала главного периода возможно предсказать конечную температуру и значение корректируемого повышения температуры θ, не снижая при этом точности результатов.

С.2 Калибровка

Эффективную теплоемкость ε определяют как указано в разделе *11*.

Производитель прибора может указать условия камеры сгорания (соотношение массы образца к объему камеры, количество добавляемой воды, давление кислорода), которые значительно отличаются от установленных в *11.2.1*. Если эти условия работы приводят к изменению теплоты сгорания бензойной кислоты более чем на 5 Дж/г, то теплоту сгорания бензойной кислоты пересчитывают с помощью корректирующих коэффициентов для новых условий, скорректированное значение используют для вычисления ε.

Добавленное количество воды в камеру сгорания может быть довольно малым (или даже нулевым), но должно быть одинаковым как при калибровке, так и при всех анализах образцов топлива.

Эталонная температура испытаний (равная конечной температуре T_f основного периода) должна поддерживаться одинаковой в пределах ±1 К во всех испытаниях. При необходимости ее можно выбирать произвольно в пределах 10 К от эталонной температуры 25 °С, что не оказывает серьезного влияния на определяемые значения теплоты сгорания топлива. Отклонение свыше 5 К от 25 °С должно быть указано в отчете об испытаниях.

Примечание — Расчет в *11.6.1*, *11.6.2* и *12.3.2* относится к условиям — 25 °С.

Некоторые приборы следует калибровать, применяя различные навески бензойной кислоты с двукратной максимальной разницей масс. При корректном выполнении это обеспечит гибкость при последующих анализах топлива. Необходимо установить действительный рабочий диапазон эффективной теплоемкости ε (см. *11.3*). Если установленный диапазон ограничивает количество выделяющейся теплоты, следует тщательно следить за его соблюдением при проведении дальнейших испытаний.

Для приборов, требующих частой калибровки, производители предоставляют гранулы бензойной кислоты соответствующей массы с установленным значением теплоты сгорания. Как правило, эти гранулы не подходят в качестве калибровочного эталона (см. *6.5* и *11.2*), но удобны для повседневного использования. Альтернативной калибровкой является проведение серии измерений на гранулированном образце сертифицированной бензойной кислоты через регулярные интервалы времени и когда используют новую партию. Среднее значение серии из пяти сжиганий с примерно одинаковой массой образца не должно отличаться более чем на 50 Дж/г от сертифицированного значения, пересчитанного, если применимо, на фактические условия камеры сгорания.

Примечание — Некоторые приборы требуют предварительной подготовки путем сжигания нескольких образцов для получения стабильных результатов. Для этой цели можно использовать практически любую бензойную кислоту (гранулированную) или вспомогательный материал, поддерживающий горение (см. 10.1). Результаты этих испытаний не учитывают.

Анализ сертифицированной бензойной кислоты в качестве неизвестного образца является наиболее удобным способом проверки работоспособности калориметра (см. *11.3*).

С.3 Требования к точности калибровки

Значения эффективной теплоемкости ε для отдельных калибровочных испытаний должны быть напечатаны или отражены на дисплее, Дж/К, или на другую условную единицу температуры вместе со значениями θ, представленными в таких же единицах. Требования к точности результатов приведены в *11.7*.

В некоторых калориметрических системах обнаруживаются значительные расхождения в результатах отдельных измерений ε. В этом случае в качестве значения эффективной теплоемкости калориметра принимают среднее между значением ε последнего калибровочного испытания и средним значением ε предыдущих калибровочных испытаний. В этом случае отдельные значения ε не могут быть использованы для оценки точности измерений. Вместо этого следует в течение одного-двух дней провести серию отдельных измерений, используя в качестве пробы эталонную бензойную кислоту. Для серии из пяти анализов бензойной кислоты стандартное отклонение не должно превышать 0,20 %. Среднее значение теплоты сгорания не должно отличаться больше 50 Дж/г от значения, указанного в сертификате (см. С.2).

С.4 Сопоставимость калибровки и анализов образцов топлива

Проводят в соответствии с разделом *12*, с учетом возможной необходимости учета тепловых эффектов сгорания запала и/или побочных реакций, таких как образование азотной кислоты (см. *11.6.1*).

В автоматизированных калориметрах при обработке результатов обычно не учитывают состав материалов, из которых изготовлены тигли, а также их массу.

В анероидных системах или системах, работающих при постоянной массе воды, тепловой эффект от разницы в теплоемкости отдельных тиглей рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \frac{\theta \cdot \Delta C}{m_1}, \tag{С.1}$$

где ΔC — разница теплоемкостей ($m_{cr} \cdot c_{p,cr}$) тиглей, используемых в калибровочных испытаниях и анализах образцов топлива;

m_1 — масса навески топлива.

Для калориметров с постоянной общей массой (см. *11.6.2*) тепловой эффект рассчитывают по формуле

$$\varepsilon = \frac{\theta \cdot \Delta m_{cr} \cdot c_{p,aq}}{m_1}. \tag{С.2}$$

Главной задачей является оптимизация всех условий в калориметре для достижения полного сгорания топлива.

С.5 Ведение отчетов испытаний

Алгоритм оценки высшей теплоты сгорания при постоянном объеме $g_{V,gr}$ для анализируемого образца описан в *12.4*. Значение должно быть указано в Дж/г или в иных подходящих единицах.

Напечатанная или иным образом записанная информация об отдельном эксперименте должна позволять пользователю проверять расчеты, начиная со значений ε, θ, массы образца, запальника и любого вспомогательного материала, поддерживающего горение. Должны быть приведены используемые формулы из руководства по эксплуатации прибора. Используемые в расчетах справочные величины должны быть идентифицируемы. Должна быть обеспечена возможность вносить в программу обработки результатов необходимые изменения, связанные с изменением процедуры, а также с изменением теплоты сгорания эталонной бензойной кислоты в калибровочных испытаниях. Должны быть четко установлены поправки, учитывающие теплоту сгорания запальника, теплоту побочных реакций и т. п.

