
**Biocombustibles solides —
Détermination du pouvoir calorifique**

Solid biofuels — Determination of calorific value

Sample Document

get full document from standards.iteh.ai



Numéro de référence
ISO 18125:2017(F)

© ISO 2017

Sample Document

get full document from standards.iteh.ai



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2017, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principes	3
4.1 Pouvoir calorifique supérieur	3
4.2 Pouvoir calorifique inférieur	3
5 Réactifs	3
6 Appareillage	4
6.1 Généralités	4
7 Préparation de l'échantillon d'essai	8
8 Mode opératoire calorimétrique	9
8.1 Généralités	9
8.2 Préparation de la bombe pour mesurage	11
8.2.1 Mode opératoire général	11
8.2.2 Utilisation d'une substance auxiliaire favorisant la combustion	11
8.3 Assemblage du calorimètre	12
8.4 Réaction de combustion et mesurages de la température	12
8.5 Analyse des produits de combustion	13
8.6 Augmentation de température corrigée θ	14
8.6.1 Augmentation de température observée	14
8.6.2 Calorimètres isopériboliques et à enveloppe statique	14
8.6.3 Calorimètres adiabatiques	15
8.6.4 Corrections relatives au thermomètre	15
8.7 Température de référence	15
9 Étalonnage	16
9.1 Principes	16
9.2 Étalon	16
9.2.1 Conditions de certification	16
9.2.2 Conditions d'étalonnage	16
9.3 Plage de fonctionnement valide de la capacité calorifique effective ε	17
9.4 Apports auxiliaires	17
9.5 Mode opératoire d'étalonnage	18
9.6 Calcul de la capacité calorifique effective pour l'essai individuel	18
9.6.1 Base de masse d'eau constante du calorimètre	18
9.6.2 Base de masse totale constante du calorimètre	19
9.7 Fidélité de la valeur moyenne de la capacité calorifique effective ε	20
9.7.1 Valeur constante de ε	20
9.7.2 ε comme fonction de l'augmentation de température observée	20
9.8 Redétermination de la capacité calorifique effective	21
10 Pouvoir calorifique supérieur	21
10.1 Généralités	21
10.2 Combustion	21
10.3 Calcul du pouvoir calorifique supérieur	22
10.3.1 Généralités	22
10.3.2 Base de masse d'eau constante du calorimètre	22
10.3.3 Base de masse totale constante du calorimètre	24
10.3.4 ε comme fonction de l'augmentation de température observée	24
10.4 Expression des résultats	25
10.5 Calcul par rapport à d'autres bases	25

11	Caractéristiques de fonctionnement	25
11.1	Limite de répétabilité	25
11.2	Limite de reproductibilité	26
12	Calcul du pouvoir calorifique inférieur à pression constante	26
12.1	Généralités	26
12.2	Calculs	26
13	Rapport d'essai	27
Annexe A (normative) Bombes calorimétriques adiabatiques		29
Annexe B (normative) Bombes calorimétriques isopériboliques et à enceinte statique		33
Annexe C (normative) Bombes calorimétriques automatisées		39
Annexe D (informative) Listes de contrôle pour la conception et les modes opératoires des essais de combustion		42
Annexe E (informative) Exemples destinés à illustrer les principaux calculs utilisés dans le présent document lorsqu'un calorimètre automatisé est utilisé pour les déterminations		47
Annexe F (informative) Liste des symboles utilisés dans le présent document		51
Annexe G (informative) Valeurs par défaut des biocombustibles solides les plus utilisés destinées au calcul des pouvoirs calorifiques		54
Annexe H (informative) Diagramme de la détermination en routine du pouvoir calorifique		55
Bibliographie		56
Index		57

Sample Document

get full document from standards.iteh.ai

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé selon les règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: www.iso.org/iso/foreword.html.

Le présent document a été élaboré par le comité technique ISO/TC 238, *Biocombustibles solides*.

