

ГАЗЫ ГОРЮЧИЕ ПРИРОДНЫЕ

Метод определения теплоты сгорания водяным калориметром

ГОСТ
27193—86Natural combustible gases.
Method for determination of calorific value with water calorimeterВзамен
ГОСТ 22387.1—77МКС 75.060
ОКСТУ 0271

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 декабря 1986 г. № 4544 дата введения установлена

01.01.88

Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта от 27.08.92 № 1036

Настоящий стандарт устанавливает метод определения водяным калориметром высшей (Q_v) и низшей (Q_n) теплоты сгорания.

1. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Определение теплоты сгорания заключается в непрерывном сжигании в калориметре измеренного объема газа и измерении выделившегося тепла, поглощаемого непрерывно протекающим потоком воды. На основе измеренных данных вычисляют высшую теплоту сгорания (Q_v) природного газа.

Для определения низшей теплоты сгорания (Q_n) измеряют объем конденсата водяного пара, получаемого при сгорании газа. На основе этого вычисляют теплоту конденсации.

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 3360—81.

2. ОТБОР ПРОБ

Пробы природного газа отбирают из пробоотборной линии, соединяющей калориметр с газопроводом, или из пробоотборника в соответствии с ГОСТ 18917—82.

3. АППАРАТУРА И МАТЕРИАЛЫ

Лабораторный водяной калориметр (чертеж), включающий:

теплообменник с увлажнителем воздуха;

водяной газовый счетчик с погрешностью измерения не более 1 %;

предварительный мембранный регулятор для газового давления свыше 0,80 кПа;

мембранный регулятор давления высокой чувствительности;

горелку с головкой для нормального или высококалорийного газа;

комплект сопел горелок диаметром от 1,6 до 2,4 мм в соответствии с табл. 1;

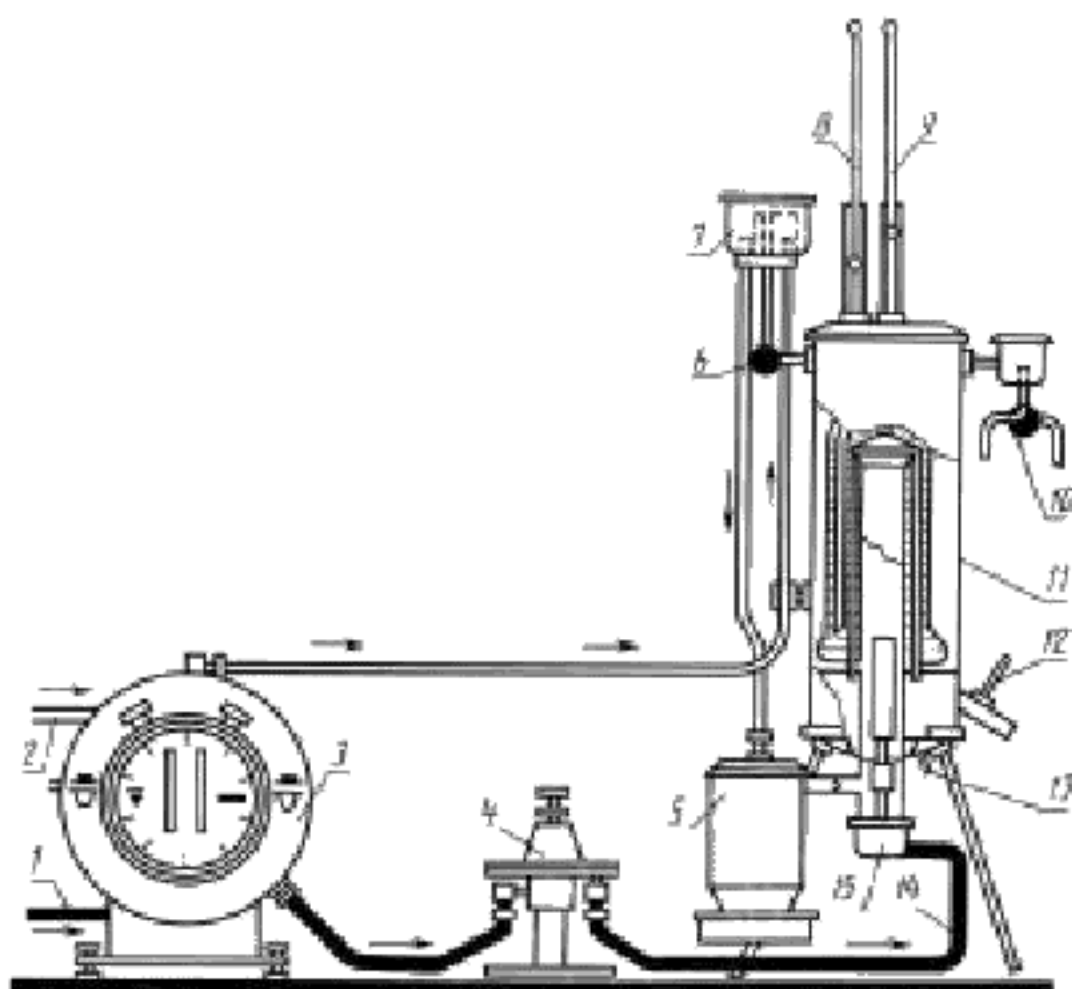
три термометра для измерения температуры воды с ценой деления 0,1 °С и диапазоном измерения от 5 °С до 20 °С, от 15 °С до 30 °С и от 25 °С до 40 °С;