Эталонную температуру испытаний определяют с точностью до 0,2 К.

С.6 Требования к точности анализа образцов топлива

Требования к точности результатов параллельных определений, а именно предел повторяемости и воспроизводимости представлены в разделе *13*.

Приложение D
(обязательное)

Теплота сгорания топлива с учетом удаленных золообразующих частиц

В настоящем разделе рассматривают определение теплоты сгорания до удаления внешних золообразующих частиц из образца твердого топлива из коммунальных отходов. Для проведения расчетов необходимо знать исходное состояние материала, т. е. содержание влаги.

Общее содержание влаги в образце в полученном состоянии до удаления золообразующих частиц, %, рассчитывают по формуле

$$M_{tot} = M_p + M_{ad}\frac{\left(100 - M_p - A_{rac}\right)}{100}, \quad (D.1)$$

где M_p — массовая доля воды, удаленной после первой сушки (если применимо) общего полученного образца до удаления золообразующих частиц, %;

M_{ad} — содержание влаги в образце после анализа и после удаления золообразующих частиц, %;

A_{rac} — массовая доля удаленных золообразующих частиц, %, которую рассчитывают по формуле

$$A_{rac} = 100 \cdot \frac{m_{rac}}{m_{ar}}, \quad (D.2)$$

где m_{rac} — масса удаленных золообразующих частиц из полученного образца, г;

m_{ar} — масса образца материала в полученном состоянии, г.

Высшую теплоту сгорания сухого образца в состоянии «как получено», включающего в себя золообразующие частицы, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{V,gr,ar,db} = \frac{100 - M_{tot} - A_{rac}}{100 - M_{tot}} \cdot q_{V,gr,ad,db}, \quad (D.3)$$

где $q_{V,gr,ad,db}$ — высшая теплота сгорания сухого образца в аналитическом состоянии, Дж/г.

Высшую теплоту сгорания влажного образца в состоянии «как получено», включающего в себе золообразующие частицы, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{V,gr,ar,wb} = \frac{100 - M_{tot} - A_{rac}}{100 - M_{tot}} \cdot q_{V,gr,ad,db}, \quad (D.4)$$

где $q_{V,gr,ad,db}$ — высшая теплота сгорания сухого образца в состоянии «как получено», без удаления золообразующих частиц, Дж/г.

Низшую теплоту сгорания при постоянном давлении сухого образца в состоянии «как получено», включающего в себе золообразующие частицы, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{p,net,ar,db} = \frac{100 - M_{tot} - A_{rac}}{100 - M_{tot}} \cdot q_{p,net,ad,db}, \quad (D.5)$$

где $q_{p,net,ad,db}$ — низшая теплота сгорания при постоянном давлении, сухого образца в состоянии «как получено», без удаления золообразующих частиц, Дж/г.

Низшую теплоту сгорания при постоянном давлении образца в состоянии влажности «как получено», включающего в себе золообразующие частицы, Дж/г, рассчитывают по формуле

$$q_{p,net,ar,wb} = \frac{100 - M_{tot} - A_{rac}}{100 - M_{tot}} \cdot q_{p,net,ad,db} - L_{vap}\frac{M_{tot}}{100}, \quad (D.6)$$

где $q_{p,net,ad,db}$ — высшая теплота сгорания сухого образца в состоянии «как получено», без удаления золообразующих частиц, Дж/г;

L_{vap} — теплота испарения воды при эталонной температуре, Дж/г.

Приложение Е
(обязательное)

Перечень параметров и процедур, контролируемых при проведении калориметрических испытаний

Е.1 Введение

В настоящем приложении представлена информация, необходимая оператору при подготовке и проведении определения теплоты сгорания твердого топлива, включая калибровочные испытания, с использованием различного типа калориметров. Расчетные формулы приведены в основной части настоящего стандарта.

Основные параметры эксперимента, общие для всех типов калориметров с камерой сгорания, приведены в Е.2. В Е.3 содержится информация, относящаяся к использованию адиабатических калориметров. Е.4 касается работы изопериболических калориметров, а Е.5 — работы автоматизированных калориметров. Калориметры со статическим кожухом рассматривают как изопериболические системы.

В настоящем приложении в скобках указаны номера разделов и подразделов основного текста или приложений А, В, С. Основная калориметрическая процедура описана в разделе *10*. Процедуры калибровки приведены в разделе *11*. Испытания твердого топлива из коммунальных отходов и вычисление результатов — в разделе *12*. Дополнительная информация приведена в следующих разделах:

- для адиабатических калориметров — в приложении А и Е.3;
- для изопериболических калориметров со статическим кожухом — в приложении В и Е.4;
- для других типов калориметров — в приложении С и Е.5.

Е.2 Учет основных параметров эксперимента

Е.2.1 Условия калибровки

Основные параметры, устанавливаемые при калибровке и соблюдаемые при последующих испытаниях топлива:

- объем камеры сгорания V_{bomb}, дм^3;
- масса навески бензойной кислоты m_{ba}, г;
- масса воды, добавляемой в камеру сгорания m_{aq} (или объем V_{aq}, см^3), г;
- начальное давление кислорода p_0, МПа;
- эталонная температура t_{ref}, °С.

Пересчет теплоты сгорания бензойной кислоты на реальные условия эксперимента. Значение теплоты сгорания бензойной кислоты, полученное при пересчете, используют при расчете эффективной теплоемкости калориметра ε (информацию о пересчете приводят в сертификате бензойной кислоты, см. также раздел *11*).

