

# ISO

ORGANISATION INTERNATIONALE DE NORMALISATION

## RECOMMANDATION ISO R 625

DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE  
DANS LE CHARBON ET DANS LE COKE  
PAR LA MÉTHODE DE LIEBIG

---

1<sup>ère</sup> ÉDITION

Octobre 1967

### REPRODUCTION INTERDITE

Le droit de reproduction des Recommandations ISO et des Normes ISO est la propriété des Comités Membres de l'ISO. En conséquence, dans chaque pays, la reproduction de ces documents ne peut être autorisée que par l'organisation nationale de normalisation de ce pays, membre de l'ISO.

Seules les normes nationales sont valables dans leurs pays respectifs.

Imprimé en Suisse

Ce document est également édité en anglais et en russe. Il peut être obtenu auprès des organisations nationales de normalisation.

## HISTORIQUE

La Recommandation ISO/R 625, *Dosage du carbone et de l'hydrogène dans le charbon et dans le coke par la méthode de Liebig*, a été élaborée par le Comité Technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*, dont le Secrétariat est assuré par la British Standards Institution (BSI).

Les travaux relatifs à cette question furent entrepris par le Comité Technique en 1952 et aboutirent en 1958 à l'adoption d'un Projet de Recommandation ISO.

Ce premier Projet de Recommandation ISO (N° 236) fut soumis en mai 1958 à l'enquête de tous les Comités Membres de l'ISO. Les résultats de cette consultation n'ayant pas été jugés satisfaisants, le Comité Technique présenta un deuxième Projet de Recommandation ISO qui fut distribué en octobre 1963 à tous les Comités Membres et qui fut approuvé sous réserve de quelques modifications d'ordre rédactionnel, par les Comités Membres suivants:

|                |                  |                          |
|----------------|------------------|--------------------------|
| Allemagne      | Danemark         | République Sud-Africaine |
| Argentine      | Espagne          | Roumanie                 |
| Australie      | Grèce            | Royaume-Uni              |
| Autriche       | Inde             | Suisse                   |
| Belgique       | Italie           | Tchécoslovaquie          |
| Bulgarie       | Nouvelle-Zélande | Turquie                  |
| Canada         | Pays-Bas         | U.R.S.S.                 |
| Chili          | Pologne          | U.S.A.                   |
| Corée, Rép. de | Portugal         | Yougoslavie              |

---

Un Comité Membre se déclara opposé à l'approbation du Projet:

France

Ce deuxième Projet de Recommandation ISO fut alors soumis par correspondance au Conseil de l'ISO qui décida, en octobre 1967, de l'accepter comme Recommandation ISO.

## DOSAGE DU CARBONE ET DE L'HYDROGÈNE DANS LE CHARBON ET DANS LE COKE PAR LA MÉTHODE DE LIEBIG

### 1. OBJET

La présente Recommandation ISO décrit la méthode de Liebig pour le dosage du carbone total et de l'hydrogène total présents dans la houille, le charbon brun et le lignite, et dans le coke; les résultats comprennent le carbone des carbonates et l'hydrogène combiné, sous forme d'humidité et sous forme d'eau d'hydratation des silicates. La détermination de l'humidité est effectuée simultanément et on apporte la correction correspondante sur la teneur en hydrogène trouvé par combustion. On peut procéder en outre à un dosage de l'anhydride carbonique et faire la correction correspondante sur le carbone total pour tenir compte de la présence de carbonates minéraux.

### 2. PRINCIPE

L'échantillon est brûlé dans un courant d'oxygène, les produits de la combustion incomplète étant brûlés en présence d'oxyde de cuivre; tout l'hydrogène est converti en eau et tout le carbone en anhydride carbonique. Ces produits sont absorbés par des réactifs appropriés et pesés. Les oxydes de soufre sont retenus par du chromate de plomb, le chlore par une toile d'argent et les oxydes d'azote par du dioxyde de manganèse granulé.

NOTE. — Les oxydes d'azote produits par la combustion seraient absorbés, faute de précautions, par l'amianté sodé, et considérés comme anhydride carbonique. Il est possible d'atténuer sensiblement cette erreur de dosage du carbone, qui est de l'ordre de 0,2 % de carbone, en employant un tube de sûreté (voir Fig. 1, page 9) dans lequel les gaz traversent un espace annulaire permettant, par oxydation, de transformer l'oxyde azotique en peroxyde d'azote, lequel est absorbé par le dioxyde de manganèse.

