
**Combustibles minéraux solides —
Détermination du pouvoir calorifique
supérieur selon la méthode à la bombe
calorimétrique, et calcul du pouvoir
calorifique inférieur**

*Solid mineral fuels — Determination of gross calorific value by the
bomb calorimetric method, and calculation of net calorific value*
(standards.iteh.ai)

ISO 1928:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223afc1ee/iso-1928-1995>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 1928:1995](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223af61ee/iso-1928-1995)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223af61ee/iso-1928-1995>

© ISO 1995

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2003

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	2
4 Principe	2
4.1 Pouvoir calorifique supérieur	2
4.2 Pouvoir calorifique inférieur	3
5 Réactifs	3
6 Appareillage	4
6.1 Généralités	4
6.2 Calorimètre avec thermostat	5
7 Préparation de l'échantillon d'essai	8
8 Mode opératoire calorimétrique	8
8.1 Généralités	8
8.2 Préparation de la bombe pour mesurage	10
8.3 Assemblage du calorimètre	10
8.4 Réaction de combustion et mesurage de la température	11
8.5 Analyse des produits de combustion	11
8.6 Augmentation de température corrigée θ	12
8.7 Température de référence	14
9 Étalonnage	14
9.1 Principe	14
9.2 Élément d'étalonnage	14
9.3 Plage de fonctionnement valide de la capacité calorifique effective ε	15
9.4 Apports auxiliaires	16
9.5 Mode opératoire d'étalonnage	16
9.6 Calcul de la capacité calorifique effective pour l'essai individuel	16
9.7 Fidélité de la valeur moyenne de la capacité calorifique effective ε	18
9.8 Redétermination de la capacité calorifique effective	18
10 Pouvoir calorifique supérieur	19
10.1 Généralités	19
10.2 Combustions du charbon	19
10.3 Combustions du coke	19
10.4 Calcul du pouvoir calorifique supérieur	20
10.5 Expression des résultats	22
10.6 Calcul par rapport à d'autres bases	22
11 Fidélité	22
11.1 Limite de répétabilité	22
11.2 Limite de reproductibilité	23
12 Calcul du pouvoir calorifique inférieur à pression constante	23
12.1 Généralités	23
12.2 Calculs	23
13 Rapport d'essai	24
Annexe A (normative) Bombes calorimétriques adiabatiques	25

Annexe B (normative) Bombes calorimétriques à enveloppe isothermique et à enveloppe statique	29
Annexe C (normative) Bombes calorimétriques automatisées	34
Annexe D (informative) Listes de contrôle pour la conception et les modes opératoires des essais de combustion	37
Annexe E (informative) Exemples pour illustrer certains calculs utilisés dans la présente Norme internationale	42
Annexe F (informative) Liste des symboles utilisés dans la présente Norme internationale	47
Annexe G (informative) Index par mot-clé	49

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 1928:1995](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223af61ee/iso-1928-1995)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223af61ee/iso-1928-1995>

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 1928 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*, sous-comité SC 5, *Méthodes d'analyse*.

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 1928:1976), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les Annexes A, B et C font partie intégrante de la présente Norme internationale. Les Annexes D, E, F et G sont données uniquement à titre d'information.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 1928:1995](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223af1ee/iso-1928-1995)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223af1ee/iso-1928-1995>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 1928:1995

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223afc1ee/iso-1928-1995>

Combustibles minéraux solides — Détermination du pouvoir calorifique supérieur selon la méthode à la bombe calorimétrique, et calcul du pouvoir calorifique inférieur

AVERTISSEMENT — Le respect rigoureux de toutes les dispositions prescrites dans la présente Norme internationale permettra d'éviter les risques d'explosion de la bombe ou de déflagration pour autant que la bombe soit d'une conception et d'une construction appropriées et en bonne condition mécanique.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode pour la détermination du pouvoir calorifique supérieur à volume constant d'un combustible minéral solide et à une température de référence de 25 °C dans une bombe calorimétrique étalonnée par combustion d'acide benzoïque certifié.

Le résultat obtenu est le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon pour analyse à volume constant avec toute l'eau des produits de combustion à l'état liquide. Dans la pratique, le combustible est brûlé à pression constante (atmosphérique) et l'eau ne condense pas mais est retirée sous forme de vapeur avec les gaz de combustion. Dans ces conditions, la chaleur effective de la combustion est le pouvoir calorifique inférieur du combustible à une pression constante. Le pouvoir calorifique inférieur à volume constant peut également être utilisé; des formules sont indiquées pour calculer ces deux données.