Теплота сгорания бензойной кислоты, указанная в сертификате, выраженная в Дж/г, установлена при следующих условиях:

- отношение (m_{ba}/V_{bomb}) равно 3,0 г/дм^3;
- отношение (V_{aq}/V_{bomb}) равно 3,0 см^3/дм^3;
- значение p_0 равно 3,0 МПа;
- значение t_{ref} равно 25 °С.

Пересчет теплоты сгорания, указанной в сертификате, проводят по формуле, приведенной в сертификате. Таким образом получают значение высшей теплоты сгорания эталонной бензойной кислоты в реальных условиях сжигания $q_{V,ba}$, Дж/г.

Е.2.2 Количество воды в калориметре:

a) при постоянной массе воды в калориметрическом сосуде: масса воды в калориметрическом сосуде, г;

b) при постоянной общей массе калориметрического сосуда: общая масса (калориметрический сосуд + вода + + камера сгорания), г.

Е.2.3 Дополнительные параметры, которые необходимо учитывать:

- длина проволоки для зажигания l_{wire}, см, или константа Q_{ign}, Дж;
- масса запальника m_{fuse}, г, или константа Q_{fuse}, Дж.

Требуется решение экспериментатора об учете поправки на теплоту образования азотной кислоты Q_N для каждого испытания путем анализа продуктов сгорания либо принятии этой поправки за постоянную величину (не обязательно одинаковую для испытаний бензойной кислоты и образцов топлива).

Е.3 Адиабатические калориметры

Е.3.1 Определение корректируемого повышения температуры θ

Выполняют необходимые процедуры настройки для достижения адиабатических условий (см. А.3.1 и А.3.2).

Определяют эффективную теплоемкость калориметра и выбирают массу пробы, после чего делают прогноз ожидаемого повышения температуры Δt, чтобы определить начальную температуру.

Приводят калориметр к начальному равновесному состоянию (см. А.4).

Проводят серию испытаний для определения продолжительности главного периода (см. *11.5* и А.4).

По результатам измерений температуры во времени (T_k, t_k) для нескольких сжиганий бензойной кислоты вычисляют для каждого отдельного испытания корректируемое повышение температуры θ при наличии смещения температуры в конце главного периода или без него (см. А.5).

Е.3.2 Определение эффективной теплоемкости калориметра ε

Эффективную теплоемкость ε определяют для отдельных калибровок.

Для калориметров с постоянной массой воды [см. Е.2, а)] ε вычисляют по формуле (6).

Для калориметров с постоянной общей массой [см. Е.2, б)] ε_0 вычисляют по формуле (9).

Вычисляют среднее значение $\varepsilon_{(n)}$ или $\varepsilon_{0(n)}$ соответственно и проверяют полученные результаты на соответствие к требованиям по точности (см. *11.7*).

Прибор откалиброван, установлены основные параметры испытаний и прибор готов для анализов образцов топлива.

Значения справочных величин, необходимые для расчетов, приведены в *11.6.1*.

Е.3.3 Определение высшей теплоты сгорания при постоянном объеме

Проводят сжигание навески топлива из бытовых отходов в соответствии с инструкциями (см. *11.2* и *12.3*). θ вычисляют так же, как при калибровочных испытаниях.

Для калориметров с постоянной массой воды [см. Е.2, а)] значение $q_{V,gr}$ вычисляют по формуле (12).

Для калориметров с постоянной общей массой [см. Е.2, б)] значение $g_{V,gr}$ вычисляют по формуле (20), а значение ε_0 — по формуле (21).

Используют тигли, которые наилучшим образом подходят для сжигания навески аналитической пробы.

Значения справочных величин, необходимые для расчетов, приведены в *11.6.1* и *12.3.2*.

Е.4 Изопериболические калориметры

Е.4.1 Определение корректируемого повышения температуры

Устанавливают температуру воды в термостате, которая выбрана для испытаний (см. В.3).

Оценив эффективную теплоемкость калориметра и выбрав массу пробы, делают прогноз ожидаемого повышения температуры Δt, чтобы определить начальную температуру.

Определяют условия начального равновесного состояния калориметра и принимают решение о продолжительности начального периода или начального периода равномерного подъема температуры (см. В.4.1). Проводят серию экспериментов для определения продолжительности основного периода (см. В.4.2, *10.2*—*10.5*, *11.5*).

По результатам измерений температуры во времени (T_k, t_k) для нескольких сжиганий бензойной кислоты вычисляют для каждого отдельного испытания корректируемое повышение температуры θ, используя метод Реньо-Пфаундлера или метод экстраполяции Дикинсона (см. В.5.2 и В.5.3).

Е.4.2 Определение эффективной теплоемкости

Эффективную теплоемкость калориметра ε вычисляют для отдельных калибровочных испытаний по формуле (6) или (9).

Вычисляют среднее значение $\varepsilon_{(n)}$ или $\varepsilon_{0(n)}$ соответственно и проверяют полученные результаты на соответствие к требованиям по точности (см. *11.7*).

Прибор откалиброван, установлены основные параметры испытаний и прибор готов для анализов образцов топлива.

Е.4.3 Определение высшей теплоты сгорания при постоянном объеме

Сжигают навески топлива в соответствии с *12.2* и *12.3*. Значение θ вычисляют так же, как при калибровочных испытаниях.

Вычисляют высшую теплоту сгорания при постоянном объеме $q_{V,gr}$ по формуле (12) или (20).

Е.5 Автоматизированные калориметры для сжигания

Эксплуатируют калориметр в соответствии с инструкциями. Корректируемое повышение температуры θ обычно выводится системой автоматически.

Необходимо убедиться, что для теплоты сгорания калибровочного эталона в условиях сжигания (см. Е.2) при оценке наклона линейной регрессии калибровки используется правильное значение.

