ГОСТ 147—95
(ИСО 1928—76)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ И ВЫЧИСЛЕНИЕ НИЗШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ

**Издание официальное**

БЗ 6—93/466

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН МТК 179 «Уголь и продукты его переработки», Всероссийским теплотехническим научно-исследовательским институтом Комитета электроэнергетики Минтопэнерго РФ (ВТИ)

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 8—95 от 12 октября 1995 г.)

За принятие проголосовали:

| Наименование государства | Наименование национального органа по стандартизации |
|---|---|
| Азербайджанская Республика | Азгосстандарт |
| Республика Белоруссия | Белстандарт |
| Республика Казахстан | Госстандарт Республики Казахстан |
| Республика Молдова | Молдовастандарт |
| Российская Федерация | Госстандарт России |
| Республика Таджикистан | Таджикский государственный центр по стандартизации, метрологии и сертификации |
| Туркменистан | Главная государственная инспекция Туркменистана |
| Украина | Госстандарт Украины |

3 Приложение В к настоящему стандарту представляет собой полный аутентичный текст ИСО 1928—76 «Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания»

4 Постановлением Комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 11.04.96 № 274 межгосударственный стандарт ГОСТ 147—95 (ИСО 1928—76) введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 199 г.

5 ВЗАМЕН ГОСТ 147—74

© ИПК Издательство стандартов, 1996

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Назначение и область применения . . . . . 1
2 Нормативные ссылки . . . . . 1
3 Сущность метода . . . . . 3
4 Аппаратура, реактивы и материалы . . . . . 3
5 Подготовка к испытанию . . . . . 5
6 Проведение испытания . . . . . 9
7 Обработка результатов . . . . . 11
8 Точность метода . . . . . 16
Приложение А Примеры записи протоколов калориметрических испытаний и вычислений . . . . . 18
Приложение Б Соотношение наименований показателей и их обозначений по ГОСТ 147 и ИСО 1928 . 23
Приложение В Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания методом сжигания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания . . . . . 24

ГОСТ 147—95
(ИСО 1928—76)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

# ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ

## Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

Solid mineral fuel. Determination of the highest combustion heat and calculation of the lowest combustion heat

Дата введения 1997—01—01

## 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт распространяется на бурые и каменные угли, лигниты, антрацит, горючие сланцы, продукты их обогащения и термической обработки и торф и устанавливает метод определения высшей теплоты сгорания в калориметрической бомбе и вычисление низшей теплоты сгорания.

Определение высшей теплоты сгорания по ИСО 1928—76 приведено в приложении В.

## 2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 2059—95 Топливо твердое. Ускоренный метод определения общей серы

ГОСТ 2179—75 Проволока из никеля и кремнистого никеля. Технические условия.

ГОСТ 2408.1—95 Топливо твердое. Методы определения углерода и водорода

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 5307—77 Проволока константановая неизолированная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 5583—78 Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 6309—87 Нитки хлопчатобумажные швейные. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7752—74 Сланцы горючие. Метод ускоренного определения содержания двуокиси углерода карбонатов

ГОСТ 8606—72 Топливо твердое. Методы определения серы

ГОСТ 9516—92 Уголь. Прямой весовой метод определения содержания влаги в аналитической пробе

ГОСТ 10374—82 Приборы электроизмерительные комбинированные переносные. Общие технические условия

ГОСТ 10742—71 Угли бурые, каменные, антрацит, горючие сланцы и угольные брикеты. Методы отбора и подготовки проб для лабораторных испытаний

ГОСТ 11014—81 Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги

ГОСТ 11022—95 Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности

ГОСТ 11303—75 Торф и продукты его переработки. Метод приготовления аналитической пробы

ГОСТ 11305—85 Торф. Метод определения влаги

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13455—76 Топливо твердое минеральное. Методы определения диоксида углерода карбонатов

ГОСТ 13646—68 Термометры стеклянные ртутные для точных измерений. Технические условия

ГОСТ 23706—79 Омметры. Общие технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

ГОСТ 24363—80 Калия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 27313—95 Топливо твердое. Обозначения аналитических показателей и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива

ГОСТ 27314—91 Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги

ГОСТ 27589—91 Кокс каменноугольный. Метод определения общей влаги

ГОСТ 28498—90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

МИ 2096—90 (взамен ГОСТ 8.219) Государственная система обеспечения единства измерений. Калориметры сжигания с бомбой (жидкостные). Методика поверки

## 3 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод основан на полном сжигании массы испытуемого топлива в калориметрической бомбе в изотермическом и адиабатическом режимах при постоянном объеме в среде сжатого кислорода и измерении подъема температуры калориметрического сосуда за счет теплоты, выделившейся при сгорании топлива и вспомогательных веществ, а также при образовании водных растворов азотной и серной кислот в условиях испытания.

## 4 АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Калориметры сжигания с бомбой, жидкостные типов В-08, В-09, В-08МА с изотермической водяной оболочкой по ТУ 25—11.1426 или другие калориметры изотермического или адиабатического типа, обеспечивающие получение результатов определений в пределах допускаемых расхождений, указанных в разделе 8. Бомбы у калориметров В-08, В-09, В-08МА могут быть двух типов:

I — с клапанами в верхней части;

II — с клапанами в нижней части бомбы.

Примечание — При изотермическом режиме испытания водяная оболочка калориметра должна быть снабжена средством поддержания постоянной температуры с погрешностью до ±0,2 °С и прирост температуры сосуда требует введения поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой.

При адиабатическом режиме водяная оболочка должна быть снабжена нагревателем, способным поддерживать температуру в оболочке, отличающейся от температуры сосуда после сжигания пробы топлива не более чем на 0,2 °С. Когда устанавливается равновесие при 25 °С, изменение температуры сосуда калориметра не должно превышать 0,0005 °С/мин. Введение поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой в этом случае не требуется.

Весы лабораторные общего назначения с пределом взвешивания до 200 г и погрешностью взвешивания 0,2 мг не ниже 2-го класса и с пределом взвешивания до 10 кг не ниже 4-го класса по ГОСТ 24104.

Термометр стеклянный ртутный с равноделенной шкалой постоянного наполнения, рассчитанной на измерения температур в диапазоне не менее 4°С и с ценой деления шкалы 0,01 °С по ГОСТ 13646; термометр ртутный переменного наполнения с пределом измерения основной шкалы от 0 до 5 °С и ценой деления 0,01 °С; термометры сопротивления платиновые ТСП с диапазоном измеряемых температур от минус 50 до плюс 150 °С.

Для считывания показаний термометра применяют:

оптическое устройство с увеличением в 5—9 раз с погрешностью отсчета не более 0,002 °С

регистратор, состоящий из измерительного блока и цифрового вольтметра с пределом допускаемой погрешности в диапазоне от 1,000 до 3,000 В не более ±0,15 % и любой прибор для измерения температуры, который после корректировки имеет погрешность измерения не более 0,002 °С.

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

Электроизмерительный комбинированный переносный прибор по ГОСТ 10374.

Тигель из жаропрочной нержавеющей стали, хромоникелевого сплава, кварца или платины диаметром основания 15—25 мм, высотой 14—20 мм, толщиной стенок кварцевой чашечки 1,5 мм, металлической ~ 0,5 мм.

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

Трубки металлические цельнотянутые кислородподводящие с ниппелями.

Секундомер по ГОСТ 5072 или устройство для измерения времени с погрешностью не более 1 с. Оно может быть снабжено звуковым сигналом с периодом 30 с.

Пинцет для закрепления проволоки для запала на внутренней арматуре бомбы.

Проволока для запала:

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

медная круглая электротехническая марки ММ диаметром 0,1—0,15 мм с удельной теплотой сгорания 2510 кДж/кг по ТУ 16К7181;

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

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

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Нить хлопчатобумажная по ГОСТ 6309.

Асбест волокнистый, прокаленный при температуре 850 °С. Хранить в эксикаторе над осушающим веществом.

Кислота бензойная ос.ч. — образцовая мера по ТУ 6—09—4985, аттестованная по теплоте сгорания при 25 °С; для бензойной кислоты чистотой не менее 99,9 % стандартная удельная теплота сгорания составляет 26454 кДж/кг при взвешивании в воздухе.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислород в баллоне газообразный технический или медицинский по ГОСТ 5583. Не допускается применять кислород, полученный методом электролиза воды.

## 5 ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

5.1 Требования к помещению и техника безопасности

5.1.1 Калориметрические измерения теплоты сгорания следует проводить в отдельной комнате. Помещение должно быть защищено от прямого действия солнечных лучей. В нем не должно быть установок, интенсивно излучающих тепло и создающих сильный поток воздуха. Изменение температуры окружающего воздуха за время работы калориметра не должно быть более 1 °С в течение 30 мин.

5.1.2 Правила техники безопасности работы с калориметрической установкой установлены МИ 2096.

5.2 Определение энергетического эквивалента калориметра

5.2.1 Энергетический эквивалент калориметра — количество теплоты, необходимое для подъема температуры калориметра на 1 °С при стандартной температуре 25 °С. Энергетический эквивалент определяется измерением прироста температуры при сжигании аттестованного образца вещества (бензойной кислоты) в тех же услови-

ях, на той же аппаратуре и с теми же реактивами и материалами, что и при определении теплоты сгорания топлива.

5.2.2 Энергетический эквивалент $C_i$ в изотермическом режиме определяется по МИ 2096.

Энергетический эквивалент $C_i$ в адиабатическом режиме определяется по приложению В (ИСО 1928, приложение А).

5.3 Отбор и подготовка проб

5.3.1 Аналитическую пробу топлива, подготовленную в зависимости от вида испытуемого топлива по ГОСТ 10742 или ГОСТ 11303, перемешивают в банке, переносят навеску топлива во взвешенный тигель, дно которого предварительно покрывают слоем прокаленного волокнистого асбеста, и взвешивают с погрешностью не более 0,2 мг.

Масса навески должна быть 0,8—1,5 г. Навески массой 1 г и более используют при испытании топлива с низкой теплотой сгорания.

Если при увеличении навески не удается достичь оптимального подъема температуры в калориметрическом сосуде, добавляют взвешенное количество веществ с известной высшей теплотой сгорания и тщательно перемешивают. При вычислении теплоты сгорания необходимо из общего количества теплоты вычесть, помимо поправок, количество теплоты, выделенной при сжигании добавляемого вещества.

5.3.2 Твердое топливо с зольностью до 35 % сжигают в виде брикета. Для получения брикета навеску топлива (5.3.1) помещают в матрицу пресса и спрессовывают в плотный брикет. Матрица и вкладыши пресса должны быть чистыми и сухими. После прессования брикет должен быть взвешен.

Навески топлива с зольностью более 35 % или топлива, из которого невозможно изготовить брикет, помещают в тигель в виде порошка.

5.4 Подготовка калориметрической бомбы, сосуда и оболочки

5.4.1 Определяют массу запальной проволоки и хлопчатобумажной нити, применяемых для зажигания топлива. Для этого взвешивают 10—15 отрезков одинаковой длины в зависимости от устройства внутренней арматуры бомбы и системы запала и вычисляют среднюю массу одного отрезка.

