

---

---

**Combustibles minéraux solides —  
Détermination du pouvoir calorifique  
supérieur par la méthode de 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 1928:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009>



**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 1928:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009>



**DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT**

© ISO 2009

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](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Version française parue en 2010

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos .....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Références normatives</b> .....	1
3 <b>Termes, définitions et symboles</b> .....	2
3.1 <b>Termes et définitions</b> .....	2
3.2 <b>Symboles</b> .....	3
4 <b>Principe</b> .....	5
4.1 <b>Pouvoir calorifique supérieur</b> .....	5
4.2 <b>Pouvoir calorifique inférieur</b> .....	5
5 <b>Réactifs</b> .....	6
6 <b>Appareillage</b> .....	7
6.1 <b>Généralités</b> .....	7
6.2 <b>Calorimètre avec enveloppe thermostatée</b> .....	8
7 <b>Préparation de l'échantillon pour essai</b> .....	11
8 <b>Mode opératoire calorimétrique</b> .....	11
8.1 <b>Généralités</b> .....	11
8.2 <b>Préparation de la bombe pour mesurage</b> .....	13
8.3 <b>Assemblage du calorimètre</b> .....	14
8.4 <b>Réaction de combustion et mesurages de la température</b> .....	14
8.5 <b>Analyse des produits de combustion</b> .....	15
8.6 <b>Augmentation de température corrigée</b> .....	15
8.7 <b>Température de référence</b> .....	17
9 <b>Étalonnage</b> .....	17
9.1 <b>Principe</b> .....	17
9.2 <b>Élément d'étalonnage</b> .....	17
9.3 <b>Plage de fonctionnement valide de la capacité calorifique effective</b> .....	18
9.4 <b>Apports auxiliaires</b> .....	19
9.5 <b>Mode opératoire d'étalonnage</b> .....	19
9.6 <b>Calcul de la capacité calorifique effective pour l'essai individuel</b> .....	19
9.7 <b>Fidélité de la valeur moyenne de la capacité calorifique effective, <math>\epsilon</math></b> .....	21
9.8 <b>Redétermination de la capacité calorifique effective</b> .....	21
10 <b>Pouvoir calorifique supérieur</b> .....	22
10.1 <b>Généralités</b> .....	22
10.2 <b>Combustions du charbon</b> .....	22
10.3 <b>Combustions du coke</b> .....	22
10.4 <b>Calcul du pouvoir calorifique supérieur</b> .....	23
10.5 <b>Expression des résultats</b> .....	25
10.6 <b>Calcul par rapport à d'autres bases</b> .....	25
11 <b>Fidélité</b> .....	26
11.1 <b>Limite de répétabilité</b> .....	26
11.2 <b>Limite de reproductibilité</b> .....	26
12 <b>Calcul du pouvoir calorifique inférieur</b> .....	26
12.1 <b>Généralités</b> .....	26
12.2 <b>Calculs</b> .....	26
13 <b>Rapport d'essai</b> .....	29

<b>Annexe A</b> (normative) <b>Bombes calorimétriques adiabatiques</b> .....	<b>30</b>
<b>Annexe B</b> (normative) <b>Bombes calorimétriques isopériboliques et à enceinte statique</b> .....	<b>34</b>
<b>Annexe C</b> (normative) <b>Bombes calorimétriques automatisées</b> .....	<b>39</b>
<b>Annexe D</b> (informative) <b>Listes des contrôles pour la conception et les modes opératoires des essais de combustion</b> .....	<b>42</b>
<b>Annexe E</b> (informative) <b>Exemples pour illustrer certains calculs utilisés dans la présente Norme internationale</b> .....	<b>48</b>
<b>Annexe F</b> (informative) <b>Utilisation, maintenance et vérification des bombes calorimétriques</b> .....	<b>53</b>
<b>Bibliographie</b> .....	<b>59</b>
<b>Index alphabétique</b> .....	<b>60</b>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

[ISO 1928:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009>

## 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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

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

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

Cette troisième édition annule et remplace la deuxième édition (ISO 1928:1995), qui a fait l'objet d'une révision technique.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009>

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
**(standards.iteh.ai)**

ISO 1928:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009>

# Combustibles minéraux solides — Détermination du pouvoir calorifique supérieur par la méthode de la bombe calorimétrique et calcul du pouvoir calorifique inférieur

**AVERTISSEMENT** — Il convient que le respect rigoureux de toutes les dispositions spécifiées dans la présente Norme internationale permette 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 calculs.

