

andere mit Rauchgas gefüllt ist, werden die Meßräder der beiden Kammer einen Unterschied im Drehungsimpuls aufweisen, der dem jeweiligen Dichteverhältnis entspricht.

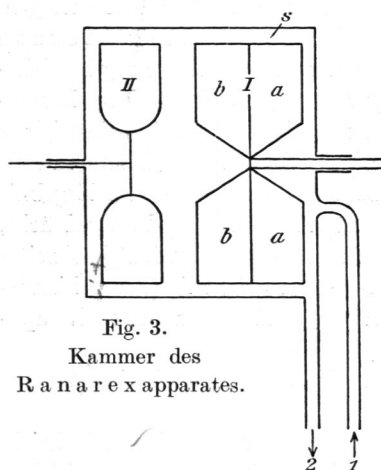


Fig. 3.  
Kammer des  
Ranarexapparates.

Durch eine eigenartige Kupplung, die „Ranarexkupplung“, sind die Axen der beiden Meßräder so miteinander verbunden, daß dieses Verhältnis durch einen Zeiger auf der Skala zum Ausdruck kommt. Die Instrumente sind so geeicht, daß auf der Skala der Prozentgehalt des Rauchgases an Kohlendioxyd direkt abgelesen werden kann. Da die heißen, durch Staubfilter gereinigten Rauchgase vor Eintritt in die Kammer auf die Temperatur des Kesselhauses herabgekühlt werden, sind sie bei dieser Temperatur mit Wasser-

dampf gesättigt; es muß daher der Vergleichsluft durch Anfeuchtevorrichtungen ebenfalls der entsprechende Feuchtigkeitsgrad verliehen werden.

Ein einfach zu handhabender Rauchgasprüfer, der genügend genaue Resultate gibt, ist der von Siemens und Halske. Er beruht auf der Änderung des Wärmeleitungsvermögens der Rauchgase infolge des wechselnden Kohlendioxydgehaltes, wobei man ihre abkühlende Wirkung auf einen elektrisch geheizten Draht feststellt. Die Messung kann auch kontinuierlich außerhalb des Feuer-raumes durchgeführt werden.

## 2. Bestimmung des Heizwertes der Brennstoffe.

### a) Experimentelle Bestimmung.

#### a. Für feste und flüssige Brennstoffe.

Die Verbrennung von Kohlenstoffverbindungen in freiem Sauerstoff verläuft unter gewöhnlichem Druck nur bei Anwendung eines Katalysators, z. B. Platin, vollkommen, ohne diesen entsteht immer auch Kohlenmonoxyd. Da dieses noch brennbar ist, muß die gefundene Verbrennungswärme in diesem Falle niedriger sein als bei vollkommener Verbrennung. Die Bestimmung des Heizwertes muß demnach in einem

geschlossenen Gefäß unter höherem Sauerstoffdruck, gewöhnlich von 25 Atmosphären, durchgeführt werden. Unter diesen Verhältnissen verläuft die Verbrennung zwar vollkommen, aber unter anderen Bedingungen wie in den gewöhnlichen Feuerungen, so daß einige Korrekturen vorgenommen werden müssen, um richtige Resultate zu erhalten.

Ein Apparat, der zur Bestimmung der Verbrennungswärme nach dieser Methode dient, ist die Berthelotsche Bombe, die von Mahler und Kroecker einige Abänderungen erfahren hat, die vor allem auf eine billigere Herstellung hienzielen.

Sie (Fig. 4) besteht aus einem Stahlgefäß mit aufschraubbarem Deckel, das innen mit einem gegen Säuren widerstandsfähigen Belag (bei der ursprünglichen Berthelotschen Bombe einem Platinüberzug) versehen ist. Ihr Rauminhalt beträgt etwa 300 cm<sup>3</sup>. Durch den Deckel geht das Platinrohr 2 und der Platindraht 8, die mit Zuleitungen für den elektrischen Strom in Verbindung stehen. An dem Platinrohr 2 ist ein kleiner Platintiegel 9 zur Aufnahme des Brennstoffes befestigt. Rohr 2 dient gleichzeitig zur Zuleitung des Sauerstoffes, 3 zur Ableitung der Verbrennungsgase.