5.4.2 Запальную проволоку прикрепляют к внутренней арматуре бомбы, плотно присоединяя один конец ее к кислородподводящей

трубке, другой к токоведущему штифту и вытягивают среднюю часть отрезка проволоки, не свертывая ее в петлю. Тигель с навеской топлива помещают в кольцо токоведущего штифта. Вытянутая средняя часть укрепленного отрезка проволоки должна плотно прилегать к брикету топлива, находящемуся в тигле, а при испытании топлива в виде порошка проволока должна быть несколько углублена в порошок. Среднюю часть запальной проволоки при приготовлении брикета из навески топлива можно впрессовать в брикет. При применении хлопчатобумажной нити ее привязывают к проволоке, натянутой между электродами, и погружают в топливо. Проволока (или нить) не должна касаться тигля.

5.4.3 При использовании для испытаний бомбы с клапанами в верхней части (тип I) в корпус бомбы наливают 1 см³ дистиллированной воды, вкладыш опускают в корпус бомбы и навинчивают на него гайку.

При использовании для испытаний бомбы с клапанами в нижней части (тип II) наливают 1 см³ дистиллированной воды в канавку крышки. На крышку с гайкой и контргайкой надевают корпус бомбы и ввинчивают в накидную гайку, затем затягивают контргайку.

5.4.4 Проверяют сопротивление цепи зажигания в бомбе. Для этого подключают проводники цепи зажигания на бомбе к выводам «КОНТРОЛЬ ЗАЖИГАНИЯ» на панели калориметра. При включении переключателя «КОНТРОЛЬ ЗАЖИГАНИЯ» загорится сигнальная лампочка. При отсутствии на панели выводов «КОНТРОЛЬ ЗАЖИГАНИЯ» электроизмерительным комбинированным переносным прибором проверяют сопротивление цепи зажигания в бомбе, значение которого не должно превышать 1 Ом.

5.4.5 Устанавливают бомбу в подставку и присоединяют к приспособлению для наполнения бомбы кислородом. Подачу кислорода в бомбу регулируют игольчатым клапаном. Бомбу медленно наполняют кислородом до давления 2,5—2,9 МПа, не вытесняя из нее воздух, а при сжигании топлива с низкой теплотой сгорания — до 3,4 МПа. При достижении требуемого давления закрывают впускной клапан бомбы и вентиль баллона и отсоединяют кислородоподводящую трубку от бомбы. На клапаны бомбы навинчивают резьбовые колпачки с прокладками.

5.4.6 Опускают бомбу в сосуд с дистиллированной водой и выдерживают 2 мин для проверки отсутствия утечки кислорода из бомбы. При отсутствии выделяющихся пузырьков кислорода протирают кла-

паны, к токовводам бомбы калориметра присоединяют проводники, вторые концы которых присоединяют к соответствующим контактам крышки сосуда.

5.4.7 Устанавливают бомбу в сосуд и проверяют, чтобы не было препятствий вращению мешалки сосуда. Заполняют сосуд дистиллированной водой так, чтобы верхние части бомбы были полностью погружены в воду. Взвешивают сосуд с водой и бомбой (без дужки) с погрешностью не более 1,0 г. Допускается взвешивать сосуд с водой без бомбы. Масса воды в калориметрических сосудах должна быть такой же, как при определении энергетического эквивалента калориметра. Масса сосуда с водой должна быть постоянной при всех определениях с данной бомбой и значение ее должно быть записано в исходные данные для расчета (приложение А).

5.4.8 При использовании калориметров типов В-08, В-09 и В-08МА и метастатического термометра сосуд устанавливают в гнездо калориметра. Подсоединяют контакты цепи зажигания, соединители нагревателя, двигателя и закрывают гнездо крышкой.

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

5.4.9 Перед началом измерений на калориметрах типа В-08, В-08МА нагревают воду в сосуде при помощи нагревателей до (25±0,2) °С (до отметки 1,2 по шкале термометра), а в оболочке до (28±0,2) °С. У калориметра типа В-09 без обогрева оболочки начальную температуру воды в сосуде устанавливают ниже температуры воды в оболочке на 1,0—3,0 °С, а температура воды в оболочке должна быть равна температуре помещения, где проводится испытание (от 18 до 32 °С). Температура оболочки в калориметре В-08МА поддерживается автоматически с погрешностью до ±0,1 °С, а устанавливается по шкале электроконтактного термометра. При работе с регистратором в калориметре В-08МА температура сосуда (25±0,2) °С соответствует значению 0,8 В.

## 6 ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

6.1 Изотермический режим

6.1.1 Измерения температуры разбиваются на три периода:

начальный — учет теплообмена калориметрической системы с окружающей средой в условиях начальной температуры опыта;

главный — сгорание навески, передача выделившегося тепла калориметрической системе и выравнивание температуры всех ее частей;

конечный — учет теплообмена калориметра с окружающей средой в условиях конечной температуры опыта.

6.1.2 *Начальный период*

Необходимо измерить температуру помещения вблизи калориметра. После перемешивания воды не менее 10 мин для выравнивания температуры всех частей калориметра и наступления ее равномерного изменения за 5 мин до ожидаемого момента достижения температуры воды в сосуде (25±0,2) °С для В-08 или напряжения (0,8±0,2) В для В-08МА или принятой на 1,0—3,0 °С ниже, чем температура помещения для В-09, начинают считывать показания температуры в течение 5 мин с интервалом 60 или 30 с. Последнее значение температуры начального периода является исходной температурой главного периода.

6.1.3 *Главный период*

При достижении температуры (25±0,2) °С в сосуде калориметра типа В-08 или напряжении (0,8±0,2) В для калориметра типа В-08МА и принятой температуры для калориметра типа В-09 в момент соответствующего полуминутного отсчета нажимают кнопку в цепи зажигания для запала навески. Первый отсчет температуры в главном периоде проводят непосредственно через 30 с после последнего отсчета в начальном периоде. Продолжают считывать показания температуры через каждые 30 с. Главный период считают законченным с наступлением равномерного изменения температуры. При затруднениях с определением конца главного периода полуминутные промежутки, которые вызывают сомнение в равномерности изменения температуры, относят к главному периоду, увеличивая его продолжительность на 1—2 полуминутных промежутка.

6.1.4 *Конечный период*

Последний отсчет главного периода считают начальным отсчетом конечного периода, в котором снимают 10 показаний с интервалом 30 с.

6.1.5 Показание термометра снимают по третьему звуковому сигналу через 30 с с погрешностью не более 0,002 °С. Перед каждым отсчетом температуры в течение 3—5 с слегка постукивают по термометру вибратором или палочкой, на которую надета резиновая трубка. Данные записывают в протокол испытания. Примеры записи результатов испытаний приведены в приложении А.

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

6.1.7 По окончании испытания выключают переключатели и сетевой выключатель, приподнимают (или вынимают) термометр, снимают крышку калориметра, отключают провода от зажимов бомбы, вынимают бомбу из сосуда. Снимают колпачки с клапанов бомбы, открывают выходной клапан, выпускают газ и разбирают бомбу. Собирают остатки запальной проволоки и взвешивают их с погрешностью не более 0,0002 г.

6.1.8 При отсутствии вкраплений сажи внутри бомбы или несгоревшего образца топлива смывают содержимое корпуса, крышки и тигля в стакан с горячей дистиллированной водой. Все промывные воды (150—200 см³) собирают в один стакан для определения массы серы, перешедшей при сжигании топлива в бомбе в серную кислоту. Внутреннюю поверхность бомбы и ее детали вытирают и, не закрывая вентилей, оставляют до последующего опыта открытой. Вентили после окончания испытания продувают воздухом.

6.1.9 При сжигании серосодержащих топлив (более 4 %) определение содержания серы в промывных водах может быть проведено весовым методом по ГОСТ 8606. Количество образовавшейся в бомбе азотной кислоты не определяют, а теплоту образования ее раствора принимают равной значению, установленному при определении энергетического эквивалента калориметра по бензойной кислоте. Для топлива с теплотой сгорания более 14650 кДж/кг и массовой долей серы менее 4 % допускается использовать результаты определения общей серы по ГОСТ 8606 или ГОСТ 2059. В малосернистом торфе массовую долю общей серы принимают равной 0,3 %. Если массовая доля общей серы превышает 0,3 %, определяют серу в смыве бомбы ($S_k^t$) по ГОСТ 8606 или ГОСТ 2059.

6.1.10 При сжигании бензойной кислоты и образцов топлива, не содержащих серу, в стакан с промывными водами, содержащими азотную кислоту, образовавшуюся в условиях опыта, добавляют 2 капли метилового красного и титруют раствором гидроокиси калия 0,1 моль/дм³ (0,1 Н). Измеряют объем раствора гидроокиси калия, израсходованного на титрование, с целью вычисления поправки на теплоту образования раствора азотной кислоты по методике, утвержденной в установленном порядке

6.2 Адиабатический режим

6.2.1 После перемешивания воды в сосуде и оболочке в течение 10 мин снимают показание температуры зажигания $t_0$ с погрешностью не более 0,002 °С. Зажигают пробу топлива.

6.2.2 Через заранее определенный интервал горения, который был установлен при определении энергетического эквивалента, считывают показание конечной температуры $t_n$ с погрешностью не более 0,002 °С.

6.2.3 По окончании испытания выключают переключатели и сетевой выключатель, приподнимают (или вынимают) термометр, снимают крышку калориметра, отключают провода от зажимов бомбы, вынимают бомбу из сосуда. Снимают колпачки с клапанов бомбы, открывают выходной клапан и выпускают газ, разбирают бомбу. Собирают остатки проволоки и взвешивают их с погрешностью не более 0,2 мг.

6.2.4 Поправки на кислотообразование серной и азотной кислоты для вычисления $Q_1$ определяют по 6.1.8 — 6.1.10.

## 7 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1 Вычисление энергетического эквивалента

7.1.1 Энергетический эквивалент системы $C_t$, кДж/°С, в адиабатическом режиме вычисляют по приложению В или по МИ 2096 без введения поправки на теплообмен калориметра с окружающей средой по формуле

$$C_t = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{\Delta t} \approx \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{(t_n - t_0) \frac{z}{z'}},$$

где $Q_1 = q_1 \cdot m_1$ — количество теплоты, выделившейся при сгорании бензойной кислоты, кДж;

$q_1$ — теплота сгорания бензойной кислоты, кДж/кг;

$m_1$ — масса бензойной кислоты, кг;

$Q_2 = q_2 \cdot m_2$ — количество теплоты, выделившейся при сгорании запальной проволоки, кДж;

$q_2$ — теплота сгорания проволоки, кДж/кг;

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

$Q_3 = q_3 \cdot V$ — количество теплоты, выделившейся при образовании и растворении в воде азотной кислоты, кДж;

$q_3$ — теплота образования 1 см³ раствора азотной кислоты концентрации 0,1 моль/дм³, равная $6 \cdot 10^{-3}$ кДж/см³, рассчитанная из удельной теплоты образования азотной кислоты, равной 59,87 кДж/моль;

$V$ — объем раствора щелочи концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованной на титрование, см³;

$t_к$ — показание термометра, соответствующее конечной температуре в делениях шкалы термометра или выраженная в вольтах;

$t_0$ — показание термометра, соответствующее температуре зажигания в делениях шкалы термометра или вольтах;

$z$ — средняя цена деления шкалы термометра, указанная в свидетельстве к термометру.