**NOTE** Mots clés: combustibles solides, charbon, coke, essais, détermination, pouvoir calorifique, méthodes de calcul, calorimétrie.

## 2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables à l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 651, *Thermomètres sur tige pour calorimètres*

ISO 652, *Thermomètres pour calorimètres à échelle protégée*

ISO 687, *Combustibles minéraux solides — Coke — Détermination de l'humidité de l'échantillon pour analyse*

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

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

ISO 5068-2, *Charbons bruns et lignites — Détermination de l'humidité — Partie 2: Méthode gravimétrique indirecte pour l'humidité de l'échantillon d'analyse*

ISO 11722, *Combustibles minéraux solides — Houille — Détermination de l'humidité de l'échantillon pour analyse par dessiccation en atmosphère d'azote*

ISO 17247, *Charbon — Analyse élémentaire*

### 3 Termes, définitions et symboles

#### 3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

##### 3.1.1

##### **pouvoir calorifique supérieur à volume constant**

valeur absolue de l'énergie spécifique de combustion par unité de masse d'un combustible solide brûlé dans l'oxygène dans une bombe calorimétrique dans les conditions spécifiées

NOTE 1 Les produits de combustion sont supposés être l'oxygène gazeux, l'azote, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre, de l'eau liquide (en équilibre avec la vapeur qu'elle contient) saturée avec du dioxyde de carbone dans les conditions de réaction de la bombe, et des cendres solides, à la température de référence.

NOTE 2 Le pouvoir calorifique supérieur est mesuré en joules.

##### 3.1.2

##### **pouvoir calorifique supérieur à pression constante**

valeur absolue de l'énergie spécifique de combustion par unité de masse d'un combustible solide brûlé dans l'oxygène à pression constante, plutôt qu'à volume constant dans une bombe calorimétrique

NOTE L'hydrogène présent dans le combustible, réagissant avec l'oxygène à l'état gazeux pour former de l'eau à l'état liquide, provoque une diminution du volume du système. Lorsque le carbone du combustible réagit avec l'oxygène à l'état gazeux, un volume égal de dioxyde de carbone à l'état gazeux est formé et, par conséquent, aucun changement de volume ne se produit lors de la combustion du carbone. L'oxygène et l'azote présents dans le combustible donnent lieu tous les deux à une augmentation de volume.

##### 3.1.3

##### **pouvoir calorifique inférieur à volume constant**

valeur absolue de l'énergie spécifique de combustion 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, comme pour le pouvoir calorifique supérieur, à la température de référence

##### 3.1.4

##### **pouvoir calorifique inférieur à pression constante**

valeur absolue de la chaleur spécifique (enthalpie) de combustion 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, à la température de référence

##### 3.1.5

##### **calorimètre adiabatique**

calorimètre dont la température de l'enveloppe varie rapidement

NOTE La chambre interne du calorimètre et l'enveloppe n'échangent pas d'énergie car la température de l'eau dans les deux est identique pendant l'essai. L'eau dans l'enveloppe externe est chauffée ou refroidie pour correspondre à la variation de température dans le calorimètre lui-même.

**3.1.6****calorimètre isopéribolique**

(type isothermique) calorimètre dont l'enveloppe est à température constante et uniforme

NOTE Ces calorimètres ont leur chambre interne entourée d'une enveloppe d'eau dans laquelle la température est maintenue à la température ambiante. L'enveloppe externe agit comme un thermostat et la conductivité thermique de l'espace entre les deux chambres est maintenue à une valeur aussi petite que possible.

