

Norme internationale



351

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

Combustibles minéraux solides — Dosage du soufre total — Méthode par combustion à haute température

Solid mineral fuels — Determination of total sulfur — High temperature combustion method

Deuxième édition — 1984-10-15

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 351:1984](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/811ee748-888d-42c2-b7a1-815d34be6804/iso-351-1984)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/811ee748-888d-42c2-b7a1-815d34be6804/iso-351-1984>

CDU 662.66 : 662.642 : 662.749.2 : 543.845

Réf. n° : ISO 351-1984 (F)

Descripteurs : minéral, combustible solide, charbon, coke, analyse chimique, dosage, soufre, appareil, méthode par 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 de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est 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.

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. Les Normes internationales sont approuvées conformément aux procédures de l'ISO qui requièrent l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

La Norme internationale ISO 351 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*.

La Norme internationale ISO 351 a été pour la première fois publiée en 1975. Cette deuxième édition annule et remplace la première édition, dont elle constitue une révision mineure (suppression de la température de 1 250 °C).

Combustibles minéraux solides — 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.

NOTE — En variante, une autre méthode de dosage du soufre total est donnée dans l'ISO 334.

2 Références

ISO 334, *Charbon et coke — Dosage du soufre total — Méthode Eschka.*

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

3 Principe

Combustion d'une prise d'essai de charbon ou de coke dans un courant d'oxygène, dans un four tubulaire, à une température de 1 350 °C. Absorption des gaz acides (chlore et oxydes de soufre) qui se forment par le peroxyde d'hydrogène et dosage par titrimétrie. Une correction est effectuée pour tenir compte du chlore éventuellement libéré. Un adjuvant approprié empêche la rétention du soufre dans les cendres.

4 Réactifs

Au cours de l'analyse, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue, et de l'eau distillée ou de l'eau de pureté équivalente.

4.1 Oxyde d'aluminium (Alumine), finement divisé.

4.2 Peroxyde d'hydrogène, solution contenant 30 ml de H₂O₂ à 30 % (m/m) par litre, neutralisée par la solution de tétraborate de sodium (4.4) en utilisant la solution d'indicateur mixte (4.6).

4.3 Oxycyanure de mercure(II), solution saturée à 20 °C (approximativement 45 g/l).

AVERTISSEMENT — Ce composé et sa solution sont toxiques et doivent être manipulés avec de grandes précautions.

Saturer un volume convenable d'eau distillée avec de l'oxycyanure de mercure(II) [3Hg(CN)₂·HgO] par agitation prolongée; filtrer et neutraliser le filtrat avec de l'acide sulfurique (4.5), en utilisant le bleu de bormothymol comme indicateur externe.

Conserver la solution dans un flacon en verre foncé pendant 4 jours au plus.

4.4 Tétraborate de sodium décahydraté, solution titrée, c(1/2 Na₂B₄O₇, 10H₂O) = 0,50 mol/l.

4.5 Acide sulfurique, solution titrée, c(1/2 H₂SO₄) = 0,025 mol/l.

4.6 Indicateur mixte, solution.

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

4.6.2 Solution B — Dissoudre 0,083 g de chlorure de bis-(diméthylamino)-3,7 phénothiazinylium-5 (bleu de méthylène) dans 100 ml d'éthanol ou d'alcool dénaturé industriel. Conserver dans un flacon en verre foncé.

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

4.7 Oxygène.

4.8 Amiante sodé (1,2 à 1,7 mm).

5 Appareillage

Matériel courant de laboratoire (y compris la verrerie volumétrique qui doit être conforme aux spécifications des Normes internationales correspondantes), et

5.1 Balance, précise à 0,1 mg.

5.2 Four, permettant de chauffer, à une température maximale de 1 350 °C, un tube d'environ 28 mm de diamètre extérieur sur une longueur d'environ 150 mm. 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).

5.3 Tube à combustion, en porcelaine, d'environ 28 mm de diamètre extérieur, 3 mm d'épaisseur de paroi et 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 borosilicaté présentant une extrémité en forme de chapiteau qui s'adapte à la paroi extérieure du tube.

