

T 0 0 2

NORME INTERNATIONALE



351

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION • МЕЖДУНАРОДНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ • ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

**Charbon et coke — Dosage du soufre total —
Méthode par combustion à haute température**

Coal and coke — Determination of total sulphur — High temperature combustion method

Première édition — 1975-01-15

CDU 662.66 : 662.642 : 662.749.2 : 543.845

Réf. N° : ISO 351-1975 (F)

Descripteurs : charbon, analyse chimique, analyse volumétrique, dosage, soufre, combustion.

Prix basé sur 4 pages

AVANT-PROPOS

L'ISO (Organisation Internationale de Normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (Comités Membres ISO). L'élaboration de Normes Internationales est confiée aux Comités Techniques ISO. Chaque Comité Membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du Comité Technique correspondant. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO, participent également aux travaux.

Les Projets de Normes Internationales adoptés par les Comités Techniques sont soumis aux Comités Membres pour approbation, avant leur acceptation comme Normes Internationales par le Conseil de l'ISO.

Avant 1972, les résultats des travaux des Comités Techniques étaient publiés comme Recommandations ISO; maintenant, ces documents sont en cours de transformation en Normes Internationales. Compte tenu de cette procédure, le Comité Technique ISO/TC 27 a examiné la Recommandation ISO/R 351 et est d'avis qu'elle peut, du point de vue technique, être transformée en Norme Internationale. Celle-ci remplace donc la Recommandation ISO/R 351-1963 à laquelle elle est techniquement identique.

La Recommandation ISO/R 351 avait été approuvée par les Comités Membres des pays suivants :

Afrique du Sud, Rép. d'	Grèce	Pays-Bas
Allemagne	Inde	Pologne
Autriche	Israël	Portugal
Belgique	Italie	Royaume-Uni
Chili	Japon	Tchécoslovaquie
Danemark	Mexique	U.R.S.S.
Espagne	Nouvelle-Zélande	Yougoslavie

Le Comité Membre du pays suivant avait désapprouvé la Recommandation pour des raisons techniques :

France*

Le Comité Membre du pays suivant a désapprouvé la transformation de la Recommandation ISO/R 351 en Norme Internationale :

Tchécoslovaquie

* Ultérieurement, ce Comité Membre a approuvé la Recommandation.

Charbon et coke – Dosage du soufre total – Méthode par combustion à haute température

1 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme Internationale spécifie une méthode de dosage du soufre total dans la houille, le charbon brun, le lignite et le coke, par la méthode par combustion à haute température. En variante, une autre méthode de dosage du soufre total est donnée dans l'ISO 334.¹⁾

2 PRINCIPE

L'échantillon de charbon ou de coke est brûlé dans un courant d'oxygène, dans un four tubulaire, à une température de 1 250 ou 1 350 °C; les gaz acides (chlore et oxydes de soufre) qui se forment sont absorbés par le peroxyde d'hydrogène et dosés par volumétrie. Une correction est effectuée pour tenir compte du chlore éventuellement libéré. Un adjuvant approprié empêche la rétention du soufre dans les cendres.

3 RÉACTIFS

Utiliser uniquement des réactifs de qualité pour analyse et de l'eau distillée.

3.1 Kaolin, ou

3.2 Phosphate de fer (III), si le dosage doit être effectué à 1 250 °C, ou

3.3 Oxyde d'aluminium (alumine), fin, si le dosage doit être effectué à 1 350 °C.

3.4 Peroxyde d'hydrogène, solution à 1 % (en volume), neutralisé avec la solution de borate de sodium (3.6).

3.5 Oxycyanure de mercure(II), solution saturée.

Saturer un volume convenable d'eau distillée avec de l'oxycyanure de mercure(II), $3\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgO}^2$, par agitation prolongée; filtrer et neutraliser le filtrat avec de l'acide sulfurique (3.7), en utilisant le bleu de bromothymol comme indicateur externe. Conserver la solution dans un flacon en verre foncé pendant 4 jours au plus.