**3.1.7****calorimètre automatisé**

système de calorimètre sans fluide où le récipient calorimétrique, l'agitateur et l'eau sont remplacés par un bloc métallique et où la bombe de combustion elle-même constitue le calorimètre

NOTE De façon caractéristique, la capacité calorifique de ces calorimètres est faible, ce qui produit des variations importantes de leur température. Ainsi, des masses d'échantillon plus petites sont utilisées. Un calorimètre de ce type nécessite des étalonnages plus fréquents.

**3.1.8****température de référence**

température de référence internationale en thermochimie, 25 °C

NOTE 1 Voir 8.7.

NOTE 2 La dépendance par rapport à la température du pouvoir calorifique du charbon ou du coke est faible, environ 1 J/(g·K).

**3.1.9****capacité calorifique effective du calorimètre**

quantité d'énergie nécessaire pour modifier d'un degré la température du calorimètre

**3.1.10****augmentation de température corrigée**

variation de la température du calorimètre due exclusivement aux processus en cours dans la bombe de combustion

NOTE 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 la 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.

**3.2 Symboles**

$c_{p,aq}$	capacité calorifique spécifique de l'eau
$c_{p,cr}$	capacité calorifique spécifique du creuset
$G$	constante de vitesse spécifique
$g$	vitesse de dérive ( $dt/d\tau$ ) dans les périodes d'évaluation
$g_f$	vitesse de dérive dans la période suivante
$g_i$	vitesse de dérive dans la période préliminaire
$M$	humidité de l'échantillon pour analyse
$M_T$	teneur totale en humidité du combustible pour laquelle le calcul est exigé
$m_{ba}$	masse de l'acide benzoïque

$m_{cr}$	masse du creuset
$m_1$	masse de l'échantillon du combustible
$m_2$	masse de l'adjuvant de combustion
$P_{st}$	puissance d'agitation
$Q_{fil}$	apport de la combustion du fil de mise à feu
$Q_{allum}$	apport de l'oxydation du fil d'allumage
$Q_N$	apport de la formation d'acide nitrique (à partir d'eau liquide et d'azote et oxygène gazeux)
$Q_S$	correction pour le passage du soufre de l'acide sulfurique aqueux dans la bombe au dioxyde de soufre gazeux
$q_{p,gr,d}$	pouvoir calorifique supérieur à pression constante du combustible sec (exempt d'humidité)
$q_{p,net}$	pouvoir calorifique inférieur à pression constante
$q_{p,net,d}$	pouvoir calorifique inférieur à pression constante du combustible sec (exempt d'humidité)
$q_{p,net,m}$	pouvoir calorifique inférieur à pression constante du combustible avec teneur en humidité $M_T$
$q_{V,ba}$	pouvoir calorifique supérieur certifié à volume constant pour l'acide benzoïque
$q_{V,gr}$	pouvoir calorifique supérieur à volume constant du combustible tel qu'analysé
$q_{V,gr,d}$	pouvoir calorifique supérieur à volume constant du combustible sec (exempt d'humidité)
$q_{V,gr,m}$	pouvoir calorifique supérieur à volume constant du combustible avec teneur en humidité $M_T$
$q_{V,net,m}$	pouvoir calorifique inférieur à volume constant du combustible avec teneur en humidité $M_T$
$q_{V,2}$	pouvoir calorifique supérieur à volume constant d'un adjuvant de combustion
$t$	température du calorimètre
$\Delta t_{ex}$	correction pour la fuite thermique
$t_f$	température finale de la période principale (= température de référence)
$t_f + a$	température, $a$ min, après la fin de la période principale
$t_f - t_i$	augmentation de température observée
$t_i$	température initiale de la période principale
$t_j$	température de l'enceinte thermostatée (enceinte)
$t_j - t$	écart thermique
$t_{mf}$	température moyenne dans la période suivante
$t_{mi}$	température moyenne dans la période préliminaire
$t_x$	température au temps $\tau_x$
$t_\infty$	température asymptotique (à un temps «infini») d'un calorimètre isopéribolique
$w_{H,d}$	teneur en hydrogène, en pourcentage en masse, du combustible exempt d'humidité (y compris l'hydrogène provenant de l'hydratation de la matière minérale et l'hydrogène présent dans la houille)