5.4 Bouteille d'oxygène, munie d'un robinet à pointe pour régler le débit de l'oxygène (4.7) et d'un indicateur de débit permettant les mesures jusqu'à 300 ml/min. À titre de précaution, il convient de faire passer l'oxygène par un tube en U garni d'amianté sodé (4.8).

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

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

5.7 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 la 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.

5.8 Deux absorbeurs, d'environ 150 ml de capacité, qui peuvent être constitués par de grands tubes à essais, des flacons à col large ou des flacons de Durand, 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 une 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 représenté à la figure.

6 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 212 µm d'ouverture de maille. Si nécessaire, étaler l'échantillon en une couche mince durant le temps minimal 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.

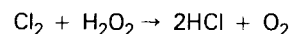
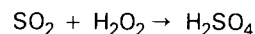
7 Mode opératoire

Porter la température du four (5.2) à 1 350 °C. Peser, à 0,1 mg près, environ 0,5 g de l'échantillon (chapitre 6), l'introduire dans une nacelle à combustion (5.5) et l'étendre uniformément. Le couvrir avec environ 0,5 g d'alumine (4.1). Mesurer 100 ml de la solution de peroxyde d'hydrogène (4.2) et diviser cette quantité entre les deux absorbeurs (5.8), ou bien verser la quantité entière dans l'absorbeur unique.

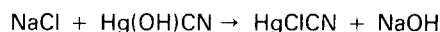
Régler la trompe à eau de façon à établir un courant d'air rapide dans l'absorbeur ou dans les absorbeurs, et un courant d'air constant dans le régulateur de pression. Introduire l'ajutage en silice dans le tube à combustion (5.3) et placer le bouchon de fermeture. Régler le débit de l'oxygène (4.7) à 300 ml/min.

Introduire la nacelle chargée par l'entée 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 (5.7) et l'entrée d'oxygène. À la fin de chacune des six périodes de 1 min 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 la note). Laisser la nacelle dans la zone la plus chaude durant encore 4 min. Débrancher l'absorbeur ou les absorbeurs, retirer la nacelle, et la placer sur une plaque réfractaire.

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 de la solution d'indicateur mixte (4.6) et titrer avec la solution de tétraborate de sodium (4.4). On obtient ainsi l'acidité totale due au chlore et aux oxydes de soufre selon les réaction 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 la solution d'oxycyanure de mercure(II) (4.3) pour transformer le chlorure de sodium en hydroxyde de sodium :



Titrer l'alcali libéré avec de l'acide sulfurique (4.5).