Необходимо убедиться, что соблюдаются требования к точности. При необходимости проверяют систему, сжигая бензойную кислоту как неизвестное вещество. Должны соблюдаться любые ограничения, установленные производителем по массе сжигаемого образца.

Определяют допустимый рабочий диапазон для последующих измерений.

Проверяют расчеты с учетом поправок на дополнительные тепловые эффекты. Если переводная поправка серной кислоты в диоксид серы (Q_S/m_1) уже учтена системой, необходимо использовать значение, указанное в *12.3.2*.

Приложение F
(справочное)

Примеры, иллюстрирующие основные расчеты, приведенные в настоящем стандарте, при работе на автоматизированном адиабатическом калориметре

F.1 Расчет высшей теплоты сгорания при постоянном объеме

Таблица F.1 — Результаты, полученные при калибровке

m_{ba}, г	t_i, К	t_f, К	θ, К	$Q_{f\,use}$, Дж	Q_{ign}, Дж	NaOH, см^3	Q_N, Дж	ε, Дж/К
1,0282	1,059	4,102	3,043	0	21,5	6,5	39,0	8962
1,0525	0,454	3,568	3,114	0	21,5	5,9	35,4	8963
1,0019	0,892	3,859	2,967	0	21,5	6,4	38,4	8957
1,0229	0,942	3,970	3,028	0	21,5	5,7	34,2	8959
1,0146	0,373	3,375	3,002	0	21,5	6,4	38,4	8964

средняя величина $\varepsilon_{(n)}$ = 8961 Дж/К.
$q_{V,ba}$ = 26 465 Дж/г.
l_{wire} = 10 см; сгорает 8 см проволоки (q_{ign} = 2,69 Дж/см).
Запал не использовали.
NaOH [c = 0,1 моль/дм^3].

F.1.1 Корректируемое повышение температуры

Корректируемое повышение температуры θ равно непосредственно наблюдаемому подъему, т. е. разнице начальной и конечной температур ($t_f - t_i$).

F.1.2 Расчет эффективной теплоемкости ε

Эффективную теплоемкость ε вычисляют путем деления общего количества теплоты, выделившегося в результате процессов, происходящих в камере сгорания (1,0282 · 26 464 + 21,5 + 39,0) на подъем температуры θ (3,043), т. е. ε = 8962 Дж/К.

F.1.3 Расчет высшей теплоты сгорания

При сжигании приблизительно 1 г твердого топлива из коммунальных отходов параметры испытания были следующие:

$$m_1 = 1{,}1924 \text{ г}; \; Q_{fuse} = 0.$$

$$l_{wire} = 8 \text{ см}; \; Q_{ign} = 21{,}5 \text{ Дж}.$$

$$\theta = 2{,}63 \text{ К}; \; Q_{N,S} = 29{,}4 \text{ Дж}.$$

Поправку на теплоту образования азотной кислоты, включающую часть поправки на теплоту образования серной кислоты $Q_{N,S}$, определяют титрованием раствором NaOH (см. *12.3.2*).

Высшую теплоту сгорания аналитической пробы топлива из коммунальных отходов рассчитывают как произведение ($\varepsilon_{(n)} \cdot \theta$) за вычетом поправок на теплоту сгорания запальной проволоки и на теплоту образования азотной кислоты, деленное на массу навески m_1, и рассчитывают по формуле

$$q_{V,gr} = \frac{8961 \cdot 2{,}630 - 21{,}5 - 29{,}4}{1{,}1924} = 19\,722 \; \frac{\text{Дж}}{\text{г}}, \qquad \text{(F.1)}$$

где *вместо* $\varepsilon_{(n)}$ используют значение ε.

Массовая доля серы в аналитической пробе топлива из коммунальных отходов составляет 0,02 %. Поправка на теплоту разложения водного раствора серной кислоты до газообразного диоксида серы, которую необходимо вычесть из значения 19 722 Дж/г, составляет 0,02 · 57 = 1 Дж/г.

Высшая теплота сгорания аналитической пробы топлива из бытовых отходов при постоянном объеме $q_{V,gr}$ составляет 19 721 Дж/г.

Массовая доля общей влаги в анализируемом топливе из коммунальных отходов w_t составляет 40,0 %; массовая доля аналитической влаги w_a — 3,0 %.

Высшую теплоту сгорания сухой пробы при постоянном объеме (на сухое состояние) рассчитывают по формуле

$$q_{V,gr,d} = 19\,721 \frac{100}{100 - 3{,}0} = 20\,330 \text{ Дж/г} \text{ или } 20{,}33 \text{ МДж/кг}. \qquad \text{(F.2)}$$

Для исходного (влажного, в состоянии поставки) образца твердого топлива из коммунальных отходов высшая теплота сгорания при постоянном объеме составляет

$$q_{V,gr,ar} = 20\,330 \cdot (1 - 0{,}01 \cdot 40{,}0) = 12\,198 \text{ Дж/г или } 12{,}20 \text{ МДж/кг}. \quad \text{(F.3)}$$

F.2 Расчет высшей теплоты сгорания при постоянном давлении

Если твердое топливо из коммунальных отходов сжигают в атмосфере кислорода при постоянном давлении, а не при постоянном объеме, как в изолированной камере сгорания, объем газовой фазы меняется. Водород топлива, реагируя с газообразным кислородом, образует жидкую воду, что приводит к уменьшению объема системы. Углерод топлива реагирует с газообразным кислородом, образуя равный объем газообразного диоксида углерода, следовательно, изменения объема системы не происходит. За счет кислорода и азота топлива происходит увеличение объема газообразной фазы.