3.6 Borate de sodium, solution 0,050 N.

3.7 Acide sulfurique, 0,025 N.

3.8 Indicateur mixte, solution

Solution A — Dissoudre 0,125 g de carboxy-2 diméthylamino-4'azobenzène (rouge de méthyle) dans 60 ml d'éthanol ou d'alcool dénaturé industriel et diluer à 100 ml avec de l'eau.

Solution B — Dissoudre 0,083 g de chlorure de bis (diméthylamino)-3,7 phénothiazinium (bleu de méthylène) dans 100 ml d'éthanol ou d'alcool dénaturé industriel. Conserver dans un flacon en verre foncé.

Mélanger 1 volume de la solution A et 1 volume de la solution B. Ne pas conserver la solution mélangée plus de 1 semaine.

4 APPAREILLAGE

Toute la verrerie volumétrique doit être de la meilleure qualité possible pour analyse et la balance doit être sensible à 0,1 mg.

4.1 Four, permettant de chauffer, à une température maximale de 1 250 ou de 1 350 °C, un tube de 28 mm environ de diamètre extérieur sur une longueur de 150 mm environ. Un mode convenable de chauffage d'un four électrique consiste à utiliser comme résistance des baguettes en carbure de silicium (avec réglage par transformateur variable) ou bien un enroulement métallique (avec réglage par résistance variable).

4.2 Tube en porcelaine, de 28 mm environ de diamètre extérieur, de 3 mm d'épaisseur de paroi, de 650 mm de longueur, étanche aux gaz à la température d'utilisation. Un tube droit est le plus commode; il peut être utilisé avec un ajutage en silice fondue ayant une extrémité en forme de cloche, qui présente un léger jeu avec la paroi intérieure du tube chauffé, et un bouchon de sortie résistant à la chaleur (l'acrylonitrile ou le chloroprène convient). En variante, le tube peut avoir, à sa sortie, une extrémité en forme de bec, suivie d'une tubulure permettant de laver les produits de condensation à la suite d'un dosage, ou bien on peut utiliser un tube droit en porcelaine alumineuse en même temps qu'un ajutage en verre au borosilicate présentant une extrémité en forme de chapiteau qui s'adapte à la paroi extérieure du tube.

1) ISO 334, Charbon et coke – Dosage du soufre total – Méthode Eschka.

2) ATTENTION : Ce composé et sa solution sont toxiques et doivent être manipulés avec de grandes précautions.

4.3 Bouteille à oxygène, munie d'un robinet à pointe pour régler le débit de l'oxygène et d'un indicateur de débit permettant les mesures jusqu'à 700 ml/min si le dosage doit être effectué à 1 250 °C, ou 300 ml/min si le dosage doit être effectué à 1 350 °C. À titre de précaution, il convient de faire passer l'oxygène par un tube en U garni d'amiante sodé.

4.4 Nacelles à combustion, en porcelaine exempte de fer et non émaillée, de 62,5 mm de longueur, et de 12,5 mm de largeur et de 10 mm de hauteur.

4.5 Fil métallique résistant à la chaleur, de 1,5 mm de diamètre environ, dont une extrémité recourbée sert à retirer la nacelle du tube.

4.6 Poussoir en silice, présentant une extrémité en forme de disque, destiné à pousser la nacelle dans la zone chaude. Le poussoir passe par un té qui s'adapte au bouchon à l'entrée du tube et est maintenu par un manchon en caoutchouc (voir note) qui s'adapte au bras libre du té. Le manchon empêche toute fuite d'oxygène (qui entre par la tige du té), lorsqu'il permet le déplacement du poussoir.

NOTE — Il convient de renouveler le manchon en caoutchouc de temps en temps, afin d'éviter les fuites.