Примечание — В конечную и начальную температуры $t_к$, $t_0$ вводят поправку на калибровку термометра, если определение теплоты сгорания испытуемых образцов топлив проводят в интервале температур, отличных от интервала при определении эффективной теплоемкости. При применении термометра постоянного наполнения $z$ = 1,000 °С в диапазоне измерений от 0 до 5 В средняя цена деления шкалы равна 1°/В.

7.1.2 Энергетический эквивалент $C_1$, кДж/°С, в изотермическом режиме вычисляют по МИ 2096

7.2 Вычисление теплоты сгорания топлив

7.2.1 Теплоту сгорания топлива в бомбе, кДж/кг, вычисляют по формуле

$$Q_б^a = \frac{C_1 \cdot \Delta t - m_2 \cdot q_2 - m_3 \cdot q_3}{m},$$

где $C_i$ — энергетический эквивалент калориметрической системы, кДж/°С по 7.1.1 или 7.1.2;

$\Delta t$ — исправленный прирост температуры в сосуде, °С или В;

$$\Delta t = (t_к - t_0 + \Delta h) \cdot z,$$

где $t_0$, $t_к$ — показание термометра, соответствующее температуре зажигания (начальная температура главного периода) и конечной температуре главного периода, соответственно, в делениях шкалы термометра или вольтах;

$\Delta h$ — поправка на теплообмен калориметра с окружающей средой (поправка на охлаждение) в делениях шкалы термометра или вольтах.

$$\Delta h = \frac{V' + V''}{2} \cdot n_1 + V'' \cdot n_2,$$

где $V' = \frac{t' - t_0}{n_0}$; $V'' = \frac{t_к - t}{n_к}$ — средние скорости изменения температуры (температурный ход) в начальном и конечном периодах, соответственно, за полуминутный промежуток, °С или В;

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

$n_1$ — число отсчетов главного периода с быстрым повышением температуры (0,3 °С и более);

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

$n$ — число измерений в главном периоде.

Для горючих сланцев и топлив с низкой теплотой сгорания значение $n_1$ устанавливают также по таблице 1 в зависимости от критерия $a$, который равен

$$a = \frac{t_a - t_0}{t_к - t_0},$$

где $t_a$ — температура по истечении 2 мин главного периода,

Таблица 1

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

В этих случаях при определении энергетического эквивалента калориметра значение $n_1$ определяют также по таблице 1.

Пример расчета приведен в приложении А.

$m_3$ — масса хлопчатобумажной нити, кг;

$q_3$ — удельная теплота сгорания хлопчатобумажной нити, 16240 кДж/кг;

$m$ — кажущаяся масса образца топлива, кг.

7.2.2 Высшую теплоту сгорания $Q_s^a$ испытуемой пробы топлива, кДж/кг, вычисляют по формуле

$$Q_s^a = Q_b^a - 94S_t^a + \alpha Q_b^a),$$

где 94 — коэффициент, учитывающий теплоту образования серной кислоты из диоксида серы и растворения серной кислоты в воде на 1 % серы, перешедшей при сжигании топлива в серную кислоту, кДж/кг;

$S_t^a$ — массовая доля серы в топливе, определенная по 6.1.4—6.1.5;

$\alpha$ — коэффициент, учитывающий теплоту образования и растворения в воде азотной кислоты, равный:
0,001 — для тощих углей и антрацитов;
0,0015 — для других углей, горючих сланцев и торфа.

Для торфа среднее значение $\alpha \cdot Q_s^a = 29$ кДж/кг

Для горючих сланцев с теплотой сгорания не более 5440 кДж/кг высшую теплоту сгорания аналитической пробы определяют по формуле

$$Q_s^a = Q_b^a - \left[94S_t^a + \alpha \cdot Q_b^a + \varepsilon(CO_2)\right].$$

где ε — коэффициент, учитывающий теплоту разложения карбонатов, равный 40 кДж/кг на 1 % диоксида углерода карбонатов;

$(CO_2)^a_{M_1}$ — массовая доля диоксида углерода карбонатов, не разложившихся при сжигании навески сланца в бомбе, %.

Для определения диоксида углерода карбонатов $(CO_2)^a_{M_1}$ остаток после смыва бомбы (6.1.8) переносят вместе с асбестом в коническую колбу и в остатке в соответствии с ГОСТ 13455 или ГОСТ 7752 определяют массовую долю диоксида углерода карбонатов. Массовую долю диоксида углерода карбонатов рассчитывают по отношению к навеске сланца.

7.2.3 Низшую теплоту сгорания $Q^a_i$, кДж/кг, вычисляют по формуле

$$Q^a_i = Q^a_s - 24{,}42\,(8{,}94\,H^a + W^a),$$

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

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

$H^a$ — массовая доля водорода в аналитической пробе топлива по ГОСТ 2408.1;

$W^a$ — массовая доля воды в испытуемом продукте по ГОСТ 27314, ГОСТ 11305, ГОСТ 11014, ГОСТ 9516 или ГОСТ 2758[6].

Результаты округляют до ближайшего кратного 20 кДж/кг.

7.2.4 Для горючих сланцев допускается определять низшую теплоту сгорания рабочего топлива $Q^r_i$, кДж/кг, по формулам:

для прибалтийских сланцев

$$Q^r_i = \frac{0{,}941(100 - W^r_t) \cdot Q^d_s}{100} - \frac{158(100 - W^r_t)}{100} - 24{,}42\,W^r_t;$$

для поволжских сланцев

$$Q^r_i = \frac{0{,}941(100 - W^r_t) \cdot Q^d_s}{100} - \frac{352\,(100 - W^r_t)}{100} - 24{,}42\,W^r_t,$$

где $Q_b^d$ — теплота сгорания по бомбе сухого сланца, кДж/кг;

$W_t^r$ — массовая доля влаги в топливе в рабочем состоянии, определяемая по ГОСТ 27314 или ГОСТ 11014.

Допускается массовую долю водорода $H_t^d$ на сухое состояние в горючих сланцах определять по формулам:

для поволжских сланцев

$$H^d = 7{,}9 - 0{,}076\left[A^d + (CO_2)_M^d\right],$$

для остальных сланцев

$$H^d = 9{,}8 - 0{,}095\left[A^d + (CO_2)_M^d\right],$$

где $A^d$ — зольность сухого сланца по ГОСТ 11022, %;

$(CO_2)_M^d$ — массовая доля диоксида углерода карбонатов в сухом сланце по ГОСТ 13455, %.

Для торфа массовую долю водорода на сухую беззольную массу $H_t^{daf}$ принимают равным 6,0 %.

## 8 ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

Таблица 2

| Высшая теплота сгорания | Максимально допустимое расхождение, кДж/кг | |
|---|---|---|
| | Сходимость по $Q_t^d$ | Воспроизводимость по $Q_t^d$ |
| Твердое топливо | 85 | 170 |
| Топливо с $Q_t^d$ менее 14300 кДж/кг и $S_t^d$ более 4 % | 120 | 330 |

8.1 Сходимость

Результаты двух определений, выполненных в разное время в одной и той же лаборатории одним лаборантом при использовании одной и той же аппаратуры с использованием одной и той же пробы, не должны отличаться более чем на значение, указанное в таблице 2.

8.2 Воспроизводимость

Среднее значение результатов двух определений, выполненных в двух лабораториях на представительных навесках, взятых от одной и той же пробы, не должно отличаться более чем на значение, указанное в таблице 2.

8.3 Если расхождение между результатами двух определений превышает допускаемое, проводят третье определение и за результат принимают среднее арифметическое двух наиболее близких результатов в пределах допускаемых расхождений.

*ПРИЛОЖЕНИЕ А*
*(рекомендуемое)*

## ПРИМЕРЫ ЗАПИСИ ПРОТОКОЛОВ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ И ВЫЧИСЛЕНИЙ

**А 1 Испытание образца угля марки Т на калориметре типа В-08МА с ртутным термометром переменного наполнения**

А 1 1 Исходные данные

Таблица А 1

| Показания по шкале термометра в периодах | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| начальном | | главном | | конечном | |
| Номер измерения | Значение | Номер измерения | Значение | Номер измерения | Значение |
| 0 | 1,258 $t'$ | [illegible] | 1,450 | 1 | 3,645 |
| 1 | 1,259 | | 2,400 | 2 | 3,644 |
| 2 | 1,260 | | 2,900 | 3 | 3,643 |
| 3 | 1,261 | [illegible] | 3,200 $t_0$ | 4 | 3,640 |
| 4 | 1,262 | | 3,350 | 5 | 3,638 |
| 5 | 1,264 | [illegible] | 3,450 | 6 | 3,636 |
| 6 | 1,265 | [illegible] | 3,508 | 7 | 3,634 |
| 7 | 1,266 | [illegible] | 3,542 | 8 | 3,632 |
| 8 | 1,268 | [illegible] | 3,576 | 9 | 3,630 |
| 9 | 1,269 | [illegible] | 3,601 | 10 | 3,628 $t$ |
| 10 | 1,270 $t_0$ | [illegible] | 3,614 | — | — |
| — | — | [illegible] | 3,625 | — | — |
| — | — | [illegible] | 3,632 | — | — |
| — | — | [illegible] | 3,638 | — | — |
| — | — | [illegible] | 3,641 | — | |
| — | — | [illegible] | 3,643 | — | — |
| — | — | [illegible] | 3,645 | — | — |
| — | — | [illegible] | 3,645 | — | — |

Температура комнаты 22,5 °С

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

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

$C$ = 14 920 кДж / °С $\Delta t^2$ = 2,9 %

$m$ = 1,0902 · 10 кг $t$ = 26,7 %

$m_2 = 0{,}01 \cdot 10^{-3}$ кг

$q_2 = 3140$ кДж/кг

$t_b = 1{,}270$ деления

$t_n = 3{,}645$ деления

$z = 1{,}001$ °С (на деление)

$S_t^a = 2{,}5$ %

$H_t^a = 3{,}31$ %

$W_t^r = 9{,}7$ %

$A^r = 24{,}8$ %

А.1.2 Расчет теплоты сгорания топлива

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

$$V' = \frac{1{,}251 - 1{,}270}{10} = -0{,}0012;$$

$$V'' = \frac{3{,}643 - 3{,}628}{10} = +0{,}0017.$$

Поправки на теплообмен

$$a = \frac{3{,}200 - 1{,}270}{3{,}645 - 1{,}270} = 0{,}81 \qquad n = 6 \qquad n_2 = 11 - 6 = 5$$

$$\Delta h = \frac{-0{,}0012 + 0{,}0017}{2} \cdot 0{,}81 \cdot 6 + 0{,}0017 \cdot 5 = 0{,}01$$

Исправленный прирост температуры

$$\Delta t = (3{,}643 - 1{,}270 + 0{,}01) \cdot 1{,}001 = 2{,}3874$$

Теплота сгорания по бомбе, кДж·к

$$Q_b^a = \frac{14\,920 \cdot 2{,}3874 - 0{,}01 \cdot 10^{-3} \cdot 3140}{1{,}002 \cdot 10^{-3}} = 32644$$

