

DIN 51900



ICS 75.160.10; 75.160.20

Ersatz für
DIN 51900-1:2000-04,
DIN 51900-1
Berichtigung 1:2004-02,
DIN 51900-2:2003-05 und
DIN 51900-3:2005-01

**Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe –
Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und
Berechnung des Heizwertes**

Testing of solid and liquid fuels –

Determination of gross calorific value by the bomb calorimeter and calculation of net calorific value

Essai des combustibles solides et liquides –

Détermination du pouvoir calorifique au moyen d'une bombe calorimétrique et calcul de la valeur calorifique nette

Gesamtumfang 72 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Inhalt

	Seite
Vorwort	6
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	9
4 Kurzbeschreibung des Verfahrens	9
5 Grundlagen und Definitionen	10
5.1 Grundlagen	10
5.2 Brennwert bei konstantem Volumen (<i>H_{ov}</i>)	10
5.3 Heizwert bei konstantem Druck (<i>H_{up}</i>)	11
5.4 Heizwert bei konstantem Volumen (<i>H_{uv}</i>)	11
5.5 Referenztemperatur	11
5.6 Wärmekapazität des Kalorimeters (<i>C</i>)	11
5.7 Fremde Wärmemenge, Fremdenergie (<i>Q_Z</i>)	11
5.8 Adiabatisches Kalorimeter	12
5.9 Isoperiboles Kalorimeter und Kalorimeter mit statischem Mantel	12
5.10 Aneroidkalorimeter	12
6 Geräte	12
6.1 Allgemeines	12
6.2 Kalorimetrische Bombe	12
6.3 Halterung für Bombendeckel	13
6.4 Temperaturmesseinrichtung	13
6.5 Sauerstoff-Einfülleinrichtung mit Druckmesser und Druckminderer	13
6.5.1 Druckregler	14
6.5.2 Sicherheitsventil oder Berstscheibe	14
6.6 Pellet-Press (Laborpresse) zum Herstellen von Presslingen mit etwa 10 mm bis 13 mm Durchmesser	14
7 Chemikalien und Hilfsmittel	14
7.1 Sauerstoff	14
7.2 Zündmittel	14
7.2.1 Zünddraht	14
7.2.2 Baumwollfaden	15
7.2.3 Paraffinstreifen	15
7.3 Verbrennungstiegel	15
7.4 Verbrennungshilfsmittel	15
7.4.1 Randbedingungen zum Einsatz	15
7.4.2 Verbrennungstüten	16
7.4.3 Acetobutyratkapseln	16
7.4.4 Gelatinekapseln	16
7.4.5 Weitere Verbrennungshilfsmittel	16
7.5 Referenzmaterial	16
7.5.1 Benzoessäure	16
7.5.2 Andere Prüfsubstanzen (keine Kalibriersubstanzen)	17
7.6 Standardmaßlösungen und Indikatoren	17
8 Probenahme, Probenvorbereitung und ergänzende Untersuchungen	17
8.1 Feste Brennstoffe	17
8.2 Andere feste Stoffe	18
8.3 Flüssige Brennstoffe	18
9 Füllen der kalorimetrischen Bombe	18
9.1 Vorbereitung der Probe für den Versuch	18
9.1.1 Allgemeines	18
9.1.2 Feste Brennstoffe	18

9.1.3	Andere feste Stoffe	19
9.1.4	Flüssige Brennstoffe	19
9.1.5	Andere flüssige Stoffe	19
9.2	Befüllung der kalorimetrischen Bombe	19
10	Durchführung	21
11	Sicherheitshinweise	21
12	Berechnungen der thermochemischen Korrekturen	21
12.1	Grundlagen	21
12.2	Ermittlung von Q_S	22
12.2.1	Ermittlung von Q_S aus dem Schwefelgehalt	22
12.2.2	Ermittlung von Q_S aus der entstandenen Schwefelsäure (SO_4^{2-} -Bestimmung)	22
12.3	Ermittlung von Q_N	22
12.3.1	Ermittlung von Q_N aus dem Stickstoffgehalt	22
12.3.2	Ermittlung von Q_N , aus der entstandenen Salpetersäure (NO_3^- -Bestimmung)	23
12.4	Ermittlung von Q_N , und Q_S durch Titration mit Bariumhydroxidlösung und Salzsäurelösung	23
12.5	Ermittlung von Q_N durch Titration der Gesamt-Azidität mit Natronlauge, bei der Kalibration mit Benzoesäure	23
12.6	Ermittlung von $Q_{N,S}$ durch Titration der Gesamt-Azidität mit Natronlauge	23
12.7	Ermittlung thermochemischer Korrekturen aus den Halogengehalten von Q_F , Q_{Cl} , Q_{Br} und Q_I	24
13	Bestimmung der Wärmekapazität C des Kalorimeters	25
14	Überprüfung der Kalibrierungen mit Regelkarten	25
15	Überprüfung der Linearität	26
16	Angabe des Ergebnisses	28
17	Bezugszustände	28
18	Berechnung des Brennwertes $H_{ov(an)}$ (konstantes Volumen)	28
19	Berechnung des Heizwertes $H_{up(an)}$ (konstanter Druck)	28
20	Berechnung des Heizwertes H_{uv} (konstantes Volumen)	29
21	Berechnung Brennwert und Heizwert für flüssige Stoffe	29
22	Umrechnung des Ergebnisses auf verschiedene Bezugszustände	31
23	Präzision des Verfahrens	33
23.1	Allgemeines	33
23.2	Wiederholgrenze	33
23.3	Vergleichsgrenze	33
24	Prüfbericht	34
Anhang A (normativ) Adiabatisches Bombenkalorimeter		35
A.1	Kurzbeschreibung des Verfahrens	35
A.2	Geräte	35
A.2.1	Allgemeines	35
A.2.2	Kalorimetergefäß	36
A.2.3	Kalorimetermantel	36
A.2.4	Rührwerk	36
A.2.5	Temperaturmesseinrichtung	36
A.2.6	Elektrische Zündeinrichtung	36
A.2.7	Temperaturregler	36
A.3	Prüfbedingungen	36
A.4	Durchführung	37
A.4.1	Allgemeines	37
A.4.2	Ablauf der Messungen	37
A.5	Auswertung	37
A.5.1	Temperaturerhöhung	37
A.5.2	Wärmekapazität C	38
A.5.3	Brennwert H_{ov}	38
A.5.4	Heizwert H_{up}	38
A.6	Beispielhafte Auswertung	40
A.6.1	Berechnung der Wärmekapazität C	40

A.6.2 Berechnung des Brennwertes *H_{ov}* 41

Anhang B (normativ) Isoperiboles Bombenkalorimeter und Bombenkalorimeter mit statischem Mantel (static-jacket Kalorimeter) 42