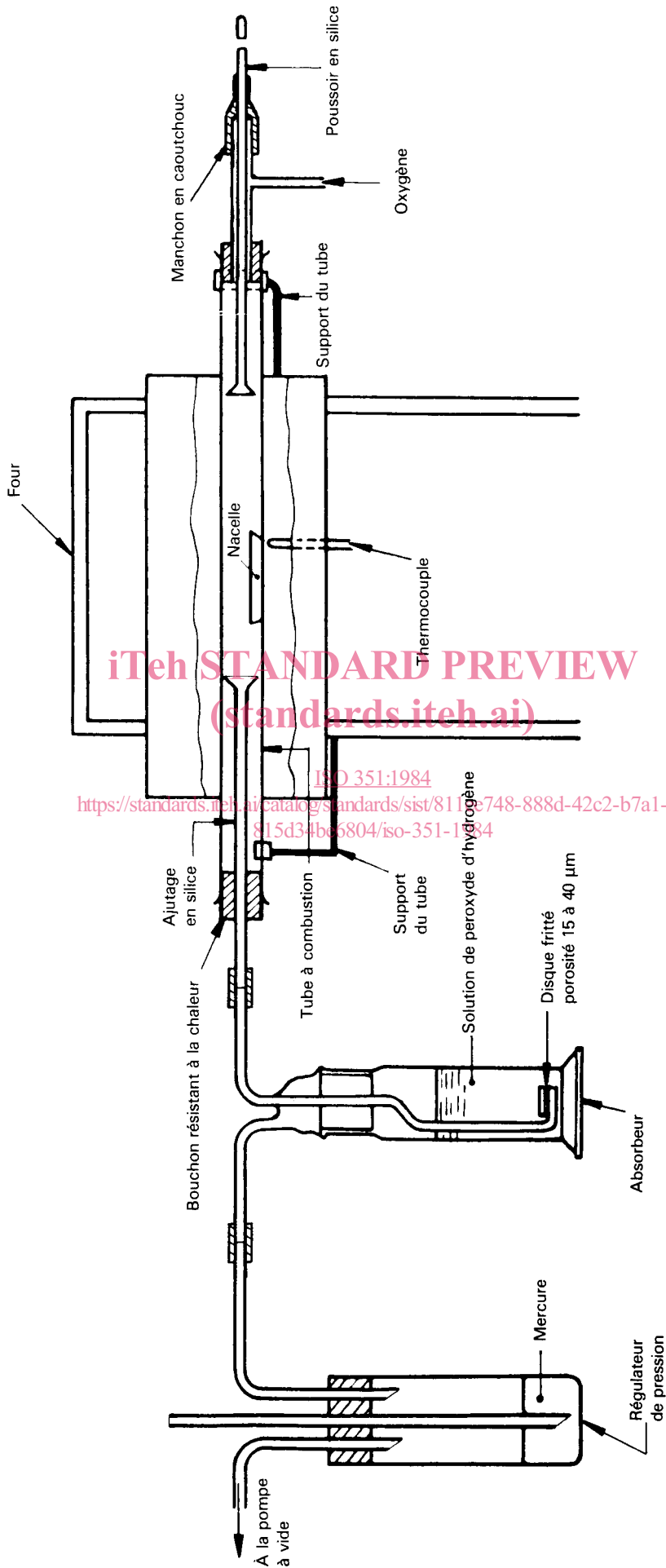


Figure — Système d'unité d'absorption et four

NOTE — 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 (par exemple coques de fonderie), il convient de réduire l'allure des poussées de la manière suivante :

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

8 Essai à blanc

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

9 Expression des résultats

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

$$\frac{1,604 [c_1 (V_1 - V_2) - c_2 (V_3 - V_4)]}{m}$$

où

- m est la masse, en grammes, de la prise d'essai;
- V_1 est le volume, en millilitres, de la solution de tétra-borate de sodium, utilisé pour le dosage;
- V_2 est le volume, en millilitres, de la solution de tétra-borate de sodium, utilisé pour l'essai à blanc;
- V_3 est le volume, en millilitres, de la solution d'acide sulfurique, utilisé pour le dosage;
- V_4 est le volume, en millilitres, de la solution d'acide sulfurique, utilisé pour l'essai à blanc;
- c_1 est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution de tétraborate de sodium;
- c_2 est la concentration, exprimée en moles par litre, de la solution d'acide sulfurique.

Les résultats (de préférence la moyenne de deux déterminations — voir chapitre 10) doivent être exprimés à 0,01 % (m/m) près.

10 Fidélité

Jusqu'à 8 % (m/m) de soufre	Différences maximales admissibles entre les résultats obtenus (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

10.1 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.

10.2 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.

11 Procès-verbal d'essai

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

- identification du produit soumis à l'essai;
- référence de la méthode utilisée;
- résultats, ainsi que la forme sous laquelle ils sont exprimés;
- compte rendu de tous détails particuliers éventuels relevés au cours de l'essai;
- compte rendu de toutes opérations non prévues dans la présente Norme internationale, ou de toutes opérations facultatives;
- date de l'essai.

1) Le calcul des résultats selon d'autres bases fait l'objet de l'ISO 1170.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 351:1984

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/811ee748-888d-42c2-b7a1-815d34be6804/iso-351-1984>