Результат второго измерения $Q_b^a = 32684$ кДж/кг

Среднее арифметическое двух измерений, кДж/кг

$$\overline{Q}_b^a = \frac{32644 + 32684}{2} = 32664$$

Высшая теплота сгорания, кДж/кг

$$Q_s^a = 32664 - (94 \cdot 2{,}5 + 0{,}001 \cdot 32664) = 32396$$

Низшая теплота сгорания, кДж/кг

$$Q_i^a = 32396 - 24{,}42(8{,}94 \cdot 3{,}31 + 2{,}9) = 31603$$

Высшая теплота сгорания рабочего топлива, кДж/кг

$$Q_s^r = Q_i^a \cdot \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a} = 32396 \cdot \frac{100 - 9{,}7}{100 - 2{,}9} = 30128$$

Содержание водорода на рабочее состояние топлива, %

$$H_t^r = H^a \cdot \frac{100 - W_t^r}{100 - W^a} = 3{,}31 \cdot \frac{100 - 9{,}7}{100 - 2{,}9} = 3{,}08$$

Низшая теплота сгорания рабочего топлива, кДж/кг

$$Q_i^r = Q_s^r - 24{,}42(W_t^r + 8{,}94 \cdot H_t^r) = 30128 - 24.42\,(9{,}7 + 8{,}94 \cdot 3{,}08) = 29219$$

А.2 **Испытание образца угля марки Б на калориметре типа В-08МА с регистрацией температуры калориметра регистратором по цифровому вольтметру в вольтах**

А.2.1 Исходные данные

| Показания по шкале регистратора в периодах | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| начальном | | главном | | конечном | |
| Номер измерения | Значение | Номер измерения | Значение | Номер измерения | Значение |
| 0 | 0,8030 $t'$ | 1 | 0,8871 | 1 | 1,7672 |
| 1 | 0,8030 | 2 | 1,2462 | 2 | 1,7674 |
| 2 | 0,8041 | 3 | 1,6961 | 3 | 1,7674 |
| 3 | 0,8042 | 4 | 1,7381 $t_a$ | 4 | 1,7675 |
| 4 | 0,8051 | 5 | 1,7540 | 5 | 1,7677 |
| 5 | 0,8062 | 6 | 1,7560 | 6 | 1,7680 |
| 6 | 0,8071 | 7 | 1,7580 | 7 | 1,7680 |
| 7 | 0,8071 | 8 | 1,7600 | 8 | 1,7683 |
| 8 | 0,8082 | 9 | 1,7620 | 9 | 1,7683 |
| 9 | 0,8091 | 10 | 1,7640 | 10 | 1,7683 $t''$ |
| 10 | 0,8100 $t_b$ | 11 | 1,7650 | | |
| | | 12 | 1,7659 | | |
| | | 13 | 1,7660 | | |
| | | 14 | 1,7670 | | |
| | | 15 | 1,7672 | | |
| | | 16 | 1,7672 $t_c$ | | |

Температура комнаты 22,5 °С

Температура оболочки (27,15 ± 0,05) °С

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

| | |
|---|---|
| $C_c$ = 14,920 кДж / кг | $W^a$ = 6,4 % |
| $m$ = 1,0130 · $10^{-3}$ кг | $A^a$ = 40,5 % |
| $m_2$ = 0,01 · $10^{-3}$ кг | $S_t^a$ = 4,4 % |
| $q_2$ = 3140 кДж/кг | $H_t^a$ = 2,61 % |
| $t_0$ = 0,8100 В | $W_t^r$ = 30,0 % |
| $t_v$ = 1,7672 В | $A^r$ = 30,3 % |
| $z$ = 1,000 °С | |

А.2.2 Расчет теплоты сгорания топлива

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

$$V' = \frac{0,8030 - 0,8100}{10} = -0,0007$$

$$V'' = \frac{1,7672 - 1,7683}{10} = -0,0001$$

Поправки на теплообмен:

$$a = \frac{1,7381 - 0,8100}{1,7672 - 0,8100} = 0,97; \quad n_1 = 3; \quad n_2 = 11 - 3 = 8;$$

$$\Delta h = \frac{-0,0007 - 0,0001}{2} \cdot 3 + (-0,0001) \cdot 8 = -0,0029.$$

Исправленный подъем температуры:

$$\Delta t = /1,7672 - 0,8100 + (-0,0020) / \cdot 1,000 = 0,9552.$$

Теплота сгорания по бомбе, кДж/кг:

$$Q_B^a = \frac{14,920 \cdot 0,9552 - 0,01 \cdot 10^{-3} \cdot 3140}{1,0130 \cdot 10^{-3}} = 14038$$

Результат второго измерения $Q_t^a$ = 14088 кДж/кг

Среднее арифметическое двух измерений, кДж/кг

$$\overline{Q}_t^a = \frac{14038 + 14088}{2} = 14063$$

Теплота сгорания высшая, кДж/кг

$$Q_s^a = 14363 - (94 \cdot 4,4 + 0,0015 \cdot 14063) = 13628$$

Низшая теплота сгорания, кДж/кг

$$Q_i^a = 13628 - 24,42\,(8,94 \cdot 2,61 + 6,4) = 12902$$

Высшая теплота сгорания рабочего топлива, кДж/кг

$$Q_s^r = Q_s^a \cdot \frac{100 - W_i^r}{100 - W^a} = 13628 \cdot \frac{100 - 30,0}{100 - 6,4} = 10192$$

Содержание водорода на рабочее состояние топлива, %

$$H_i^r = H^a \cdot \frac{100 - W_i^r}{100 - W^a} = 2,61 \cdot \frac{100 - 30,0}{100 - 6,4} = 1,95$$

Низшая теплота сгорания рабочего топлива, кДж/кг

$$Q_i^r = Q_s^r - 24,42\,(W_i^r + 8,94 H_i^r) = 10192 - 24,42\,(30,0 + 8,94 \cdot 1,95) = 9030$$

*ПРИЛОЖЕНИЕ Б*
*(справочное)*

**Соотношение наименований показателей и их обозначений по ГОСТ 147 и ИСО 1928**

| ГОСТ 147 | ГОСТ 1928 |
|---|---|
| Энергетический эквивалент<br>$C_t$ | Эффективная теплоемкость<br>$C$ |
| Высшая теплота сгорания<br>$Q_s$ | Высшая теплота сгорания при постоянном объеме<br>$Q_{gr,\,v}$ |
| Низшая теплота сгорания<br>$Q_i$ | Низшая теплота сгорания при постоянном объеме<br>$Q_{net,\,V,\,m}$ |
| | Низшая теплота сгорания при постоянном давлении<br>$Q_{net,\,p,\,m}$ |
| Массовая доля воды<br>$W$ | Процентное содержание влаги<br>$M$ |
| Теплота сгорания бензойной кислоты<br>$q_1$ | Высшая теплота сгорания бензойной кислоты при постоянном объеме<br>$Q^{\ominus}_{B,\,V}$ |

*ПРИЛОЖЕНИЕ В*
*(обязательное)*

## ТОПЛИВО ТВЕРДОЕ МИНЕРАЛЬНОЕ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ МЕТОДОМ СЖИГАНИЯ В КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЙ БОМБЕ И ВЫЧИСЛЕНИЕ НИЗШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ (ИСО 1928—76)

### 1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения высшей теплоты сгорания твердого топлива при постоянном объеме в адиабатическом, изотермическом или статическом калориметре.

Полученный по этому методу результат представляет собой высшую теплоту сгорания анализируемой пробы при постоянном объеме; при этом влага, которая содержится в продуктах сгорания, при установившейся в калориметре температуре конденсируется с образованием жидкой фазы. На практике топливо сгорает при постоянном (атмосферном) давлении и влага не конденсируется, а в виде пара уносится дымовыми газами. При таких условиях действительная теплота сгорания — это низшая теплота сгорания при постоянном давлении. Можно вычислить также низшую теплоту сгорания при постоянном объеме. Даны формулы для расчета этих величин.

### 2 ССЫЛКИ

ГОСТ 9516—92 Уголь. Прямой весовой метод определения содержания влаги в аналитической пробе.

ГОСТ 27313—89 Топливо твердое. Обозначение аналитических показателей и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива

ГОСТ 27314—91 Топливо твердое. Методы определения влаги.

ГОСТ 27589—91 Кокс каменноугольный. Метод определения общей влаги.

### 3 ЕДИНИЦЫ

3.1 Единица количества теплоты — джоуль (Дж)

1 Дж = 1 ньютон-метр

1 Дж = $1 \times 10^7$ эрг

1 Дж = 0,238846 калорий международной таблицы ($КАЛ_{межд.}$)

1 $кал_{межд.}$ = 4,1868 Дж

3.2 Единица температуры - кельвин (К)

Температурный интервал в 1 К равен температурному интервалу в 1 °С.

Международная стандартная температура для термохимии, равная 25 °С, применяется в качестве стандартной температуры при определении теплоты сгорания, хотя зависимость теплоты сгорания углей и кокса от температуры невелика (около 1 Дж/г · К).

## 4 ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Ниже приведены определения терминов, которые применяются в настоящем стандарте.

4.1 **Высшая теплота сгорания при постоянном объеме** — количество тепла, которое выделяется при полном сгорании единицы массы твердого топлива в калориметрической бомбе в среде кислорода в установленных стандартом условиях. При этом остаточными продуктами являются газообразный кислород, диоксид углерода, диоксид серы, азот и вода в виде жидкости, которая находится в равновесии с водяным паром и насыщена диоксидом углерода, и твердая зола.

4.2 **Низшая теплота сгорания при постоянном объеме** — количество тепла, выделившееся при полном сгорании единицы массы твердого топлива в среде кислорода при постоянном объеме. При этом остаточными веществами являются кислород, диоксид углерода, азот, водяной пар и зола при температуре 25 °С.

4.3 **Низшая теплота сгорания при постоянном давлении** — количество тепла, выделившееся при полном сгорании единицы массы твердого топлива в среде кислорода при постоянном давлении. При этом остаточными веществами являются кислород, диоксид углерода, диоксид серы, азот, водяной пар и зола при температуре 25 °С.

4.4 **Эффективная теплоемкость системы** - количество тепла, необходимое для повышения температуры калориметрической системы на единицу в условиях анализа.

## 5 СУЩНОСТЬ МЕТОДА

5.1 Высшая теплота сгорания

Навеску пробы твердого топлива сжигают в среде кислорода в калориметрической бомбе в стандартных условиях. Высшую теплоту сгорания вычисляют по подъему температуры воды в сосуде калориметра и средней эффективной теплоемкости системы. Для расчета требуются теплота сгорания зажигающего материала, термохимические поправки и, если необходимо, потери тепла в водяной оболочке.

5.2 Низшая теплота сгорания

Низшие теплоты сгорания топлива при постоянном объеме и при постоянном давлении определяют расчетным путем, исходя из высшей теплоты сгорания при постоянном объеме, полученной с помощью анализа пробы. Для расчета низшей теплоты сгорания при постоянном объеме требуются данные о содержании влаги и водорода в анализируемой пробе, для расчета этой величины при постоянном давлении необходимо также знать содержание кислорода в топливе.

## 6 РЕАКТИВЫ

6.1 Кислород под давлением, позволяющим наполнить бомбу до давления 3 МПа, не содержащий горючих примесей (кислород, полученный электролитическим способом, может содержать до 4 % водорода и, следовательно, не пригоден).

6.2 Проволока для запала

Проволока для запала из хромоникелевого сплава диаметром 0,16—0,20 мм или платины диаметром 0,06—0,10 мм.

6.3 Пасту, расплавленный алюминиевый пищевой цемент, проходящий через сито с отверстиями 63 мкм и пригодный для использования до температуры 1400 °С, смешивают с водой.