B.1 Anwendungsbereich 42

B.2 Kurzbeschreibung des Verfahrens 42

B.3 Geräte 42

B.3.1 Allgemeines 42

B.3.2 Kalorimetergefäß 43

B.3.3 Kalorimetermantel 43

B.3.4 Rührwerk 43

B.3.5 Temperaturmesseinrichtung 44

B.3.6 Elektrische Zündeinrichtung 44

B.4 Prüfbedingungen 44

B.5 Durchführung 44

B.5.1 Allgemeines 44

B.5.2 Ablauf der Messungen 44

B.6 Auswertung 45

B.6.1 Korrigierte Temperaturerhöhung Δt nach Regnault-Pfaundler 45

B.6.2 Wärmekapazität *C* 46

B.6.3 Brennwert *H_{ov}* 46

B.6.4 Heizwert *H_{up}* 47

B.7 Berechnungsbeispiel eines Versuchablaufs 47

B.8 Beispielhafte Auswertung 49

B.8.1 Abkühlkonstante θ 49

B.8.2 Temperaturberichtigung ε 49

B.8.3 Berichtigte Temperaturerhöhung Δt 50

B.8.4 Berechnung der Wärmekapazität *C* 50

B.8.5 Berechnung des Brennwertes *H_{ov}* 50

Anhang C (informativ) Gegenüberstellung der Symbole und Faktoren 52

Anhang D (informativ) Berechnungsbeispiele feste Brennstoffe für den Brennwert *H_{ov}* und für den Heizwert *H_{up}* und *H_{uv}* 58

Anhang E (informativ) Berechnungsbeispiel für flüssige Stoffe für den Brennwert *H_{ov}* und für den Heizwert *H_{up}* und *H_{uv}* 63

Anhang F (normativ) Beispiele für die Auswirkung von Änderungen der Versuchsbedingungen 66

Anhang G (normativ) Halogenhaltige Brennstoffe 68

G.1 Einleitung und Anwendungsbereich 68

G.2 Definition des Endzustandes 68

G.3 Thermochemische Korrekturen aus den Halogengehalten 68

G.4 Berechnung des Brennwertes *H_{ov}* 69

G.5 Korrektur des Wasserstoffs für die Berechnung des Heizwertes 69

G.6 Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck *H_{up(an)}* 70

G.7 Berechnung des Heizwertes bei konstantem Volumen 70

Literaturhinweise 72

Bilder

Bild 1 — Schematische Darstellungen kalorimetrischer Bomben 13

Bild 2 — Beispiel für Pellet-Pressen (Laborpresse) 14

Bild 3 — Beispielhafte Form und Maße der Verbrennungstiegel und der Tiegelhalterungen 15

Bild 4 — Beispielhafte Formen für Verbrennungstüte (links), Acetobutyratkapsel (mitte) und Gelatinekapsel (rechts) 16

Bild 5 — Beispiele zur Verbindung von Zünddraht und Baumwollfaden mit der Probe 20

Bild 6 — Beispiel einer Regelkarte zur Kalibrierungsüberprüfung mit Benzoesäure 26

Bild 7 — Beispiel einer Regelkarte zur Überprüfung der Linearität 27

Bild A.1 — Schematische Darstellung eines adiabatischen Bombenkalorimeters 35

Bild A.2 — Beispiel für eine Zeit-Temperatur-Kurve	40
Bild B.1 — Schematische Darstellung eines Bombenkalorimeters mit isoperibolem Kalorimetermantel	43
Bild B.2 — Beispiel für eine Zeit-Temperatur-Kurve	49

Tabellen

Tabelle 1 — Beispielwerte zu Einwaagen, Temperaturanstieg und Brennwert	27
Tabelle 2 — Umrechnen des Brennwertes H_{ov} auf verschiedene Bezugzzustände	31
Tabelle 3 — Umrechnen des Heizwertes H_{up} auf verschiedene Bezugzzustände	32
Tabelle 4 — Wiederhol- und Vergleichsgrenze für den Brennwert $H_{ov(wf)}$	34
Tabelle A.1 — Messergebnisse, Zeiten und Temperaturen	39
Tabelle B.1 — Messergebnisse, Zeiten und Temperaturen, Berechnungsbeispiel	48
Tabelle D.1 — Beispiel Steinkohle, Wertetabelle für Berechnungen in Tabelle D.2, Tabelle D.3, Tabelle D.4 und Tabelle D.5— Berechnung von $H_{ov(roh)}$, $H_{up(roh)}$ und $H_{uv(roh)}$	60
Tabelle D.2 — Berechnung von $H_{ov(roh)}$, $H_{up(roh)}$ und $H_{uv(roh)}$	60
Tabelle D.3 — Berechnung von $H_{ov(an)}$, $H_{up(an)}$ und $H_{uv(an)}$	60
Tabelle D.4 — Berechnung von $H_{ov(wf)}$, $H_{up(wf)}$ und $H_{uv(wf)}$	61
Tabelle D.5 — Berechnung von $H_{ov(waf)}$, $H_{up(waf)}$ und $H_{uv(waf)}$	61
Tabelle D.6 — Beispiel schwachkalorischer Brennstoff mit Brennhilfe, Wertetabelle für Berechnungen in Tabelle D.7, Tabelle D.8, und Tabelle D.9	61
Tabelle D.7 — Berechnung von $H_{ov(roh)}$, $H_{up(roh)}$ und $H_{uv(roh)}$	62
Tabelle D.8 — Berechnung von $H_{ov(an)}$, $H_{up(an)}$ und $H_{uv(an)}$	62
Tabelle D.9 — Berechnung von $H_{ov(wf)}$, $H_{up(wf)}$ und $H_{uv(wf)}$	62
Tabelle E.1 — Beispiel flüssiger Brennstoff (Heizöl EL), Wertetabelle für Berechnungen in Tabelle E.2, Tabelle E.3 und Tabelle E.4	64
Tabelle E.2 — Berechnung von $H_{ov(roh)}$, $H_{up(roh)}$ und $H_{uv(roh)}$	65
Tabelle E.3 — Berechnung von $H_{ov(fl)}$, $H_{up(fl)}$ und $H_{uv(fl)}$	65
Tabelle E.4 — Berechnung von $H_{ov(wf)}$, $H_{up(wf)}$ und $H_{uv(wf)}$	65
Tabelle F.1 — Beispiele für die Auswirkung von Änderungen der Versuchsbedingungen ($V = 0,33$ L gesetzt)	67
Tabelle F.2 — Brennwert für Benzoesäure in J/g (Standard Sample 39j)	67

Vorwort

Dieses Dokument wurde vom Arbeitsausschuss NA 062-02-83 AA „Prüfung fester Brennstoffe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) erarbeitet.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. DIN ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Aktuelle Informationen zu diesem Dokument können über die Internetseiten von DIN (www.din.de) durch eine Suche nach der Dokumentennummer aufgerufen werden.

Änderungen

Gegenüber DIN 51900-1:2000-04, DIN 51900-1 Berichtigung 1:2004-02, DIN 51900-2:2003-05 und DIN 51900-3:2005-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Zusammenführung sämtlicher Teile unter dem Titel „Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe — Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter und Berechnung des Heizwertes“;
- b) in Abschnitt 1 „Anwendungsbereich“ das Aneroidkalorimeter ausgeschlossen;
- c) Abschnitt 2 „Normative Verweisungen“ aktualisiert;
- d) Abschnitt 3 „Begriffe“ eingefügt;
- e) Abschnitt 5 „Grundlagen“ zum Brenn- und Heizwert und wesentlichen Kalorimetern ergänzt;
- f) in Anhang A ist das adiabatische Bombenkalorimeter beschrieben;
- g) in Anhang B ist das isoperibole Bombenkalorimeter und das Bombenkalorimeter mit statischem Mantel (static-jacket Kalorimeter) beschrieben;
- h) in Anhang C wurde eine Liste der Symbole und Faktoren mit Gegenüberstellung zur ISO 1928 eingefügt;
- i) in Anhang D wurden Berechnungsbeispiele für Brennwert H_{ov} , Heizwert H_{up} und H_{uv} für Steinkohlen mit und ohne Verbrennungshilfen aufgenommen;
- j) in Anhang E wurde ein Berechnungsbeispiel für Brennwert H_{ov} , Heizwert H_{up} und H_{uv} für flüssige Brennstoffe (Heizöl EL) aufgenommen;
- k) Anhang F enthält Beispiele für die Auswirkungen von Änderungen der Versuchsbedingungen (Druck, Volumen, Temperatur, Masse, Wasservorlage);
- l) in Anhang G sind thermochemische Grundlagen und Korrekturen für halogenhaltige Brennstoffe beschrieben;
- m) Anpassung an die aktuell gültigen Gestaltungsregeln.