Изменение объема газовой фазы Δn_g (моль/г пробы), происходящее при сгорании топлива из бытовых отходов, рассчитывают по формуле

$$\Delta n_g = 0{,}01\left[-\frac{0{,}5 \cdot w_{(H)}}{2{,}016} + \frac{w_{(O)}}{31{,}999} + \frac{w_{(N)}}{28{,}013}\right], \quad \text{(F.4)}$$

где $w_{(H)}$, $w_{(O)}$ и $w_{(N)}$ — массовые доли (%) общего водорода, кислорода и азота в твердом топливе из коммунальных отходов соответственно, рассчитанные на состояние топлива, для которого проводят пересчет высшей теплоты сгорания при постоянном объеме на высшую теплоту сгорания при постоянном давлении.

Разницу между высшей теплотой сгорания при постоянном объеме и при постоянном давлении можно оценить работой (энергией), которую производит среда для сохранения постоянства давления. Для того, чтобы определить эту работу, значение Δn_g следует умножить на T_{ref}, заменяя изменение объема (моль/г пробы) на изменение энергии (Дж/г пробы). Здесь T_{ref} — эталонная температура при определении теплоты сгорания, равная 25 °С.

Для удобства используют значения в сухом состоянии, чтобы показать соотношение между высшей теплотой сгорания при постоянном давлении и при постоянном объеме

$$q_{p,gd,d} = q_{V,gr,d} + \{6{,}15 \cdot w_{(H)d} - 0{,}8 \cdot [w_{(O)d} + w_{(N)d}]\}, \quad \text{(F.5)}$$

где $w_{(H)d}$, $w_{(O)d}$ и $w_{(N)d}$ имеют то же значение, что и в 13.2 $w_{(H)}$, $w_{(O)}$ и $w_{(N)}$ не содержат вкладов минерального вещества образца топлива. Неопределенность, вносимая заменой $w_{(H)d}$, $w_{(O)d}$ и $w_{(N)d}$ пренебрежимо мала. Коэффициент для $w_{(N)d}$ равен 0,9, но может быть принят таким же, как и для кислорода, поскольку массовые доли невелики.

F.3 Расчет низшей теплоты сгорания

F.3.1 Низшая теплота сгорания при постоянном объеме

Теплота испарения воды при постоянном объеме и температуре 25 °С составляет 41,53 кДж/моль. Это соответствует значению 206,0 Дж/г пробы в расчете на 1 % водорода в пробе топлива или 23,05 Дж/г пробы в расчете на 1 % воды в пробе топлива.

Низшую теплоту сгорания сухой пробы топлива при постоянном объеме рассчитывают из соответствующей высшей теплоты сгорания по формуле

$$g_{V,net,d} = g_{V,gr,d} - 206{,}0 \cdot w_{(H)d}, \quad \text{(F.6)}$$

где $w_{(H)d}$ — массовая доля водорода в сухом топливе, % (см. *13.2*).

Низшую теплоту сгорания топлива с массовой долей общей влаги M (например, в состоянии «как получено» M_{ar}) при постоянном объеме рассчитывают по формуле

$$q_{V,net,M} = [q_{V,gr,d} - 206{,}0 \cdot w_{(H)d}](1 - 0{,}01 \cdot M) - 23{,}05 \cdot M. \quad \text{(F.7)}$$

F.3.2 Низшая теплота сгорания при постоянном давлении

Теплота испарения воды при постоянном давлении и температуре 25 °С составляет 44,01 кДж/моль. Это соответствует значению 218,3 Дж/г пробы в расчете на 1 % водорода в пробе топлива или 24,43 Дж/г пробы в расчете на 1 % воды в пробе топлива.

Низшую теплоту сгорания сухого топлива при постоянном давлении рассчитывают исходя из высшей теплоты сгорания сухого топлива при постоянном объеме по формуле

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} + 6{,}15 \cdot w_{(H)d} - 0{,}8 \cdot [w_{(O)d} + w_{(N)d}] - 218{,}3 \cdot w_{(H)d} = q_{V,gr,d} - 212{,}2 \cdot w_{(H)d} - 0{,}8 \cdot [w_{(O)d} + w_{(N)d}]. \quad \text{(F.8)}$$

Для содержания влаги M (например, общее содержание влаги при поставке M_{ar}) низшую теплоту сгорания при постоянном давлении рассчитывают по формуле

$$q_{p,net,M} = \{q_{V,gr,d} - 212{,}2 \cdot w_{(H)d} - 0{,}8 \cdot [w_{(O)d} + w_{(N)d}]\} \cdot (1 - 0{,}01M) - 24{,}43 \cdot M. \quad \text{(F.9)}$$

F.4 Использование типичных или стандартных значений для расчета теплоты сгорания

Если отсутствуют верифицированные результаты анализов, определенных и охарактеризованных первичных образцов твердого топлива из коммунальных отходов, при расчетах высшей теплоты сгорания и низшей теплоты сгорания могут использоваться значения по умолчанию для вклада теплового эффекта сгорания водорода H, азота N, кислорода O и серы S.

Для смесей твердого топлива из коммунальных отходов определение содержания H, O, N, S, а также хлора Cl необходимо проводить одновременно с определением их теплоты сгорания.

Приложение *G*
(справочное)

Порядок действий при определении теплоты сгорания

На рисунке *G.1* показан порядок действий при определении теплоты сгорания твердого топлива из коммунальных отходов и соответствующие пункты и разделы настоящего стандарта.