Die Durchführung des Versuches geschieht in folgender Weise: Fester Brennstoff wird, wenn möglich in Pastillenform abgewogen, in den Tiegel der Bombe gelegt. Um die Zündung einzuleiten, ist ein gewogener Eisendraht durch die Pastille gesteckt und mit 2 und 8 in leitende Verbindung gebracht. Läßt sich der Brennstoff nicht zu Pastillen formen, so wird er in feines Zigarettenpapier gewickelt und ebenfalls mit dem Eisendraht verbunden.

Flüssigkeiten, besonders solche, die leichtflüssig sind, müssen in geschlossenen Glasgefäßchen eingeführt werden, die einen gut schließenden Deckel aus leicht brennbarer Substanz (z. B. Zelluloid) besitzen; der Zündfaden wird zwischen Deckel und Glasröhrchen festgeklemmt. Die Verbrennungswärme der Deckelsubstanz muß genau bekannt sein und in Rechnung gestellt werden. Nach Einführung des Brennstoffes wird aus einem Stahlzylinder Sauerstoff unter 25 Atmosphären Druck eingeleitet und die Bombe sodann in das Kalorimetergefäß gebracht (Fig. 5). Dieses ist ein gewöhnlich aus Nickelblech her-

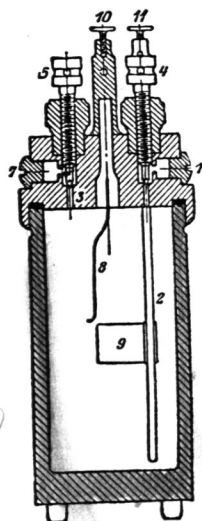


Fig. 4. Kalorimetrische Bombe (von Mahler und Kroecker abgeänderte Form).

#### 14 Kalorimetrische Bestimmung des Heizwertes fester u. flüssiger Brennstoffe.

gestelltes Gefäß, das mit einer Rührvorrichtung und einem Thermometer versehen ist, und zum Schutz gegen Wärmeverluste in einem zweiten, leeren Zylinder steht, der seinerseits wieder eine wärmeisolierende Hülle besitzt. Manchmal ist diese Hülle durch ein mit Wasser gefülltes Doppelgefäß ersetzt (wie in Fig. 5).

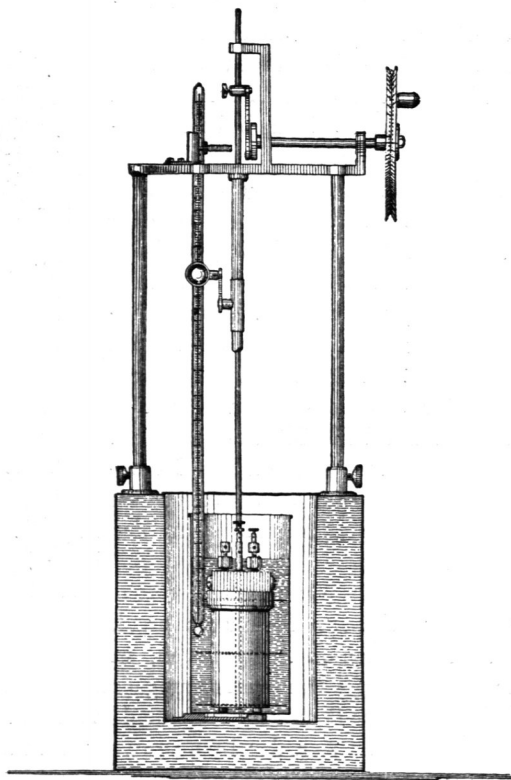


Fig. 5. Kalorimetergefäß mit kalorimetrischer Bombe.

Nachdem die gewogene Menge Wasser in das Kalorimetergefäß eingefüllt ist, wird die Temperatur auf  $\frac{1}{100}^{\circ}\text{C}$  genau abgelesen. Für diese feine Temperaturmessung bedient man sich eines Thermometers, das nur wenige Grade umfaßt, so daß die Grade genügend lang sind, um Hundertelgrade bei gleichzeitiger Abschätzung der Tausentel ablesen zu können.

Die Temperatur des Wassers wird vor dem Versuche so bemessen, daß sie etwas unter jener des Beobachtungsraumes liegt.

Im ersten Teil des Versuches, dem Vorversuch, wird nun die Temperatur innerhalb von 9 Minuten in gleichen Zwischenräumen 9 mal abgelesen.

