

DIN EN 14918

ICS 75.160.10

Ersatz für
DIN EN 14918:2010-04**Feste Biobrennstoffe –
Bestimmung des Heizwertes;
Deutsche Fassung EN 14918:2009**

Solid Biofuels –
Determination of calorific value;
German version EN 14918:2009

Biocombustibles solides –
Détermination du pouvoir calorifique;
Version allemande EN 14918:2009

Gesamtumfang 62 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 14918:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 335 „Feste Biobrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SIS (Schweden) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-82 AA „Feste Biobrennstoffe“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 14918:2005-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Inhalt redaktionell überarbeitet.

Gegenüber DIN EN 14918:2010-04 wurden folgende Korrekturen vorgenommen:

- a) nationales Vorwort ergänzt;
- b) in Formel (22) in 10.4 wurde das fehlerhafte Minuszeichen vor dem Bruch entfernt;
- c) in Formel (26) in 12.2 wurde der erste Faktor korrigiert;
- d) das Literaturverzeichnis wurde um die Verweisung „[7] CEN/TS 15289:2006, Feste Biobrennstoffe — Bestimmung des Gesamtgehaltes an Schwefel und Chlor“ ergänzt;
- e) redaktionelle Überarbeitung.

Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 14918: 2005-08
DIN CEN/TS 14918 Berichtigung 1: 2006-09
DIN EN 14918: 2010-04

Deutsche Fassung

Feste Biobrennstoffe — Bestimmung des Heizwertes

Solid biofuels —
Determination of calorific value

Biocombustibles solides —
Détermination du pouvoir calorifique

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 10. Oktober 2009 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Zentralsekretariat mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: Avenue Marnix 17, B-1000 Brüssel

Inhalt

	Seite
Vorwort	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	6
4 Kurzbeschreibung	7
5 Reagenzien	7
6 Geräte	8
7 Probenvorbereitung	12
8 Kalorimetrisches Verfahren	13
9 Kalibrierung	19
10 Brennwert	24
11 Präzision	28
12 Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck	28
13 Prüfbericht	30
Anhang A (normativ) Adiabatische Bombenkalorimeter	31
A.1 Kurzbeschreibung	31
A.2 Quellen von Abweichungen beim realen Kalorimeter	31
A.3 Adiabatische Bedingungen	32
A.4 Stabiler Anfangszustand und Dauer der Hauptperiode	32
A.5 Berichtigung für die Drift bei der Endtemperatur	33
A.6 Strategie zur Überprüfung systematischer Abweichungen	34
Anhang B (normativ) Isoperibol arbeitende Bombenkalorimeter und Bombenkalorimeter mit statischem Mantel	35
B.1 Kurzbeschreibung	35
B.2 Quellen von Abweichungen für das reale Kalorimeter	36
B.3 Wahl der Manteltemperatur	37
B.4 Bewertungsperioden	37
B.5 Berechnung des berichtigten Temperaturanstiegs θ	38
Anhang C (normativ) Automatische Bombenkalorimeter	41
C.1 Die Verbrennungsapparatur	41
C.2 Kalibrierung	41
C.3 Präzisionsanforderungen an die Kalibrierungen	42
C.4 Vergleichbarkeit von Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen	42
C.5 Dokumentation und Ausdrücke	43
C.6 Präzisionsanforderungen an Brennstoffprüfungen	43
Anhang D (informativ) Checklisten für die Vorbereitung und Durchführung von Verbrennungsprüfungen	44
D.1 Einleitung	44
D.2 Auswahl der allgemeinen Parameter	44
D.3 Adiabatische Kalorimeter	45
D.4 Isoperibol arbeitende Kalorimeter	47
D.5 Automatische Bombenkalorimeter	48