S'il se produit une condensation d'eau dans le premier absorbeur, du peroxyde d'azote pourrait s'y dissoudre et être considéré comme étant de l'eau. A cause du rapport de l'eau à l'hydrogène, l'erreur correspondante dans le dosage de l'hydrogène n'est que faible, à savoir de l'ordre de 0,05 % d'hydrogène. Cette erreur ne peut être évitée qu'en prévoyant un chauffage du tube à absorption jusqu'à une température suffisante pour empêcher la condensation de l'eau.

### 3. RÉACTIFS

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

- 3.1 Perchlorate de magnésium, anhydre (anhydrone),** exempt de poussière et dont la granulométrie est comprise dans les limites de 2,4 à 0,4 mm et de préférence dans les limites de 1,2 à 0,7 mm (voir Note ci-dessous).

*ou, si l'on ne dispose pas de perchlorate de magnésium:*

- 3.2 Chlorure de calcium anhydre,** nouvellement préparé, et dont la granulométrie est comprise dans les limites de 1,2 à 0,7 mm.

NOTE. — Le chlorure de calcium doit être saturé d'anhydride carbonique avant usage; beaucoup de variétés d'anhydrone n'ont pas besoin de ce conditionnement, mais il convient de contrôler à cet égard toute fourniture de provenance nouvelle avant usage. La régénération du perchlorate de magnésium ne doit pas être tentée, car elle présente des risques d'explosion. Le perchlorate de magnésium épuisé doit être jeté à l'évier et évacué au moyen d'un courant d'eau.

- 3.3 **Amiante sodé**, dont la granulométrie est comprise dans les limites de 1,2 à 0,7 mm; ou, si l'on ne dispose pas d'amiante sodé:
- 3.4 **Hydroxyde de potassium**, sous forme de pastilles ou de cylindres.
- 3.5 **Dioxyde de manganèse, granulé**. Dissoudre dans de l'eau du sulfate de manganèse et porter à ébullition. Alcaliniser avec de l'ammoniaque en solution diluée puis, par petites quantités, ajouter au cours de l'ébullition du persulfate d'ammonium solide jusqu'à précipitation complète. Filtrer sur un papier à filtration rapide durci, laver à l'eau par décantation, puis avec de l'acide sulfurique dilué et, enfin, à l'eau jusqu'à disparition de toute acidité. Faire passer le précipité humide dans un mortier et placer le tout à l'étuve jusqu'à ce que la majeure partie de l'eau soit évaporée, le produit restant toutefois humide. Pastiller la masse pâteuse à l'aide d'un pilon en exerçant une forte pression sur le produit. Achever le séchage, diviser la masse avec précaution, puis cribler au calibre de 1,2 à 0,7 mm.
- 3.6 **Toile de cuivre**.
- 3.7 **Oxyde de cuivre**, sous forme de fil de cuivre oxydé.
- 3.8 **Chromate de plomb, fondu**, dont la granulométrie est comprise dans les limites de 2,4 à 1,2 mm.
- 3.9 **Toile d'argent pur**, ayant environ 10 mailles par centimètre, formée de fils de 0,3 mm de diamètre.
- 3.10 **Oxygène, exempt d'hydrogène**. L'oxygène utilisé doit de préférence être préparé à partir d'air liquide et non par électrolyse. Avant usage, faire passer l'oxygène obtenu par voie électrolytique sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge afin d'en éliminer toute trace d'hydrogène.

#### 4. APPAREILLAGE

- 4.1 **Bloc purificateur** destiné à absorber la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique présents entraînés par l'oxygène. Monter le bloc en utilisant les réactifs suivants dans l'ordre indiqué:
- 1) Perchlorate de magnésium (3.1) ou chlorure de calcium (3.2) pour absorber l'eau (voir Note ci-dessous).
  - 2) Amiante sodé (3.3) ou hydroxyde de potassium (3.4) pour absorber l'anhydride carbonique.
  - 3) Perchlorate de magnésium (3.1) ou chlorure de calcium (3.2) pour absorber l'eau dégagée dans la réaction de l'anhydride carbonique sur l'amiante sodé (voir Note ci-après).