Hierauf beginnt mit dem Schließen des Stromes, der die Zündung herbeiführt, der Hauptversuch, bei dem die Temperatursteigerung von Minute zu Minute beobachtet wird. Ist die höchste Temperatur erreicht, so wird noch durch 9 Minuten das Sinken der Wassertemperatur 9 mal festgestellt (Nachversuch).

Aus den gefundenen Temperaturen, dem Gewicht des Brennstoffes und dem des Wassers im Kalorimeter läßt sich der Heizwert berechnen, wobei allerdings einige Korrekturen angebracht werden müssen.

Zunächst ist zu bedenken, daß auch die Metallteile des Kalorimeters, der Rührer und das Thermometer eine gewisse Wärmemenge aufnehmen, die berücksichtigt werden muß. Diese Wärme, die experimentell ermittelt werden kann, wird auf Wasser umgerechnet und heißt der W a s s e r w e r t des Kalorimeters. Der Wasserwert ist für jedes Instrument bekannt, so daß er zu der gewogenen Wassermenge ohne weiteres hinzugefügt werden kann.

Ferner muß die Korrektur für die Z ü n d u n g vorgenommen werden; falls die Zündung durch einen Eisendraht erfolgt, werden für je 1 g Eisen 1600 Kalorien in Rechnung gesetzt. (Unverbrannte Eisendrahtstücke müssen in Abzug gebracht werden.)

Weitere Korrekturen sind deshalb nötig, weil bei der Verbrennung im Bombenkalorimeter Stickstoff in Salpetersäure und Schwefel in Schwefelsäure (statt in Schwefeldioxyd wie in der Feuerungsanlage) übergeht.

Es muß demnach die Menge der S a l p e t e r - und S c h w e f e l -  
s ä u r e analytisch ermittelt werden.

Ferner wird bei der Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe der Wasserdampf als flüssiges Wasser kondensiert, während er in der Feuerstelle als solcher in das Rauchgas übergeht. Will man daher statt des mittels des Kalorimeters gefundenen „o b e r e n“ H e i z w e r t e s, den „u n t e r e n“ oder p r a k t i s c h e n H e i z w e r t haben, so muß die Kondensationswärme des Wasserdampfes, die mit 600 Kalorien für 1 g Wasser gerechnet wird, in Abzug gebracht werden.

Schließlich ist auch wegen des W ä r m e a u s t a u s c h e s des Kalorimeters mit der U m g e b u n g, die beim Vor- und Nachversuch direkt beobachtet wird, eine Korrektur nötig.

Diese Korrektur läßt sich nach folgender Formel finden:

## 16 Kalorimetrische Bestimmung des Heizwertes gasförmiger Brennstoffe.

$$a = n \cdot v' + \frac{v + v'}{2};$$

hierbei ist:

$n$  = Dauer der Verbrennung im Hauptversuch in Minuten ausgedrückt.

$v$  und  $v'$  der mittlere Temperaturunterschied zwischen den einzelnen Minuten des Vor- beziehungsweise Nachversuches, wobei die Temperaturabnahme mit positivem, die Zunahme mit negativem Vorzeichen eingesetzt wird.

Diese Korrektur  $a$  wird zur gefundenen Temperaturerhöhung  $t$  hinzuaddiert.

Unter Berücksichtigung aller Korrekturen ist demnach der Heizwert für 1 g Brennstoff:

$$H = \frac{(W + w) \cdot (t + a) - a_n - a_s - z}{g} - 6 (F + 9 H);$$

hierbei bedeutet:

$W$  die gewogene Wassermenge,

$w$  den Wasserwert des Kalorimeters,

$g$  das Gewicht des Brennstoffes,

$t$  die gefundene Temperaturerhöhung im Hauptversuch,

$a$  die Korrektur für den Wärmeaustausch mit der Umgebung während des Hauptversuches,

$a_n$  die Korrektur für die Salpetersäurebildung, die für 1% Salpetersäure 2,27 Kalorien beträgt.

$a_s$  die Korrektur für die Bildung von Schwefelsäure an Stelle von Schwefeldioxyd, die für 1% Schwefel 22,5 Kalorien beträgt,

$z$  die Korrektur für die Zündung (bei Flüssigkeiten auch für die eventuell verwendete brennbare Umhüllung),

$F$  den Gehalt an hygroskopischem Wasser,

$H$  den Wasserstoffgehalt des Brennstoffes.