4.7 Deux absorbeurs, de 150 ml de capacité environ, qui peuvent être constitués par de grands tubes à essais, des flacons à col large ou des flacons de Drechsel, contenant chacun, dans le tube d'arrivée du gaz, un disque en verre fritté dont les pores ont une dimension maximale de 15 à 40 µm. Le diamètre de l'absorbeur est tel que le disque est recouvert par une hauteur de solution absorbante d'au moins 25 mm. Raccorder l'ajutage en silice, ou bien le tube à réaction muni d'une tubulure, au premier absorbeur. Raccorder ce dernier en série, au deuxième absorbeur.

En variante, on peut utiliser un seul absorbeur étroit, muni d'un disque en verre fritté, dont les pores ont une dimension maximale de 15 à 40 µm; l'absorbeur a environ 35 mm de diamètre et 150 mm de hauteur, de façon que le barboteur soit immergé jusqu'à la profondeur d'au moins 90 mm.

Pour éviter toute fuite au manchon d'entrée, due à la résistance du barboteur en verre fritté, raccorder le deuxième absorbeur à une trompe à eau par un régulateur de pression contenant du mercure dans lequel plonge un tube ouvert.

Un assemblage commode de cet appareillage est indiqué dans la figure.

5 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Le charbon ou le coke utilisé pour le dosage du soufre total est l'échantillon pour analyse, broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de maille. Si nécessaire, étaler l'échantillon en couche mince pendant le temps minimum nécessaire pour parvenir à un équilibre approximatif entre l'humidité de l'échantillon et l'atmosphère du laboratoire.

Avant de commencer le dosage, homogénéiser l'échantillon «sec à l'air», durant au moins 1 min, de préférence par un procédé mécanique.

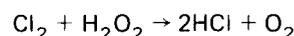
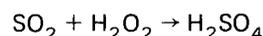
6 MODE OPÉRATOIRE

Porter la température du four à 1 250 ou à 1 350 °C, suivant le cas. Peser, à 0,1 mg près, environ 0,5 g de l'échantillon, l'introduire dans une nacelle à combustion et l'étendre uniformément. Le couvrir d'environ 0,5 g de kaolin (3.1) ou d'environ 0,15 g de phosphate de fer(III) (3.2) si le dosage s'effectue à 1 250 °C, ou bien d'environ 0,5 g d'alumine (3.3) si le dosage s'effectue à 1 350 °C. Mesurer 100 ml de solution de peroxyde d'hydrogène (3.4) et diviser cette quantité entre les deux absorbeurs, ou bien verser la quantité entière dans l'absorbeur unique.

Régler la trompe à eau de façon à établir un courant d'air rapide dans l'absorbeur ou dans les absorbeurs, et un courant d'air constant dans le régulateur de pression. Introduire l'ajutage en silice dans le tube à combustion et placer le bouchon de fermeture. Régler le débit de l'oxygène à 700 ml/min si le dosage est effectué à 1 250 °C, ou à 300 ml/min si le dosage est effectué à 1 350 °C (voir notes 1 et 2).

Introduire la nacelle chargée par l'entrée du tube à combustion, de façon que le milieu de la nacelle se trouve à 240 mm du milieu de la zone la plus chaude et fixer le bouchon supportant le poussoir et l'entrée d'oxygène. À la fin de chacune des six périodes d'une minute qui suivent, pousser la nacelle d'environ 40 mm; retirer chaque fois le poussoir en silice pour éviter toute déformation. Après la dernière poussée, la nacelle doit se trouver au milieu de la zone la plus chaude (voir note 3). Laisser la nacelle dans la zone la plus chaude durant 4 min encore. Débrancher l'absorbeur ou les absorbeurs, retirer la nacelle, et la placer sur une plaque d'amiante.