Donner au bloc purificateur des proportions suffisantes pour éviter la nécessité de le recharger fréquemment, même en cas de service ininterrompu.

#### 4.2 Dispositif de combustion

- 4.2.1 **Fours**. Le chauffage du tube à combustion s'effectue au moyen de trois fours, dont les longueurs seront prescrites par l'organisme de normalisation de chaque pays. Pour le tube de combustion de 127 cm décrit dans le chapitre 5, les longueurs suivantes conviennent:

Four N° 1 destiné à porter la nacelle et son contenu à 925 °C — 24 cm.

Four N° 2 destiné à maintenir à la température de 800 °C toute la fraction du tube garnie d'oxyde de cuivre — 47 cm.

Four N° 3 pour le chromate de plomb, dont il est destiné à porter la température à 500 °C environ, et pour le rouleau de toile d'argent pur — 21,5 cm.

**4.2.2** *Tube à combustion*, en silice fondue ou en verre trempé de qualité appropriée. Le diamètre du tube et les longueurs des différentes garnitures peuvent être variables et devront être prescrits par l'organisme de normalisation de chaque pays (voir chapitre 5).

**4.2.3** *Nacelle à combustion*, en platine, en porcelaine ou en silice fondue, d'environ 7 cm de longueur.

**4.3** **Bloc absorbeur** destiné à absorber l'eau et l'anhydride carbonique produits par la combustion de l'échantillon. Monter le bloc en utilisant les réactifs suivants dans l'ordre indiqué:

- 1) Perchlorate de magnésium (3.1) *ou* chlorure de calcium (3.2) pour absorber l'eau dégagée par la combustion (voir Note ci-dessous).
- 2) Dioxyde de manganèse granulé (3.5) pour absorber les oxydes d'azote.
- 3) Perchlorate de magnésium (3.1) *ou* chlorure de calcium (3.2) pour absorber l'eau dégagée par le dioxyde de manganèse.
- 4) Amiante sodé (3.3) *ou* hydroxyde de potassium (3.4) pour absorber l'anhydride carbonique.
- 5) Perchlorate de magnésium (3.1) *ou* chlorure de calcium (3.2) pour absorber l'eau dégagée dans la réaction de l'anhydride carbonique sur l'amiante sodé (voir Note ci-dessous).

La Figure 2, page 10, représente un bloc absorbeur type avec les détails de la garniture, dans laquelle *A* est l'absorbeur d'eau, *B*, l'absorbeur des oxydes d'azote et *C* absorbe l'eau dégagée par le dioxyde de manganèse. L'anhydride carbonique est absorbé dans *D*, le perchlorate de magnésium de la partie supérieure servant à absorber l'eau produite par la réaction entre l'anhydride carbonique et l'amiante sodé.

L'emploi de tubes bouchés en U au lieu des tubes Midvale (indiqués dans la Fig. 3) est permis lorsque cela paraît préférable.

**4.4** **Réglage du débit d'oxygène.** Il suffit en général de monter un détendeur sur la bouteille à oxygène et de placer en même temps un petit robinet à pointeau juste avant l'entrée du bloc purificateur. Il peut être utile de relier un barboteur (voir Note ci-dessous) à la sortie de l'ensemble de l'appareillage pour avoir une indication visuelle de débit.

**4.5** **Balance** sensible à 0,1 mg.

NOTE. — Il est possible d'utiliser de l'acide sulfurique, *d* 1,84, au lieu du réactif solide, dans les éléments qui absorbent de l'eau. En ce cas un barboteur séparé n'est pas nécessaire, mais il faut veiller soigneusement à ce que l'acide ne soit ni porté, ni attiré dans une autre partie quelconque du bloc pendant un dosage.