Anhang E (informativ) Beispiele zur Veranschaulichung der in diesem Dokument verwendeten wichtigsten Berechnungen bei Anwendung eines automatischen Bombenkalorimeters für die Bestimmungen	49
E.1 Brennwert bei konstantem Volumen	49
E.2 Brennwert bei konstantem Druck	50
E.3 Heizwert	51
E.4 Berechnung von Energieinhalten unter Anwendung typischer oder vorgegebener Standardwerte.....	52
Anhang F (informativ) Liste der in diesem Dokument verwendeten Formelzeichen	53
Anhang G (informativ) Stichwortverzeichnis	55
Anhang H (informativ) Zur Brenn- bzw. Heizwertberechnung für die am häufigsten verwendeten Biobrennstoffe vorgegebene Standardwerte	58
Anhang I (informativ) Flussbild für eine Routine-Brenn-/Heizwertbestimmung.....	59
Literaturhinweise	60

Vorwort

Dieses Dokument (EN 14918:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 335 „Feste Biobrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SIS gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juni 2010, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juni 2010 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können, ohne dass diese vorstehend identifiziert wurden. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt CEN/TS 14918:2005.

WARNUNG — Durch die exakte Einhaltung aller in diesem Dokument vorgeschriebenen Maßnahmen sollte eine Explosion der Bombe oder ein Ausblasen ihres Inhalts verhindert werden, sofern die Bombe vorschriftsmäßig ausgelegt und gebaut sowie in einem guten mechanischen Zustand ist.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt für feste Biobrennstoffe ein Verfahren zur Bestimmung des Brennwertes bei konstantem Volumen und bei einer Referenztemperatur von 25 °C fest, wozu ein Bombenkalorimeter verwendet wird, das durch die Verbrennung zertifizierter Benzoesäure kalibriert wurde.

Bei der Verbrennung des zu untersuchenden Biobrennstoffes wird als Prüfergebnis der Brennwert einer Analysenprobe bei konstantem Volumen ermittelt, der dadurch gekennzeichnet ist, dass das gesamte Wasser in den Verbrennungsprodukten in flüssigem Zustand vorliegt. In der Praxis werden Biobrennstoffe bei konstantem (atmosphärischem) Druck verbrannt, wobei eine Kondensation des Wassers entweder stattfindet oder nicht stattfindet (d. h. Wasser wird als Wasserdampf zusammen mit den Abgasen abgeführt). In beiden Fällen ist anzuwendende wirksame Verbrennungswärme der Heizwert des Brennstoffes bei konstantem Druck. Der Heizwert bei konstantem Volumen darf ebenfalls angewendet werden; im vorliegenden Dokument sind Gleichungen zur Berechnung beider Werte angegeben.

Die bei den Kalibrierungen und Biobrennstoffprüfungen allgemein anzuwendenden Prinzipien und Verfahren sind im Hauptteil dieser Norm dargelegt, während Prinzipien und Verfahren im Zusammenhang mit der Anwendung spezieller Kalorimeter-Typen in den Anhängen A bis C beschrieben sind. Anhang D enthält eine Checkliste zur Durchführung der Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen unter Anwendung bestimmter Kalorimeter-Typen. Im Anhang E sind Berechnungsbeispiele angegeben.

2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. 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).

EN 14774-3, *Feste Biobrennstoffe — Bestimmung des Wassergehaltes — Ofentrocknung — Teil 3: Wassergehalt in allgemeinen Analysenproben*

prEN 14778-1, *Feste Biobrennstoffe — Teil 1: Verfahren zur Probenahme*

prEN 14780, *Feste Biobrennstoffe — Verfahren zur Probenherstellung*

prEN 15296, *Feste Biobrennstoffe — Analysenberechnung auf unterschiedliche Bezugsbasen*

EN ISO 10304-1, *Wasserbeschaffenheit — Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie — Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007)*

ISO 651, *Solid-stem calorimeter thermometers*

ISO 652, *Enclosed-scale calorimeter thermometers*

ISO 1770, *Solid-stem general purpose thermometers*

ISO 1771, *Enclosed-scale general purpose thermometers*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die folgenden Begriffe.

