

Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe
**Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-
 Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes**
 Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren

DIN
51900-1

ICS 75.160.10; 75.160.20

Ersatz für
Ausgabe 1989-11

Testing of solid and liquid fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value – Part 1: Principles, apparatus, methods

Essais des combustibles solides et liquides – Détermination du pouvoir calorifique au moyen d'une bombe calorimétrique et calcul de la valeur calorifique nette – Partie 1: Principes généraux, appareillage, méthodes

Inhalt

	Seite		Seite
Vorwort	2	14 Präzision des Verfahrens	13
1 Anwendungsbereich	3	15 Berechnung des Heizwertes $H_{u,p}$ (konstanter Druck)	13
2 Normative Verweisungen	3	16 Umrechnung des Ergebnisses auf verschiedene Bezugzustände	13
3 Grundlagen und Definitionen	4	Anhang A (informativ) Berechnung des Heizwertes $H_{u,v}$ (konstantes Volumen)	17
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	6	Anhang B (informativ) Unterschiede zwischen DIN 51900-1 und ISO 1928 : 1995	17
5 Geräte	6	Anhang C (informativ) Beispiele für die Auswirkung von Änderungen der Versuchsbedingungen ..	18
6 Chemikalien und Hilfsmittel	8	Anhang D (informativ) Berechnungsbeispiel $H_{o,v}$ nach $H_{u,p}$	19
7 Probenahme, Probenvorbereitung und ergänzende Untersuchungen	8	Anhang E (informativ) Literaturhinweise	20
8 Füllen der kalorimetrischen Bombe	9		
9 Durchführung	10		
10 Sicherheitshinweise	11		
11 Berechnung der thermochemischen Korrekturen	11		
12 Bestimmung der Wärmekapazität des Kalorimeters	12		
13 Angabe des Ergebnisses	13		

Fortsetzung Seite 2 bis 20

Normenausschuß Materialprüfung (NMP) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
 Fachausschuß Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) des NMP
 Normenausschuß Bergbau (FABERG) im DIN

Vorwort

Diese Norm ist vom Arbeitsausschuß NMP 691 "Prüfung fester Brennstoffe" in Zusammenarbeit mit dem Arbeitsausschuß 642 "Prüfverfahren für flüssige Kraftstoffe und Heizöl" des Fachausschusses Mineralöl- und Brennstoffnormung (FAM) im Normenausschuß Materialprüfung (NMP) sowie dem Normenausschuß Bergbau (FABERG) erstellt worden.

Dabei wurde ISO 1928 : 1995 "Solid mineral fuels – Determination of gross calorific value by the calorimetric bomb method and calculation of net calorific value" besonders berücksichtigt.

In diese Norm sind die thermo-chemischen Grundlagen aufgenommen worden. Im Anhang B in der Tabelle B.1 sind die Unterschiede zwischen den Normen DIN 51900-1 und ISO 1928 : 1995 aufgeführt.

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe findet bei konstantem Druck statt, folgerichtig wird deshalb in ISO 1928 : 1995 und in dieser Norm die Berechnung des Heizwertes unter konstantem Druck vorgenommen.

In dieser Norm bedeuten % bei Angabe von Gehalten Massenanteile in Prozent.

Weitere Normen dieser Reihe sind in Abschnitt 2 aufgeführt.

Änderungen

Gegenüber der Ausgabe November 1989 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Anpassung an ISO 1928 : 1995.
- b) Angabe des Heizwertes unter konstantem Druck.
- c) Redaktionelle Anpassungen.

Frühere Ausgaben

DIN DVM 3716: 1931-08
DIN 53716: 1938-05
DIN 51708: 1950x-08, 1956-04
DIN 51900: 1966-04
DIN 51900-1: 1977-08, 1989-11

1 Anwendungsbereich

Diese Norm gilt für die Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter sowie die Berechnung des Heizwertes für feste und flüssige Brennstoffe. Die Festlegungen können auch auf andere feste oder flüssige Stoffe angewendet werden.

Die nach dieser Norm ermittelten Brenn- bzw. Heizwerte dienen z. B. zur Berechnung von Energiebilanzen sowie als Grundlage für Preisfindungen. Bei Brennstoffen beziehen sich die Zahlenangaben auf den bei konstantem Volumen bestimmten Brennwert $H_{o,v}$ beziehungsweise auf den auf konstanten Druck errechneten Heizwert $H_{u,p}$.