## 5. PRÉPARATION DE L'APPAREILLAGE ET DOSAGE À BLANC

Dans le cas d'un tube à combustion de 127 cm de longueur et de 12 à 15 mm de diamètre, une garniture convenable peut se présenter de la manière suivante:

- 1 cm d'espace libre pour loger un bouchon de caoutchouc,
- 30 cm d'espace libre pour permettre de tirer le four en arrière et l'éloigner de la nacelle,
- 8 cm occupés par une toile de cuivre\* (3.6), enroulée en spirale et traversée par un fil de cuivre de gros calibre pourvu d'une boucle destinée à en faciliter le retrait,
- 7 cm d'espace libre destiné à loger la nacelle,

\* La spirale et les rouleaux de toile de cuivre sont oxydés pendant le chauffage préliminaire dans un courant d'oxygène.

- 5 cm d'espace libre destiné à empêcher la partie antérieure de la nacelle de s'échauffer trop rapidement,
- 1 cm occupé par un rouleau de toile de cuivre\* (3.6) formant tampon,
- 47 cm occupés par de l'oxyde de cuivre (3.7),
- 1 cm occupé par un rouleau de toile de cuivre\* (3.6) formant tampon,
- 10 cm occupés par le chromate de plomb (3.8),
- 1 cm occupé par un rouleau de toile de cuivre\* (3.6),
- 10 cm occupés par un rouleau de toile d'argent pur (3.9),
- 5 cm d'espace libre,
- 1 cm d'espace libre pour loger un bouchon de caoutchouc.

Lors du montage de l'appareil, il convient d'éviter les fuites de gaz en réduisant au minimum l'emploi des raccords en caoutchouc, tous les joints devant par ailleurs être exécutés verre contre verre. Pour lubrifier les bouchons, utiliser de la graisse présentant une faible tension de vapeur.

Avant d'effectuer un dosage avec un tube à combustion nouvellement garni, le chauffer sur toute sa longueur en y faisant passer un courant d'oxygène à raison d'environ 12 ml\*\* par minute. Poursuivre le chauffage pendant 3 heures en maintenant à 925 °C la température du four N° 1, à 800 °C la température du four N° 2, et à 500 °C environ la température du four N° 3 qui renferme la partie du tube garnie de chromate de plomb et de toile d'argent pur. Chauffer l'espace vide à la sortie du tube de telle sorte que, sans carboniser le bouchon de caoutchouc, toute condensation de vapeur se trouve évitée.

Pour l'exécution de tout dosage à blanc, relier le bloc absorbeur à l'appareil, puis purger à l'oxygène pendant 20 minutes, en maintenant chaque four à la température d'opération. Débrancher les absorbeurs *A* et *D* du bloc absorbeur, boucher les bras latéraux et fermer les robinets, et les laisser refroidir jusqu'à équilibre avec la température de la pièce où se trouve la balance. Essuyer chaque absorbeur avec un linge propre, enlever les bouchons des bras latéraux et peser chaque absorbeur. Relier de nouveau le bloc absorbeur au tube à combustion et rouvrir les robinets. Il importe de veiller à ce que l'orifice d'admission du tube d'absorption d'eau du bloc débouche dans le tube à combustion à l'affleurement de la face interne du bouchon en caoutchouc. et de s'assurer que tout joint formé par les éléments du bloc absorbeur se trouve bien réalisé par rapprochement des orifices de ces tubes, le tube de caoutchouc faisant simplement fonction de joint d'étanchéité. Quand le bloc absorbeur est resté branché sur l'appareil pendant 2 heures, le séparer puis peser les deux absorbeurs *A* et *D* comme auparavant, en observant les mêmes précautions que lors de la pesée initiale. Si la masse qu'accuse chacun de ces deux absorbeurs ne s'écarte pas de plus de 0,0005 g de sa valeur antérieure, l'appareil peut être considéré comme étant en état de marche.

NOTE. — Peser les absorbeurs *A* et *D* pleins d'oxygène avant et après chaque dosage, toute opération de purge avec de l'air étant superflue; ne pas peser les absorbeurs *B* et *C*. Un deuxième absorbeur d'anhydride carbonique peut être incorporé pour plus de sûreté, si l'on désire.

## 6. MODE OPÉRATOIRE

Au début du premier dosage de la journée, porter les températures des fours à 925 °C, 800 °C et 500 °C respectivement, tout en faisant passer de l'oxygène à raison de 12 ml\*\* par minute. Relier le bloc absorbeur et purger pendant 20 minutes. Débrancher le bloc puis peser les absorbeurs *A* et *D* conformément aux indications précitées. Arrêter le four N° 1 et le laisser refroidir.