Les principes généraux et les modes opératoires pour les étalonnages et les essais de combustible sont présentés dans le corps du texte alors que ceux qui concernent l'utilisation d'un type particulier d'instrument calorimétrique sont décrits dans les Annexes A à C. L'Annexe D renferme des listes de contrôle pour réaliser l'étalonnage et des essais de combustible à l'aide de modèles de calorimètres spécifiés. L'Annexe E fournit une série d'exemples illustrant certains des calculs.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 331:1983, *Charbon — Détermination de l'humidité de l'échantillon pour analyse — Méthode gravimétrique directe*

ISO 651:1975, *Thermomètres sur tige pour calorimètres*

ISO 652:1975, *Thermomètres pour calorimètres à échelle protégée*

ISO 687:1974, *Coke — Détermination de l'humidité de l'échantillon pour analyse*

ISO 1170:1977, *Charbon et coke — Calculs pour les analyses par rapport à différentes bases*

ISO 1770:1981, *Thermomètres sur tige d'usage général*

ISO 1771:1981, *Thermomètres à échelle protégée d'usage général*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent.

3.1 pouvoir calorifique supérieur à volume constant
valeur absolue de l'énergie spécifique de combustion, en joules, par unité de masse d'un combustible solide brûlé dans l'oxygène dans une bombe calorimétrique dans les conditions spécifiées. Les produits de combustion sont supposés être les suivants: oxygène gazeux, azote, dioxyde de carbone et dioxyde de soufre, eau **liquide** (en équilibre avec la vapeur qu'elle contient) saturés avec du dioxyde de carbone dans les conditions de réaction de la bombe et de cendres solides, à la température de référence

3.2 pouvoir calorifique inférieur à volume constant
valeur absolue de l'énergie spécifique de combustion, en joules, par unité de masse d'un combustible solide brûlé dans l'oxygène en conditions de volume constant et dans des conditions telles que toute l'eau des produits de réaction reste sous forme de vapeur d'eau (dans un état théorique de 0,1 MPa), les autres produits étant les mêmes que pour le pouvoir calorifique supérieur, à la température de référence

3.3 pouvoir calorifique inférieur à pression constante
valeur absolue de la chaleur spécifique (enthalpie) de combustion, en joules, par unité de masse d'un combustible brûlé dans l'oxygène à pression constante dans des conditions telles que toute l'eau des produits de réaction reste sous forme de vapeur d'eau (à 0,1 MPa), les autres produits étant comme pour le pouvoir calorifique supérieur, tous à la température de référence

3.4 température de référence
en thermochimie, la température de référence internationale de 25 °C est adoptée comme température de référence pour les pouvoirs calorifiques (voir 8.7)

NOTE 1 La dépendance par rapport à la température du pouvoir calorifique du charbon ou du coke est faible [environ 1 J/(g·K)].

3.5 capacité calorifique effective du calorimètre
quantité d'énergie nécessaire pour modifier d'un degré la température du calorimètre

3.6 augmentation de température corrigée
variation de la température du calorimètre due exclusivement aux processus en cours dans la bombe de combustion. Il s'agit de l'augmentation totale de température observée, avec correction pour l'échange thermique, la puissance d'agitation, etc. (8.6)

NOTE 2 La variation de température peut être exprimée avec d'autres unités: résistance d'un thermomètre en platine ou d'un thermistor, fréquence d'un résonateur à quartz, etc., pour autant qu'une relation fonctionnelle soit établie entre cette quantité et une variation de température. La capacité calorifique effective du calorimètre peut être exprimée en unités d'énergie par unité arbitraire de ce type. Les critères relatifs à la linéarité et l'étroitesse des conditions requises entre les étalonnages et les essais de combustible sont donnés en 9.3.

Une liste des symboles utilisés ainsi que leur définition est donnée en Annexe F.

4 Principe

4.1 Pouvoir calorifique supérieur

Une portion pesée de l'échantillon pour analyse du combustible solide est brûlée dans de l'oxygène sous haute pression, dans une bombe calorimétrique dans des conditions spécifiées. La capacité calorifique effective du calorimètre est établie par des essais d'étalonnage par la combustion d'acide benzoïque certifié

dans des conditions similaires, indiquées dans le certificat. L'augmentation de température corrigée est établie à partir d'observations de la température avant, durant et après la réaction de combustion. La durée et la fréquence de ces observations dépendent du type de calorimètre utilisé. De l'eau est ajoutée au préalable dans la bombe afin de créer avant la combustion une phase de vapeur saturée, permettant ainsi à toute l'eau contenue formée à partir de l'hydrogène et de l'humidité présente dans l'échantillon d'être considérée comme de l'eau à l'état liquide.