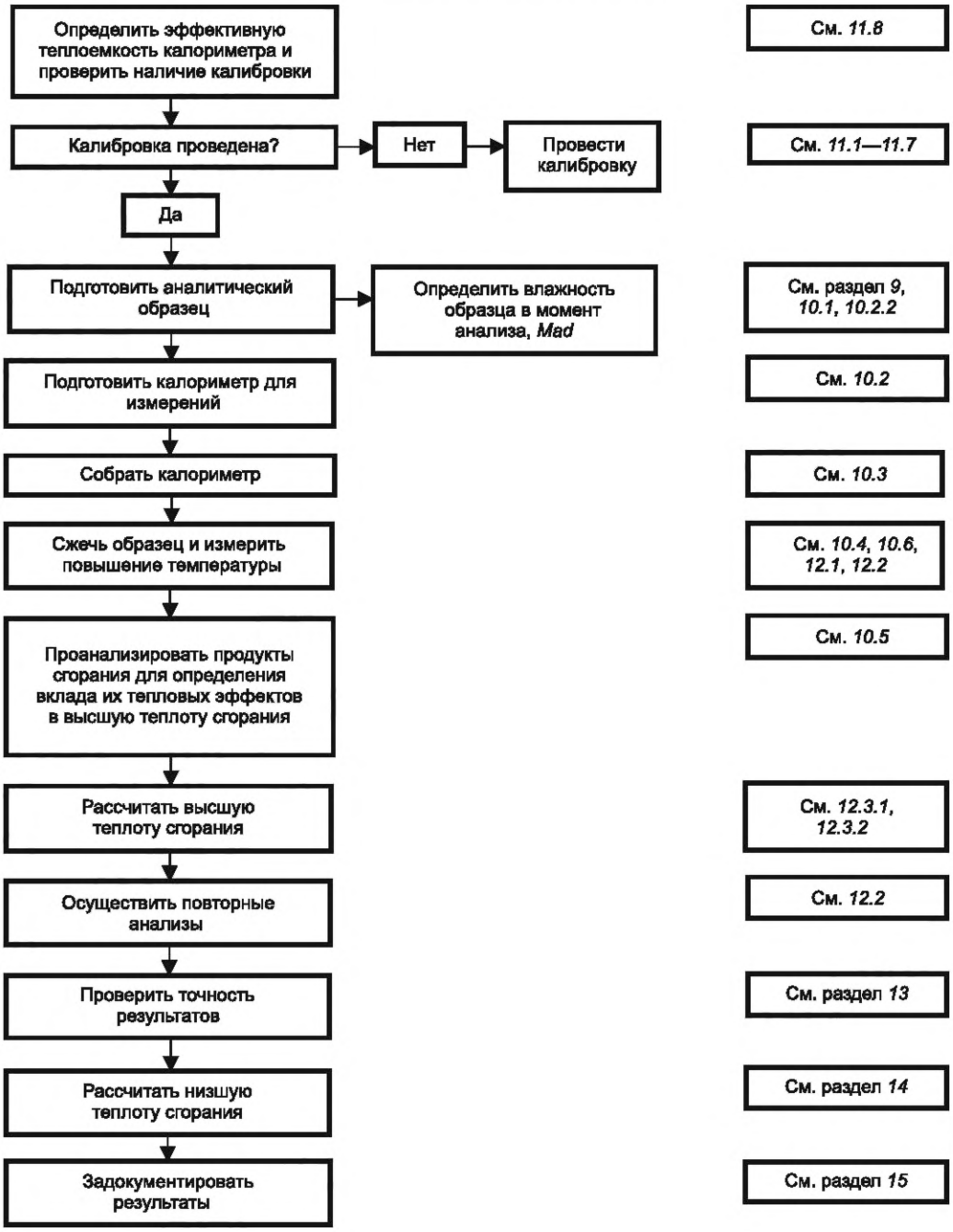
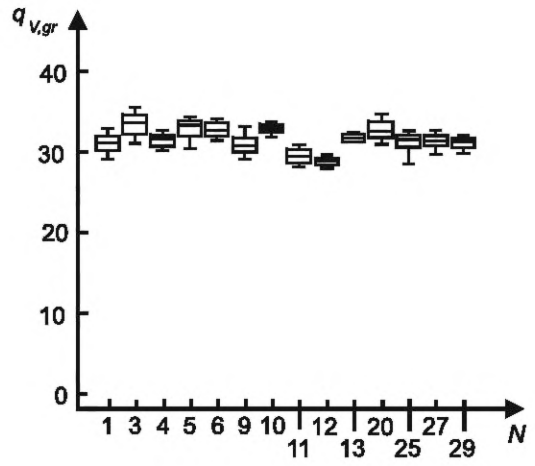


Рисунок *G.1* — Порядок действий при определении теплоты сгорания твердого топлива из коммунальных отходов

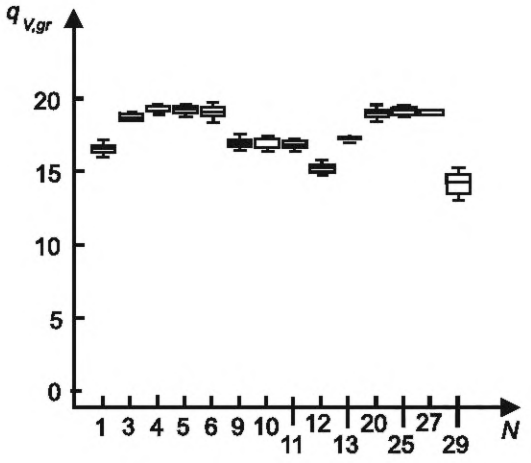
Приложение *Н*
(справочное)

Результаты межлабораторных тестов

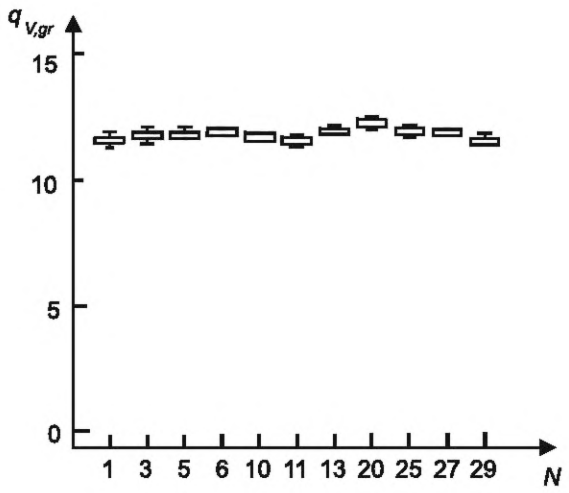
Статистическая оценка результатов межлабораторных испытаний проводилась в соответствии с *ГОСТ Р ИСО 5725-5*. Отклонения результатов испытаний между отдельными лабораториями для каждого типа образца показаны на рисунке *Н.1*.