\* La spirale et les rouleaux de toile de cuivre sont oxydés pendant le chauffage préliminaire dans un courant d'oxygène.

\*\* Le volume de 12 ml par minute correspond à un tube à combustion de 12 à 15 mm de diamètre. L'organisme de normalisation d'un pays prescrivant un tube de diamètre différent prescrira également le volume approprié du débit d'oxygène.

Avant d'effectuer le dosage, bien homogénéiser pendant 1 minute au moins, de préférence par moyen mécanique, l'échantillon de charbon ou de coke « sec à l'air », broyé pour passer au tamis de 0,2 mm d'ouverture de mailles. Il convient d'exposer de nouveau à l'air pendant quelques heures une portion de l'échantillon et de la mélanger à nouveau avant de peser par prélèvement sur celle-ci la quantité requise pour le dosage.

*Un dosage d'humidité devra être effectué incessamment sur le reste de ce sous-échantillon.*

Peser avec précision 0,2 à 0,3 g de l'échantillon et l'étendre uniformément au fond d'une nacelle, calcinée au préalable. Relier le bloc absorbeur pesé au tube à combustion conformément aux indications précitées. Placer la nacelle et le rouleau de cuivre oxydé dans le tube à combustion, introduire le bouchon de caoutchouc assurant le raccordement au bloc purificateur, puis faire passer à travers l'appareil un courant d'oxygène d'environ 12 ml\* par minute. Allumer le four N° 1 et amorcer la combustion en chauffant le rouleau de cuivre; lorsque celui-ci a atteint la température de 800 °C, tirer le four progressivement en avant de façon à couvrir la nacelle et son contenu, en entretenant dans tout le circuit un courant d'oxygène régulier, tandis que s'effectue la combustion de l'échantillon. Poursuivre jusqu'à disparition de toute trace visible de carbone et jusqu'à ce que la partie du tube à combustion qui renferme l'échantillon ait été portée à la température de 925 °C.

Après complète combustion, arrêter le chauffage du four N° 1, laisser refroidir la sortie du tube à combustion et débrancher le bloc absorbeur. Essuyer les absorbeurs *A* et *D*, puis les laisser refroidir comme précédemment et les peser.

NOTE. — 2 heures suffisent en général pour une combustion complète d'échantillons de charbon et 1 heure seulement pourrait suffire pour la plupart des échantillons de coke.

Examiner minutieusement les cendres contenues dans la nacelle, afin de déceler les particules de carbone non calciné dont la présence éventuelle infirmerait le dosage, lequel devrait alors être répété.

## 7. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Soient

- $m_1$  = masse de l'échantillon prélevé, exprimée en grammes,
- $m_2$  = augmentation de masse du tube renfermant l'amianté sodé, exprimée en grammes,
- $m_3$  = augmentation de masse du tube à anhydride, exprimée en grammes,
- $M$  = humidité dans l'échantillon analysé, exprimée en pour-cent,
- $\text{CO}_2$  = anhydride carbonique dans l'échantillon analysé\*\*, exprimé en pour-cent,
- $C$  = carbone total dans l'échantillon analysé, exprimé en pour-cent,
- $C_1$  = carbone total moins celui qui est présent sous forme d'anhydride carbonique,
- $H$  = hydrogène total dans l'échantillon analysé, exprimé en pour-cent,
- et  $H_1$  = Hydrogène total moins celui qui est présent sous forme d'humidité, exprimé en pour-cent,

alors

$$C = 27,29 \frac{m_2}{m_1}$$

$$C_1 = C - 0,273 \text{ CO}_2$$

$$H = 11,19 \frac{m_3}{m_1}$$

et

$$H_1 = H - 0,1119 M$$

\* Le volume de 12 ml par minute correspond à un tube à combustion de 12 à 15 mm de diamètre. L'organisme de normalisation d'un pays prescrivant un tube de diamètre différent prescrira également le volume approprié du débit d'oxygène.

\*\* Voir ISO/R ..., *Dosage de l'anhydride carbonique dans le charbon*, actuellement à l'état d'avant-projet.