Sample Document

get full document from standards.iteh.ai

Biocombustibles solides — Détermination du pouvoir calorifique

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode de détermination du pouvoir calorifique supérieur à volume constant d'un biocombustible 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. En pratique, les biocombustibles sont soumis à combustion à pression (atmosphérique) constante et l'eau est condensée ou non (s'évapore avec les gaz de combustion). Dans les deux cas, la chaleur effective de la combustion à utiliser est le pouvoir calorifique inférieur du combustible à pression constante. Le pouvoir calorifique inférieur à volume constant peut également être utilisé; des formules sont indiquées pour le calcul des deux données.

Les principes et les modes opératoires généraux relatifs aux essais d'étalonnage et aux essais sur les biocombustibles sont présentés dans le corps du texte du présent document, alors que ceux relevant de l'utilisation d'un type particulier d'instrument calorimétrique sont décrits aux [Annexes A](#) à [C](#). L'[Annexe D](#) spécifie des listes de contrôle pour réaliser l'étalonnage et les essais sur les combustibles à l'aide de modèles de calorimètres spécifiés. L'[Annexe E](#) fournit une série d'exemples illustrant certains des calculs.

2 Références normatives

Les documents suivants cités dans le texte constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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 1770, *Thermomètres sur tige d'usage général*

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

ISO 14780, *Biocombustibles solides — Préparation des échantillons*

ISO 16559, *Biocombustibles solides — Terminologie, définitions et descriptions*

ISO 18134-3, *Biocombustibles solides — Méthode de détermination de la teneur en humidité — Méthode de séchage à l'étuve — Partie 3: Humidité de l'échantillon pour analyse générale*

ISO 18135, *Biocombustibles solides — Échantillonnage*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 16559 ainsi que les suivants, s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <http://www.electropedia.org/>
- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <http://www.iso.org/obp>

3.1

pouvoir calorifique supérieur à volume constant

valeur absolue de l'énergie spécifique de combustion, exprimée en joules par unité de masse d'un biocombustible solide soumis à combustion dans de l'oxygène dans une bombe calorimétrique dans les conditions spécifiées

Note 1 à l'article: Les produits de combustion sont supposés être l'oxygène, l'azote, le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre à l'état gazeux, 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, le tout étant à la *température de référence* (3.4).

3.2

pouvoir calorifique inférieur à volume constant

valeur absolue de l'énergie spécifique de combustion, exprimée en joules par unité de masse d'un biocombustible soumis à combustion dans de l'oxygène dans des conditions de volume constant et dans des conditions telles que toute l'eau des produits de réaction reste sous forme de vapeur d'eau (à une pression théorique de 0,1 MPa), les autres produits étant, comme pour le pouvoir calorifique supérieur, à la *température de référence* (3.4)

3.3

pouvoir calorifique inférieur à pression constante

valeur absolue de la chaleur spécifique (enthalpie) de combustion, exprimée en joules par unité de masse du biocombustible soumis à combustion dans de l'oxygène à pression constante dans des conditions telles que la totalité de 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* (3.4)

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

Note 1 à l'article: Voir 8.7.

Note 2 à l'article: La dépendance du pouvoir calorifique des biocombustibles vis-à-vis de la température est minime [inférieure à 1 J/(g x 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

Note 1 à l'article: Il s'agit de l'augmentation de température corrigée totale observée, à laquelle est appliqué un facteur de correction pour tenir compte de l'échange thermique, de la puissance d'agitation, etc. (voir 8.6).

Note 2 à l'article: La variation de température peut être exprimée dans 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* (3.5) 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 essais d'étalonnage et les essais sur combustible sont donnés en 9.3.

Note 3 à l'article: Une liste des symboles utilisés et de leurs définitions est donnée à l'[Annexe F](#).

4 Principes

4.1 Pouvoir calorifique supérieur

Une partie de l'échantillon de biocombustible solide à analyser est, après avoir été préalablement pesée, soumise à combustion 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 qui consistent à réaliser plusieurs fois la combustion d'acide benzoïque certifié dans des conditions similaires, indiquées dans le certificat. L'augmentation de température corrigée est établie à partir de mesurages 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 (voir [8.2.1](#) et [9.2.2](#)), 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 lors de la réaction dans 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 biocombustible. L'impact sur le calcul du pouvoir calorifique supérieur de l'enthalpie associée au changement d'état de l'acide chlorhydrique passant de l'état liquide à l'état gazeux est négligeable du fait du faible facteur de correction habituellement appliqué dans le cas des biocombustibles solides.