6.4 Оксид алюминия расплавленный чистый для анализа, проходящий через сито с размером отверстий 180 мкм и остающийся на сите с диаметром отверстий 106 мкм.

6.5 Стандартный титрованный раствор

6.5.1 Бария гидроксид, раствор 0,05 моль/дм³.

6.5.2 Натрия карбонат, раствор 0,05 моль/дм³.

6.5.3 Натрия гидроксид, раствор 0,1 моль/дм³.

6.5.4 Кислота соляная, раствор 0,1 моль/дм³

6.6 Цветные индикаторы

6.6.1 *Метилоранж, раствор 1 г/дм³*

Растворяют 0,25 г метилоранжа и 0,15 г бромкрезолового синего в 50 см³ этилового спирта с массовой долей 95 об. % и разбавляют водой до 250 см³.

6.6.2 *Фенолфталеин, спиртовой раствор 10 г/дм³*

Растворяют 2,5 г фенолфталеина в 250 см³ этилового спирта с массовой долей 95 об. %.

6.7 Бензойная кислота согласно термохимическому стандарту, утвержденному национальной испытательной организацией. Бензойная кислота должна использоваться так, как указано в сертификате. Сушка или какая-либо обработка, отличная от гранулирования, проводиться не должна.

При расчете эффективной теплоемкости калориметра должна быть использована теплота сгорания, указанная в сертификате для установленных условий применения.

## 7 АППАРАТУРА

7.1 Бомба, способная выдерживать давление, которое создается в процессе горения. Ее конструкция должна допускать полное определение всех жидких продуктов. Материалы, из которых она изготовлена, должны противостоять коррозии под действием кислот, образующихся при горении угля и кокса.

Примечание — Элементы бомбы должны регулярно проверяться для выявления износа и коррозии. Особое внимание должно уделяться состоянию резьбы на крышке бомбы.

7.2 Калориметрический сосуд, изготовленный из металла, тонко отполированного с наружной стороны и содержащего достаточное количество воды, чтобы полностью покрыть верхнюю поверхность бомбы при перемешивании воды.

7.3 Мешалка, имеющая постоянную скорость вращения. Часть оси мешалки ниже крышки водяной рубашки должна быть теплопроводной, чтобы свести к минимуму передачу тепла к системе или от нее. Если сосуд калориметра имеет крышку, теплопроводный участок должен простираться выше этой крышки.

Примечание — В случае изотермической и статической калориметрических бомб скорость перемешивания должна быть такой, чтобы продолжительность главного периода (см. 9.2) при определении эффективной теплоемкости с использованием бензойной кислоты (приложение А) не превышала 10 мин.

7.4 Водяная оболочка, которая может быть адиабатической, изотермической или статической, окружающая сосуд в корпусе с воздушным зазором примерно 10 мм.

Адиабатическая водяная оболочка должна быть снабжена либо электродом, либо погруженным нагревателем, обеспечивающим скорость нагрева, достаточную для поддержания температуры воды в оболочке, отличающейся от температуры сосуда калориметра после сжигания пробы топлива не более чем на 0,1 К. Когда устанавливается равновесие при 25 °С, изменение температуры сосуда калориметра не должно превышать 0,0005 К/мин.

Изотермическая водяная рубашка должна быть снабжена средством поддержания постоянной температуры с погрешностью до ± 0,1 К.

Статическая водяная оболочка должна иметь достаточно большую теплоемкость, чтобы ограничить изменение температуры воды в ней. С момента зажигания пробы топлива и до конца конечного периода или в течение 15 мин с этого же момента, в зависимости от того, какой период больше, при средней скорости падения температуры (постоянная остывания) $d$, равной 0,002 (10.2), повышение температуры воды в оболочке должно быть меньше 0,16 К; при $d$, равной 0,003, повышение температуры должно быть меньше чем 0,11 К.

Примечание — При изолированной металлической оболочке, выполненной в виде широкого кольца, это может быть достигнуто, если емкость ее 12,5 дм³.

7.5 Прибор для измерения температуры, способный определять температуру после корректировки с точностью 0,002 К, т. е. температура от 2 до 3 К может быть определена с точностью до 0,004 К. Он должен быть откалиброван национальной испытательной организацией по действующему стандарту при интервалах не более 0,5 К в пределах используемого диапазона или, в случае стеклянного ртутного термометра, — по всей шкале.

Пригодны термометры следующих типов:

а) термометры сопротивления, состоящие из платинового сопротивления, моста сопротивления и гальванометра;

б) стеклянные ртутные термометры, соответствующие ГОСТ 13646 или ГОСТ 28498.

Для считывания показаний температуры с требуемой точностью необходим оптический прибор для наблюдения с увеличением примерно в пять раз.

Желательно иметь механический вибратор для легкого постукивания по термометру в течение 10 с перед считыванием температуры, чтобы предотвратить прилипание ртутного столбика. Если его нет, необходимо постукивать вручную, например, карандашом.

7.6 Тигель из кварца, хромоникелевого сплава или платины.

Для испытания угля тигель должен иметь плоское основание, диаметр 25 мм и высоту не более 20 мм. Тигель из кварца должен иметь стенки около 1,5 мм толщиной, а металлический — около 0,5 мм. При испытании высокозольных углей для уменьшения ошибки от неполного сгорания рекомендуется использовать мелкий тигель из хромоникелевой фольги толщиной около 0,25 мм.

При испытании кокса тигель из хромоникелевой фольги, который применяется для угля, должен быть обмурован пастой из плавленого алюмосиликатного цемента (6.3). После сушки при 50 - 60 °С использованный цемент должен быть очищен, чтобы образовался гладкий слой обмуровки толщиной примерно 1,5 мм. Затем тигель необходимо обжигать в течение 2 ч при 1000 °С. Перед использованием на основание обмурованного тигля должен быть нанесен оксид алюминия в количестве 0,3 г (6.4) и утрамбован с помощью металлического стержня с плоским концом.

Для бензойной кислоты пригоден любой тигель, который применяется при испытании угля. Если происходит прилипание несгоревшего угля, может быть использован небольшой тигель из хромоникелевой фольги, например диаметром 15 мм, глубиной 7 мм и толщиной стенок 0,25 мм.

7.7 Цепь зажигания

В качестве электропитания должен использоваться ток 6—12 В, переменный после понижающего трансформатора или постоянный ток от батареек. Желательно включить в цепь амперметр или вспомогательную лампу, указывающую на прохождение тока. Пусковой тумблер должен быть пружинным, нормально разомкнутым.

Примечание — Пусковой тумблер не должен устанавливаться на калориметре.

7.8 Оборудование, находящееся под давлением

7.8.1 Регулятор давления для контроля наполнения бомбы кислородом.

7.8.2 Манометр (0—5 МПа) для измерения давления в бомбе.

7.8.3 Предохранительный клапан или разрывной диск, срабатывающий при давлении 3,5 МПа, установленный на подводящей линии для предотвращения переполнения бомбы.

Примечание — Оборудование для работы с кислородом под высоким давлением должно быть защищено от попадания масла и смазки. Нельзя испытывать или калибровать манометры с помощью жидкого углеводорода.

7.9 Таймер, установленный в удобном месте и показывающий минуты и секунды. Он может быть снабжен устройством для подачи звуковых сигналов продолжительностью 10 с с различными интервалами, начиная с 1 мин.

## 8 ПРОБА

Уголь или кокс, используемые для определения теплоты сгорания, должны представлять аналитическую пробу, и измельченную до прохождения через сито с отверстиями 200 мкм. Пробу следует подсушить в тонком слое в течение времени, минимально необходимого для установления приблизительного равновесия между содержанием влаги в пробе и влажного воздуха в лаборатории. Непосредственно перед испытанием пробу перемешивают, предпочтительно с помощью механического устройства. Навески для повторных определений должны быть взяты одновременно. Содержание влаги в пробе должно быть определено одновременно с теплотой сгорания, чтобы можно было выполнить соответствующую корректировку.

## 9 ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

9.1 Адиабатический калориметр

Взвешивают тигель (7.6) с погрешностью до 0,1 мг и помещают в него пробу в количестве, достаточном для того, чтобы температура поднялась на 2—3 К (примечание 1 к 9.2).

Взвешивают тигель вместе с содержимым, чтобы определить массу взятой пробы.

Присоединяют запальную проволоку к клеммам бомбы. Хлопчатобумажную нить известной массы присоединяют к запальной проволоке (примечание 2 к 9.2). Располагают концы хлопчатобумажной нити так, чтобы они касались пробы.

Наливают в бомбу 5 см³ дистиллированной воды. Собирают бомбу и медленно наполняют ее кислородом до давления 3 МПа без вытеснения находящегося в ней

воздуха. Если случайно окажется, что после наполнения бомбы кислородом давление в ней превысит 3,3 МПа, прекращают испытание и начинают сначала.

Наливают в сосуд калориметра воду в количестве, достаточном для покрытия верхней поверхности крышки бомбы. Это количество воды должно быть таким же (с погрешностью до 1 г), как и то, которое использовалось при определении средней эффективной теплоемкости калориметра (приложение А). Ставят сосуд калориметра в водяную рубашку; опускают бомбу в калориметр и удостоверяются в ее герметичности. Если происходит утечка газа из бомбы, испытание прерывают, устраняют причину утечки и начинают испытание сначала.

Собирают и включают аппарат. Перемешивание выполняют с такой постоянной скоростью, чтобы продолжительность установленного периода до определения (приложение А, А.4) не превышала 10 мин. Выбирают положение мостовой схемы таким образом, чтобы при конечной температуре отклонение температуры сосуда калориметра было минимальным.

Через 10 мин после включения аппарата, слегка постучав по термометру, снимают показание температуры с точностью до 0,001 К (температура зажигания $t_0$). Зажигают пробу топлива; тумблер держат включенным только в течение периода, достаточного для воспламенения проволоки для зажигания.

Примечание — Во время горения пробы и в течение последующих 20 с нельзя наклоняться над калориметром.

После определенного периода, который был установлен во время определения эффективной теплоемкости системы (приложение А), снова, постучав по термометру, считывают показание с точностью до 0,001 К (конечная температура $t_n$). Когда для считывания показания стеклянного ртутного термометра применяется увеличивающий оптический прибор, необходимо позаботиться о том, чтобы избежать ошибки в результате параллакса.

Вынимают бомбу из калориметра, сбрасывают давление и разбирают бомбу. Обследуют бомбу изнутри и, если обнаруживают несгоревшее топливо и отложения сажи, испытание прекращают.

Когда испытывают некоторые инертные виды кокса, остаток в бомбе часто содержит поддающуюся обнаружению несгоревшую часть пробы. Поправочный коэффициент для такого постоянно существующего недожега может быть вычислен по количеству несгоревшего углерода, которое можно определить методом, описанным в примечании 3 к 9.2.

Содержимое бомбы смывают дистиллированной водой в химический стакан. Промывают дистиллированной водой тигель, нижнюю поверхность крышки бомбы, и воду сливают в химический стакан. Разбавляют примерно до 100 см$^3$ и кипятят, чтобы улетучился диоксид углерода. В горячем состоянии титруют раствором гидроксида бария (6.5.1), используя раствор фенолфталеина (6.6.2) в качестве индикатора. Добавляют 20 см$^3$ раствора карбоната натрия (6.5.2), отфильтровывают теплый раствор и промывают осадок дистиллированной водой. Когда фильтрат остынет, титруют его с помощью раствора соляной кислоты (6.5.4), используя в качестве индикатора раствор метилоранжа (6.6.1). Эти процессы титрования могут не проводиться, если известны содержание серы в угле и поправка на образование азотной кислоты. Приложение 4 к 9.2.