3.1

Brennwert bei konstantem Volumen

absoluter Wert der spezifischen Verbrennungsenergie, in Joule, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit eines festen Biobrennstoffes in einem Bombenkalorimeter unter festgelegten Bedingungen in Sauerstoff verbrannt wird

ANMERKUNG Es wird davon ausgegangen, dass die unter den Reaktionsbedingungen im Bombenkalorimeter gebildeten Verbrennungsprodukte aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid in gasförmigem Zustand, aus Wasser in **flüssigem** Zustand (im Gleichgewicht mit Wasserdampf) und mit Kohlenstoffdioxid gesättigt sowie aus fester Asche bestehen und dass alle Verbrennungsprodukte bei Referenztemperatur vorliegen.

3.2

Heizwert bei konstantem Volumen

absoluter Wert für die in Joule angegebene spezifische Verbrennungsenergie, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit des Biobrennstoffes in Sauerstoff bei konstantem Volumen unter Bedingungen verbrannt wird, unter denen das gesamte Wasser in den Reaktionsprodukten in dampfförmigem Zustand vorliegt (hypothetisch unter einem Druck von 0,1 MPa) und weitere Verbrennungsprodukte analog zur Brennwertbestimmung gebildet werden, die alle bei Referenztemperatur vorliegen

3.3

Heizwert bei konstantem Druck

absoluter Wert für die in Joule angegebene spezifische Verbrennungswärme (Enthalpie), die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit des Biobrennstoffes in Sauerstoff unter konstantem Druck unter Bedingungen verbrannt wird, unter denen das gesamte Wasser in den Reaktionsprodukten in dampfförmigem Zustand vorliegt (unter einem Druck von 0,1 MPa) und weitere Verbrennungsprodukte analog zur Brennwertbestimmung gebildet werden, die alle bei Referenztemperatur vorliegen

3.4

Referenztemperatur

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

ANMERKUNG 1 Siehe 8.7.

ANMERKUNG 2 Der Energieinhalt von Biobrennstoffen zeigt eine nur geringe Temperaturabhängigkeit (kleiner 1 J/(g · K)).

3.5

effektive Wärmekapazität des Kalorimeters

Energiemenge, die zu einer Erwärmung des Kalorimeters um eine Maßeinheit der Temperatur notwendig ist

3.6

berichtigter Temperaturanstieg

Änderung der Kalorimetertemperatur, die lediglich durch die in der Verbrennungsbombe stattfindenden Prozesse hervorgerufen wird

ANMERKUNG 1 Der berichtigte Temperaturanstieg ist der insgesamt beobachtete Temperaturanstieg, der zur Berücksichtigung des Wärmeaustausches, der Rührleistung usw. berichtigt wurde (siehe 8.6).

ANMERKUNG 2 Die Änderung der Temperatur darf in verschiedenen Einheiten angegeben werden: z. B. als Widerstand eines Platin- oder Thermistorthermometers, Frequenz eines Quarzresonators (Schwingquarzes) usw., sofern ein funktioneller Zusammenhang zwischen der jeweils erhaltenen Größe und der Änderung der Temperatur bewiesen ist. Die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters darf in Einheiten für die Energie, bezogen auf eine dieser beliebig ausgewählten alternativen Einheiten, angegeben werden. Kriterien für die geforderte Linearität und Übereinstimmung der Bedingungen bei Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen sind in 9.3 angegeben.

Eine Auflistung der verwendeten Formelzeichen und ihrer Definitionen ist im Anhang F angegeben.

4 Kurzbeschreibung

4.1 Brennwert

Eine eingewogene Menge der Analysenprobe des festen Biobrennstoffes wird in Sauerstoff unter hohem Druck in einem Bombenkalorimeter unter festgelegten Bedingungen verbrannt. Die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters wird bei Kalibrierungen bestimmt, bei denen zertifizierte Benzoesäure unter vergleichbaren und im Zertifikat angegebenen Bedingungen verbrannt wird. Der berichtigte Temperaturanstieg wird aus Beobachtungen der Temperatur vor, während und nach der Verbrennungsreaktion bestimmt. Dauer und Häufigkeit der Temperaturbeobachtungen hängen von der Art des verwendeten Kalorimeters ab. Zunächst wird Wasser in die Bombe eingefüllt, um vor der Verbrennung eine gesättigte Dampfphase zu erhalten (siehe 8.2.1 und 9.2.2), wodurch ermöglicht wird, dass das in der Brennstoffprobe vorhandene und das beim Verbrennen der wasserstoffhaltigen Verbindungen des Brennstoffes gebildete Wasser insgesamt in flüssigem Zustand vorliegt.