4.2 Pouvoir calorifique inférieur

Le pouvoir calorifique inférieur à volume constant et le pouvoir calorifique inférieur à pression constante du biocombustible 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 de connaître les teneurs en oxygène et en azote de l'échantillon analysé.

5 Réactifs

5.1 Oxygène, conditionné à une pression suffisamment élevée pour remplir la bombe jusqu'à atteindre une pression de 3 MPa, ayant une pureté vérifiée par titrage d'une fraction volumique d'au moins 99,5 % et étant exempt de matière combustible.

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

5.2 Fil de mise à feu.

5.2.1 Fil d'allumage, fil de nickel-chrome (de 0,16 à 0,20 mm de diamètre), fil de platine (de 0,05 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 [8.2.1](#)).

5.3 Substances auxiliaires favorisant la combustion, de pouvoir calorifique supérieur, de composition et de pureté connus, comme l'acide benzoïque, le n-dodécane, l'huile de paraffine, des sachets ou des capsules favorisant la combustion pouvant être aussi utilisés.

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, $c[\text{Ba}(\text{OH})_2] = 0,05 \text{ mol/l}$.

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 % en 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 % en fraction volumique.

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 ni traitement quelconque autre que le pastillage; consulter le certificat du lot d'acide benzoïque. Il n'absorbe pas l'humidité de l'atmosphère à une humidité relative inférieure 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](#)).

6 Appareillage

6.1 Généralités

Le **calorimètre** (voir [Figure 1](#)) est un système constitué de la bombe calorimétrique assemblée, de l'enceinte 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 de l'enceinte 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 régulée 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), l'enceinte 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 n'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 du présent document si les exigences fondamentales relatives aux conditions d'étalonnage, à la comparabilité entre essais d'étalonnage et essais sur combustible, au rapport de la masse d'échantillon sur le volume de la bombe, à la pression d'oxygène, au liquide de la bombe, à la température de référence des mesurages et à la répétabilité des résultats sont satisfaites. Un tirage papier de certains paramètres spécifiés parmi les mesurages individuels est fondamental. Des détails sont fournis dans l'[Annexe C](#).

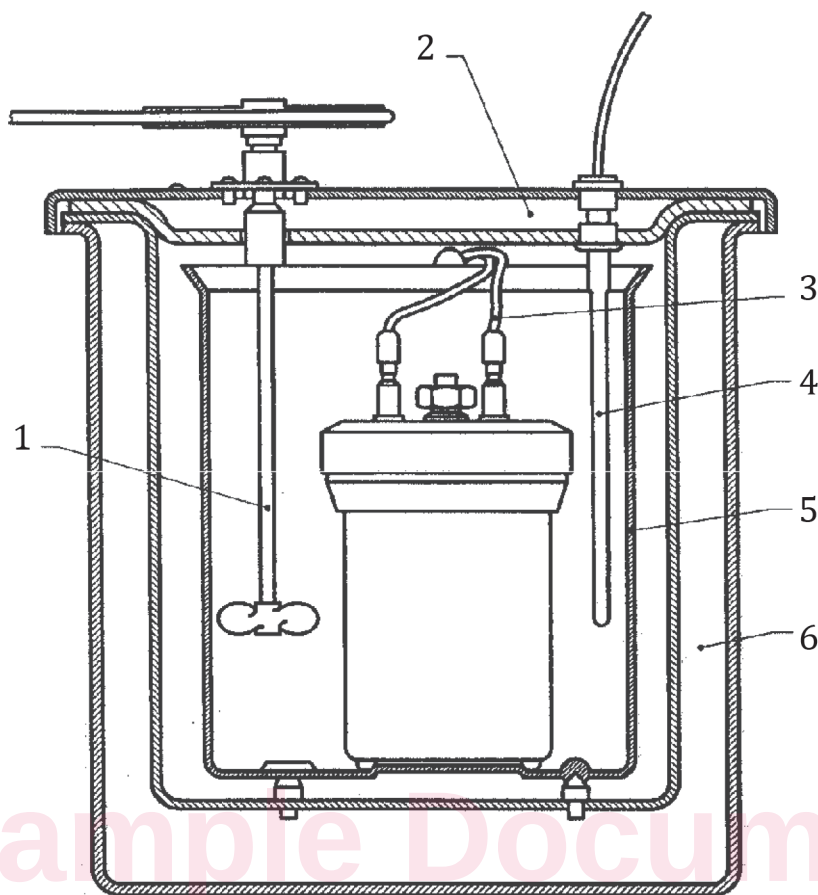
En raison de l'influence sur la précision des résultats de détermination du pouvoir calorifique que peuvent avoir les conditions ambiantes (fluctuation de température, ventilation, etc.), les instructions du fabricant relatives à la mise en place de l'instrument doivent toujours être suivies à la lettre.