### β. Heizwertbestimmung gasförmiger Brennstoffe.

Mit dem Kalorimeter von Junkers.

Bei der Bestimmung des Heizwertes mit diesem Apparate wird eine gemessene Gasmenge in einem Bunsenbrenner verbrannt und die entstehende Wärme auf eine gemessene Wassermenge übertragen, deren Temperaturerhöhung festgestellt wird.

Der Bau des Instrumentes ist aus Fig. 6 ersichtlich.

Das zuströmende Gas wird durch eine Gasuhr gemessen und dann in einem Bunsenbrenner verbrannt. Die Verbrennungsgase nehmen den durch die Pfeile angedeuteten Weg und geben dabei ihre Wärme an das das Rohrbündel *b* umfließende Wasser ab. Das Überlaufrohr *h* bedingt ein gleichmäßiges Durchfließen des Wassers; der Hahn *i* reguliert die Durchflußgeschwindigkeit. Die Thermometer *k* und *l* dienen zur Feststellung der Temperatur des zu und abfließenden Wassers. (Während des Versuches wird das abfließende Wasser in einem Meßgefäß aufgefangen.)

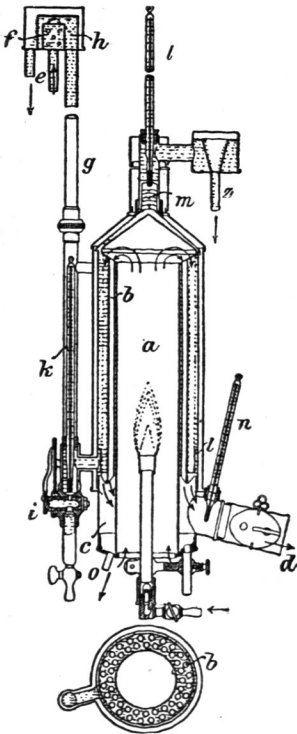


Fig. 6. Kalorimeter von Junkers.

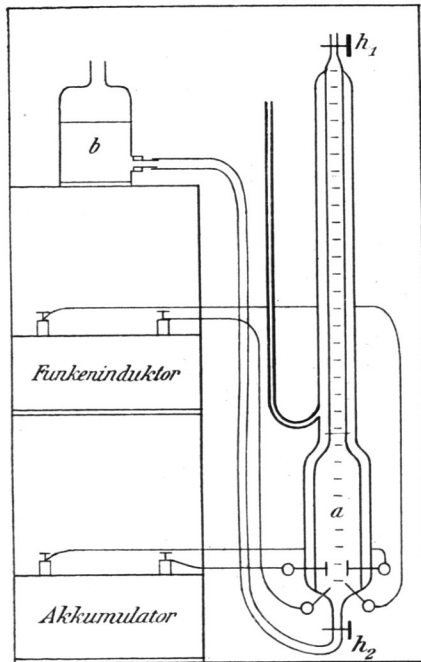


Fig. 7. Uniongaskalorimeter.

Das Thermometer *n* gestattet die Kontrolle der Temperatur der austretenden Verbrennungsgase, die mit der Temperatur im Versuchsraum übereinstimmen muß. Bei *o* fließt das bei der Verbrennung erzeugte und kondensierte Wasser ab, das in einem Meßgefäß gesammelt wird.

Der Heizwert für 1 l Gas berechnet sich aus der Formel:

$$H = \frac{\text{Wassermenge (in Litern), die in 1' das Kalorimeter durchfließt}}{\text{Gasmenge (in Litern), die in 1' verbrannt wird}} (t - t')$$

Da das Volumen der Gase sich mit der Temperatur und dem Drucke ändert, so ist das auf 0° und den Normalbarometerstand 76 cm reduzierte Gasvolumen einzusetzen.

Bei der Berechnung nach obiger Formel erhält man den oberen Heizwert; der untere oder praktische Heizwert ergibt sich nach Abzug der Kondenswärme des bei der Verbrennung entstehenden Wassers, die durch Multiplikation des während der Verbrennung aus O ausfließenden Wasservolumens (in cm<sup>3</sup>) mit 600 erhalten wird.