Le pouvoir calorifique supérieur est calculé à partir de l'augmentation de température corrigée et de la capacité calorifique effective du calorimètre, en prenant en compte les apports de l'énergie d'allumage, de la combustion du (des) fil(s) de mise à feu et des effets thermiques des réactions secondaires telles que la formation d'acide nitrique. En outre, une correction est apportée pour tenir compte de la différence d'énergie entre l'acide sulfurique aqueux formé dans la réaction de la bombe et le dioxyde de soufre gazeux, c'est-à-dire le produit de réaction du soufre dont la présence est nécessaire dans le combustible.

4.2 Pouvoir calorifique inférieur

Le pouvoir calorifique inférieur à volume constant et le pouvoir calorifique inférieur à pression constante du combustible sont obtenus par calcul à partir du pouvoir calorifique supérieur à volume constant déterminé sur l'échantillon pour analyse. Le calcul du pouvoir calorifique inférieur à volume constant nécessite des informations relatives à la teneur en eau et en hydrogène de l'échantillon pour analyse. En principe, le calcul du pouvoir calorifique inférieur à pression constante nécessite également des informations sur la teneur en oxygène et en azote de l'échantillon.

5 Réactifs

5.1 Oxygène, conditionné à une pression suffisamment élevée pour remplir la bombe jusqu'à 3 MPa, pur titré au moins à 99,5 % (V/V), et exempt de matière combustible.

NOTE 3 L'oxygène obtenu au moyen du procédé électrolytique peut contenir jusqu'à 4 % (V/V) d'hydrogène.

5.2 Fil de mise à feu

5.2.1 Fil d'allumage, fil de nickel-chrome (0,16 mm à 0,20 mm de diamètre), fil de platine, (0,05 mm à 0,10 mm de diamètre) ou autre fil conducteur approprié avec un comportement thermique bien caractérisé durant la combustion.

5.2.2 Fil de coton, ou de cellulose blanche, ou équivalent, si nécessaire (voir Note 8 en 8.2.1).

5.3 Matériau de revêtement de creuset, pour le coke uniquement.

5.3.1 Pâte, de ciment silicoalumineux fondu, passant à travers un tamis d'essai d'ouverture de 63 µm et utilisable à des températures pouvant aller jusqu'à 1 400 °C, mélangée à de l'eau.

5.3.2 Oxyde d'aluminium, fondu, de qualité analytique, passant à travers un tamis d'essai de 180 µm et refusé par un tamis d'essai de 106 µm.

5.4 Solutions volumétriques et indicateurs normalisés, exclusivement à utiliser lorsque l'analyse des solutions finales de la bombe est nécessaire.

5.4.1 Solution d'hydroxyde de baryum, $c[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0,05 \text{ mol/l}$.

5.4.2 Solution de carbonate de sodium, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ mol/l}$.

5.4.3 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.4.4 Solution d'acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

5.4.5 Indicateur au méthylorange filtré, solution à 1 g/l.

Dissoudre 0,25 g de méthylorange et 0,15 g de xylène cyanol FF dans 50 ml d'éthanol à 95 % (V/V) et compléter à 250 ml avec de l'eau.

5.4.6 Phénolphtaléine, solution de 10 g/l.

Dissoudre 2,5 g de phénolphtaléine dans 250 ml d'éthanol à 95 % (V/V).

5.5 Acide benzoïque, de qualité calorimétrique standard, certifié par (ou dont la certification est traçable sans ambiguïté jusqu'à) un organisme de normalisation reconnu.

NOTE 4 L'acide benzoïque est la seule substance recommandée pour l'étalonnage d'une bombe calorimétrique. Pour vérifier la fiabilité d'ensemble des mesurages calorimétriques, des substances d'essai, par exemple du *n*-dodécanol, sont utilisées. Les substances d'essai sont essentiellement utilisées pour apporter la preuve que certaines caractéristiques d'un échantillon, par exemple la vitesse de combustion ou la composition chimique, n'introduisent pas un biais dans les résultats. Une substance d'essai doit avoir une pureté certifiée et une énergie de combustion bien établie.