ANMERKUNG: Für technisch-wissenschaftliche Berechnungen sind gegebenenfalls Modifikationen erforderlich.

2 Normative Verweisungen

Diese Norm enthält durch datierte oder undatierte Verweisungen Festlegungen aus anderen Publikationen. Diese normativen Verweisungen sind an den jeweiligen Stellen im Text zitiert, und die Publikationen sind nachstehend aufgeführt. Bei datierten Verweisungen gehören spätere Änderungen oder Überarbeitungen dieser Publikationen nur zu dieser Norm, falls sie durch Änderung oder Überarbeitung eingearbeitet sind. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe der in Bezug genommenen Publikation.

DIN 38405-5

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Bestimmung der Sulfat-Ionen (D 5)

DIN 38405-9

Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Anionen (Gruppe D) – Bestimmung des Nitrat-Ions (D 9)

DIN 51400-2

Prüfung von Mineralölen und Brennstoffen – Bestimmung des Schwefelgehaltes (Gesamtschwefel) – Verbrennung nach Grote-Krekeler – Acidimetrische Titration, gravimetrische Bestimmung

DIN 51400-3

Prüfung von Mineralölen und Brennstoffen – Bestimmung des Schwefelgehaltes (Gesamtschwefel) – Verbrennung nach Schöniger – Thorin-Sulfonazo-III-Titration

DIN 51400-4

Prüfung von Mineralölen und Brennstoffen – Bestimmung des Schwefelgehaltes (Gesamtschwefel) – Verbrennung nach dem Lingener Verfahren – Thorin-Sulfonazo-III-Titration, Trübungstitration

DIN 51400-7

Prüfung von Mineralölen und Brennstoffen – Bestimmung des Schwefelgehaltes (Gesamtschwefel) – Mikrocoulometrische Bestimmung, oxidatives Verfahren

DIN 51700

Prüfung fester Brennstoffe – Allgemeines und Übersicht über Prüfverfahren

DIN 51701-2

Prüfung fester Brennstoffe – Probenahme und Probenvorbereitung – Durchführung der Probenahme

DIN 51701-3

Prüfung fester Brennstoffe – Probenahme und Probenvorbereitung – Durchführung der Probenvorbereitung

DIN 51718

Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit

DIN 51719

Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Aschegehaltes

DIN 51721

Feste Brennstoffe – Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff und Wasserstoff

DIN 51722-1

Feste Brennstoffe – Bestimmung des Stickstoffgehaltes – Halbmikro-Kjeldahl-Verfahren

DIN 51724-1

Prüfung fester Brennstoffe – Bestimmung des Schwefelgehaltes – Gesamtschwefel

DIN 51750-2

Prüfung von Mineralölen – Probenahme – Flüssige Stoffe

DIN 51750-3

Prüfung von Mineralölen – Probenahme – Salbenartig-konsistente und feste Stoffe

DIN 51777-1

Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösemitteln – Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer – Direktes Verfahren

DIN 51777-2

Prüfung von Mineralöl-Kohlenwasserstoffen und Lösemitteln – Bestimmung des Wassergehaltes nach Karl Fischer – Indirektes Verfahren

DIN 51900-2

Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe – Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes – Verfahren mit isothermem Wassermantel

DIN 51900-3

Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe – Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes – Verfahren mit adiabatischem Mantel

DIN EN 24260

Mineralölerzeugnisse und Kohlenwasserstoffe – Bestimmung des Schwefelgehaltes – Verbrennung nach Wickbold (ISO 4260); Deutsche Fassung EN 24260 : 1994

DIN EN ISO 6245

Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Asche (ISO 6245 : 1993); Deutsche Fassung EN ISO 6245 : 1995

DIN EN ISO 10304-1

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie – Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer (ISO 10304-1 : 1992); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1 : 1995

DIN EN ISO 10304-2

Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie – Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (ISO 10304-2 : 1995); Deutsche Fassung EN ISO 10304-2 : 1996

DIN EN ISO 14596

Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Schwefelgehaltes – Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse (ISO 14596 : 1998); Deutsche Fassung EN ISO 14596 : 1998

DIN ISO 3733

Mineralölerzeugnisse und bituminöse Bindemittel – Bestimmung des Wassergehaltes – Destillationsverfahren

ISO 1928

Solid mineral fuels – Determination of gross calorific value by the bomb calorimetric method and calculation of net calorific value

3 Grundlagen und Definitionen

3.1 Grundlagen

Brennwert bzw. Heizwert sind Reaktionsenergien (bei Verbrennung unter konstantem Volumen) bzw. Reaktionsenthalpien (bei Verbrennung unter konstantem Druck), die vom System abgegeben und deshalb mit einem negativen Vorzeichen versehen werden. Dabei wird grundsätzlich vorausgesetzt, daß die Temperatur der Reaktionsprodukte nach der Verbrennung gleich ist der Temperatur der an der Reaktion teilnehmenden Komponenten vor der Verbrennung.