Frühere Ausgaben

DIN DVM 3716: 1931-08
DIN DVM 3716 = DIN 53716: 1938-05
DIN 51708: 1950x-08, 1956-04
DIN 51900: 1966-04
DIN 51900-1: 1977-08, 1989-11, 2000-04
DIN 51900-1 Berichtigung 1: 2004-02
DIN 51900-2: 1977-08, 2003-05
DIN 51900-3: 1977-08, 2005-01

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt ein Verfahren für die Bestimmung des Brennwertes mit dem Bombenkalorimeter sowie die Berechnung des Heizwertes fest.

Dieses Dokument ist anwendbar für alle festen und flüssigen Brennstoffe, außer für biogene Festbrennstoffe und feste Sekundärbrennstoffe, für die der Heizwert nach DIN EN ISO 18125 bzw. DIN EN ISO 21654 bestimmt wird.

Dieses Dokument kann auch auf andere feste und flüssige Stoffe einschließlich biogener Festbrennstoffe und fester Sekundärbrennstoffe angewendet werden, wenn die in diesem Dokument aufgeführten Verfahrens- und Präzisionsanforderungen benötigt werden und dazu die Gehalte an Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und ggf. Halogenen analytisch bestimmt werden, um thermochemische Korrekturen, etwa für Stickstoff, Schwefel und ggf. Halogene, durchzuführen und im Ergebnis zu berücksichtigen.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente werden im Text in solcher Weise in Bezug genommen, dass einige Teile davon oder ihr gesamter Inhalt Anforderungen des vorliegenden Dokuments darstellen. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

DIN 51444, *Prüfung von Mineralölerzeugnissen — Bestimmung des gebundenen Stickstoffs — Verbrennungsverfahren mit Chemilumineszenz-Detektor*

DIN 51700, *Prüfung fester Brennstoffe — Allgemeines und Übersicht über Prüfverfahren*

DIN 51701-2, *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 2: Durchführung der Probenahme*

DIN 51701-3, *Prüfung fester Brennstoffe — Probenahme und Probenvorbereitung — Teil 3: Durchführung der Probenvorbereitung*

DIN 51718, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Wassergehaltes und der Analysenfeuchtigkeit*

DIN 51719, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Aschegehaltes*

DIN 51720, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Gehaltes an Flüchtigen Bestandteilen*

DIN 51723, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Fluorgehaltes*

DIN 51724-3, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Schwefelgehaltes — Teil 3: Instrumentelle Verfahren*

DIN 51727, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Chlorgehaltes*

DIN 51732, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung des Gesamtgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff — Instrumentelle Methoden*

DIN 51733, *Prüfung fester Brennstoffe — Bestimmung der Elementarzusammensetzung und Berechnung des Sauerstoffgehaltes*

DIN 51750-2, *Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Flüssige Stoffe*

DIN 51750-3, *Prüfung von Mineralölen — Probenahme — Salbenartig-konsistente und feste Stoffe*

DIN 51777, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Wassergehaltes durch Titration nach Karl Fischer*

DIN EN ISO 6245, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung der Asche*

DIN EN ISO 14596, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Schwefelgehaltes — Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Analyse*

DIN EN ISO/IEC 17025, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Prüf- und Kalibrierlaboratorien*

DIN EN ISO 17034, *Allgemeine Anforderungen an die Kompetenz von Referenzmaterialherstellern*

DIN EN ISO 20846, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Schwefelgehaltes von Kraftstoffen — Ultraviolettfluoreszenz-Verfahren*

DIN EN ISO 20884, *Mineralölerzeugnisse — Bestimmung des Schwefelgehaltes in Kraftstoffen — Wellenlängendispersive Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie*

DIN ISO 3733, *Mineralölerzeugnisse und bituminöse Bindemittel — Bestimmung des Wassergehaltes — Destillationsverfahren*

DIN ISO 5725-1, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Meßverfahren und Meßergebnissen — Teil 1: Allgemeine Grundlagen und Begriffe*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach DIN 51700.

DIN und DKE stellen terminologische Datenbanken für die Verwendung in der Normung unter den folgenden Adressen bereit:

- DIN-TERMinologieportal: verfügbar unter <https://www.din.de/go/din-term/>
- DKE-IEV: verfügbar unter <https://www.dke.de/DKE-IEV>

4 Kurzbeschreibung des Verfahrens

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 Anhang B oder unter adiabatischen Bedingungen nach Anhang A 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 entstandenen Schwefeloxiden;
- der Bildungswärme der verdünnten Salpetersäure aus entstandenen Stickoxiden;
- der Bildungswärme der verdünnten Salzsäure aus gebundenem Chlor;

— der Bildungswärme der verdünnten Flusssäure aus gebundenem Fluor.

Aus dem Brennwert und Elementgehalten aus der Elementaranalyse wird der Heizwert errechnet, siehe Abschnitt 19.

Das Kalorimeter wird mit einem Referenzmaterial nach 7.5.1 kalibriert.

5 Grundlagen und Definitionen

5.1 Grundlagen

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Definitionen.

Der 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 der Temperatur der an der Reaktion teilnehmenden Komponenten vor der Verbrennung ist.

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 (Gesamtvolumen V ; der Index 2 bezieht sich auf den Zustand nach, der Index 1 auf den Zustand vor der Verbrennung) nach Gleichung (1):

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

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 nach Gleichung (2):

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

Dabei ist

R die molare Gaskonstante;

T die Bezugstemperatur (thermodynamische Temperatur);

n_1 die Stoffmenge der an der Verbrennung teilnehmenden gasförmigen Stoffe vor der Verbrennung;

n_2 die Stoffmenge der gasförmigen Verbrennungsprodukte.

5.2 Brennwert bei konstantem Volumen (H_{ov})

Der Brennwert H_{ov} in diesem Dokument ist, wenn keine weiteren Angaben gemacht werden, um die Wärmemengen Q_N , Q_S und Q_Z (siehe 5, 7 und 12) zu korrigieren. Die Korrekturen von Q_N und Q_S sind durch Elementaranalyse des Brennstoffes zu bestimmen. Korrekturen durch Analysen im Bombenreaktionswasser sind durch $^*(H_{ov}^*)$ kenntlich zu machen.

Als Brennwert H_{ov} wird der Quotient aus der Wärmemenge, die bei quantitativer und chemisch 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;

- dass 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.

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.

5.3 Heizwert bei konstantem Druck (H_{up})

Der Heizwert in diesem Dokument ist, wenn keine weiteren Angaben gemacht werden, der Heizwert bei konstantem Druck H_{up} . Der dazu nötige Wasserstoffgehalt ist durch Elementaranalyse im Brennstoff zu bestimmen. Wasserstoffgehalte aus empirischen Formeln sind durch * (H_{up}^*) zu kennzeichnen. Der experimentell bestimmte Wasserstoffgehalt ist im Prüfbericht anzugeben. Die Anwendung der empirischen Seyler's-Formel zur Wasserstoffberechnung in Kohlen (siehe ISO 1928 zur Information) ist in dieser Norm nicht erlaubt.