L'acide benzoïque est brûlé sous la forme de pastilles. Il est normalement utilisé sans séchage ou traitement quelconque autre que la formation de pastilles; consulter le certificat de l'échantillon. Il n'absorbe pas l'humidité de l'atmosphère à des humidités relatives inférieures à 90 %.

L'acide benzoïque doit être utilisé dans des conditions aussi proches que possible des conditions du certificat; tout écart significatif par rapport à ces conditions doit être signalé conformément aux indications figurant dans le certificat. L'énergie de combustion de l'acide benzoïque, telle que définie par le certificat pour les conditions utilisées, doit être adoptée pour le calcul de la capacité calorifique effective du calorimètre (voir 9.2).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

6 Appareillage

6.1 Généralités

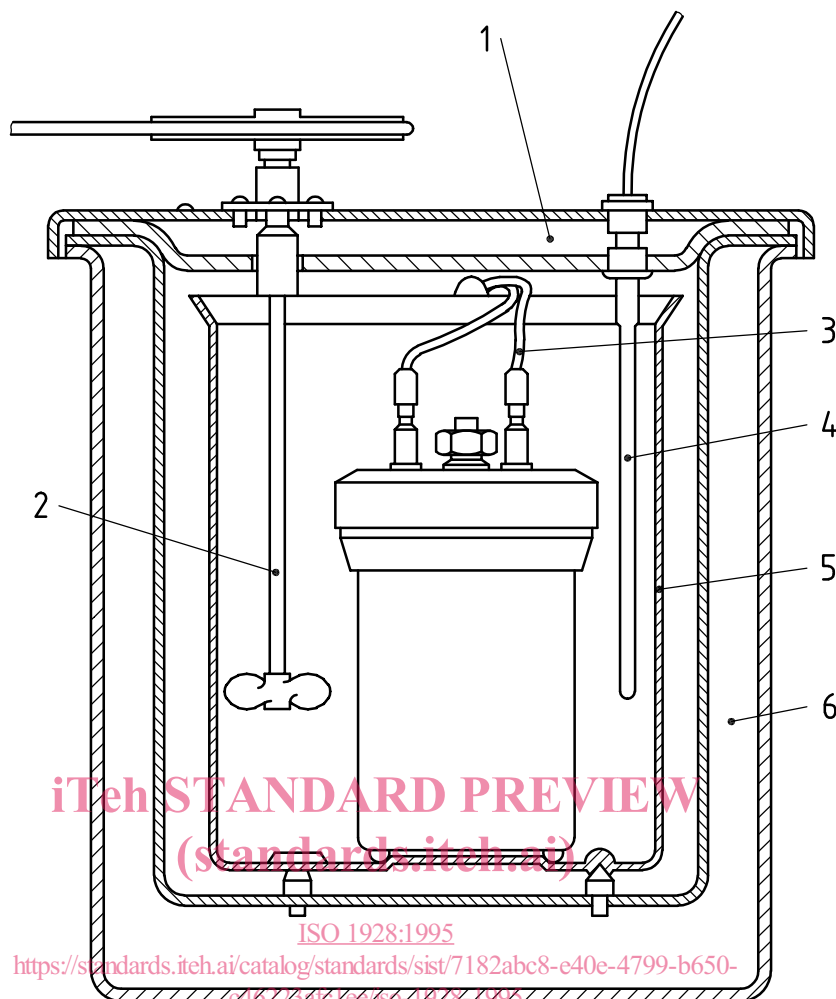
ISO 1928:1995

Le **calorimètre** (Figure 1) est constitué de la bombe de combustion assemblée, du récipient calorimétrique (avec ou sans couvercle), de l'agitateur, d'eau, d'une sonde thermique et de fils d'allumage avec connecteurs à l'intérieur du récipient calorimétrique nécessaires pour la mise à feu de l'échantillon ou intégrés dans les circuits de commande ou de mesure de la température. Durant les mesurages, le calorimètre est intégré dans un thermostat. La façon dont la température du thermostat est réglée définit le principe de fonctionnement de l'instrument et, par conséquent, la technique utilisée pour l'évaluation de l'augmentation de température corrigée.

Dans les systèmes anéroïdes (systèmes sans fluide), le récipient calorimétrique, l'agitateur et l'eau sont remplacés par un bloc métallique. Dans certains systèmes anéroïdes, la bombe de combustion constitue le calorimètre.