9.2 Изотермические и статические калориметры

Взвешивают тигель (7.6) с погрешностью до 0,1 мг и помещают в него пробу в количестве, достаточном, чтобы поднять температуру на 2—3 К (примечание 1).

Взвешивают тигель с содержимым для определения массы взятой пробы.

Присоединяют к клеммам бомбы запальную проволоку для зажигания пробы. Привязывают к проволоке хлопчатобумажную нить с известной массой (примечание 2) и располагают ее концы так, чтобы они касались пробы.

Наливают в бомбу 5 см$^3$ дистиллированной воды. Собирают бомбу и медленно наполняют ее кислородом до создания в ней давления 3 МПа без вытеснения находящегося в ней воздуха. Если случайно давление окажется выше 3,3 МПа, испытание прекращают и начинают его сначала.

Наливают в сосуд калориметра воду в количестве, достаточном для покрытия верхней поверхности крышки бомбы. Это количество должно быть таким же (с погрешностью до 1 г), как при определении средней эффективной теплоемкости. Начальная температура воды должна быть такой, чтобы в конце главного периода температура не превышала температуру воды в оболочке больше чем на 0,5 К. Помещают сосуд калориметра в водяную оболочку, опускают бомбу в сосуд и проверяют ее на герметичность. Если газ выходит из бомбы, испытание прекращают, устраняют причину утечки и испытание начинают сначала.

Собирают прибор. Включают мешалку, которая должна работать с постоянной скоростью в течение всего испытания. После перемешивания в течение 10 мин (примечание 5) начинают считывать показания термометра с погрешностью 0,001 К и продолжают эту операцию в течение 5 мин с интервалом в 1 мин. Перед каждым считыванием температуры в течение 10 с слегка постукивают по термометру. Если для считывания температуры со стеклянного ртутного термометра применяется оптическое устройство, следует избегать ошибки параллакса. Зажигают пробу непосредственно после последнего считывания показания термометра в начальный период (приложение, А); тумблер держат включенным только в течение периода, достаточного для воспламенения проволоки для зажигания.

Примечание — Во время горения пробы в течение последующих 20 с нельзя наклоняться над калориметром.

Снимают показания термометра с учетом следующих факторов:

1) Начальный период

Если в течение этого периода продолжительностью в 5 мин среднее отклонение скорости изменения температуры превышает 0,001 К/мин (примечание 6), продолжают считывание температуры с интервалом в 1 мин до тех пор, пока среднее отклонение будет менее 0,001 К/мин за период в 5 мин. Последняя температура начального периода является исходной температурой главного периода ($t_0$).

2) Главный период

В первые несколько минут невозможно получить показания температуры с погрешностью 0,001 К, однако, как только появится такая возможность, возобновляют снятие показаний с такой погрешностью и продолжают до конца испытания. Главный период необязательно заканчивается с достижением максимальной температуры. Концом главного периода считается момент, когда начинается конечный период.

3) Конечный период

Конечный период начинается в тот момент, когда в течение последующих 5 мин среднее отклонение отдельных значений изменения температуры в минуту не превышает 0,001 К (примечание 6).

Вынимают бомбу из сосуда калориметра, сбрасывают давление и разбирают бомбу. Осматривают внутреннюю поверхность бомбы и, если обнаружится несгоревшая проба или отложения сажи, проведут испытание

Когда испытывают инертные виды кокса, остаток в бомбе часто содержит поддающуюся обнаружению несгоревшую часть пробы. Корректировочный коэффициент, который должен быть введен в связи с таким постоянным недожогом, можно вычислить по количеству несгоревшего углерода, который может быть подсчитан с помощью метода, приведенного в примечании 3.

Смывают содержимое бомбы дистиллированной водой в химический стакан. Промывают дистиллированной водой крышку бомбы с нижней стороны, поверхность тигля и сливают смыв в химический стакан. Смыв разбавляют приблизительно до 100 см$^3$ и кипятят для удаления диоксида углерода. Не давая остыть, титруют с помощью раствора гидроокиси бария (6.5.1), используя в качестве индикатора раствор фенолфталеина (6.6.2). Добавляют 20 см$^3$ раствора карбоната натрия (6.5.2), фильтруют теплый раствор и смывают осадок дистиллированной водой. Когда фильтрат остынет, титруют его с помощью соляной кислоты (6.5.4), используя в качестве индикатора раствор метилоранжа (6.6.1). Эти процессы титрования можно не проводить, если известны содержание серы в угле и поправка на образование азотной кислоты (примечание 4).

Примечания

1 Обычно при испытаниях берут пробу угля массой 1 г. В случае высокозольных углей использование пробы массой 0,75 г и мелкого тигля из хромоникелевой фольги (7.6) уменьшает возможность неполного сгорания.

2 Для удобства можно использовать измеренные отрезки хлопчатобумажной нити измеренной длины с известной массой на единицу длины. При всех определениях теплоты сгорания длина должна быть такой же, как при определении теплоемкости системы.

3 Количество несгоревшего углерода в тигле можно определить способом, описанным ниже. Перекладывают содержимое тигля (без обмуровки) в чашку из кремнезема или фарфора и сушат в течение 1 ч при 320 °С. Охлаждают, взвешивают чашку с содержимым с погрешностью до 0,1 мг, нагревают в течение 1 ч при 815 °С, охлаждают, снова взвешивают и определяют потерю массы. Потеря относится на счет несгоревшего углерода. Вместо этого несгоревший углерод может быть определен одним из методов, указанных в ГОСТ 2408.1. Если обнаружится, что несгоревшего углерода более 6 мг, корректировочный коэффициент потеряет силу и определение теплоты сгорания следует повторить.

4 Для любой данной бомбы при постоянных условиях тепловыделения количество образующейся азотной кислоты и соответствующая поправка являются относительно постоянной: обычно для каменных углей это значение равно 33 Дж, а для антрацита 25 Дж. После того, как это значение твердо установлено, его можно применять в последующих испытаниях, не определяя каждый раз заново.

Определение поправки на образование серной кислоты можно ускорить, как описано ниже. Титруют теплый (не кипящий) смыв бомбы раствором гидроксида натрия 0,1 моль/дм$^3$ (6.5.3), используя в качестве индикатора раствор метилоранжа (6.6.1) для определения общей кислотности. Вычитают из полученного значения (в см$^3$) 0,7-ю часть поправки на азотную кислоту в джоулях для того, чтобы получить объем 0,05 моль/дм$^3$ раствора серной кислоты. Если известно содержание серы и соответствующая поправка на образование азотной кислоты, титрование кислот в смыве бомбы необязательно. Поправка на теплоту образования серной кислоты равна 9,5 Дж на 1 мг серы в массе угля, взятого для определения теплоты сгорания.

5 Если необходимо вычислить поправки Ренью—Пфаундлера на охлаждение (10.2) (1), следует использовать указанный порядок расчета; если используют другую альтернативную формулу, некоторые из показаний температуры могут не потребоваться и порядок расчета следует изменить.

6 Чтобы проверить, не выходит ли среднее отклонение скорости изменения температуры в течение начального и конечного периода за указанные пределы, удобно представить значение расхождения в виде единиц без десятичных знаков, закодировать их вычитанием наименьшего значения и расположить закодированные расхождения в порядке их уменьшения. Если полученная последовательность приводится в таблице, то среднее отклонение находится в указанных пределах.

**Таблица допускаемых отклонений**

| Закодированная величина | Среднее отклонение $\times 0^2$ | Закодированная величина | Среднее отклонение $\times 10^3$ |
|---|---|---|---|
| 10000 | 0,32 | 22210 | 0,72 |
| 11000 | 0,48 | 22220 | 0,64 |
| 11100 | 0,48 | 30000 | 0,96 |
| 11110 | 0,32 | 31000 | 0,96 |
| 20000 | 0,64 | 31100 | 0,80 |
| 21000 | 0,72 | 31110 | 0,72 |
| 21100 | 0,64 | 32110 | 0,88 |
| 21110 | 0,40 | 32210 | 0,88 |
| 22000 | 0,96 | 32220 | 0,72 |
| 22100 | 0,80 | 33200 | 0,80 |
| 22110 | 0,64 | 33320 | 0,96 |
| 22200 | 0,96 | 33330 | 0,96 |

Пример:

| Время, мин | Температура, °С | Отклонение (ед.) | Закодированное отклонение |
|---|---|---|---|
| 0 | 24,157 | 7 | 2 |
| 1 | 24,164 | 5 | 0 |
| 2 | 24,169 | | |
| 3 | 24,177 | 8 | 3 |
| 4 | 24,185 | 8 | 3 |
| 5 | 24,192 | 7 | 2 |

Последовательность 33220 приемлема

## 10 ВНЕСЕНИЕ ПОПРАВОК

К результатам эксперимента должны быть сделаны поправки, перечисленные в 10.1—10.5.

10.1 Корректировка показаний термометра

Если используют стеклянный ртутный термометр, показания температуры зажигания $t_0$ и конечной температуры $t_k$ должны быть откорректированы, как указано в прилагаемом к термометру паспорте.

10.2 Поправка на охлаждение

Для адиабатического калориметра передачей тепла водяной оболочке можно пренебречь и поправка на охлаждение необязательна.

Передачу тепла водяной оболочке в случае изотермического или статического калориметров можно компенсировать поправкой к измеренному повышению температуры. Эту корректирующую поправку к повышению температуры можно вычислить по формуле Реньо—Пфаундлера [1]) или по эквивалентной ей формуле, принятой национальной организацией по стандартизации

$$\Delta t_{ox} = nV' + \frac{V'' - V'}{t'' - t'} \left[ \sum_{i=1}^{i=n-1} t_i + \tfrac{1}{2}(t_0 + t_n) - nt' \right] = nV + dz \qquad (1)$$

где $n$ — продолжительность главного периода, мин,

$V$ — скорость изменения температуры в начальном периоде (если температура повышается),

$V$ — отрицательная величина, т. е. ее следует прибавлять, °С/мин,

$V''$ — скорость изменения температуры в конечном периоде °С/мин,

$t'$ — средняя температура в начальном периоде, °С,

$t''$ — средняя температура в конечном периоде, °С,

$t_0$ — температура зажигания, °С,

$t_1, t_2, t_3, \ldots, t_n$ — последовательные значения температур, зарегистрированные в течение главного периода, при этом $t_1$,

$t_n$ — первое значение температуры, после которого скорость ее изменения в определенных пределах постоянна, °С,

$\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i$ — сумма значений $t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}$, °С,

$d = \frac{V'' - V'}{t'' - t'}$ — константа охлаждения калориметра в единицах, обратных минутам, которая должна определяться для каждой совокупности условий,

$z$ — выражение в квадратных скобках.