Les résultats (de préférence la moyenne de dosage en double, voir chapitre 8 ci-dessous) doivent être notés à 0,1 % près pour le dosage du carbone et à 0,01 % près pour le dosage de l'hydrogène.

Le calcul des résultats sur d'autres bases est à l'étude\* et fera l'objet d'une Recommandation ISO particulière.

## 8. PRÉCISION DE LA MÉTHODE

|           | Différences maximales acceptables entre les résultats obtenus |                                  |
|-----------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|
|           | dans un même laboratoire                                      | dans des laboratoires différents |
| Carbone   | 0,25 % en valeur absolue                                      | 0,5 % en valeur absolue          |
| Hydrogène | 0,12 % en valeur absolue                                      | 0,25 % en valeur absolue         |

### 8.1 Dans un même laboratoire.

Les résultats des dosages en double, effectués à différentes périodes, dans un même laboratoire, par la même personne, utilisant le même appareillage, sur des portions représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus que les valeurs citées ci-dessus.

### 8.2 Dans des laboratoires différents.

Les moyennes des résultats des dosages en double, effectués dans chacun des deux laboratoires différents sur des portions représentatives prélevées sur le même échantillon après le stade final de la réduction, ne doivent pas différer de plus que les valeurs citées ci-dessus.

\* Par le Comité Technique ISO/TC 27, *Combustibles minéraux solides*.