L'équipement adéquat pour des déterminations du pouvoir calorifique conformément au présent document est spécifié de [6.2](#) à [6.8](#).

6.2 Calorimètre avec enceinte thermostatée

6.2.1 Bombe calorimétrique, pouvant résister en toute 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 des biocombustibles. Le volume interne approprié de la bombe se situe entre 250 ml et 350 ml.

AVERTISSEMENT — Les éléments constitutifs de la bombe doivent être inspectés régulièrement afin de vérifier l'absence de toute trace d'usure et de corrosion, et une attention particulière doit être accordée à l'état des filetages de la bombe. 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. Procéder à des permutations de pièces peut entraîner de graves incidents.



Légende

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

Figure 1 — Calorimètre de type classique, bombe calorimétrique et thermostat

6.2.2 Enceinte 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, à moins qu'il y ait un bon contact thermique entre l'enceinte et son couvercle, ce dernier subira un décalage de température durant la combustion. L'échange thermique avec le thermostat est alors mal défini et la période principale (= réaction) est plus longue.

6.2.3 Agitateur, tournant à vitesse constante. Il convient que l'arbre 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. Cela est particulièrement important lorsque l'arbre de l'agitateur est en contact direct avec le moteur d'entraînement de l'agitateur. Lorsqu'un couvercle est utilisé pour l'enceinte 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 de rotation permettant de limiter la durée de la période principale à 10 min ou moins est d'ordinaire appropriée (voir les [Annexes A](#) et [B](#)).

6.2.4 Enceinte thermostatée (enveloppe 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 précision de la régulation de la température soit d'au moins $\pm 0,1$ K, tout au long de l'essai. Un thermostat dont la régulation de température constante s'effectue de manière passive («thermostat à enveloppe statique») doit avoir une capacité calorifique suffisamment importante pour limiter les variations de température de l'eau qu'il contient. Des critères pour juger du comportement de ce type d'enveloppe 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 (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 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 la 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, pouvant 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 d'au moins 0,002 K. La température absolue doit être connue à 0,1 K près par rapport à la température de référence des mesurages calorimétriques. Il convient que la réponse du dispositif de mesure de la température soit linéaire ou linéarisée par rapport 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 thermistors, des résonateurs à quartz, etc. qui, associés à un pont de résistances adéquates, un détecteur de champ zéro, un fréquencesmètre à comptage d'impulsion 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 6 mois. Avec les sondes à réponse 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 doivent être conformes à l'ISO 651, l'ISO 652, l'ISO 1770 ou l'ISO 1771. 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 du mercure dans la colonne (voir [8.4](#)). En l'absence de vibreur mécanique, il est nécessaire de tapoter le thermomètre 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 provenant d'un transformateur abaisseur de tension ou en courant continu à partir de 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 doit être 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.

Il est recommandé que le creuset ait un diamètre de 15 mm à 25 mm, un fond plat et une profondeur d'environ 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.