Der Heizwert H_{up} unterscheidet sich vom Brennwert H_{ov} 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.

5.4 Heizwert bei konstantem Volumen (H_{uv})

Der Heizwert H_{uv} unterscheidet sich vom Brennwert H_{ov} 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.

5.5 Referenztemperatur

Die in der Thermochemie international festgelegte Referenztemperatur von 25 °C wird als Referenztemperatur für die Bestimmung der Energiegehalte übernommen.

5.6 Wärmekapazität des Kalorimeters (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 sich die Temperatur des Kalorimeters sich um 1 K erhöht.

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

5.7 Fremde Wärmemenge, Fremdenergie (Q_Z)

Q_Z ist die Summe aller fremden Wärmemengen (Fremdenergie) nach Gleichung (3);

$$Q_Z = Q_{ZE} + Q_{BF} + Q_{ZD} + Q_{BH} \quad (3)$$

Dabei ist

Q_{ZE} die Wärmemenge aus der Zündenergie;

Q_{BF} die Wärmemenge aus der Oxidation des Baumwollfadens;

Q_{ZD} die Wärmemenge aus der Oxidation des Zünddrahts;

Q_{BH} die Wärmemenge aus Brennhilfen (Verbrennungshilfen).

5.8 Adiabatisches Kalorimeter

In adiabatischen Systemen ist der Wärmeaustausch definitionsgemäß vernachlässigbar. Es ist jedoch üblich, die Rührleistung durch eine Temperaturkompensierung im adiabatischen Regelsystem zu erfassen. Anderenfalls bewirkt die Rührleistung während der Prüfung eine konstante, leicht zu berichtigende Temperaturdrift, kann jedoch die Gesamtdauer der Temperaturbeobachtung verlängern

Ausführliche Anleitungen für die zahlenmäßige Bestimmung des berichtigten Temperaturanstiegs für adiabatische Kalorimeter sind im Anhang A angegeben.

5.9 Isoperiboles Kalorimeter und Kalorimeter mit statischem Mantel

Zusätzlich zu dem durch die Prozesse in der Verbrennungsbombe bewirkten Temperaturanstieg enthält der beobachtete Temperaturanstieg Beiträge, die sich aus dem Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimetermantel, dem Kalorimetergefäß und aus der Rührleistung ergeben.

Eine Berücksichtigung dieses Wärmeaustausches erfolgt durch die so genannte Wärmeleckkorrektur ϵ , die auch den Beitrag durch die Rührleistung einschließt.

Die am häufigsten angewendeten Verfahren gehen auf Regnault-Pfaundler und auf die Extrapolation nach Dickinson zurück.

In diesem Dokument ist nur das Verfahren nach Regnault-Pfaundler zugelassen. Bei diesem Verfahren werden automatisch Veränderungen der Beziehung zwischen Zeit und Temperatur für unterschiedliche Probenarten berücksichtigt, sodass es das zuverlässigere der beiden Verfahren darstellt.

Im Anhang B sind ausführliche Anleitungen zur zahlenmäßigen Bestimmung für ϵ und für den berichtigten Temperaturanstieg Δt für isoperibole Kalorimeter und für Kalorimeter mit statischem Mantel angegeben.

5.10 Aneroidkalorimeter

In Aneroidkalorimetern (trocken, ohne Fluid arbeitende Kalorimeter) werden Kalorimetergefäß, Rührer und Wasser durch einen Metallblock ersetzt. Es gibt auch aneroide Kalorimeter die nur aus einer Verbrennungsbombe bestehen. Die Präzision aneroider Kalorimeter ist nicht so exakt festgelegt wie die der adiabatisch und isoperibol arbeitenden Kalorimeter und dem Kalorimeter mit statischem Mantel. Daher ist der Einsatz von Aneroidkalorimetern zur Bestimmung des Brennwertes und Berechnung des Heizwertes von Einkaufs- Verkaufspreisen sowie Sicherheitskenngrößen ungeeignet und in diesem Dokument nicht zugelassen.

6 Geräte

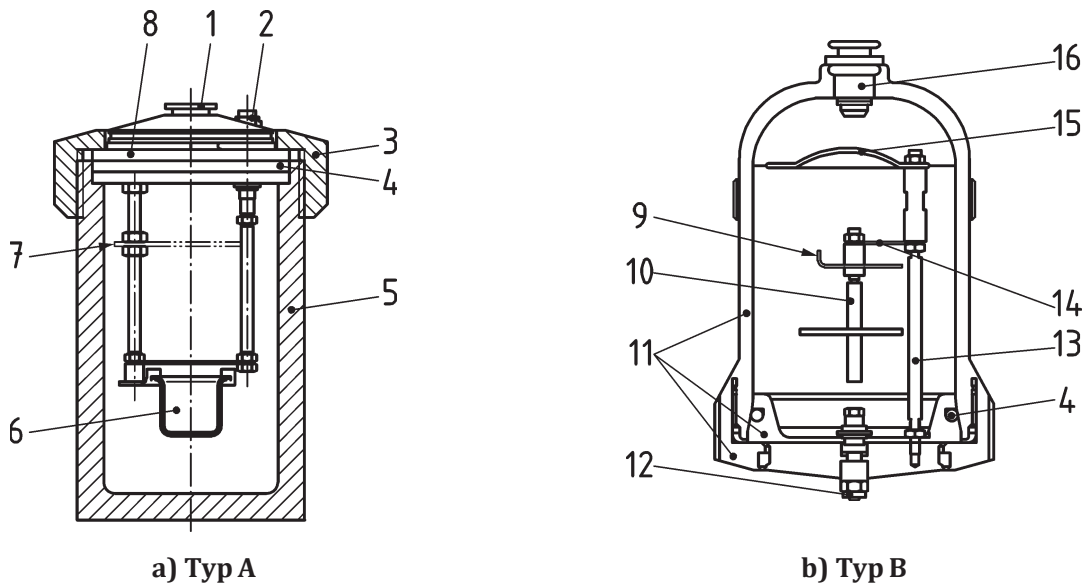
6.1 Allgemeines

Adiabatisches Kalorimeter, siehe Anhang A, oder isoperiboles Kalorimeter, siehe Anhang B, oder Kalorimeter mit statischem Mantel (static-jacket), siehe Anhang B, sowie übliches Laborgerät. Die in diesem Dokument dargestellten Geräte dienen zur beispielhaften Information der Anwender. Je nach Hersteller können Abweichungen auftreten.

6.2 Kalorimetrische Bombe

Die kalorimetrische Bombe (siehe Bild 1) besteht aus korrosionsbeständigem Werkstoff mit selbstdichtendem Verschluss. 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 europäische Druckgeräterichtlinie 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.



Legende

- 1 Sauerstoffzu- und -ableitung Typ A für Gas
- 2 isolierter Anschluss für Zündstromleitung
- 3 Bombenverschluss
- 4 Dichtung
- 5 Bombenunterteil
- 6 Verbrennungstiegel
- 7 gegebenenfalls Metallschirm
- 8 Bombendeckel

- 9 Tiegelhalter
- 10 Zündelektrode
- 11 Druckbehälter Verschraubung Unterteil
- 12 Zündkontakt
- 13 Masseelektrode
- 14 Zünddraht
- 15 Schirmblech
- 16 Sauerstoff Zu- und Ableitung Typ B für Gas

Bild 1 — Schematische Darstellungen kalorimetrischer Bomben

6.3 Halterung für Bombendeckel

Gestell zur Montage des Verbrennungstiegels an das Bombenoberteil.