термометр для измерения температуры отходящих газов с ценой деления 1 °С и диапазоном измерения от 0 °С до 100 °С;

цилиндр измерительный вместимостью 100 см³ для сбора конденсационной воды.

Допускается применять лабораторный калориметр другого типа, обеспечивающий результаты испытаний в пределах погрешности данного метода.

Сосуд для сбора воды вместимостью 5 или 10 дм³.



1 – газопровод; 2 – водопровод; 3 – газовый счетчик; 4 – мембранный регулятор давления высокой чувствительности; 5 – увлажнитель воздуха; 6 – вентиль для регулирования воды; 7 – переливной бак для воды; 8, 9 – термометр для измерения температуры воды на выходе; 10 – трехходовый кран для нагретой воды; 11 – теплообменник; 12 – термометр для измерения температуры отходящих газов; 13 – выпускной патрубок конденсата; 14 – шланг газовой горелки; 15 – газовая горелка

Таблица 1

Номер сопла	Максимальное значение Q_n , МДж/м ³	Диаметр сопла, мм
3	17,0	2,4
4	21,0	2,1
5	25,0	2,0
6	42,0	1,7
7	55,0	1,6

Весы коромысловые и настольные с пределом взвешивания 5 или 10 кг.

Комплект калиброванных гирь массой до 1 кг.

Гири калиброванные массой 1 кг (1 шт.), 2 кг (2 шт.), 5 кг (1 шт.).

Секундомер с ценой деления 0,1 или 0,2 с.

Термометр с ценой деления 0,5 °С для измерения комнатной температуры.

Барометр anerоид или ртутный.

Пробки резиновые со сквозным отверстием для термометров.

Трубки соединительные (шланги) для газа и воды.

4. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

4.1. Калориметр устанавливают в светлом, свободном от сквозняка отопляемом помещении, вдали от источника тепла. Все термометры и газовый счетчик должны быть хорошо видны и прямые солнечные лучи и другие виды тепла не должны попадать на приборы и калориметр. Температура в помещении должна быть 15 °С — 30 °С. Во время измерения допускается колебание температуры ± 1 °С.

Установку и эксплуатацию калориметра осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

4.2. Для теплообмена берут воду из водопроводной сети или из водяного бака, расположенного выше калориметра. Разность температур воды и воздуха в помещении должна быть не более $3\text{ }^{\circ}\text{C} - 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. При колебаниях давления воды в водопроводе воду следует брать из водяного бака.

4.3. С помощью предварительного регулятора давления перед калориметром устанавливают избыточное давление испытываемого газа от 0,20 до 0,80 кПа.

4.4. В зависимости от ожидаемой высшей теплоты сгорания испытываемого газа параметры горелки должны соответствовать указанным в табл. 1.

Окончательный выбор сопла горелки зависит от тепловой нагрузки калориметра.

При испытании газа с теплотой сгорания 55 МДж/м^3 и выше применяют горелки специальной конструкции.

4.5. Термометры на теплообменнике устанавливают с помощью резиновых пробок на 80 мм ниже верхней поверхности встроенных патрубков теплообменника, причем они не должны касаться дна встроенной гильзы. Для измерения температуры воды на входе и выходе из теплообменника берут термометры, ртутный столбик которых вне теплообменника имеет одинаковую высоту.

Для измерения температуры отходящего газа термометр помещают в середину патрубка с отходящим газом.