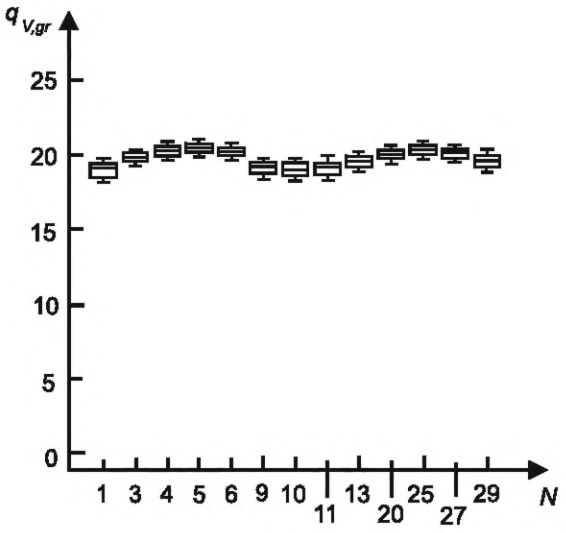
a) Измельченные автопокрышки



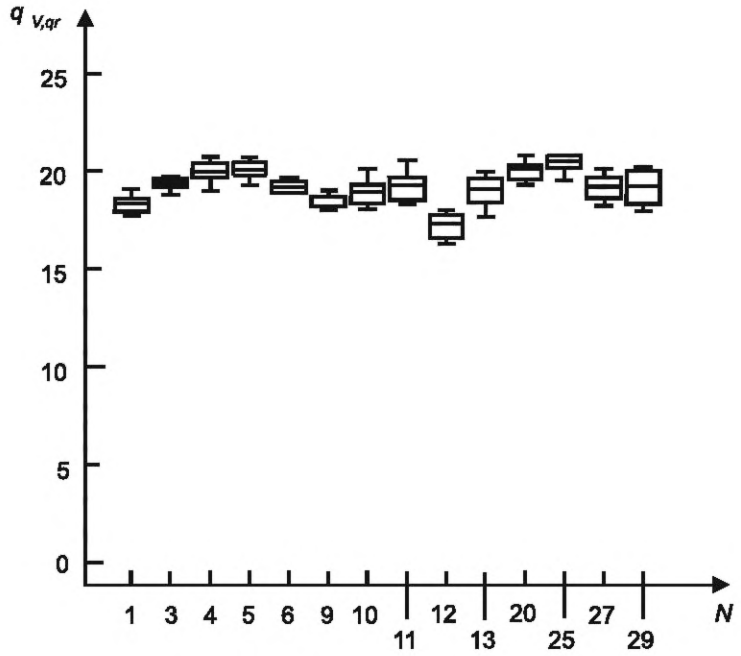
b) Отходы деревообработки



c) Высушенный ил



d) Коммунальные отходы



е) Мелкие кусочки пластика и бумаги

N — присвоенный номер лаборатории

Рисунок *Н.1* — Отклонения результатов испытаний между лабораториями для каждого типа образца

Приложение ДА
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного национального, межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 34092—2017 (ISO 16993:2015)	MOD	ISO 16993:2015 «Биотопливо твердое. Пересчет результатов анализа на различные состояния топлива»
ГОСТ Р 55133—2012 (CEN/TS 15358:2006)	MOD	CEN/TS 15358:2006 «Топливо твердое восстановленное. Системы менеджмента качества. Частные требования для их применения при производстве твердого восстановленного топлива»
ГОСТ Р 72266—2025 (ИСО 21644:2021)	MOD	ISO 21644:2021 «Твердое восстановленное топливо. Методы определения содержания биомассы»
ГОСТ Р 72270—2025 (ИСО 21660-3:2021)	MOD	ISO 21660-3:2021 «Топливо твердое из бытовых отходов. Определение содержания влаги методом сушки в шкафу. Часть 3. Влага при общем анализе пробы»
ГОСТ Р 72271—2025 (ИСО 21646:2022)	MOD	ISO 21646:2022 «Топливо твердое из бытовых отходов. Подготовка проб»

Примечание — В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

- MOD — модифицированные стандарты.