Der Brennwert wird aus dem berichtigten Temperaturanstieg und der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters unter Berücksichtigung der Beiträge, die durch die Zündenergie, die Verbrennung des Zünders (der Zünder) geleistet werden, und der Wärmewirkungen aus Nebenreaktionen, z. B. der Bildung von Salpetersäure, bestimmt. Außerdem erfolgt eine Berichtigung zur Berücksichtigung der Energiedifferenz zwischen der bei der Reaktion im Bombenkalorimeter gebildeten wässrigen Schwefelsäure und dem gasförmigen Schwefeldioxid, d. h. eine Berichtigung für das geforderte Reaktionsprodukt des Schwefels im Biobrennstoff. Der entsprechende Einfluss der Energiedifferenz zwischen wässriger Salzsäure und Chlorwasserstoffgas kann vernachlässigt werden, da die meisten Biobrennstoffe üblicherweise einen niedrigen Chlorgehalt aufweisen (der dadurch bedingte Korrektionswert ist gering).

ANMERKUNG Der übliche Chlorgehalt holzbasierter fester Biobrennstoffe beträgt weniger als 0,05 % (Massenanteil), halmgutartiger fester Biobrennstoffe 0,1 % bis 1 % (Massenanteil) und auf Früchten basierender fester Biobrennstoffe < 0,2 % (Massenanteil) in der Trockenmasse.

4.2 Heizwert

Die Heizwerte für Biobrennstoff bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck werden aus dem an einer Analysenprobe bestimmten Brennwert bei konstantem Volumen errechnet. Die Berechnung des Heizwertes bei konstantem Volumen erfordert Angaben zum Wasser- und Wasserstoffgehalt der Analysenprobe. Zur Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck sind grundsätzlich auch Angaben zum Sauerstoff- und Stickstoffgehalt der Probe erforderlich.

5 Reagenzien

5.1 Sauerstoff, mit einem Druck, der ausreicht, das Bombenkalorimeter mit 3 MPa zu befüllen, mit einer Analysenreinheit von mindestens 99,5 % (Volumenanteil) und frei von brennbaren Stoffen.

ANMERKUNG Sauerstoff, der in einem elektrolytischen Prozess erzeugt wurde, kann bis zu 4 % (Volumenanteil) Wasserstoff enthalten.

5.2 Zündeinrichtung

5.2.1 Zündkabel, aus einer Nickel-Chrom-Legierung mit einem Durchmesser von 0,16 mm bis 0,20 mm, oder aus Platin mit einem Durchmesser von 0,05 mm bis 0,10 mm, oder ein Kabel aus einem anderen geeigneten elektrischen Leiter, dessen thermisches Verhalten bei der Verbrennung exakt spezifiziert ist.

5.2.2 Zünder, aus weißem Baumwollzellstoff oder, falls gefordert, aus einem gleichwertigen Material (siehe 8.2.1).

5.3 Verbrennungshilfen, mit bekanntem Brennwert, bekannter Zusammensetzung und Reinheit dürfen verwendet werden, z. B. Benzoesäure, *n*-Dodecan, Paraffinöl, Verbrennungsbehälter oder -kapseln.

5.4 Standardmaßlösungen und Indikatoren, nur dann anzuwenden, wenn eine Analyse der im Bombenkalorimeter anfallenden Lösungen gefordert wird.

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

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

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

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

5.4.5 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.