4.6. Газовый счетчик регулировкой ножного винтика с помощью уровня устанавливают вертикально и наполняют водой комнатной температуры до маркировки водослива.

4.7. Для проверки герметичности газовую систему калориметра заполняют испытываемым газом в количестве, соответствующем двум оборотам стрелки газового счетчика. Систему считают герметичной, если при закрытых на входе и выходе кранах падение давления газа на газовом счетчике по истечении 5 мин не превышает 30 Па.

5. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

5.1. Подключают воду к теплообменнику. Приток воды должен быть таким, чтобы увлажнитель воздуха постоянно находился под водой. Воду из теплообменника и увлажнителя воздуха отводят в систему сточных вод.

Не допускается сливать воду из патрубка для конденсационной воды.

Зажигают газ на газовой горелке, находящейся вне теплообменника. Расход газа устанавливают с помощью установочного винта на регуляторе давления высокой чувствительности с погрешностью не более 10 % (табл. 2).

Таблица 2

Ожидаемая теплота сгорания $Q_{\text{с}}$, МДж/м ³	Время протекания 1 дм ³ газа, с	Ориентировочный объем сжигаемого газа, дм ³
17,0	13,0	10
21,0	16,5	10
25,0	19,5	10
29,5	23,0	5
33,5	26,0	5
37,5	29,5	5
42,0	32,5	5
46,0	36,0	5

Регулируя подачу воздуха, необходимо получить пламя с четким сине-зеленым ядром. После освобождения камеры сгорания теплообменника от остатков газа горелку устанавливают в нижнюю часть теплообменника.

Расход газового и водного потоков на калориметр следует устанавливать по табл. 3.

Таблица 3

Параметр	Диапазон значений	Оптимальное значение
Повышение температуры воды (разность между температурой воды на входе и выходе калориметра), $^{\circ}\text{C}$	От 10 до 12	10
Номинальная термическая нагрузка калориметра, МДж/ч	От 3,8 до 4,6	4,2
Массовый поток воды в теплообменнике, кг/мин	От 1,45 до 1,55	1,5
Массовый поток воды увлажнителя воздуха, кг/мин	От 1,0 до 2,0	1,5
Разность температур отходящего из калориметра газа и воды, входящей в него, $^{\circ}\text{C}$	От 0 до 2,5	1,5

Разность температур воды регулируют вентилем.

5.2. Для определения низшей теплоты сгорания ($Q_{н}$) при пересечении стрелкой газового счетчика нулевой отметки сухой и взвешенный измерительный цилиндр ставят под патрубков для сбора конденсационной воды и записывают показания счетчика.

Одновременно определяют и записывают приведенные в табл. 4 параметры.

Таблица 4

Параметр	Обозначение	Погрешность измерения
Атмосферное давление воздуха по барометру, Па	P_0	± 15
Температура на термометре барометра, °С	t_0	$\pm 0,5$
Давление газа в газовом счетчике, Па	P_r	± 10
Температура газа в газовом счетчике, °С	t_r	$\pm 0,5$
Масса измерительного цилиндра для конденсата, г	m_k	$\pm 0,5$
Масса сосуда для сбора воды, г	m_n	± 1

5.3. Для определения высшей теплоты сгорания ($Q_{в}$) при пересечении стрелкой газового счетчика нулевой отметки воду из теплообменника трехходовым краном направляют в сосуд для сбора воды. Во время сбора воды через равные промежутки времени проводят 10 измерений температуры воды на входе и выходе из теплообменника с погрешностью не более 0,01 °С. После прохождения через теплообменник объема газа, приведенного в табл. 2, трехходовой кран переключают в исходное положение.

Для определения высшей теплоты сгорания проводят три серии измерений. После окончания каждой серии измерений объем собранной воды взвешивают с погрешностью не более 1 г.

Для измерения низшей теплоты сгорания сбор конденсата прекращают после прохождения через газовый счетчик от 30 до 60 дм³ газа и взвешивают измерительный цилиндр с конденсатом с погрешностью не более 0,5 г.

После прекращения испытания необходимо вынуть из теплообменника газовую горелку, после чего отключить газ и воду.

Значения величин, полученных по температурам воды на входе и выходе из калориметра в каждой серии измерений, используют для вычисления среднеарифметического значения температур с учетом поправки термометра.

Разность исправленных средних значений принимают за разность температур воды (Δt).

6. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

6.1. Высшую теплоту сгорания испытуемого газа ($Q_{в 20 \text{ °С}}$), МДж/м³, при температуре 20 °С и давлении 101,325 кПа вычисляют по формуле

$$Q_{в 20 \text{ °С}} = \frac{4,187 \cdot m_n \cdot \Delta t}{V_r \cdot f_r \cdot K \cdot 1000} \cdot f_n, \quad (1)$$

где 4,187 — удельная теплоемкость воды, Дж/г · °С;

m_n — масса собранной воды, г;

Δt — средняя разность температур воды на выходе и входе калориметра, °С;

V_r — объем газа, сгорающий во время сбора воды, измеренный газовым счетчиком, дм³;

f_n — коэффициент поправки калориметра для высшей теплоты сгорания; определяют при калибровке калориметра, как указано в приложении 1;

f_r — коэффициент поправки к показаниям газового счетчика; определяют при испытании газового счетчика с учетом погрешности его показаний в процентах по формулам:

при отрицательной погрешности показаний F

$$f_r = 1 + 0,01 \cdot F; \quad (2)$$

при положительной погрешности показаний F

$$f_t = 1 - 0,01 \cdot F; \quad (3)$$

K — коэффициент приведения объема газа к условиям температуры 20 °С и давлению 101,325 кПа; вычисляют по формуле

$$K = \frac{293(P_0 + P_t - P_a)}{(273 + t_t) \cdot 101,325}, \quad (4)$$

где t_t — температура газа в газовом счетчике, °С;

P_t — давление газа в газовом счетчике, кПа;

P_a — парциальное давление водяного пара в состоянии насыщения при температуре газа в газовом счетчике, кПа (приложение 2);

P_0 — барометрическое давление, кПа; находят по показаниям барометра с учетом поправок на температуру и высоту по формуле

$$P_0 = P_{0.0} - \delta_t \pm \delta_h, \quad (5)$$

где $P_{0.0}$ — барометрическое давление, отсчитываемое по барометру, кПа;

δ_t — поправка к показаниям барометра в зависимости от температуры, кПа (приложение 3);

δ_h — поправка к показаниям барометра в зависимости от разности высот местонахождения барометра и calorиметра, кПа (приложение 4); поправку на высоту вводят, когда разность высот между calorиметром и барометром больше 10 м. Значение поправки прибавляют, если барометр находится выше calorиметра, и вычитают, если — ниже.

Допускается коэффициент приведения объема газа (K) находить из таблиц, если значения коэффициента были вычислены по формуле (4).

6.2. Низшую теплоту сгорания испытуемого газа $\left(Q_{n, 20 \text{ } ^\circ\text{C}} \right)$, МДж/м³, при температуре 20 °С и давлении 101,325 кПа вычисляют по формуле

$$Q_{n, 20 \text{ } ^\circ\text{C}} = \left(\frac{Q_{n, 20 \text{ } ^\circ\text{C}}}{f_n} - \frac{2,454 \cdot m_k}{V_{r,k} \cdot f_t \cdot K} \right) \cdot f_n, \quad (6)$$

где 2,454 — теплота конденсации воды при температуре 20 °С и давлении 101,325 кПа, кДж/г · °С;

m_k — масса конденсата, г;

$V_{r,k}$ — объем газа, сгорающий за время сбора конденсата, измеренный газовым счетчиком, дм³;

f_n — коэффициент поправки calorиметра для низшей теплоты сгорания (приложение 4).

6.3. Результаты отдельных значений высшей и низшей теплоты сгорания газа округляют до 0,005 МДж/м³ (1 ккал/м³).

Конечный результат (среднее значение) округляют до 0,05 МДж/м³ (10 ккал/м³).

За результат испытания высшей теплоты сгорания газа принимают среднеарифметическое результатов трех параллельных определений, допускаемые отклонения которых от среднего не должны быть больше значений, приведенных в табл. 5.

Таблица 5

Высшая теплота сгорания	Допускаемое отклонение отдельных значений от среднего
До 25,00 МДж/м ³ (6000 ккал/м ³)	±0,25 МДж/м ³ (60 ккал/м ³)
Св. 25,00 МДж/м ³ (6000 ккал/м ³)	±1 %

Пример вычисления теплоты сгорания газа приведен в приложении 5.

6.4. Для перевода значений теплоты сгорания в килокалориях на кубический метр (ккал/м³) следует полученный результат в мегаджоулях на кубический метр (МДж/м³) умножить на 1000 и разделить на 4,187.