10.3 Теплота воспламенения

Тепло, которое выделяет хлопчатобумажная нить и проволока для зажигания, надо вычесть из суммарного выделившегося тепла. Тепло, выделяемое нитью должно быть вычислено, исходя из ее массы (высушенной при 100 °С) и теплоты сгорания целлюлозы (17500 Дж/г). Выделение тепла проволокой для зажигания должно быть

вычислено по массе куска проволоки длиной, равной расстоянию между полюсами бомбы; при этом берется значение 1400 Дж/г для хромоникелевой проволоки и 420 Дж/г — для платиновой.

10.4 Поправка на кислотообразование

Из суммарно выделившегося тепла необходимо вычесть тепло, выделившееся при образовании кислот.

Эти корректировочные значения составляют 15,1 Дж/см$^3$ для раствора серной кислоты 0,05 моль/дм$^3$ и 6,0 Дж/см$^3$ для раствора азотной кислоты, присутствующих в смывах из бомбы (примечание 4 к 9.2).

Если

$V_1$ — объем стандартного титрованного раствора соляной кислоты (6.5.4), см$^3$;

$V_2$ — объем стандартного титрованного раствора гидроокиси бария (6.5.1), см$^3$;

то $I_3$ поправка на образование серной кислоты равна $15{,}1 \cdot 15{,}1\ (V_1 + V_2 - 20)$ Дж а $I_4$ на образование азотной кислоты — $6{,}0\ (20 - V_1)$ Дж

Сумма этих двух значений может быть вычислена непосредственно по формуле $(I_3 + I_4) = 9{,}1\ V_1 + 15{,}1\ V_2 - 182$.

10.5 Поправка на несгоревший углерод (только для кокса)

Потеря массы при сжигании остатка в тигле с коксом, которая представляет собой несгоревший углерод. Эквивалентное количество тепла (исходя из того, что 1 мг = 33,5 Дж) должно быть добавлено к полученному значению выделившегося тепла.

## 11 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

Вычисляют высшую теплоту сгорания при постоянном объеме по данным наблюдений путем подстановки в уравнение

$$Q_{г,V} = \frac{\Delta\theta\ C_5 - I_1 - I_2 - I_3 - I_4}{m_1}, \qquad (2)$$

где $Q_{г,V}$ — высшая теплота сгорания угля при постоянном объеме, Дж/г;

$\Delta\theta$ — откорректированное повышение температуры (вычисляется по измеренной температуре зажигания $t_a$ с поправкой на ошибку термометра и измеренной конечной температуре $t_m$ с поправкой на ошибку термометра плюс поправка на охлаждение, вычисленная для изотермического и статического калориметров);

$C_5$ — средняя эффективная теплоемкость калориметра из пяти определений, Дж/К (приложение А).

$I_1$ — поправка на теплоту сгорания хлопчатобумажной нити, Дж;

$I_2$ — поправка на теплоту сгорания проволоки для зажигания, Дж;

$I_3$ — поправка на теплоту образования серной кислоты, Дж;

$I_4$ — поправка на теплоту образования азотной кислоты, Дж;

$m_1$ — масса пробы топлива, г.

В приложении В даются примеры, иллюстрирующие метод расчета результатов определения теплоты сгорания.

Результат (предпочтительно среднее повторных определений, 12) должен быть округлен до ближайшего значения, кратного 20 Дж/г.

## 12 ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

| Высшая теплота сгорания при постоянном объеме | Макс имально допустимое расхождение между результатами, полученными при анализе проб (приведено к одному и тому же содержанию влаги) | |
|---|---|---|
| | Сходимость | Воспроизводимость |
| | 120 Дж/г | 300 Дж/г |

Примечание — Одновременно должно быть выполнено определение массовой доли влаги по ГОСТ 9516, ГОСТ 27588 или ГОСТ 27314.

12.1 Сходимость

Результаты двух определений, выполненных в разное время в одной и той же лаборатории одним лаборантом с помощью одной и той же аппаратуры с использованием одной и той же пробы, не должны отличаться более чем на значение, указанное в таблице.

12.2 Воспроизводимость

Средние значения результатов двух определений, выполненных в двух разных лабораториях с использованием представительных навесок, взятых от одной и той же пробы на последней стадии ее подготовки, не должны отличаться более, чем на значение, указанное в таблице.

12.3 Расчет результатов на другое состояние

Расчет результатов на другое состояние выполняют по ГОСТ 27313.

## 13 ВЫЧИСЛЕНИЕ НИЗШЕЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ

13.1 Общие замечания

Результат предшествующего определения представляет собой высшую теплоту сгорания топлива при постоянном объеме. По этому значению с помощью формулы, приведенной ниже, можно вычислить низшую теплоту сгорания при постоянном объеме и постоянном давлении. Эта формула позволяет учесть любое требуемое изменение содержания влаги. Расчет на другие состояния выполняют по ГОСТ 27313.

Отклонения от этой формулы приведены в приложении С. Константы округлены так, чтобы дать соответствующую точность.

13.2 Низшая теплота сгорания при постоянном объеме

$$Q_{net,V,m} = \left(Q_{gr,V} - 206,0[H]\right)\cdot\frac{100 - M_T}{100 - M} - 23,05\,M_T ,$$

где $Q_{net,V,m}$ — низшая теплота сгорания топлива с массовой долей влаги $M_T$ при постоянном объеме, Дж/г;

$Q_{gr,V}$ — высшая теплота сгорания анализируемой пробы топлива при постоянном объеме, Дж/г;

[H] — массовая доля водорода в анализируемой пробе (сюда входит водород, присутствующий в гидратной влаге минерального вещества и в угле, %;

$M_T$ — массовая доля воды, на которое делается расчет, %;

$M$ — содержание воды в анализируемой пробе, %.

Примечание. Когда расчет выполняется для сухой пробы ($M_T = 0$), воздушно-сухой ($M_T = M$) и пробы в состоянии ежигания ($M_T$) представляет собой суммарное содержание воды, %.

13.3 Низшая теплота сгорания при постоянном давлении

$$Q_{net,p,m} = \left(Q_{gr,V} - 212,2\,[H] - 0,8\,[O]\right)\cdot\frac{100 - M_T}{100 - M} - 24,543\,M_T ,$$

где $Q_{net,p,m}$ — низшая теплота сгорания топлива с массовой долей влаги $M_T$ при постоянном давлении, ДЖ/г;

[O] — массовая доля кислорода в анализируемой пробе, %. Его можно получить вычитанием из 100 суммы процентного содержания влаги, золы, углерода, водорода, азота и серы;

$Q_{gr,V}$, [H], $M_T$, $M$ — определяют по 13.2.

Примечание — Можно использовать типовое содержание азота в топливе: любая ошибка будет пренебрежимо мала.

*ПРИЛОЖЕНИЕ А*

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ КАЛОРИМЕТРА

**А.1 Основные положения**

В калориметрической бомбе в среде кислорода сжигается известная масса бензойной кислоты с аттестованной теплотой сгорания. К теплоте сгорания бензойной кислоты прибавляют теплоту сгорания хлопчатобумажной нити и проволоки для зажигания пробы и теплоту образования азотной кислоты.

Выполняют не менее пяти определений эффективной теплоемкости. Для расчета теплоты сгорания топлива (см. 11.1) берется эффективная теплоемкость, вычисленная как среднее арифметическое по результатам определений, которые между собой не должны отличаться более чем на 55 Дж/К.

**А.2 Порядок определения**

Теплоту сгорания определяют, как указано в разделе 9. Если необходимо, используют небольшой металлический тигель, описанный в 7.6.

При определении эффективной теплоемкости адиабатического калориметра считывают показания температуры с интервалом в 1 мин в течение 10 мин, начиная с момента через 5 мин после зажигания пробы (А.4).

Смыв бомбы разбавляют дистиллированной водой приблизительно до 50 см$^3$. Титруют азотную кислоту непосредственно раствором гидроокиси натрия (6.5.3) или карбонатом натрия (6.5.1), используя в качестве индикатора раствор метилоранжа (6.6.1).

**А.3 Расчет единичного полного определения**

Эффективную теплоемкость $C$ системы определяют, Дж/К, по формуле

$$C = \frac{m_b \left( Q^{\ell}_{\ell,V} \right)}{\Delta\theta} \frac{l_1 + l_2 + l_4}{},$$

где $m_b$ — масса бензойной кислоты, г (6.7);

$Q^{b}_{\ell,V}$ — высшая теплота сгорания бензойной кислоты при постоянном объеме, Дж/г;

$\Delta\theta$ $l_1$, $l_2$, $l_4$ — определяется по разделу 11.

Примечание — $l_4$ шестикратный объем в см$^3$ раствора гидроокиси натрия или карбоната натрия, используемого при титровании смыва бомбы.

**А.4 Заранее установленный интервал адиабатического калориметра**

Период между зажиганием пробы и снятием показания конечной температуры определяют заранее. Этот период вычисляют по показаниям температуры, которые

снимают с интервалом в 1 мин при каждом определении эффективной теплоемкости. По зарегистрированным при всех определениях результатам наблюдений устанавливают самый короткий период в минутах от зажигания пробы до второго из трех последовательных показаний, которые отличаются не более чем на 0,001 К. Чтобы получить заранее установленный интервал, вычисляют с точностью до 1 мин среднее из пяти значений. Этот интервал не должен превышать 10 мин.

Заранее установленный интервал используют при всех определениях теплоты сгорания до тех пор, пока не будет установлено новое значение. Это значение должно устанавливаться заново, когда применяют новый калориметр и проверяют после замены какого-либо элемента калориметра.

А.5 **Периодичность определения средней эффективной теплоемкости**

Периодичность определения средней эффективной теплоемкости 1 раз в шесть месяцев. Внеочередное определение — при замене какой-либо части системы калориметра.

Когда изменений в системе нет, повторно определенное среднее значение должно отличаться от предыдущего не более чем на 20 Дж/К. Если разница больше 20 Дж/К, должен быть тщательно проверен порядок проведения эксперимента.