Laver l'ajutage et recueillir les eaux de lavage dans l'absorbeur unique ou dans le premier des deux absorbeurs; verser le contenu de l'absorbeur ou des absorbeurs dans un vase à filtration conique de 250 ml; laver ensuite l'absorbeur, ou les absorbeurs, et recueillir les eaux de lavage dans le même vase à filtration. Ajouter 2 ou 3 gouttes d'indicateur mixte en solution (3.8) et titrer avec la solution de borate de sodium (3.6). On obtient ainsi l'acidité totale due au chlore et aux oxydes de soufre selon les réactions suivantes :



Après le titrage, l'ion chlorure se trouve sous forme de chlorure de sodium. Ajouter 20 ml (excès suffisant dans le cas des échantillons contenant jusqu'à 1,2 % de chlore) de solution d'oxycyanure de mercure(II) (3.5) pour

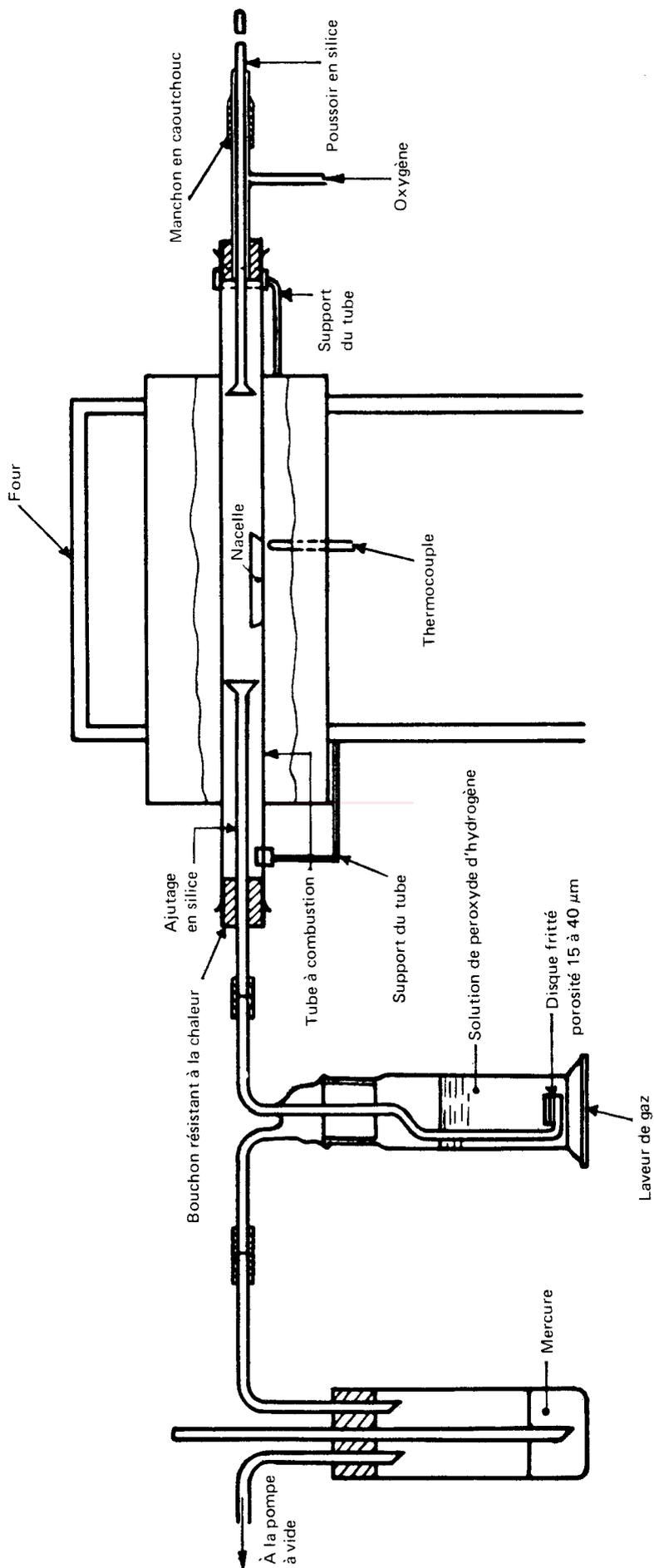


FIGURE — Appareil convenable

transformer le chlorure de sodium en hydroxyde de sodium :



Titrer l'alcali libéré avec de l'acide sulfurique (3.7).