Sur les instruments calorimétriques de combustion hautement automatisés, notamment pour l'évaluation des résultats, le calorimètre est parfois moins bien défini que le calorimètre de type classique. L'utilisation de calorimètres automatisés s'inscrit néanmoins dans le domaine d'application de la présente Norme internationale si les exigences fondamentales sont remplies en ce qui concerne les conditions d'étalonnage, la comparabilité entre étalonnages et essais de combustible, le rapport de la masse d'échantillon au volume de la bombe, la pression d'oxygène, le liquide de la bombe, la température de référence des mesurages et la répétabilité des résultats. Un tirage papier de certains paramètres spécifiés parmi les mesurages individuels est fondamental. Des détails sont fournis en Annexe C.

L'équipement adéquat pour des déterminations du pouvoir calorifique conformément à la présente Norme internationale est spécifié ci-dessous.



Légende

- 1 couvercle du thermostat
- 2 agitateur
- 3 fils d'allumage
- 4 thermomètre
- 5 récipient calorimétrique
- 6 thermostat

Figure 1 — Bombe calorimétrique de type classique avec thermostat

6.2 Calorimètre avec thermostat

6.2.1 Bombe de combustion, capable de résister en conditions de sécurité aux pressions générées lors de la combustion. La conception doit permettre une récupération complète de tous les produits liquides. Le matériau de construction doit résister à la corrosion due aux acides produits par la combustion du charbon et du coke. Le volume interne approprié de la bombe se situe entre 250 ml et 350 ml.

AVERTISSEMENT — Les éléments de la bombe doivent être inspectés régulièrement pour contrôler toute trace d'usure et de corrosion; une attention particulière doit être accordée aux conditions des fils dans l'enceinte principale. Les instructions du fabricant et toute réglementation locale concernant la manipulation et l'utilisation sûre de la bombe doivent être observées. En cas d'utilisation de plusieurs bombes du même modèle, il est impératif d'utiliser chaque bombe intégralement, sans procéder à des permutations de pièces, ce qui pourrait provoquer des incidents graves.

6.2.2 Récipient calorimétrique, en métal, à surface extérieure hautement polie et capable de contenir une quantité d'eau suffisante pour recouvrir entièrement la surface supérieure plane de la bombe durant le brassage de l'eau. Un couvercle permet généralement de réduire l'évaporation de l'eau du calorimètre, mais si son contact thermique avec le récipient n'est pas suffisant, il se produira un décalage de température durant la combustion. L'échange thermique avec le thermostat est alors mal défini et la période principale est plus longue.

6.2.3 Agitateur, tournant à vitesse constante. Il convient que l'axe de l'agitateur comporte une section à faible conduction thermique et/ou de masse faible sous le couvercle du thermostat qui l'enveloppe afin de réduire au minimum la transmission de chaleur vers ou en provenance du système. Ceci est particulièrement important lorsque l'axe est en contact direct avec le moteur de l'agitateur. Lorsqu'un couvercle est utilisé pour le récipient calorimétrique, il convient que cette section de l'axe soit située au-dessus de ce couvercle.

NOTE 5 Il convient que la vitesse d'agitation d'un calorimètre de type à agitation d'eau soit suffisamment élevée pour éviter la formation de zones chaudes durant la montée rapide en température du calorimètre. Une vitesse d'agitation permettant de limiter la durée de la période principale à 10 min ou moins est d'ordinaire appropriée (voir Annexes A et B).

6.2.4 Thermostat (enveloppe d'eau), enveloppant entièrement le calorimètre avec une distance de séparation d'environ 10 mm entre le calorimètre et le thermostat.

La masse d'eau d'un thermostat destiné au fonctionnement isotherme doit être suffisamment importante pour compenser les perturbations thermiques engendrées par l'extérieur. Il convient que la régulation de la température soit de $\pm 0,1$ K ou mieux, tout au long de l'essai. Un thermostat de température constante passive («statique») doit avoir une capacité calorifique suffisante pour limiter les variations de température de l'eau qu'elle contient. Des critères pour juger du comportement de ce type d'enveloppe d'eau sont donnés en Annexe B.

iTeh STANDARD PREVIEW

NOTE 6 Pour une enveloppe métallique statique isolée, des propriétés satisfaisantes sont d'ordinaire obtenues avec une chemise annulaire large d'une contenance minimale de 12,5 l.

NOTE 7 Les calorimètres enveloppés de matériau isolant, créant une barrière thermique, sont considérés comme des calorimètres à enveloppe statique.