Die Differenz zwischen der Reaktionsenthalpie $(\Delta H)_R = H_2 - H_1$ und der Reaktionsenergie $(\Delta U)_R = U_2 - U_1$ ist gleich der bei der Verbrennung unter konstantem Druck p verrichteten Volumenarbeit (Gesamt volumen V ; der Index 2 bezieht sich auf den Zustand nach, der Index 1 auf den Zustand vor der Verbrennung):

$$(\Delta H)_R - (\Delta U)_R = p(V_2 - V_1) = p\Delta V \quad (1)$$

Die Volumenarbeit kann aber bei den festen und flüssigen Anteilen meist vernachlässigt werden. Für die gasförmigen Komponenten darf die Zustandsgleichung des idealen Gases benutzt werden; dann gilt:

$$(\Delta H)_R - (\Delta U)_R = (n_2 - n_1)RT = \Delta nRT \quad (2)$$

Dabei ist:

- R molare Gaskonstante;
 - T Bezugstemperatur (thermodynamische Temperatur);
 - n_1 Stoffmenge der an der Verbrennung teilnehmenden gasförmigen Stoffe vor der Verbrennung;
 - n_2 Stoffmenge der gasförmigen Verbrennungsprodukte.
- ANMERKUNG: Nähere Erläuterungen gibt DIN 5499.

3.2 Definitionen

Für die Anwendung dieser Norm gelten die folgenden Definitionen:

3.2.1 Brennwert $H_{o,v}$ (konstantes Volumen)

Als Brennwert $H_{o,v}$ wird der Quotient aus der Wärmemenge, die bei vollständiger Verbrennung frei wird, und der Masse der Probe unter folgenden Annahmen bezeichnet:

- die Verbrennung findet bei konstantem Volumen statt;
- die Temperatur des Brennstoffs vor dem Verbrennen und die seiner Verbrennungserzeugnisse beträgt 25 °C;
- das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen der wasserstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffs gebildete Wasser liegen nach der Verbrennung im flüssigen Zustand vor;
- die Verbrennungserzeugnisse von Kohlenstoff und Schwefel liegen als Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid im gasförmigen Zustand vor und
- eine Oxidation des Stickstoffs hat nicht stattgefunden.

ANMERKUNG 1: Mit dem Begriff "vollständige Verbrennung" ist nach DIN 5499 ausdrücklich die sowohl quantitativ vollständige als auch chemisch vollständige Umsetzung des Brennstoffs gemeint und damit die frühere Bezeichnung "vollständige und vollkommene Verbrennung" ersetzt.

ANMERKUNG 2: Die Bezugstemperatur für den Brennwert ist 25 °C. Die Temperaturabhängigkeit des Brennwertes fester und flüssiger Brennstoffe ist klein und kann vernachlässigt werden, wenn der Brennwert zwischen 20 °C und 30 °C bestimmt wird.

3.2.2 Heizwert $H_{u,v}$ (konstantes Volumen)

Der Heizwert $H_{u,v}$ unterscheidet sich vom Brennwert $H_{o,v}$ dadurch, daß das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen der wasserstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffs gebildete Wasser nach der Verbrennung im gasförmigen Zustand bei 25 °C vorliegen.

3.2.3 Heizwert $H_{u,p}$ (konstanter Druck)

Der Heizwert $H_{u,p}$ unterscheidet sich vom Brennwert $H_{o,v}$ dadurch, daß das vor dem Verbrennen im Brennstoff vorhandene Wasser und das beim Verbrennen der wasserstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffs gebildete Wasser nach der Verbrennung im gasförmigen Zustand bei 25 °C vorliegen, und durch die bei der Verbrennung unter konstantem Druck verrichtete Volumenarbeit.