NOTES

1 Il a été démontré que, lors de l'emploi du kaolin comme couverture, il se forme des oxydes d'azote en quantité équivalente à 0,03 % de soufre, aux faibles débits d'oxygène (300 ml/min). Cette source d'erreur est éliminée en augmentant le débit d'oxygène jusqu'à 700 ml/min. On peut utiliser un débit d'oxygène égal à 300 ml/min, si la couverture est composée d'oxyde d'aluminium fin et si la température maximale est de 1 350 °C.

2 Il a été démontré aussi qu'on peut récupérer la totalité du soufre de certains charbons à 1 150 °C, en utilisant un débit d'oxygène égal à 300 ml/min.

3 Dans le cas de certains charbons, qui libèrent des matières volatiles avec rapidité, le début du chauffage peut provoquer l'entraînement de particules de carbone. Dans le cas de tels charbons, et de certains coques à très faible teneur en matières volatiles (coques de fonderie par exemple), il convient de réduire l'allure des poussées de la manière suivante :

Introduire la nacelle chargée de façon que son milieu se trouve à 240 mm environ du milieu de la zone la plus chaude. À la fin de la première minute, avancer la nacelle de 40 mm environ; à la fin de chacune des huit périodes de 1 min suivantes, avancer la nacelle de 20 mm environ; et à la fin de la dixième minute, avancer la nacelle de 40 mm environ. Laisser la nacelle dans la zone la plus chaude durant 4 min encore.

7 ESSAI À BLANC

Effectuer un essai à blanc dans les mêmes conditions, mais sans échantillon.

8 EXPRESSION DES RÉSULTATS

La teneur en soufre (S) de l'échantillon analysé¹⁾, exprimée en pourcentage en masse, est donnée par la formule

$$\frac{1,604 [T_1(V_1 - V_2) - T_2(V_3 - V_4)]}{m}$$

où

- m* est la masse, en grammes, de la prise d'essai;
- V*₁ est le volume, en millilitres, de borate de sodium utilisé dans l'essai proprement dit;
- V*₂ est le volume, en millilitres, de borate de sodium utilisé dans l'essai à blanc;
- V*₃ est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique utilisé dans l'essai proprement dit;
- V*₄ est le volume, en millilitres, d'acide sulfurique utilisé dans l'essai à blanc;

*T*₁ est la normalité de la solution de borate de sodium (c'est-à-dire 0,025 si la solution est exactement N/40);

*T*₂ est la normalité de l'acide sulfurique (c'est-à-dire 0,050 si la solution est exactement N/20).

Les résultats (de préférence la moyenne de deux déterminations, voir chapitre 9) doivent être notés à 0,1 % près.

9 FIDÉLITÉ DE LA MÉTHODE

Jusqu'à 8 % de soufre	Différence maximale admissible entre les résultats (calculés pour un même taux d'humidité)	
	dans un même laboratoire (répétabilité)	dans des laboratoires différents (reproductibilité)
	0,05 % en valeur absolue	0,10 % en valeur absolue

9.1 Reproductibilité

Les résultats de deux déterminations, effectuées à différentes périodes, dans un même laboratoire, par la même personne, utilisant le même appareillage, sur le même échantillon pour analyse, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

9.2 Répétabilité

Les moyennes des résultats de deux déterminations, effectuées dans deux laboratoires différents, sur des prises d'essai représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la préparation de l'échantillon, ne doivent pas différer de plus de la valeur indiquée ci-dessus.

10 PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal d'essai doit contenir les indications suivantes :

- a) référence de la méthode utilisée;
- b) résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- c) compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- d) compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme Internationale, ou facultatives.

1) Le calcul des résultats selon d'autres bases est traité dans l'ISO 1170.