6.4 Temperaturmesseinrichtung

Temperaturmesseinrichtung, zur Ermittlung der Temperatur des Kalorimeters mittels Widerstandsthermometer, die es ermöglicht Temperaturdifferenzen von etwa 3 K bis 4 K auf 0,001 K bestimmen zu können.

Es ist dabei zu beachten, dass Widerstandsthermometer eine nichtlineare Kennlinie haben. Der Kalibrationsbereich sollte so gewählt werden, dass die Funktion der Kennlinie praktisch keinen Einfluss auf das Messergebnis hat. Siehe Abschnitt 15 zur Überprüfung der Linearität.

6.5 Sauerstoff-Einfülleinrichtung mit Druckmesser und Druckminderer

Die Dichtungen der Sauerstoff-Einfülleinrichtung müssen entsprechend der Unfallverhütungsvorschriften „Sauerstoff“ ausgewählt sein.

6.5.1 Druckregler

Zur Regelung des Befüllens der Bombe mit Sauerstoff werden ein Druckregler und ein Druckmessgerät für einen Bereich von 0 MPa bis maximal 6 MPa benötigt, um den Druck in der Bombe auf $\pm 0,2$ MPa anzuzeigen.

6.5.2 Sicherheitsventil oder Berstscheibe

Zum Schutz vor Überfüllung der Bombe ist ein Sicherheitsventil oder eine Berstscheibe am Druckminderer erforderlich.

ACHTUNG — Prüfeinrichtungen, die für Sauerstoff unter hohem Druck geeignet sind, müssen öl- und fettfrei sein (vom Hersteller empfohlenes Hochvakuumfett muss entsprechend dem Bedienungshandbuch für die Apparatur verwendet werden). Das Druckmessgerät darf nicht mit flüssigen/gasförmigen Kohlenwasserstoffen geprüft oder kalibriert werden.

6.6 Pellet-Pressen (Laborpressen) zum Herstellen von Presslingen mit etwa 10 mm bis 13 mm Durchmesser

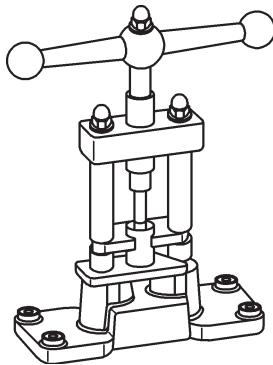


Bild 2 — Beispiel für Pellet-Pressen (Laborpressen)

Pellet-Pressen mit hydraulischer oder mechanischer Kraftübertragung mit geeignetem Formwerkzeug (siehe Bild 2). Die aufzubringende Kraft ($3\,000\text{ kg/cm}^2$ bis $12\,740\text{ kg/cm}^2$, etwa 3 t bis etwa 12,74 t) darf keinen Einfluss auf den zu bestimmenden Brennwert haben etwa durch zu hohen Wärmeeintrag, Wasserverlust oder Oxidation.

7 Chemikalien und Hilfsmittel

Es sind ausschließlich Chemikalien von bekannter analytischer Reinheit sowie Hilfsmittel von bekannter Zusammensetzung zu verwenden.

7.1 Sauerstoff

Mit einer Analysenreinheit von mindestens 99,5 % Volumenanteil und frei von Wasserstoff und anderen brennbaren Stoffen mit einem Druck, der ausreicht, das Bombenkalorimeter mit 3,0 MPa bis 4,0 MPa $\pm 0,2$ MPa zu befüllen

7.2 Zündmittel

7.2.1 Zünddraht

Nicht mitverbrennender Zünddraht aus Platin oder ein Draht aus einem anderen geeigneten elektrischen Leiter, dessen thermisches Verhalten bei der Verbrennung exakt spezifiziert ist.

7.2.2 Baumwollfaden

Aus weißem Baumwollzellstoff oder, falls gefordert, aus einem gleichwertigen Material mit exakt spezifiziertem Energieinhalt (Brennwert).

7.2.3 Paraffinstreifen

Eignet sich besonders zum Zünden feuchter Proben, da ein Baumwollfaden u. U. das Wasser aufsaugt und nicht mehr zündet.

7.3 Verbrennungstiegel

Beispielhafte Form und Maße der Verbrennungstiegel und der Tiegelhalterungen sind in Bild 3 dargestellt.

Mögliche Materialien sind zum Beispiel aus Platin, VA-Stahl, oder aus Quarzglas.

Tiegel aus Metall haben eine bessere Wärmeleitfähigkeit und werden heißer, weshalb manche Stoffe rückstandslos verbrennen. Allerdings nutzen sich diese Tiegel mit der Zeit ab, und müssen so regelmäßig kontrolliert werden.

ACHTUNG: Störstoffe in der Probe, wie zum Beispiel fein gemahlenes Aluminium (aus Fluff-Proben), können Metalltiegel oder Teile der Bombe zum Schmelzen bringen!

Zuvor verwendete Quarzglasstiegel müssen im Muffelofen ausgeglüht werden, und lassen sich so einfach reinigen.

Auch der Durchmesser des Tiegels kann Einfluss auf das Verbrennen einer Probe haben. Die gleiche Menge an Probe auf einer doppelt so großen Fläche reduziert die Füllhöhe um die Hälfte und kann zusätzlich aufgrund der größeren Oberfläche zu einer besseren Verbrennung verschiedener Proben führen. Bei flüssigen Proben wie Kerosinen, Lösemitteln, Ölen etc. werden bevorzugt Tiegel mit einem größeren Durchmesser verwendet.

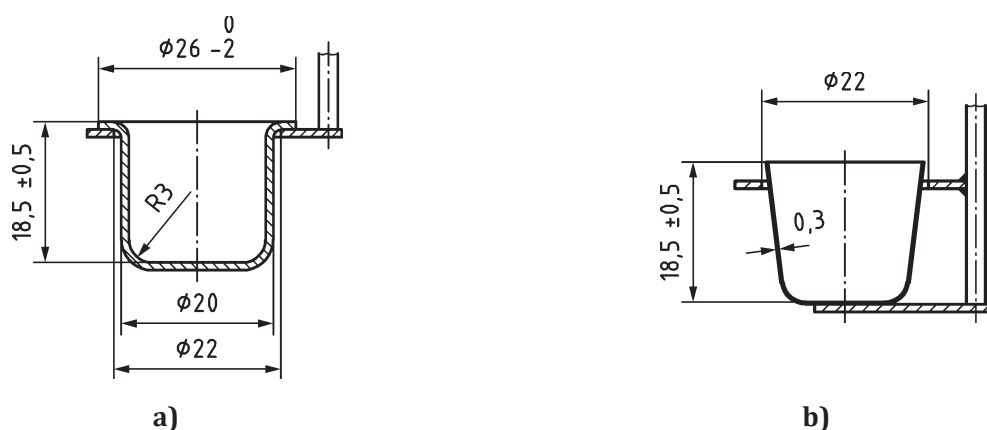


Bild 3 — Beispielhafte Form und Maße der Verbrennungstiegel und der Tiegelhalterungen

7.4 Verbrennungshilfsmittel

7.4.1 Randbedingungen zum Einsatz

Feste Brennstoffe können lose oder als Pellet verbrannt werden. Es muss sichergestellt werden, dass die Verbrennung vollständig ist. Schwer verbrennbare und/oder mineralstoffreiche (schwach kalorische) Brennstoffe müssen mit Verbrennungshilfsmittel verbrannt werden. Dabei ist die Linearität des Verfahrens und die geforderte Temperaturerhöhung (etwa das 0,7- bis 1,3-Fache des bei der Bestimmung der Wärmekapazität ermittelten Temperaturanstiegs) einzuhalten.