$w_{N,d}$	teneur en azote, en pourcentage en masse, du combustible exempt d'humidité
$w_{O,d}$	teneur en oxygène, en pourcentage en masse, du combustible exempt d'humidité
$\varepsilon$	capacité calorifique effective du calorimètre
$\hat{\varepsilon}$	meilleure valeur estimée (correspondant à la valeur «moyenne») de $\varepsilon$ à partir d'une régression linéaire de $\varepsilon$ en fonction de l'augmentation de température observée ( $t_f - t_i$ )
$\varepsilon_*$	capacité calorifique effective du calorimètre sur la base d'une «masse totale du calorimètre»
$\varepsilon_n$	capacité calorifique effective moyenne du calorimètre fondée sur $n$ déterminations de $\varepsilon$
$\varepsilon_O$	capacité calorifique effective du calorimètre hypothétique sans creuset dans la bombe
$\varepsilon_{O,n}$	capacité calorifique effective moyenne du calorimètre fondée sur $n$ déterminations de $\varepsilon_O$
$\theta$	augmentation de température corrigée
$\tau$	temps
$\Delta\tau$	durée de la période principale
$\tau_f$	temps à la fin de la période principale
$\tau_i$	temps au début de la période principale
$\tau_x$	temps par extrapolation de Dickinson

ITeH STANDARD PREVIEW  
(standards.iteh.ai)

## 4 Principe

[ISO 1928:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009>

### 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 des observations concernant la température 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 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 présent 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 % (fraction volumique) et exempt de matière combustible.

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

**5.2 Fil de mise à feu.**

**5.2.1 Fil d'allumage**, fil de nickel-chrome (de 0,16 mm à 0,20 mm de diamètre), fil de platine (de 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**, de cellulose blanche, ou équivalent, si nécessaire (voir 8.2.1, 4<sup>e</sup> alinéa).

**5.3 Matériau de revêtement de creuset**, pour aider à la combustion totale du coke, de l'antracite, du charbon riche en cendres et d'autres combustibles moins réactifs.

**5.3.1 Pâte**, de ciment aluminosilicate fondu, passant à travers un tamis d'essai de 63 µm d'ouverture 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.

**5.3.3 Fibre de silice**, un disque en fibre de silice, exempt de cendres.

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

**5.4.1 Solution d'hydroxyde de baryum**,  $c[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0,05 \text{ mol/l}$ , préparée en dissolvant 18 g d'hydroxyde de baryum  $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  dans environ 1 l d'eau chaude dans un grand flacon.

Boucher le flacon et laisser la solution reposer pendant deux jours ou jusqu'à ce que tout le carbonate de baryum se soit complètement déposé. Décanter ou extraire la solution claire à travers un papier-filtre à grain fin (débit lent) dans une bouteille de stockage équipée d'un tube de protection en verre sodocalcique afin d'éviter la pénétration de dioxyde de carbone. Ajuster la solution avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/l (5.4.4) en utilisant une solution de phénolphtaléine (5.4.6) comme indicateur.

**5.4.2 Solution de carbonate de sodium**,  $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ mol/l}$ , préparée en dissolvant 5,3 g de carbonate de sodium anhydre ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), séché pendant 30 min entre 260 °C et 270 °C, mais sans dépasser 270 °C, dans de l'eau. Transférer quantitativement la solution résultante dans une fiole jaugée de 1 l et compléter au volume avec de l'eau.

**5.4.3 Solution d'hydroxyde de sodium**,  $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$ , préparée à partir d'une solution volumétrique concentrée normalisée, comme indiqué par le fabricant.

Alternativement, préparée à partir d'hydroxyde de sodium anhydre en dissolvant 4,0 g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans de l'eau; transférer la solution résultante dans une fiole jaugée de 1 l et compléter au volume avec de l'eau.