Приложение ДБ
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта

Таблица ДБ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 21654:2021
1 Область применения	1 Область применения
2 Нормативные ссылки	2 Нормативные ссылки
3 Термины и определения	3 Термины и определения
4 Обозначения	4 Принцип
5 Сущность метода (раздел 4)	4.1 Общая теплота сгорания
5.1 Высшая теплота сгорания (4.1)	4.2 Чистая теплота сгорания
5.2 Низшая теплота сгорания (4.2)	5 Реагенты
6 Реагенты (раздел 5)	6 Лабораторные условия
7 Лабораторные условия (раздел 6)	7 Приборы
8 Аппаратура (раздел 7)	7.1 Общие положения
8.1 Основное оборудование (7.1)	7.2 Вспомогательное оборудование
8.2 Вспомогательное оборудование (7.2)	7.3 Весы
8.3 Весы (7.3)	7.4 Термостат
8.4 Термостат (7.4)	8 Подготовка тестируемого образца
9 Подготовка аналитического образца (раздел 8)	9 Калориметрическая процедура
10 Определение количества теплоты (калориметрия) (раздел 9)	9.1 Общие положения
10.1 Общие положения (9.1)	9.2 Подготовка камеры сгорания к измерению
10.2 Подготовка камеры сгорания для измерения (9.2)	9.3 Сборка калориметра
10.3 Сборка калориметра (9.3)	9.4 Измерение реакции горения и температуры
10.4 Реакция горения и измерения температуры (9.4)	9.5 Анализ продуктов сгорания
10.5 Анализ продуктов сгорания (9.5)	9.6 Корректируемое повышение температуры θ
10.6 Корректируемое повышение температуры (9.6)	9.7 Контрольная температура
10.7 Эталонная температура (9.7)	10 Калибровка
11 Калибровка (раздел 10)	10.1 Принцип
11.1 Принцип (10.1)	10.2 Эталон для калибровки
11.2 Калибровочные требования (10.2)	10.3 Допустимый рабочий диапазон эффективной теплоемкости ε
11.3 Допустимый диапазон эффективной теплоемкости калориметра ε (10.3)	10.4 Дополнительные эффекты
11.4 Дополнительные тепловые эффекты (10.4)	10.5 Процедура калибровки
11.5 Процедура калибровки (10.5)	10.6 Расчет эффективной теплоемкости для индивидуального эксперимента

Продолжение таблицы ДБ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 21654:2021
11.6 Расчет эффективной теплоемкости ε (10.6)	10.7 Точность определения среднего значения эффективной теплоемкости
11.7 Точность среднего значения эффективной теплоемкости ε (10.7)	10.8 Повторение определения эффективной теплоемкости
11.8 Повторные определения эффективной теплоемкости (10.8)	11 Чистая теплота сгорания
12 Высшая теплота сгорания (раздел 11)	11.1 Общие положения
12.1 Общие положения (11.1)	11.2 Сжигание
12.2 Сжигание (11.2)	11.3 Расчет чистой теплоты сгорания
12.3 Расчет высшей теплоты сгорания (11.3)	11.4 Представление результатов
12.4 Выражение результатов (11.4)	11.5 Расчет по другим основаниям
12.5 Иные методы расчетов (11.5)	12 Точность
13 Точность (раздел 12)	12.1 Предел повторяемости
13.1 Предел повторяемости (12.1)	12.2 Предел воспроизводимости
13.2 Предел воспроизводимости (12.2)	13 Расчет общей теплоты сгорания при постоянном давлении
14 Низшая теплота сгорания при постоянном давлении (раздел 13)	13.1 Общие положения
14.1 Общие положения (13.1)	13.2 Расчеты
14.2 Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном давлении и объеме (13.2)	14 Протокол испытаний
15 Отчет об испытаниях (раздел 14)	—
Приложение А Адиабатические бомбовые калориметры	Приложение А Калориметры с адиабатическими камерами сгорания
Приложение В Изопериболические калориметры со статическим изолирующим кожухом	Приложение В Калориметры изопериболические и со статической оболочкой камер сжигания
Приложение С Автоматизированные калориметры для анализа образцов твердого топлива	Приложение С Автоматизированные калориметры с камерой сгорания
Приложение D Теплота сгорания топлива с учетом удаленных золообразующих частиц	Приложение D Удаленные источники золы
Приложение Е Перечень параметров и процедур, контролируемых при проведении калориметрических испытаний	Приложение Е Контрольные списки для планирования и определения процедур экспериментов по сжиганию
Приложение F Примеры, иллюстрирующие основные расчеты, приведенные в настоящем стандарте, при работе на автоматизированном адиабатическом калориметре	Приложение F Примеры, иллюстрирующие основные расчеты, используемые в этом документе, если для определения температуры используется автоматический (адиабатический) калориметр с камерой сгорания
*	Приложение G Список символов, используемых в этом документе
Приложение G Порядок действий при определении теплоты сгорания (приложение Н)	Приложение Н Технологическая схема для стандартного определения теплоты сгорания

Окончание таблицы ДБ.1

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 21654:2021
Приложение Н Результаты межлабораторных тестов (приложение I)	Приложение I Результаты межлабораторных испытаний
*	Приложение J Дополнительные термины для основы выражения результатов
*	Приложение K Экологические аспекты
Приложение ДА Сведения о соответствии ссылочных национальных и межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененном международном стандарте	14 Протокол испытаний
Приложение ДБ Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта	—

* Данные приложения исключены, т. к. они имеет локальное применение, удовлетворяют требованиям международного стандарта ISO 21654:2021 и не влияют на полноту содержания информации в настоящем стандарте.

Примечание — После заголовков разделов (подразделов) настоящего стандарта приведены в скобках номера аналогичных им разделов (подразделов, пунктов) международного стандарта.

Библиография

[1] *Федеральный закон от 29 декабря 2014 г. № 458-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об отходах производства и потребления», отдельные законодательные акты Российской Федерации и признании утратившими силу отдельных законодательных актов (положений законодательных актов) Российской Федерации»*

[2] *ИСО 10304-1:2007 Качество воды. Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии. Часть 1. Определение содержания бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов (Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate)*

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10

Ключевые слова: топливо твердое из коммунальных отходов, высшая теплота сгорания, низшая теплота сгорания, калориметрический анализ

Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Д. Дульнева*
Компьютерная верстка *Е.О. Асташина*

Сдано в набор 07.11.2025. Подписано в печать 08.12.2025. Формат 60×84⅛. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 6,05. Уч.-изд. л. 5,14.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

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

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