7.4.2 Verbrennungstüten

Mit Hilfe von PE-Tüten können bei angepasster Anwendung bessere Verbrennungsergebnisse erzielt werden. Die Probe wird in die Tüte eingewogen, im oberen offenen Randbereich durch Abknicken verschlossen, und gleichmäßig über die Fläche verteilt bzw. ausgestrichen. Anschließend kann sie gefaltet und in den Tiegel gedrückt werden. Die sandwichartige Anordnung von Probe und PE-Tüte führt zu einer hohen Energiedichte zwischen Probe und Tütenmaterial und somit einem intensiven Durchbrennen der Probe.

7.4.3 Acetobutyratkapseln

Acetobutyratkapseln sollten insbesondere für flüssige Proben mit flüchtigen Anteilen verwendet werden. Die Probe lässt sich im Unterteil der Kapsel einwiegen, und mit dem Oberteil verschließen. Somit wird der Verlust flüchtiger Probenanteile ausgeschlossen. Es kann hilfreich sein die Kapsel vor dem Verschließen des Aufschlussgefäßes mit einer Nadel einzustechen, um eine verbesserte Verbrennung der Probe zu erreichen.

7.4.4 Gelatinekapseln

Gelatinekapseln können anstelle von PE-Tüten für fein gemahlene, trockene Proben, die zum Verspritzen neigen, verwendet werden.

Bild 4 stellt beispielhafte Formen für Verbrennungstüte, Acetobutyratkapsel und Gelatinekapself dar.



Bild 4 — Beispielhafte Formen für Verbrennungstüte (links), Acetobutyratkapsel (mitte) und Gelatinekapself (rechts)

7.4.5 Weitere Verbrennungshilfsmittel

Als Verbrennungshilfsmittel können Materialien mit bekanntem Brennwert, bekannter Zusammensetzung und Reinheit verwendet werden, z. B. Benzoesäure, gegebenenfalls Paraffinöl, *n*-Dodecan, Verbrennungstüten oder Kapseln.

7.5 Referenzmaterial

7.5.1 Benzoesäure

Referenzmaterial für die Kalorimetrie sind die Benzoesäure des National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Material 39j mit zertifiziertem Brennwert oder auf (NIST) Standard Reference Material 39j rückgeführte Benzoesäure-Sekundärstandards.

Die messtechnische Rückführung der Benzoesäure anderer kompetenter Hersteller als NIST muss in nach DIN EN ISO/IEC 17025 akkreditierten Prüf- oder Kalibrierlaboratorien oder nach DIN EN ISO 17034 akkreditierter Referenzmaterialhersteller erfolgen.

Für die Kalibration (*C*-Wert-Bestimmung) des Kalorimeters und zur Überprüfung des Kalorimeters darf nicht die gleiche Charge Benzoesäure eingesetzt werden.

Benzoesäure ist die einzige Substanz, die zur Kalibrierung eines Sauerstoff-Bombenkalorimeters zugelassen ist. Zur Überprüfung der Gesamtzuverlässigkeit der kalorimetrischen Messungen werden bestimmte Prüfsubstanzen, z. B. *n*-Dodecan, verwendet. Diese Prüfsubstanzen dienen in erster Linie dem Nachweis,

dass durch bestimmte Eigenschaften einer Probe, z. B. durch ihre Verbrennungsgeschwindigkeit oder ihre chemische Zusammensetzung, keine systematische Abweichung in die Ergebnisse eingebracht wird. Eine Prüfsubstanz muss eine zertifizierte oder auf SI-Einheiten rückgeführte Reinheit und eine exakt bestimmte Verbrennungswärme haben.

Die Benzoesäure wird in Form von Pellets verbrannt. Üblicherweise wird die Benzoesäure weder getrocknet noch auf andere Weise behandelt, sondern nur in Pelletform gepresst. Bei einer relativen Luftfeuchte < 90 % absorbiert die Benzoesäure keine Feuchte aus der Atmosphäre.

Die Benzoesäure muss in möglichst exakter Übereinstimmung mit den Zertifizierungsbedingungen verwendet werden; größere Abweichungen von diesen Bedingungen müssen entsprechend den Anweisungen im Zertifikat berücksichtigt werden. Die Verbrennungswärme der Benzoesäure, die im Zertifikat für die verwendeten Bedingungen festgelegt wird, muss bei Berechnung der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters berücksichtigt werden (Anhang F).

7.5.2 Andere Prüfsubstanzen (keine Kalibriersubstanzen)

Eine Prüfsubstanz muss eine zertifizierte oder auf SI-Einheiten rückgeführte Reinheit und eine exakt bestimmte Verbrennungswärme haben z. B.: n-Dodecan (47 554 J/g), Acetanilid (31 279 J/g), Bernsteinsäure (12 676 J/g), Salicylsäure (21 926 J/g), Kampfer (38 827 J/g), Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (20 058 J/g) oder Saccharose (Haushalts- oder Kristallzucker, Disaccharid aus Glucose und Fructose) (16 510 J/g).

7.6 Standardmaßlösungen und Indikatoren

Sind nur dann anzuwenden, wenn eine Analyse der im Bombenkalorimeter anfallenden Lösungen gefordert wird.

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

7.6.2 Natriumcarbonatlösung, $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ mol/l}$.

7.6.3 Natriumhydroxidlösung, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

7.6.4 Salzsäurelösung, $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/l}$.

7.6.5 Methylorange-Mischindikator, 1 g/l-Lösung.

0,25 g Methylorange und 0,15 g Xylencyanol FF sind in 50 ml Ethanol mit einem Volumenanteil von 95 % zu lösen und mit Wasser auf 250 ml zu verdünnen.

7.6.6 Phenolphthalein, 10 g/l-Lösung.

2,5 g Phenolphthalein sind in 250 ml Ethanol mit einem Volumenanteil von 95 % zu lösen.

8 Probenahme, Probenvorbereitung und ergänzende Untersuchungen

8.1 Feste Brennstoffe

Allgemeines und Übersicht über Untersuchungsverfahren siehe DIN 51700. Weitere ergänzende Untersuchungen sind nach folgenden Normen durchzuführen:

- Probenahme und Probenvorbereitung nach DIN 51701-2 bzw. DIN 51701-3;
- Bestimmung des Wassergehaltes nach DIN 51718;
- Bestimmung des Aschegehaltes nach DIN 51719;

- Bestimmung des Gehaltes an flüchtigen Bestandteilen nach DIN 51720;
- Bestimmung des Fluorgehaltes nach DIN 51723;
- Bestimmung des Schwefelgehaltes nach DIN 51724-3;
- Bestimmung des Chlorgehaltes nach DIN 51727;
- Bestimmung des Gehaltes an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff nach DIN 51732;
- Bestimmung der Elementarzusammensetzung und Berechnung des Sauerstoffgehaltes nach DIN 51733;
- Bestimmung des Sulfatgehaltes der Bombenflüssigkeit beispielsweise nach DIN EN ISO 10304-1;
- Bestimmung des Nitratgehaltes der Bombenflüssigkeit beispielsweise nach DIN EN ISO 10304-1.