5.4.6 Phenolphthalein, 10-g/l-Lösung.

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

5.5 Benzoessäure, in kalorimetrischer Standardqualität, zertifiziert durch eine anerkannte Zertifizierungsstelle (oder mit einer eindeutig auf eine anerkannte Zertifizierungsstelle rückführbaren Zertifizierung).

ANMERKUNG Benzoessäure ist die einzige Substanz, die zur Kalibrierung eines Sauerstoff-Bombenkalorimeters empfohlen wird. 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 Reinheit und eine exakt bestimmte Verbrennungswärme haben.

Die Benzoessäure wird in Form von Pellets verbrannt. Üblicherweise wird die Benzoessäure weder getrocknet noch auf andere Weise behandelt, sondern nur in Pelletform gepresst; das Prüfzertifikat ist einzusehen. Bei einer relativen Feuchte kleiner 90 % absorbiert die Benzoessäure keine Feuchte aus der Atmosphäre.

Die Benzoessäure 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 Benzoessäure, die im Zertifikat für die verwendeten Bedingungen festgelegt wird, muss bei Berechnung der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters berücksichtigt werden (siehe 9.2).

6 Geräte

6.1 Allgemeines

Das **Kalorimeter** (siehe Bild 1) besteht aus der zusammengebauten Verbrennungsbombe, dem Kalorimetergefäß (mit oder ohne Abdeckung), einem Rührer für das Kalorimeter, Wasser, einem Temperaturmessfühler und elektrischen Leitungen mit den entsprechenden Anschlüssen im Kalorimetergefäß, die zum Zünden der Probe oder für die Temperaturmess- oder Regelkreise benötigt werden. Während der Messungen steht das Kalorimeter in einem Thermostaten. Die Art und Weise der Temperaturregelung im Thermostaten legt das Arbeitsprinzip der Apparatur und damit die Strategie zur Auswertung des berichtigten Temperaturanstiegs fest.

In aneroiden (ohne Fluid arbeitenden) Systemen Kalorimetergefäß, Rührer und Wasser durch einen Metallblock ersetzt. In einigen aneroiden Systemen besteht das Kalorimeter nur aus der Verbrennungsbombe.

In hoch automatisierten kalorimetrischen Verbrennungsapparaturen ist das Kalorimeter, besonders bei der Ergebnisauswertung, in einigen Fällen nicht so exakt festgelegt wie das traditionelle, klassische Kalorimeter. Nach diesem Dokument ist die Anwendung eines automatischen Kalorimeters jedoch zulässig, wenn alle grundlegenden Anforderungen erfüllt werden, die an Kalibrierbedingungen, Vergleichbarkeit von Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen, Verhältnis Probenmasse/Bombenvolumen, Sauerstoffdruck, Bombenflüssigkeit, Referenztemperatur für die Messungen und Wiederholpräzision der Ergebnisse gestellt werden. Es ist wichtig, einige bei den einzelnen Messungen festgelegte Parameter zu protokollieren (auszudrucken). Im Anhang C sind Einzelheiten angegeben.

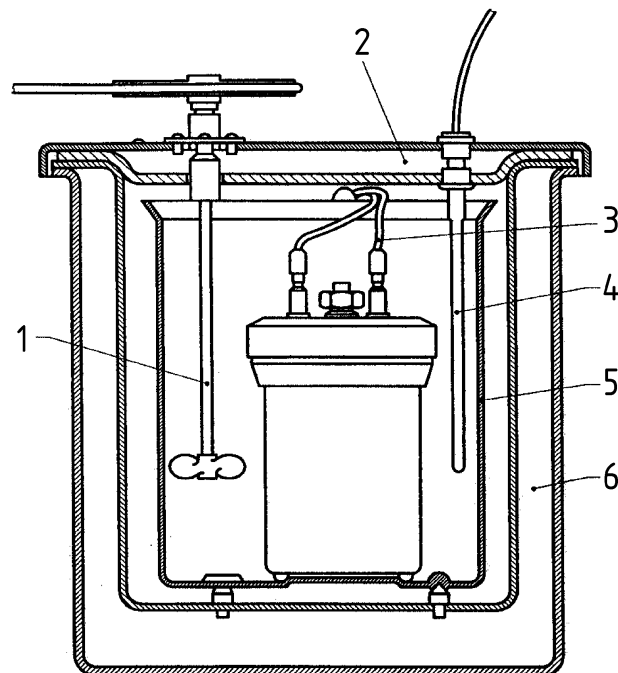
Da die Prüfraumbedingungen (Temperaturschwankung, Belüftung usw.) einen Einfluss auf die Präzision der Bestimmung haben können, müssen bei Aufstellung der Apparatur immer die Anweisungen der Hersteller befolgt werden.