6.5. Теплоту сгорания газа при температуре 20 °С и давлении 101,325 кПа на теплоту сгорания при температуре 0 °С и давлении 101,325 кПа пересчитывают по формулам:

$$Q_{n,0 \text{ к}} \approx \frac{Q_{n,20 \text{ к}}}{0,932} \approx Q_{n,20 \text{ к}} \cdot 1,073;$$

$$Q_{n,0 \text{ к}} \approx \frac{Q_{n,20 \text{ к}}}{0,932} \approx Q_{n,20 \text{ к}} \cdot 1,073.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Обязательное

КАЛИБРОВКА КАЛОРИМЕТРА

Калориметр калибруют с помощью контрольного газа.

В качестве контрольного газа используют чистый метан или природный газ с содержанием метана не менее 80 %. Состав газа определяют хроматографическим методом по ГОСТ 23781—87.

Расчетное значение высшей теплоты сгорания ($Q_{n,p}$) определяют по ГОСТ 22667—82.

С тем же контрольным газом проводят определение высшей теплоты сгорания ($Q_{n,x}$) с помощью калориметра и рассчитывают по формуле (1), причем $f_n = 1$. Поправочный коэффициент калориметра для высшей теплоты сгорания вычисляют по формуле

$$f_h = \frac{Q_{n,p}}{Q_{n,x}}$$

Коэффициент f_h используют во всех последующих измерениях теплоты сгорания природного газа.

Аналогично вычисляют и определяют низшую теплоту сгорания контрольного газа. Поправочный коэффициент калориметра для низшей теплоты сгорания вычисляют по формуле

$$f_n = \frac{Q_{n,p}}{Q_{n,x}}$$

Коэффициент f_n используют во всех последующих измерениях.

Коэффициенты f_h и f_n проверяют один раз в год или при замене измерительных средств.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Обязательное

Парциальное давление водяного пара $P_{\text{в}}$ в состоянии насыщения

t_f , °С	$P_{\text{в}}$, кПа	t_f , °С	$P_{\text{в}}$, кПа	t_f , °С	$P_{\text{в}}$, кПа
0	0,61	10	1,23	20	2,33
1	0,66	11	1,31	21	2,48
2	0,71	12	1,40	22	2,64
3	0,76	13	1,50	23	2,81
4	0,81	14	1,60	24	2,99
5	0,87	15	1,70	25	3,17
6	0,93	16	1,81	26	3,36
7	1,00	17	1,93	27	3,56
8	1,07	18	2,06	28	3,77
9	1,15	19	2,20	29	4,00

Поправки к показаниям барометра (δ_t) в зависимости от температуры

$t_0, ^\circ\text{C}$	Показания барометра в кПа								
	93,3	94,6	96,0	97,3	98,6	100,0	101,3	102,6	104,0
10	0,15	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16	0,17
11	0,17	0,17	0,17	0,17	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19
12	0,19	0,19	0,19	0,19	0,19	0,20	0,20	0,20	0,20
13	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,21	0,21	0,21	0,21
14	0,21	0,21	0,21	0,22	0,22	0,23	0,23	0,23	0,24
15	0,23	0,23	0,23	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,25
16	0,24	0,24	0,25	0,25	0,25	0,26	0,26	0,27	0,27
17	0,26	0,26	0,27	0,27	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28
18	0,27	0,28	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29	0,29
19	0,29	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32
20	0,31	0,31	0,31	0,31	0,32	0,32	0,32	0,32	0,33
21	0,32	0,32	0,33	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,35
22	0,33	0,33	0,34	0,34	0,35	0,35	0,35	0,36	0,36
23	0,35	0,35	0,36	0,36	0,36	0,37	0,37	0,38	0,38
24	0,36	0,37	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40
25	0,37	0,38	0,38	0,39	0,39	0,40	0,40	0,41	0,41
26	0,39	0,39	0,40	0,40	0,41	0,41	0,42	0,42	0,43
27	0,41	0,41	0,42	0,42	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45
28	0,43	0,43	0,43	0,44	0,44	0,45	0,46	0,46	0,47
29	0,44	0,44	0,45	0,45	0,46	0,47	0,47	0,48	0,49
30	0,45	0,46	0,46	0,47	0,48	0,48	0,49	0,50	0,50

Поправка на высоту барометра (δ_h) при расположении барометра и калориметра на разных высотах

Разность высот, м	Поправка на высоту δ_h , кПа	Разность высот, м	Поправка на высоту δ_h , кПа
10	0,12	60	0,72
20	0,24	70	0,84
30	0,36	80	0,96
40	0,48	90	1,08
50	0,60	100	1,20

Высшая теплота сгорания (Q_v) является химической энтальпией определенного количества природного газа; получается при полном сгорании, если продукты сгорания изобарно охлаждаются до исходной температуры и образовавшаяся при сгорании вода находится в жидком состоянии.