8.2 Andere feste Stoffe

Die Probenvorbereitung für andere feste Stoffe ist nach den jeweiligen Normen durchzuführen.

8.3 Flüssige Brennstoffe

Weitere ergänzende Untersuchungen sind nach folgenden Normen durchzuführen:

- Probenahme nach DIN 51750-2 bzw. nach DIN 51750-3;
- Bestimmung des Wassergehaltes nach DIN ISO 3733 oder nach DIN 51777 oder nach gleichwertige Verfahren;
- Bestimmung der Asche nach DIN EN ISO 6245;
- Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes, z. B. nach DIN 51732 oder ASTM D 5291;
- Bestimmung des Gehaltes an Sauerstoff z. B. nach ASTM D 5622;
- Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach DIN 51444;
- Bestimmung des Schwefelgehaltes nach DIN EN ISO 14596, DIN EN ISO 20846 oder DIN EN ISO 20884.

9 Füllen der kalorimetrischen Bombe

9.1 Vorbereitung der Probe für den Versuch

9.1.1 Allgemeines

Die Einwaage der Brennstoffprobe, gegebenenfalls unter Berücksichtigung der Verbrennungshilfsmittel, muss so gewählt werden, dass der Temperaturanstieg im Kalorimeter etwa das 0,7- bis 1,3-Fache des bei der Bestimmung der Wärmekapazität ermittelten Temperaturanstiegs beträgt. Die Probe wird auf 0,1 mg gewogen.

9.1.2 Feste Brennstoffe

Bei festen Brennstoffen wird für die Bestimmung des Brennwertes eine luftgetrocknete und anschließend nach DIN 51701-3 vorbereitete Probe mit einer Teilchengröße < 0,2 mm verwendet. Schwer verbrennbare und mineralstoffreiche feste Brennstoffe, bei denen die Gefahr einer unvollständigen Verbrennung besteht, werden unter Verwendung von Verbrennungshilfsmitteln nach 7.4 verbrannt.

9.1.3 Andere feste Stoffe

Andere feste Stoffe, wie z. B. Holz oder Papier, dürfen in Anlehnung an die für Steinkohlen angegebene Verfahrensweise unter Beachtung der in diesem Dokument angeführten Sicherheitshinweise vorbereitet und eingewogen werden.

9.1.4 Flüssige Brennstoffe

Um leichtflüchtige Brennstoffe verlustfrei einzuwiegen, wird der Tiegel entweder mit einer Folie abgedeckt und die Probe injiziert, oder der Brennstoff wird in eine Kapsel eingewogen (siehe 7.4.3; 7.4.4). Der Brennwert der Folie oder der Kapsel muss bekannt sein. Leichtflüchtige oder auch schwer verbrennbare Stoffe verbrennen oft besser in VA-Tiegeln (aus Chrom-Nickel-Stahl) mit einem größeren Durchmesser (siehe 7.3).

Flüssige Brennstoffe mit Trübung oder absetzbarem Wasser müssen vor dem Einwiegen getrocknet oder homogenisiert werden. An diesen Proben ist der Wassergehalt nach DIN ISO 3733 (Xylol-Verfahren oder gleichwertige Verfahren) oder nach DIN 51777 (Karl-Fischer-Verfahren) zu bestimmen.

Das Wasser muss aus der Probe entfernt werden durch Filtrieren, z. B. über ein Silikonfilter, Zentrifugieren oder durch Behandlung mit einem Trocknungsmittel, z. B. wasserfreiem Natriumsulfat. Hochviskose flüssige Proben, die bei Raumtemperatur fest sind, müssen im Trockenschrank bei $(60 \pm 3)^\circ\text{C}$ zunächst verflüssigt und dann homogenisiert werden (schütteln, rühren). Dabei ist zu beachten, dass ein Verlust leichtflüchtiger Anteile minimiert wird.

9.1.5 Andere flüssige Stoffe

Andere flüssige Stoffe (wie z. B. Mineralölerzeugnisse, Lösemittel, Schmierstoffe, flüssige Abfälle, gebrauchte Öle) dürfen in Anlehnung an die für flüssige Brennstoffe angegebene Verfahrensweise unter Beachtung der in diesem Dokument angeführten Sicherheitshinweise vorbereitet und eingewogen werden.

9.2 Befüllung der kalorimetrischen Bombe

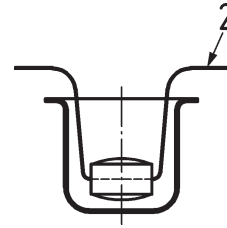
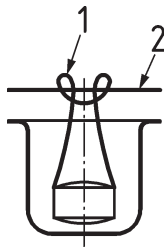
Nach dem Einwiegen der Probe wird der Verbrennungstiegel in die Halterung eingesetzt. Anschließend werden die Zündmittel angebracht. In Bild 5 a) bis Bild 5 c) ist dargestellt, wie der Zünddraht mit der eingewogenen Probe verbunden werden kann.

Wird ein Baumwollfaden oder ein Paraffinstreifen verwendet, müssen die zusätzlichen Wärmemengen bekannt sein und bei der Auswertung berücksichtigt werden.

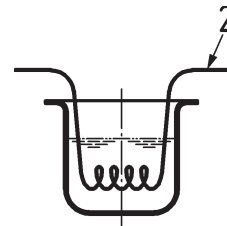
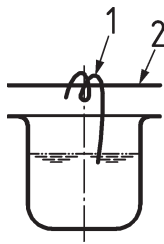
Falls ein verbrennbarer Zünddraht eingesetzt wird, muss die Länge bei allen Prüfungen gemessen werden. Beim Verwenden von Drähten, die bei der Zündung nur teilweise verbrennen, muss der verbrannte Anteil bestimmt und bei der Ermittlung der Fremdwärmemengen berücksichtigt werden.

Zur Korrektur der gebildeten Salpetersäure bei der Kalibrierung ist das Verfahren nach 12.3 oder 12.4 anzuwenden.

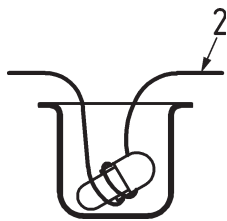
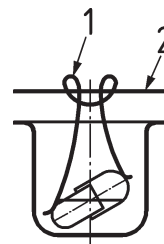
Um die Verbrennungsprodukte von Schwefel, Stickstoff und Halogenen in einen definierten Zustand zu überführen, werden in das Unterteil der kalorimetrischen Bombe $(5 \pm 0,1)$ ml entionisiertes Wasser gegeben, siehe Anhang F.



a) Pressling



b) Pulver/Flüssigkeit



c) Kapsel

Legende

- 1 Baumwollfaden
- 2 Zünddraht

Bild 5 — Beispiele zur Verbindung von Zünddraht und Baumwollfaden mit der Probe

Die kalorimetrische Bombe wird nach der Bedienungsanleitung des Herstellers geschlossen und mit Sauerstoff mit einem Druck wie folgt gefüllt:

- leicht verbrennbare Stoffe ($3,0 \pm 0,2$) MPa (dies entspricht 30 bar $\pm$ 2 bar);
- schwer verbrennbare Stoffe ($4,0 \pm 0,2$) MPa (dies entspricht 40 bar $\pm$ 2 bar).