*ПРИЛОЖЕНИЕ В*

## ПРИМЕРЫ ДЛЯ ИЛЛЮСТРАЦИИ МЕТОДА ВЫЧИСЛЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

**В.1 Адиабатический калориметр**

| | |
|---|---|
| Масса угля | 0,9992 г |
| Объем $V_1$ используемого раствора соляной кислоты (6.5.4) | 13,0 см$^3$ |
| Объем $V_2$ используемого раствора гидроокиси бария (6.5.1) | 10,9 см$^3$ |
| Измеренная конечная температура $t_n$ | 25,416 °С |
| Температурная поправка | +0,011 К |
| Измеренная температура зажигания $t_0$ | 22,793 °С |
| Температурная поправка | +0,017 К |
| Повышение температуры $(t_n - t_0)$ с поправкой на неточность термометра | 2,617 К |
| Средняя эффективная теплоемкость калориметра | 10370 Дж/К |
| Выделяющееся тепло (2,617×10370) | 27138 Дж |
| Вычитают: поправку на образование серной кислоты 15,1 (13,0 + 10,9 — 20) | 59 |
| поправку на образование азотной кислоты 6,0 (20 — 14,0) | 42 |
| поправку на хлопчатобумажную нить и проволоку для зажигания | 84 |
| поправку на несгоревший углерод (только для кокса) | 0 |
| Всего | 185 Дж |
| тепло от 0,9992 г угля | 26953 Дж |
| высшая теплота сгорания при постоянном объеме | 26975 Дж/г |

**В.2 Изотермический калориметр**

| | |
|---|---|
| Температура водяной оболочки | 25 °С |
| Средняя эффективная теплоемкость | 10370 Дж/К |
| Масса угля | 0,9992 г |
| Объем $V_1$ используемого раствора соляной кислоты (6.5.4) | 13,0 см$^3$ |
| Объем $V_2$ используемого раствора гидроокиси бария (6.5.1) | 10,9 см$^3$ |

Показания температуры:

| Время, мин | Температура, °С | Время, мин | Температура, °С | Время, мин | Температура, °С |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 22,771 | 6 | 23, 990 | 13 | 25,407 $t_n$ |
| 1 | 22,775 | 7 | 25,000 | 14 | 25,405 |
| 2 | 22,780 | 8 | 25,295 | 15 | 25,403 |
| 3 | 22,785 | 9 | 25,373 | 16 | 25,400 |
| 4 | 22,789 | 10 | 25,400 | 17 | 25,398 |
| 5 | 22,793 | 11 | 25,407 | 18 | 25,396 |
| | | 12 | 25,408 | | |

Поправка на охлаждение (формула Ренью—Пфаундлера)

$V' = -0{,}0044$ $n = 5$ $V'' = 0{,}0022$

$t' = 22{,}782$ $\sum_{i=1}^{i=n-1} t_i = 175{,}873$ $t'' = 25{,}402$

$d = \frac{0{,}0066}{2{,}620} = 0{,}00252$ $^1/_2(t_0 + t_n) = 24{,}100$

$-nt' = -182{,}256$

$z = 17{,}717$

$dz = 0\ 0446$

$nV' = -0{,}0352$

$dz + nV' = 0{,}009$K

| | |
|---|---|
| Поправка на охлаждение, | |
| Показание конечной температуры $t_n$ | 25,407 |
| Поправка на неточность термометра | + 0,011 |
| Измеренная температура зажигания $t_0$ | 22,793 |
| Поправка на неточность термометра | + 0,017 |
| Повышение температуры $t_n - t_0$ | 2,608 К |
| Поправка на охлаждение $\Delta t_{ox}$ | + 0,009 К |
| Откорректированное значение подъема температуры | 2,617 К |
| Выделившееся тепло (2,617×10370) | 27138 Дж |
| Вычитают | |
| поправку на образование серной кислоты 15,1 (13,0 + 10,9 — 20) | 59 |
| поправку на образование азотной кислоты 6,0 (20—13) | 42 |
| поправку на хлопчатобумажную нить и проволоку для зажигания | 84 |
| поправку на несгоревший уперод | 0 |
| Всего | 185 Дж |
| Тепло от 0 9992 г угля | 26953 Дж |
| Высшая теплота сгорания при постоянном объеме | 26975 Дж/г |

**В 3 Единичное определение эффективной теплоемкости**

| | |
|---|---|
| Масса используемой бензойной кислоты (6 7) | 1,1833 г |
| Объем используемого раствора гидроокиси натрия (6 5 3) | 7,0 см$^3$ |
| Повышение температуры (см примечание) | 3,036 К |
| Конечная температура калориметра | 25,5 °С |
| Высшая теплота сгорания бензойной кислоты при 25 5 °С | 26467 Дж/г |
| Тепло выделившееся при сгорании бензойной кислоты (1 1833×26467) | 31318 Дж |
| Прибавить | |
| поправку на образование азотной кислоты 7,0×6,0 | 42 |
| поправку на хлопчатобумажную нить и проволоку для зажигания | 84 |
| Всего | 126 Дж |

Суммарное количество выделившейся теплоты 31444 Дж

Теплоемкость $\frac{31444}{3,036}$ 10357 Дж/К

Примечание — Повышение температуры в этом примере представляет собой разность показаний температуры зажигания $t_1$ и конечной температуры $t_2$ с поправкой на неточность термометра. В случае изотермического или статического калориметров оно включает в себя также поправку на охлаждение.

*ПРИЛОЖЕНИЕ С*

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ РАСЧЕТЫ

С.1 **Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном объеме**

Если топливо сгорает при постоянном объеме и образующаяся в результате вода остается в виде пара с температурой 25 °С, количество выделяющегося тепла будет равно высшей теплоте сгорания топлива при постоянном объеме без скрытой теплоты парообразования при 25 °С и постоянном объеме воды, присутствующей в топливе и выделяющейся при его сжигании.

Скрытая теплота парообразования воды при постоянном объеме меньше, чем при постоянном давлении (значение, которого обычно приводится) на количество тепла, эквивалентное работе по преодолению воздействия среды, обусловленной расширением, когда парообразование происходит при постоянном давлении.

Скрытую теплоту парообразования (в джоулях на моль) при 25 °С и постоянном давлении из воды, присутствующей в анализируемой пробе и образующейся в ней из водорода, вычисляют по формуле

$$0,01\,L\left(\frac{|H|}{2,0160}+\frac{M}{18,0154}\right),$$

где $L$ — скрытая теплота парообразования из воды при 25 °С и постоянном объеме (44,0 кДж/моль);

$|H|$, $M$ — величины, определяемые в 13.2.

Работу по преодолению воздействия окружающей среды (Дж), когда вода расширяется при постоянном давлении с образованием пара при 25 °С, вычисляют по формуле

$$0,01RT\left(\frac{|H|}{2,0160}+\frac{M}{18,0154}\right),$$

где $R$ — универсальная газовая постоянная /8,315 Дж/(моль · К)/;

$T$ — стандартная эталонная термохимическая температура (298,15 К).

Отсюда

$$Q_{net,V}=Q_{gr,V}-0,01(L-RT)\cdot\left(\frac{|H|}{2,0160}+\frac{M}{18,0154}\right)=$$

$$=Q_{gr,V}-206,96|H|-23,05M,$$

где $Q_{net,V}$ — низшая теплота сгорания анализируемой пробы при постоянном объеме, Дж/г.

С.2 **Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном давлении**

Формула для расчета низшей теплоты сгорания при постоянном давлении может

быть выведена из высшей теплоты сгорания при постоянном объеме с использованием промежуточной стадии определения высшей теплоты сгорания при постоянном давлении.

С.3 **Расчет высшей теплоты сгорания при постоянном давлении по высшей теплоте сгорания при постоянном объеме**

Если топливо сгорает при постоянном давлении и образующаяся вода конденсируется в жидкую фазу, то в результате объем системы сокращается. Это сокращение эквивалентно объему газообразного кислорода, необходимого для сгорания водорода, минус объем, который может занимать кислород топлива в газообразном состоянии. Поэтому среда производит работу по заполнению этой пустоты в системе, чтобы сохранить постоянство давления.

В расчете на воздушно-сухое состояние сокращение объема в молях/г определяется по формуле

$$0,01\left(\frac{0,5\overline{\mathrm{H}}}{2,0160} - \frac{\overline{\mathrm{O}}}{131,9988}\right),$$

где $\overline{\mathrm{H}}$ — содержание водорода в анализируемой пробе угля, %;

$\overline{\mathrm{O}}$ — содержание кислорода в анализируемой пробе угля, %.

Работа, совершаемая средой для сохранения давления Дж/г определяется по формуле

$$0,01RT\left(\frac{0,5\overline{\mathrm{H}}}{2,0160} - \frac{\overline{\mathrm{O}}}{131,9988}\right) = 6,15\overline{\mathrm{H}} - 0,775\overline{\mathrm{O}}.$$

Для того, чтобы использовать в формуле величины $\overline{\mathrm{H}}$ и $\overline{\mathrm{O}}$, необходим либо дополнительный анализ, либо определенные допущения. Однако разница между $\overline{\mathrm{H}}$ и $\overline{\mathrm{O}}$ и [H] и [O], как она определена в 13.2 и 13.3, зависит от характера и количества присутствующего минерального вещества, и можно доказать, что она оказывает очень небольшое влияние. Если уголь содержит 20 % минеральной массы, в которой 10 % составляет гидратная вода, разность $\overline{\mathrm{H}}$ и [H] обычно равна примерно 0,2 % и подстановка в формулу [H] вместо H дает ошибку +1,23 Дж/г. Разность $\overline{\mathrm{O}}$ и [O] для такого угля может составить около 3 % и подстановка в формулу [O] вместо $\overline{\mathrm{O}}$ дает ошибку минус 2,325 Дж/г. Таким образом, в этом примере суммарная ошибка при подстановке [H] вместо H и [O] вместо $\overline{\mathrm{O}}$ не превышает 1,095 Дж/г. Для угля вообще маловероятно, чтобы ошибка в результате этих действий превысила 4 Дж/г. Поэтому формулу можно переписать следующим образом

$$Q_{gr,p} = Q_{gr,v} + 6,15[\mathrm{H}] - 0,775[\mathrm{O}].$$

где $Q_{gr,p}$ — высшая теплота сгорания анализируемой пробы при постоянном давлении, Дж/г.

С.4 **Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном давлении на основе высшей теплоты сгорания при постоянном давлении.**

Низшая теплота сгорания при постоянном давлении равна высшей теплоте сгорания при постоянном давлении за вычетом скрытой теплоты парообразования при 25 °С и постоянном объеме из воды, содержащейся в топливе и освобождающейся при его сгорании.

В расчете на воздушно-сухое состояние она определяется, Дж/г, по формуле

$$0,01L\left(\frac{[H]}{2,0160}+\frac{M}{18,0154}\right)=218,25[H]+24,42M.$$

Отсюда $Q_{net,p}=Q_{gr,V}-218,25[H]-24,42M$,

где $Q_{net,p}$ — низшая теплота сгорания анализируемой пробы при постоянном давлении, Дж/г

С.5 **Расчет низшей теплоты сгорания при постоянном давлении по высшей теплоте сгорания при постоянном объеме**

Подставляя $Q_{gr,p}=Q_{gr,V}+6,15[H]-0,775[O]$ в $Q_{net,p}=Q_{gr,p}-218,25[H]-24,42M$, получаем $Q_{net,p}=Q_{gr,V}-212,10[H]-0,775[O]-24,42M$

С.6 **Изменение содержания влаги**

При определении термины, используемые при расчете низшей теплоты сгорания при постоянном объеме и при постоянном давлении, относятся только к аналитической пробе. Так как числовые значения $Q_{gr,V}$, [H], [O] пропорциональны величине 100-M, формула для расчета $Q_{net,V}$ и $Q_{net,p}$ при содержании $M_T$ приобретает вид

$$Q_{net,V,ar}=\left(Q_{gr,V}-20,96[H]\right)\cdot\frac{100}{100}\cdot\frac{M_T}{M}-23,05M_T$$

$$Q_{net,p,ar}=\left(Q_{gr,V}-212,10[H]-0,775[O]\right)\cdot\frac{100-M_T}{100-M}-24,42M_T$$

УДК 662.62:536.662:006.354 ОКС 75.160.10 А19 ОКСТУ 0309

Ключевые слова: топливо твердое минеральное, определение высшей теплоты сгорания, вычисление низшей теплоты сгорания

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *Н. С. Гришанова*
Корректор *Т. А. Васильева*
Компьютерная верстка *А. Г. Хоменко*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 06.05.96. Подписано в печать 05.08.96. Усл. печ. л. 2,79. Уч.-изд. л. 2,51. Тираж 146 экз. С 3682. Зак. 839.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Калужской типографии стандартов на ПЭВМ
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256
ЛР № 040138

gost.e-ecolog.ru