Lorsque le thermostat (enveloppe d'eau) est nécessaire pour contrôler rigoureusement la température du calorimètre, il convient que celui-ci soit de masse faible et de préférence qu'il soit équipé de thermoplongeurs. L'énergie doit être fournie à un débit suffisant pour maintenir la température de l'eau dans le thermostat à 0,1 K de la température de l'eau du calorimètre après allumage de la charge. Une fois la température stabilisée à 25 °C, la dérive moyenne calculée de température du calorimètre ne doit pas dépasser 0,000 5 K/min (voir A.3.2).

6.2.5 Instrument de mesure de la température, capable d'indiquer la température avec une résolution d'au moins 0,001 K de façon à pouvoir déterminer des intervalles de température compris entre 2 K et 3 K avec une résolution de 0,002 K ou davantage. La température absolue doit être connue à 0,1 K près par rapport à la température de référence des mesurages calorimétriques. Il convient que le dispositif de mesure de la température soit linéaire, ou linéarisé, dans ses réponses aux variations de température sur la plage d'utilisation.

À la place des thermomètres traditionnels à mercure en verre, on peut utiliser des sondes thermiques comme les thermomètres à résistance comprenant une résistance en platine, des thermistors, des résonateurs à quartz, etc. qui, associés à un pont à résistances adéquat, un détecteur de champ zéro, un compteur de fréquence ou d'autres équipements électroniques, fournissent la résolution requise. La répétabilité à court terme de ce type de dispositif doit être de 0,001 K ou plus. La dérive à long terme ne doit pas dépasser l'équivalent de 0,05 K pour une période de six mois. Avec les sondes à réaction linéaire (en termes de température), la dérive est moins susceptible d'engendrer un biais dans les mesures calorimétriques qu'avec des sondes non linéaires.

Les thermomètres à mercure en verre conformes à l'ISO 651, l'ISO 652, l'ISO 1770 ou l'ISO 1771 satisfont aux exigences. Une loupe avec un grossissement de 5× environ est nécessaire pour lire la température avec la résolution requise.

Un vibreur mécanique convient pour tapoter le thermomètre afin d'éviter l'adhérence de la colonne de mercure (8.4). En l'absence de vibreur mécanique, le thermomètre doit être tapoté à la main avant de relever la température.

6.2.6 Circuit d'allumage

L'alimentation électrique doit être de 6 V à 12 V en courant alternatif à partir d'un transformateur ou en courant continu fourni en direct par des batteries. Il est souhaitable d'intégrer au circuit une lampe témoin indiquant que le courant passe.

Lorsque la mise à feu est effectuée manuellement, le contact d'allumage doit être de type à ressort normalement ouvert, et placé de manière à ne faire courir aucun risque inutile à l'opérateur (voir avertissement en 8.4).

6.3 Creuset, en silice, nickel-chrome, platine ou autre matériau non réactif similaire.

Pour le charbon, il convient que le creuset ait un diamètre d'environ 25 mm, un fond plat et une profondeur inférieure ou égale à 20 mm. Il convient que les creusets en silice aient une épaisseur d'environ 1,5 mm et que les creusets en métal aient une épaisseur d'environ 0,5 mm. Un creuset peu profond à faible masse en feuille de nickel-chrome d'une épaisseur d'environ 0,25 mm est recommandé pour la mise à l'essai de charbon à haute teneur en cendre afin d'éviter tout risque d'erreur dû à une combustion incomplète.

Pour le coke, le creuset en nickel-chrome, tel que décrit pour utilisation avec le charbon, peut être revêtu d'une pâte de ciment d'aluminosilicate fondu (5.3.1). Après séchage à une température comprise entre 50 °C et 60 °C, l'excès de ciment doit être éliminé par grattage pour laisser un revêtement lisse d'une épaisseur d'environ 1,5 mm; le creuset doit ensuite être incinéré à 1 000 °C pendant 2 h. Avant usage, 0,3 g d'oxyde d'aluminium (5.3.2) doit être étendu sur le fond du creuset revêtu et compacté avec l'extrémité plate d'une tige métallique.

Pour l'acide benzoïque, l'un ou l'autre des creusets spécifiés pour le charbon convient. Si des taches de carbone non brûlé apparaissent, un petit creuset de masse faible en platine ou en nickel-chrome, par exemple d'une épaisseur de 0,25 mm, d'un diamètre de 15 mm et d'une hauteur de 7 mm, peut être utilisé.