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 (de la graisse pour vide poussé recommandée par le fabricant de l'équipement peut être utilisée conformément au manuel d'utilisation de l'instrument). Ne pas mettre à essai ou étalonner le manomètre avec un fluide hydrocarburé.

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., d'une résolution d'au moins 0,1 mg, une précision de 0,01 mg étant préférable et étant d'ailleurs recommandée 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, d'une résolution de 0,5 g (à moins que la quantité d'eau ne puisse être établie en unités de volume pour être versée dans le calorimètre avec l'exactitude requise, voir [8.3](#)).

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

6.8 Presse de pastillage, pouvant appliquer une force d'environ 10 t grâce à un mécanisme hydraulique ou mécanique et ayant une matrice appropriée à l'obtention de pastilles d'environ 13 mm de diamètre et ayant une masse de $(1,0 \pm 0,2)$ g.

7 Préparation de l'échantillon d'essai

Les échantillons destinés à la détermination du pouvoir calorifique doivent être prélevés conformément à l'ISO 18135 et doivent être conditionnés dans des récipients ou des contenants étanches à l'air, et ce jusqu'à ce qu'ils soient réceptionnés par le laboratoire. La partie de l'échantillon de biocombustible utilisée pour la détermination du pouvoir calorifique doit être représentative de l'échantillon pour analyse générale (qui est donc broyé pour traverser un tamis à ouverture de maille de 1,0 mm) préparé conformément au mode opératoire spécifié dans l'ISO 14780. Il peut être nécessaire d'utiliser un tamis dont la taille des mailles est inférieure à 1,0 mm (0,5 mm ou 0,25 mm) pour certains biocombustibles solides afin de garantir la combustion complète de la prise d'essai, ainsi que la répétabilité requise des résultats de mesure.

En raison de leur faible masse volumique, ces biocombustibles doivent être soumis à essai sous la forme de pastilles. En tant que prise d'essai, une masse de $(1,0 \pm 0,2)$ g de biocombustible est pastillée à l'aide d'une force appropriée à l'obtention d'une pastille pour essai compacte et incassable. En variante, l'essai peut être exécuté sur une prise d'essai sous forme de poudre, enfermée dans un sachet ou dans une capsule favorisant la combustion.

L'échantillon pour analyse générale doit être bien homogénéisé et doit avoir une teneur en eau raisonnablement stable vis-à-vis de l'atmosphère du laboratoire. La teneur en eau doit être déterminée au moment de la pesée des échantillons, réalisée en vue de la détermination du pouvoir calorifique, sinon l'échantillon doit être conservé dans un petit récipient hermétiquement fermé jusqu'à ce que les dosages de l'eau soient effectués, pour apporter les corrections appropriées relatives à l'humidité dans l'échantillon pour analyse.

La détermination de la teneur en eau de l'échantillon (M_{ad}) pour analyse générale doit être réalisée selon la méthode spécifiée dans l'ISO 181343.

Un diagramme de la détermination en routine du pouvoir calorifique peut être consulté à l'[Annexe H](#).

8 Mode opératoire calorimétrique

8.1 Généralités

La détermination calorimétrique consiste en deux essais séparés, à savoir la combustion de l'étalon (acide benzoïque) et la combustion du biocombustible, les deux essais étant menés dans des conditions spécifiées identiques. Le mode opératoire calorimétrique pour les deux types d'essai est fondamentalement identique. En fait, la similarité d'ensemble est une exigence pour l'annulation appropriée 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 .

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 finale comme indiqué à la [Figure 2](#). Pour le calorimètre de type adiabatique, la période préliminaire et la période finale durent en principe juste le temps nécessaire pour établir les températures initiale (de mise à feu) et finale, respectivement (voir [Annexe A](#)). Pour les calorimètres isopériboliques (enveloppe isotherme) et les calorimètres de type à enveloppe statique, les périodes préliminaire et finale 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 finale doivent alors être plus longues que celles dans le cas de calorimètre adiabatique, 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 indésirable de la puissance d'agitation qui rend difficile le maintien de celle-ci à une valeur constante. Un agitateur de forme ondulante est susceptible de produire des variations significatives de la puissance d'agitation à court terme.