Низшая теплота сгорания (Q_n) является химической энтальпией определенного количества природного газа; получается при полном сгорании, если продукты сгорания изобарно охлаждаются до исходной температуры и образовавшаяся вода находится в парообразном состоянии.

Протокол испытания и пример вычисления высшей и низшей теплоты сгорания Q_v (20 °С) и Q_n (20 °С)

Число _____ время _____ место испытания _____

обозначение испытуемого газа _____

место взятия пробы _____

Комнатная температура t_k Температура барометра t_b Температура газа в газовом счетчике t_g Температура отходящего газа $t_{o, r}$	19,2 °С 19,1 °С 18,2 °С 14,3 °С
Давление газа в газовом счетчике P_1 Парциальное давление водяного пара P_n Отсчитываемое значение барометра $P_{b, o}$ Поправка барометра на температуру δ_t Поправка барометра на высоту δ_h Атмосферное давление (с учетом поправок) P_0 (5)	0,26 кПа 2,09 кПа 102,95 кПа −0,31 кПа +0,24 кПа 102,88 кПа
Коэффициент приведения объема к условиям температуры 20 °С и давлению 101 · 325 кПа (4) Погрешность газового счетчика F Коэффициент газового счетчика f_r (2, 3)	1,003 −0,42 % 1,004

Номер измерения	Температура воды на входе и выходе калориметра, °С					
	$t_{вх}$	$t_{вых}$	$t_{вх}$	$t_{вых}$	$t_{вх}$	$t_{вых}$
1	14,13	24,55	14,24	24,64	14,36	24,69
2	14,13	24,55	14,24	24,64	14,37	24,69
3	14,14	24,56	14,26	24,65	14,39	24,70
4	14,15	24,57	14,27	24,65	14,40	24,69
5	14,16	24,58	14,29	24,66	14,41	24,70
6	14,18	24,60	14,30	24,67	14,42	24,70
7	14,19	24,60	14,30	24,67	14,43	24,71
8	14,20	24,61	14,31	24,68	14,44	24,71
9	14,20	24,62	14,31	24,68	14,44	24,72
10	14,21	24,63	14,32	24,68	14,45	24,73
Сумма от 1 до 10	141,69	245,87	142,84	246,62	144,11	247,04
Средние значения	14,17	24,59	14,28	24,66	14,41	24,70
Поправка термометра	−0,01	−0,02	−0,01	−0,02	−0,01	−0,02
Среднее значение с учетом поправки	14,16	24,57	14,27	24,64	14,40	24,68
Разность температур воды Δt		10,41		10,37		10,28

Продолжение

Номер измерения	Температура воды на входе и выходе калориметра, °С					
	$t_{\text{вх}}$	$t_{\text{вых}}$	$t_{\text{вх}}$	$t_{\text{вых}}$	$t_{\text{вх}}$	$t_{\text{вых}}$
Масса сосуда с водой m_1 , г	4513		4540		4556	
Масса сосуда для сбора воды m_2 , г	1022		1026		1026	
Масса собранной воды m_3 , г	3491		3514		3531	
Объем газа, сгораемый во время сбора воды, V_1 , дм ³	4,00		4,00		4,00	
Коэффициент поправки калориметра для высшей теплоты сгорания f_9			1,0061			
Высшая теплота сгорания (1) $Q_{\text{в}}$, МДж/м ³ (ккал/м ³)	38,010 (9078)		38,110 (9102)		37,965 (9067)	
Среднее значение высшей теплоты сгорания, МДж/м ³ (ккал/м ³)			38,030 (9082)			
Масса конденсата m_4 , г	—		60,5		—	
Объем газа, сгораемый за время сбора конденсата $V_{\text{г.к}}$, дм ³	—		40,0		—	
Коэффициент поправки калориметра для низшей теплоты сгорания (10) f_{10}			1,0068			
Низшая теплота сгорания газа (6) $Q_{\text{н}}$, МДж/м ³ (ккал/м ³)	—		34,345 (8200)		—	
Конечные результаты:						
среднее значение высшей теплоты сгорания, МДж/м ³ (ккал/м ³)			38,05 (9090)			
низшей теплоты сгорания, МДж/м ³ (ккал/м ³)			34,35 (8200)			