6.4 Équipement auxiliaire de pression

6.4.1 Régulateur de pression, pour contrôler le remplissage de la bombe avec l'oxygène.

6.4.2 Manomètre (par exemple 0 MPa à 5 MPa), pour indiquer le niveau de pression dans la bombe avec une résolution de 0,05 MPa.

6.4.3 Soupape de décharge ou **disque de sécurité**, fonctionnant à 3,5 MPa et installé(e) dans la conduite de remplissage, pour empêcher tout remplissage excessif de la bombe.

ATTENTION — Les équipements destinés à être utilisés avec de l'oxygène haute pression doivent être exempts d'huile et de graisse. Ne pas mettre à l'essai ou étalonner le manomètre avec un fluide hydrocarboné.

6.5 Chronomètre, indiquant les minutes et les secondes.

6.6 Balances

6.6.1 Balance pour peser l'échantillon, le fil de mise à feu, etc., avec une résolution d'au moins 0,1 mg; 0,01 mg est préférable et recommandé lorsque la masse d'échantillon est de l'ordre de 0,5 g ou moins (voir 8.2.1).

6.6.2 Balance pour peser l'eau du calorimètre, avec une résolution de 0,5 g (à moins que l'eau puisse être versée en volume dans le calorimètre avec l'exactitude requise, voir 8.3).

6.7 Thermostat (facultatif), pour équilibrer l'eau du calorimètre avant chaque essai à une température initiale prédéterminée à environ $\pm 0,3$ K.

7 Préparation de l'échantillon d'essai

Le charbon et le coke utilisés pour la détermination du pouvoir calorifique doivent constituer l'échantillon pour analyse broyé pour passer au tamis de 212 μm . Dans certaines circonstances, une granulométrie maximale de 250 μm est acceptable pour des charbons de classe faible et moyenne.

L'échantillon doit être bien mélangé et la teneur en eau raisonnablement stable avec l'atmosphère du laboratoire. La teneur en eau doit être déterminée soit sur des échantillons pesés quelques heures au maximum après pesage des échantillons pour la détermination du pouvoir calorifique, soit en conservant l'échantillon dans un petit récipient hermétiquement fermé jusqu'à ce que les analyses d'humidité soient réalisées pour apporter les corrections appropriées de l'humidité dans l'échantillon pour analyse.

La détermination de la teneur en eau de l'échantillon pour analyse doit être réalisée conformément à l'une des méthodes spécifiées dans l'ISO 331 ou l'ISO 687.

8 Mode opératoire calorimétrique

8.1 Généralités

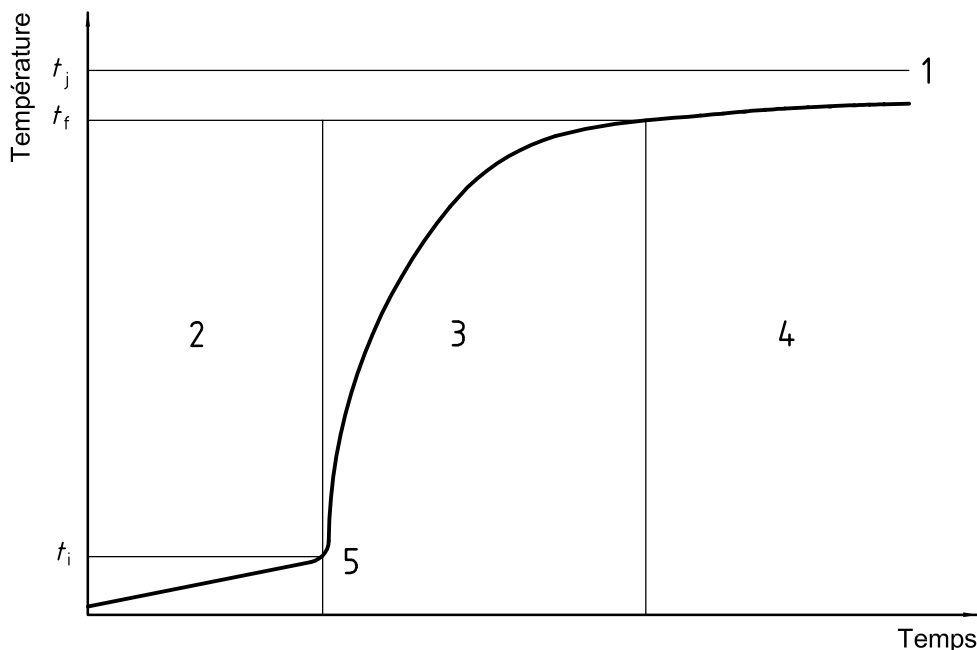
La détermination calorimétrique consiste en deux essais séparés, combustion de l'élément d'étalonnage (acide benzoïque) et combustion du combustible (charbon ou coke), les deux dans des conditions spécifiées. Le mode opératoire calorimétrique pour les deux types d'essai est essentiellement identique. En fait, la similarité d'ensemble est une exigence pour l'annulation des erreurs systématiques causées, par exemple, par des fuites thermiques non maîtrisées, non prises en compte dans l'évaluation de l'augmentation de température corrigée θ .