Ajuster la solution résultante avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/l (5.4.4) en utilisant une solution de phénolphtaléine (5.4.6) comme indicateur.

**5.4.4 Solution d'acide chlorhydrique**,  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$ , préparée à partir d'une solution volumétrique concentrée normalisée, comme indiqué par le fabricant.

Alternativement, préparée en diluant 9 ml d'acide chlorhydrique ( $\rho = 1,18 \text{ g/ml}$ ) jusqu'à 1 l avec de l'eau. Ajuster la solution résultante avec du carbonate de sodium anhydre ou avec une solution de carbonate de sodium (5.4.2) en utilisant une solution d'indicateur filtré (5.4.5).

#### 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 % (fraction volumique) et compléter à 250 ml avec de l'eau.

#### 5.4.6 Phénolphtaléine, solution à 10 g/l.

Dissoudre 2,5 g de phénolphtaléine dans 250 ml d'éthanol à 95 % (fraction volumique) ou 2,5 g de sel de phénolphtaléine soluble dans l'eau dans 250 ml d'eau.

**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.

L'acide benzoïque est la seule substance recommandée pour l'étalonnage d'une bombe calorimétrique à oxygène. Pour vérifier la fiabilité d'ensemble des mesurages calorimétriques, des substances d'essai, par exemple du *n*-dodécane, 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. L'acide benzoïque n'absorbe pas l'humidité de l'atmosphère à une humidité relative inférieure à 90 %, mais il est recommandé de le stocker dans un environnement dépourvu d'humidité (dessiccateur) jusqu'à utilisation.

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.

[ISO 1928:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/46721010-15df-45cb-ba12-dce7bda22286/iso-1928-2009>

## 6 Appareillage

### 6.1 Généralités

Le **calorimètre** (voir Figure 1) est constitué de la bombe de combustion assemblée, du récipient calorimétrique (avec ou sans couvercle), de l'agitateur de calorimètre, 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 une enveloppe thermostatée. La façon dont la température de l'enveloppe thermostatée 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, dans quelques cas, pas aussi bien défini que le traditionnel calorimètre de type classique. L'utilisation d'un tel calorimètre automatisé 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 comparaison 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 l'exactitude des résultats. Un tirage papier de certains paramètres spécifiés parmi les mesurages individuels est fondamental. Des détails sont fournis dans l'Annexe C.

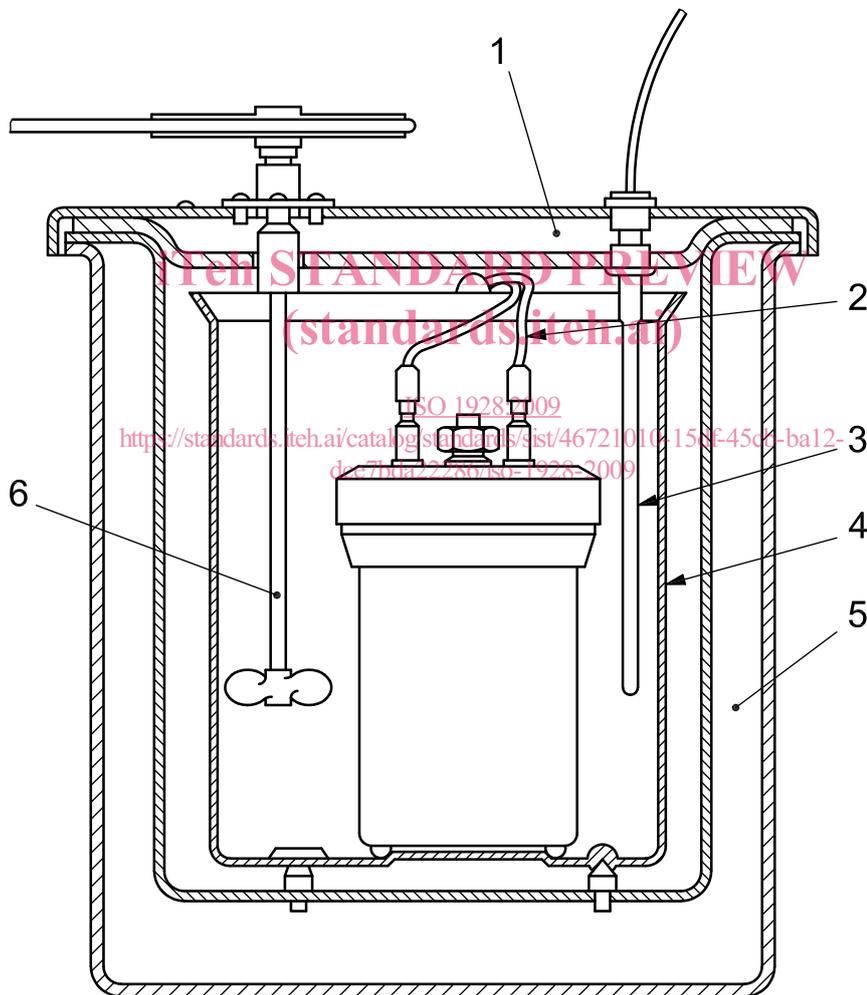
L'équipement adéquat pour des déterminations du pouvoir calorifique conformément à la présente Norme internationale est spécifié ci-dessous.