#### Mit dem Uniongaskalorimeter.

Das Junkersche Kalorimeter ist nur für größere Gasmengen und Gasgemische, die im Bunsenbrenner verbrannt werden können, verwendbar. Wo dies nicht zutrifft, ist das Uniongaskalorimeter zu empfehlen. Dieses (Fig. 7) besteht aus einer im unteren Teile zylindrisch erweiterten gläsernen Meßröhre a, die oben und unten durch Hähne (h<sub>1</sub> und h<sub>2</sub>) verschließbar ist. Am unteren Ende sind Platin-drähte eingeschmolzen, von denen 2 in kleine Platinbleche enden, während die beiden anderen zur Erzeugung einer Funkenstrecke dienen. Die Meßröhre ist allseits von einer zweiten Röhre umgeben, die ein kapillares Ansatzrohr mit einer Skala besitzt. Der Raum zwischen den beiden Röhren ist mit Petroleum gefüllt. Mittels der Flasche b, die mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält, wird zunächst in das Meßrohr ein bestimmtes Gasvolumen gebracht, hierauf durch den Dreiwegehahn h<sub>1</sub> die Gaszufuhr abgesperrt und durch neuerliches Senken von b Luft eingesaugt, bis die Sperrflüssigkeit den unteren Hahn h<sub>2</sub> erreicht hat. Nun werden beide Hähne geschlossen, der Stand des Petroleumfadens in der Kapillare abgelesen, durch einen elektrischen Funken die Verbrennung des Gases herbeigeführt und das Steigen des Petroleums in der Kapillare beobachtet.

Zum Schlusse wird das Meßrohr mittels der Flasche b mit angesäuertem Wasser gefüllt, durch Einschalten des Akkumulators 20 cm<sup>3</sup> Knallgas entwickelt, hierzu wie früher Luft gebracht und die Verbrennung durch den Funken durchgeführt.

Die Berechnung der Verbrennungswärme erfolgt durch Vergleich der Zunahmen, welche das Volumen des Petroleums einerseits bei der Verbrennung des zu prüfenden Gases, andererseits der des Knallgases erfährt.

Der Heizwert des Knallgases wird dabei mit 2020 Kalorien für 1 m<sup>3</sup> angenommen.

Gase, die so wenig brennbare Bestandteile enthalten, daß sie für sich allein nicht brennbar sind, werden mit einem gemessenen Knallgasvolumen vermischt. Aus kohlendioxidgehaltenen Gasen muß das Kohlendioxyd vorher durch Kalilauge entfernt werden.

Die Fehler betragen etwa 1%, nur bei Wasserstoff und sehr armen Gasen gegen 5%.

Zu bemerken ist noch, daß die Heizwertbestimmung hier bei konstantem Volumen erfolgt, während in Junkers Kalorimeter konstanter Druck herrscht. Der Unterschied der beiden Heizwerte ist meist so gering, daß er praktisch vernachlässigt werden kann. Bei Wasserstoff, wo er den höchsten Wert besitzt, beträgt er rund 1% des gesamten Heizwertes.

#### b) Berechnung des Heizwertes von Brennstoffen.

Bei solchen Brennstoffen, die Mischungen sind, von deren Bestandteilen die Verbrennungswärme bekannt ist, ergibt sich die gesamte Verbrennungswärme als Summe der Verbrennungswärmen der Bestandteile.

Als Beispiel möge das Wassergas, ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd dienen:

1 m<sup>3</sup> Wassergas enthält (theoretisch) 0,5 m<sup>3</sup> Wasserstoff und 0,5 m<sup>3</sup> Kohlenmonoxyd.

Demnach ist:

$$\text{für CO: } 0,5 \times 2580 = 1290 \text{ Kalorien}$$

$$\text{für H}_2: 0,5 \times 3040 = 1520 \quad \text{,,}$$

$$\text{Also Heizwert für 1 m}^3 \text{ Wassergas} = 2810 \text{ Kalorien.}$$

Nach dem Vorschlage von Dulong wurde aber auch die Verbrennungswärme zusammengesetzter Brennstoffe unter der Voraussetzung berechnet, daß sie Gemische aus den Elementen darstellen. Es ergab sich so die folgende Dulong'sche Formel:

$$Q = \frac{8100 C + 34600 \left( H - \frac{O}{8} \right)}{100}$$

für Steinkohlen (C, H, O bedeuten die durch die Elementaranalyse gefundenen prozentischen Mengen dieser Elemente).