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/7182abc8-e40e-4799-b650-c46223af61ee/iso-1928-1995>

L'essai consiste à réaliser quantitativement une réaction de combustion (dans l'oxygène haute pression dans la bombe) sur des produits de combustion définis et à mesurer la variation de température provoquée par le processus total dans la bombe.

Les mesurages de température nécessaires pour l'évaluation de l'augmentation de température corrigée θ sont effectués en trois périodes, une période préliminaire, une période principale (= réaction) et une période suivante comme indiqué à la Figure 2. Pour le calorimètre de type adiabatique, la période préliminaire et la période suivante durent en principe seulement le temps nécessaire pour établir les températures initiales (de mise à feu) et finales, respectivement (voir Annexe A). Pour les calorimètres à enveloppe isothermique et les calorimètres de type à enveloppe statique, les périodes préliminaire et suivante servent à établir les caractéristiques de l'échange thermique du calorimètre nécessaires pour permettre de corriger adéquatement l'échange thermique entre le calorimètre et le thermostat durant la période principale lorsque se produit la combustion. Les périodes préliminaire et suivante doivent alors être plus longues; voir Annexe B.

La puissance d'agitation doit être maintenue constante tout au long d'un essai qui nécessite une vitesse d'agitation constante. Une vitesse d'agitation excessive entraîne une augmentation trop forte de la puissance d'agitation qui rend difficile le maintien d'une vitesse constante. Un agitateur de forme ondulante est susceptible de produire des variations significatives de la puissance d'agitation à court terme.



Légende

- 1 température de l'enveloppe, t_j
- 2 période préliminaire
- 3 période principale
- 4 période suivante
- 5 allumage

ISO 1928:1995
Figure 2 — Courbe temps-température (calorimètre à enveloppe isothermique)

Durant la combustion, la tête de la bombe chauffera sensiblement plus que les autres parties, il est alors important qu'elle soit recouverte d'une quantité suffisante d'eau bien brassée pour maintenir, dans l'eau du calorimètre, des gradients de température raisonnablement faibles durant la phase rapide de la montée en température. En ce qui concerne les systèmes anéroïdes, les risques de développement de zones chaudes dépendent du modèle particulier utilisé (voir Annexe C).

Certains combustibles moins réactifs peuvent de manière persistante laisser des résidus qui contiennent des quantités significatives d'échantillons non brûlés ou de suie. En mélangeant ces échantillons avec des quantités connues d'une matière auxiliaire, on parvient, dans la plupart des cas, à obtenir une combustion propre. Le fait d'envelopper les échantillons dans du papier de soie ou de riz permet d'aider la combustion et d'agir sur la configuration de l'échantillon dans le creuset au moment de l'allumage.

La matière auxiliaire doit être chimiquement stable, doit avoir une pression de vapeur faible et une énergie de combustion bien établie. Il convient que l'énergie de la matière spécifique utilisée soit connue à 0,10 % près. L'acide benzoïque semble être le composé idéal même si, par exemple, le *n*-dodécanol ou l'huile de paraffine, qui sont liquides, sont plus faciles à répartir uniformément. Il convient que la quantité utilisée se limite à la quantité minimale requise pour obtenir la combustion complète de l'échantillon. Il convient que cette quantité ne contribue pas pour plus de la moitié de l'énergie totale dans un essai. La proportion optimale entre l'échantillon et la matière auxiliaire dépend des propriétés du combustible et nécessite d'être déterminée par expérimentation.

Lorsque le matériau auxiliaire est un liquide, il peut humidifier l'échantillon de manière plus homogène s'il est versé dans le creuset avant l'échantillon de combustible.