## 6.2 Calorimètre avec enveloppe thermostatée

**6.2.1 Bombe de combustion**, capable de résister en conditions de sécurité aux pressions générées lors de la combustion (voir Figure 1).

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 ou 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 à l'état des fils dans l'enceinte principale. Les instructions du fabricant et toute réglementation locale concernant la manipulation et l'utilisation sûres de la bombe doivent être observées. En cas d'utilisation de plusieurs bombes du même modèle, il est impératif d'utiliser chaque bombe intégralement. L'usage d'un codage par couleur est recommandé. Procéder à des permutations de pièces pourrait provoquer des incidents graves.



### Légende

- |   |                                       |   |                        |
|---|---------------------------------------|---|------------------------|
| 1 | couvercle de l'enveloppe thermostatée | 4 | seau calorimétrique    |
| 2 | fils d'allumage                       | 5 | enveloppe thermostatée |
| 3 | thermomètre                           | 6 | agitateur              |

Figure 1 — Bombe de combustion calorimétrique de type classique avec enveloppe thermostatée

**6.2.2 Seau 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 l'enveloppe thermostatée 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 de l'enveloppe thermostatée qui l'enveloppe afin de réduire au minimum la transmission de chaleur vers ou en provenance du système. Cela est particulièrement important lorsque l'axe de l'agitateur est en contact direct avec le moteur de l'agitateur. Lorsqu'un couvercle est utilisé pour le seau calorimétrique, il convient que cette section de l'axe soit située au-dessus de ce couvercle.

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 Enceinte thermostatée** (enceinte d'eau), enveloppant entièrement le calorimètre avec une distance de séparation d'environ 10 mm entre le calorimètre et l'enceinte thermostatée.

La masse d'eau d'une enceinte thermostatée destinée 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. Une enceinte thermostatée de température constante passive («statique») doit avoir une capacité calorifique suffisamment importante pour limiter les variations de température de l'eau qu'elle contient. Des critères pour juger du comportement de ce type d'enceinte d'eau sont donnés dans l'Annexe B.

NOTE 1 Pour une enceinte métallique statique isolée, des propriétés satisfaisantes sont d'ordinaire obtenues avec une enceinte annulaire large d'une contenance minimale de 12,5 l.

NOTE 2 Les calorimètres enveloppés de matériau isolant, créant une barrière thermique, sont considérés comme des calorimètres à enceinte statique.

Lorsque l'enceinte thermostatée (enceinte 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 réchauffeurs immergés. L'énergie fournie doit être suffisante pour maintenir la température de l'eau dans l'enceinte thermostatée 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, on peut utiliser des sondes thermiques comme les thermomètres à résistance en platine, des thermistances, 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 réponse linéaire (en termes de température), la dérive est moins susceptible d'engendrer un biais dans les mesurages calorimétriques qu'avec des sondes non linéaires.