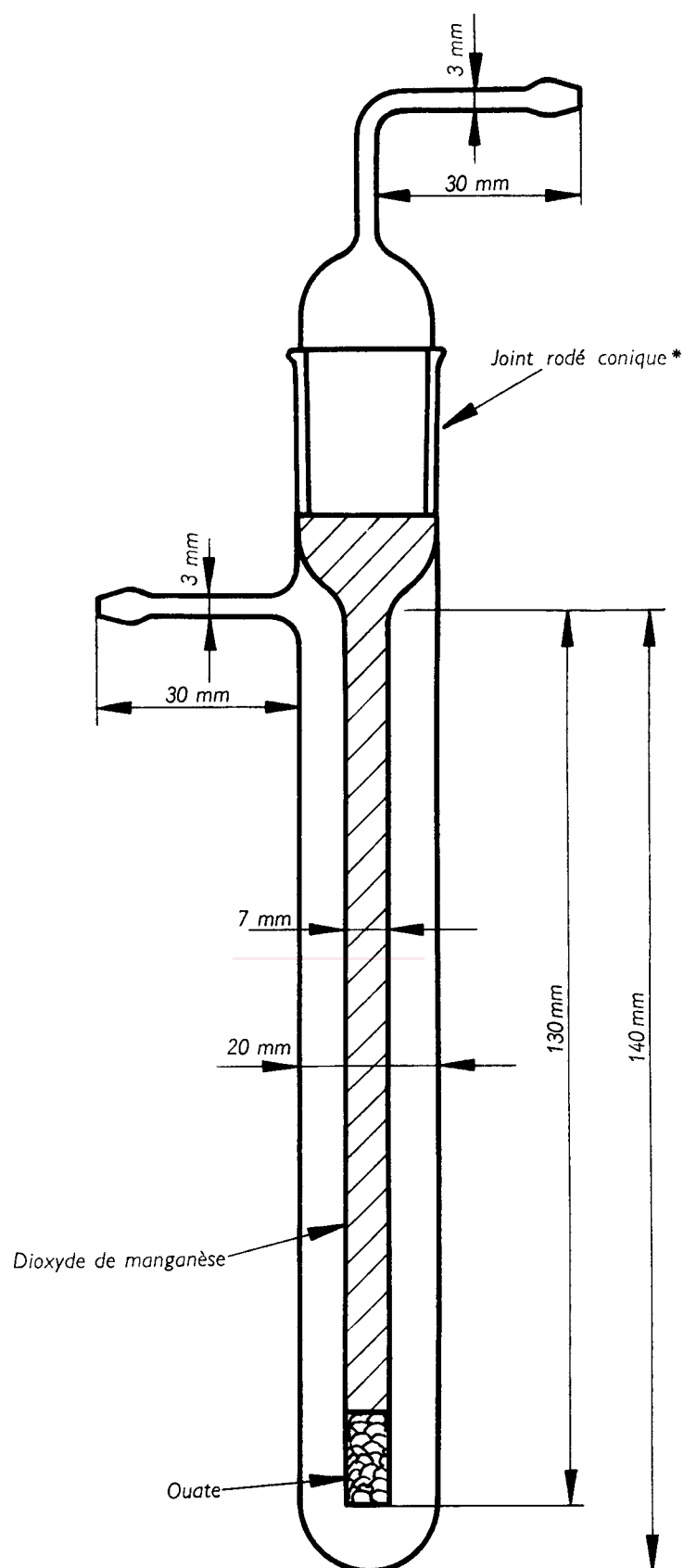


FIG. 1. — Tube de sûreté

\* Conforme à la Recommandation ISO/R 383, *Assemblages coniques rodés interchangeables en verre* (le joint 14/22 est convenable).

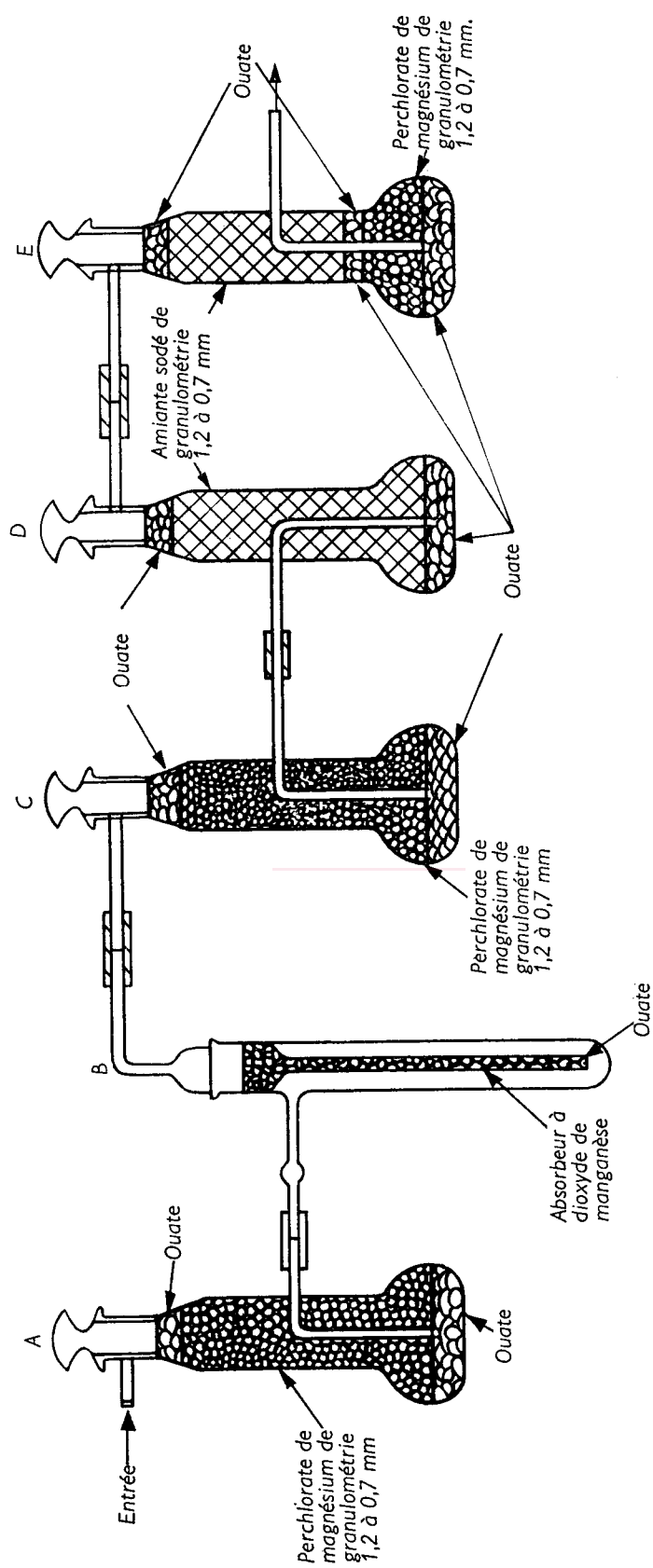


Fig. 2. — Bloc absorbeur