3.2.4 Wärmekapazität C

Die Wärmekapazität C des Kalorimeters ist der Quotient aus der dem Kalorimeter zugeführten Wärmemenge und der Temperaturänderung, die durch diese zugeführte Wärmemenge im Kalorimeter verursacht wird. Der Zahlenwert der Wärmekapazität ist gleich dem der zugeführten Wärmemenge, wenn die Temperatur des Kalorimeters sich um 1 K erhöht.

ANMERKUNG: Die Abhängigkeit der Wärmekapazität des Kalorimeters von der Temperatur wird hier nicht berücksichtigt, weil Wärmekapazität und Brennwert bei annähernd der gleichen Temperatur bestimmt werden.

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens [1, 2]

Die Brennstoffprobe wird in der kalorimetrischen Bombe unter festgelegten Bedingungen verbrannt. Durch die bei der Verbrennung entstehende Wärme erhöht sich die Temperatur des Kalorimeters gegenüber seiner Anfangstemperatur. Die Temperaturerhöhung wird gemessen. Die Messung kann in einem Kalorimeter "isoperiboler bzw. static jacket" Bauweise nach DIN 51900-2 oder unter adiabatischen Bedingungen nach DIN 51900-3 durchgeführt werden. Im ersten Fall wird die Temperaturerhöhung des Kalorimeters nach dem Newtonschen Abkühlungsgesetz berichtigt. Im zweiten Fall entfällt aufgrund des adiabatischen Prinzips eine solche Berichtigung.

Der Brennwert wird aus folgenden Parametern errechnet:

- der Temperaturerhöhung des Kalorimeters;
- der Wärmekapazität des Kalorimeters;
- der Einwaage der Brennstoffprobe;
- der beim Verbrennen der Zündmittel und Verbrennungshilfsmittel freigesetzten Wärmemenge;
- der Bildungswärme der verdünnten Schwefelsäure aus Schwefeldioxid;
- der Bildungswärme der verdünnten Salpetersäure aus Stickstoff.

Aus dem Brennwert und Elementgehalten aus der Elementaranalyse wird der Heizwert errechnet, siehe Abschnitt 15.

Das Kalorimeter wird mit einem Referenzmaterial nach 6.2 kalibriert.

5 Geräte

Kalorimeter (siehe DIN 51900-2 und DIN 51900-3) sowie übliches Laborgerät.

Die in der Norm dargestellten Geräte dienen zur beispielhaften Information der Nutzer. Je nach Hersteller können Abweichungen auftreten.

5.1 Kalorimetrische Bombe

Die kalorimetrische Bombe (siehe Bild 1) besteht aus korrosionsbeständigem Werkstoff mit selbstdichtendem Verschuß. In die kalorimetrische Bombe führen die Zuleitung für Sauerstoff, die Ableitung für die nach der Verbrennung in der Bombe befindlichen Gase und die isolierte Stromzuführung für den Zünddraht. Ferner sind eine Halterung für den Verbrennungstiegel und eine Zündstromableitung vorhanden.

Die Druckbehälterverordnung [3] ist zu beachten. Der Sauerstoffeinlaß muß so erfolgen, daß ein Aufwirbeln von Verbrennungssubstanz verhindert wird. Oberhalb des Verbrennungstiegels kann ein Metallschirm zur Reflexion der Wärmestrahlung angebracht sein.

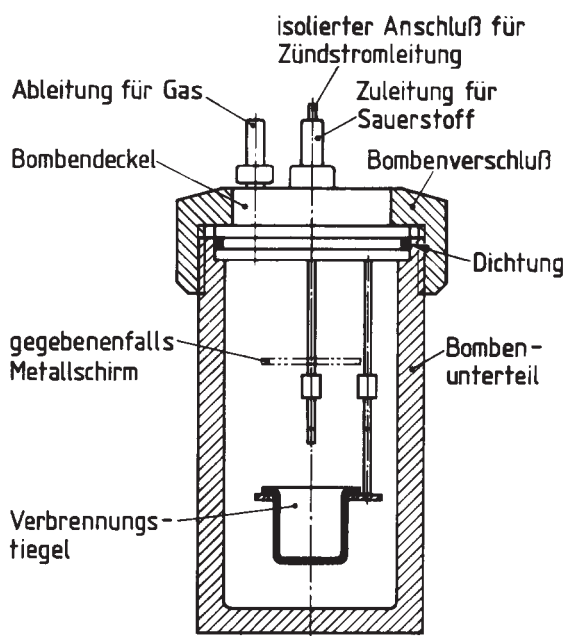


Bild 1: Schematische Darstellung einer kalorimetrischen Bombe