Messung und Kalibrierung sind bei gleichem Sauerstoffdruck durchzuführen. Der Sauerstoff darf nur langsam in die kalorimetrische Bombe einströmen. Damit wird ein Verspritzen des vorgelegten Wassers und das Aufwirbeln von lose in den Tiegel eingewogenem Probegut vermieden. Die Probe liegt lose, gepresst als Pellet oder in einer PE-Tüte bzw. Kapsel eingewogen vor.

Die Spülung erfolgt automatisch oder die kalorimetrische Bombe wird bei geöffnetem Auslassventil etwa 30 s mit Sauerstoff durchströmt. Dann wird das Ventil langsam geschlossen.

Bei der Untersuchung leichtflüchtiger Brennstoffe wird die kalorimetrische Bombe nicht mit Sauerstoff gespült. In diesem Fall wird auch beim Kalibrieren nicht mit Sauerstoff gespült.

Wenn der erforderliche Sauerstoffdruck erreicht ist, wird das Einlassventil geschlossen. Die Füllzeit darf nicht weniger als 30 s betragen. Die Dichtheit der kalorimetrischen Bombe nach dem Einfüllen des Sauerstoffs wird durch Eintauchen in Wasser geprüft.

10 Durchführung

Die Verfahren zur Bestimmung des Brennwertes und die zugehörige Auswertung sind in Anhang A und Anhang B festgelegt.

Der Heizwert wird aus dem Brennwert und den Elementgehalten aus der Elementaranalyse errechnet, siehe Abschnitt 19 bis Abschnitt 21.

Nach der Prüfung wird die kalorimetrische Bombe aus dem Kalorimetergefäß entfernt. Das Ventil für die Gasableitung wird vorsichtig geöffnet, so dass sich der Druck langsam ausgleicht. Die Bombe wird geöffnet, und es wird visuell geprüft, ob die Probe vollständig verbrannt ist. Ist dies nicht der Fall, muss eine neue Bestimmung erfolgen.

Die ausströmenden Gase sind über eine Schlauchverbindung in einen Abluftkanal zu leiten oder einer Gaswäsche zuzuführen. Zu diesem Zweck muss bei automatisierten Kalorimetern die automatische Entlüftung deaktiviert werden.

Werden thermochemische Korrekturen für Schwefel und Stickstoff (siehe Abschnitt 12) auf Basis des Bombenwassers benötigt, so ist der Inhalt der kalorimetrischen Bombe unter Spülen mit Wasser in einen Becher zu überführen. Dabei ist sicherzustellen, dass auch die Unterseite des Bombenkopfes, die Elektroden und die Außenseite des Verbrennungstiegels mit abgewaschen werden. Zum Austreiben von Kohlendioxid darf die Flüssigkeit zum Sieden gebracht werden. Die gesammelten Spüllösungen werden auf ein definiertes Volumen aufgefüllt (z. B. 50 ml oder 100 ml).

Werden thermochemische Korrekturen (siehe Abschnitt 12) auf der Basis von Brennstoffanalysen durchgeführt, darf das Spülen entfallen.

11 Sicherheitshinweise

- a) Flüssige Brennstoffe, die zur Peroxidbildung neigen, sind vor der Untersuchung auf Peroxid zu prüfen. Bei positivem Ergebnis müssen Peroxide wegen der Explosionsgefahr entfernt werden.

Zur Prüfung auf Peroxide werden flüssige Proben im Volumenverhältnis (5:1) mit einer schwach sauren Kaliumiodid-Lösung, $c(\text{KI}) = 10 \text{ g}/100 \text{ mL}$ in Gegenwart einiger Tropfen Stärkelösung geschüttelt. Wenn sich die wässrige Phase blau färbt und damit Peroxide angezeigt werden, wird die Probe mit einer geringen Menge konzentrierter Eisen-(II)sulfat-Lösung geschüttelt. Sie ist dann peroxidfrei und wird zur anschließenden Bestimmung des Brennwertes getrocknet.

- b) Falls diese Norm auf andere als feste oder flüssige Brennstoffe angewendet wird, sind die Prüfbedingungen, wie z. B. Einwaage oder Sauerstoffdruck, gegebenenfalls zu verändern. Die Änderungen sollten durch planmäßige Vorversuche ermittelt werden.

12 Berechnungen der thermochemischen Korrekturen

12.1 Grundlagen

Feste und flüssige Brennstoffe enthalten Verbindungen des Schwefels, des Stickstoffs und gegebenenfalls Halogene. Der Brennstoff-Schwefel verbrennt vollständig zu Schwefeldioxid; Brennstoff-Stickstoff und Reste des

in der kalorimetrischen Bombe noch enthaltenen Luft-Stickstoffs werden unter den in der kalorimetrischen Bombe gegebenen Bedingungen teilweise zu Stickstoffoxiden umgesetzt.

Die Verbrennungsprodukte in der kalorimetrischen Bombe entsprechen deshalb nicht der Definition für den Brennwert, siehe Abschnitt 5. Es müssen die Wärmemengen berücksichtigt werden, die bei der Bildung der wässrigen Schwefelsäure aus Schwefeldioxid (Q_S) und der Salpetersäure aus Stickstoff (Q_N) frei werden.

Für eine bestimmte kalorimetrische Bombe und für eine bestimmte Brennstoffart ist unter gleichbleibenden Bedingungen der Wärmeentwicklung die Menge an gebildeter Salpetersäure verhältnismäßig konstant.

In Hinblick auf die Genauigkeit genügt es, wenn für diese Wärmemenge Q_N der Mittelwert von 5 Einzelbestimmungen an einer Brennstoffart eingesetzt wird.

12.2 Ermittlung von Q_S

12.2.1 Ermittlung von Q_S aus dem Schwefelgehalt

Da der Schwefel vollständig zu SO_2 verbrennt, kann die Wärmemenge Q_S nach Gleichung (4) aus dem Gesamtschwefelgehalt errechnet werden, siehe 8.1, 8.2 und 8.3.

$$Q_S = 94,1 \cdot S_{(an)} \cdot m_p \quad (4)$$

Dabei ist

Q_S die Wärmemenge in Joule;

$S_{(an)}$ der Schwefelgehalt des Brennstoffs(an) als Massenanteil in %;

94,1 der Umrechnungsfaktor in J/g;

m_p die Brennstoff-Einwaage in g.

12.2.2 Ermittlung von Q_S aus der entstandenen Schwefelsäure (SO_4^{2-} -Bestimmung)

Die in der kalorimetrischen Bombe vorliegende Lösung wird quantitativ in einen Becher übergeführt, und die Schwefelsäure wird z. B. als Sulfat nach DIN EN ISO 10304-1 bestimmt.

Die Wärmemenge Q_S errechnet sich aus der analytisch bestimmten Masse an SO_4^{2-} (in mg) nach Gleichung (5).

$$Q_S = 3,14 \cdot m(SO_4^{2-}) \quad (5)$$

Dabei ist

$m(SO_4^{2-})$ die Sulfatmasse in mg;

3,14 der Umrechnungsfaktor in J/mg.

12.3 Ermittlung von Q_N

12.3.1 Ermittlung von Q_N aus dem Stickstoffgehalt

Da der Stickstoff zu NO_2 verbrennt, kann die Wärmemenge Q_N aus dem Gesamtstickstoffgehalt nach Gleichung (6) errechnet werden, siehe 8.1, 8.2 und 8.3.

$$Q_N = 42,96 \cdot N_{(an)} \cdot m_p \quad (6)$$