Apparaturen, die zur Bestimmung des Brenn- bzw. Heizwertes nach diesem Dokument geeignet sind, sind in 6.2 bis 6.8 festgelegt.

6.2 Kalorimeter mit Thermostat

6.2.1 Verbrennungsbombe, die in der Lage ist, den während der Verbrennung auftretenden Drücken zuverlässig standzuhalten. Die Bombe muss so gestaltet sein, dass eine vollständige Rückgewinnung aller flüssigen Produkte möglich ist. Der Bombenwerkstoff muss beständig gegenüber einem Korrosionsangriff durch die Säuren sein, die bei der Verbrennung der Biobrennstoffe entstehen. Ein für die Bombe geeignetes Innenvolumen beträgt 250 ml bis 350 ml.

WARNUNG — Alle Teile der Bombe und besonders der Zustand der Gewinde am Hauptverschluss müssen regelmäßig auf Verschleiß und Korrosion untersucht werden. Alle Anweisungen der Hersteller und alle örtlichen Vorschriften für eine sichere Handhabung und Anwendung der Bombe müssen befolgt werden. Wenn mehr als eine Bombe derselben Ausführung verwendet wird, muss unbedingt jede Bombe als eine komplette Einheit verwendet werden. Ein Austausch von Teilen kann zu schwerwiegenden Unfällen führen.



Legende

- 1 Rührer
- 2 Deckel für den Thermostaten
- 3 Zündkabel
- 4 Thermometer
- 5 Kalorimetergefäß
- 6 Thermostat

Bild 1 — Bombenkalorimeter mit einem Thermostaten in klassischer Ausführung

6.2.2 Kalorimetergefäß, aus Metall, mit hochglänzender Außenfläche und zur Aufnahme von so viel Wasser geeignet, dass die ebene Oberseite der Bombe bedeckt wird, wenn das Wasser gerührt wird. Eine Abdeckung bewirkt, dass weniger Kalorimeterwasser verdampft, kann jedoch bei unzureichendem thermischem Kontakt mit dem Gefäß das Erreichen der Verbrennungstemperatur verzögern und damit einen undefinierten Wärmeaustausch mit dem Thermostaten und eine Verlängerung der Hauptperiode veranlassen.

6.2.3 Rührer, der mit konstanter Geschwindigkeit arbeitet. Unterhalb des Deckels des umgebenden Thermostats sollte der Rührerschaft eine geringe Wärmeleitfähigkeit und/oder einen Abschnitt mit geringer Masse haben, um die Wärmeübertragung zum oder vom System zu minimieren; das ist besonders wichtig, wenn der Schaft eine direkte Verbindung zum Rührermotor hat. Wenn ein Kalorimetergefäß mit Abdeckung benutzt wird, sollte sich dieser Schaftabschnitt oberhalb der Abdeckung befinden.

ANMERKUNG Für einen Kalorimeter-Typ mit Wasser und Rührwerk sollte die Rührgeschwindigkeit ausreichen, um sicherzustellen, dass sich auch bei raschen Änderungen der Kalorimetertemperatur keine heißen Stellen bilden. Im Allgemeinen ist die Rührgeschwindigkeit dann geeignet, wenn die Hauptperiode höchstens 10 min dauert (siehe Anhänge A und B).

6.2.4 Thermostat (mit Wassermantel), der das Kalorimeter vollständig so umgibt, dass der Luftspalt zwischen dem Kalorimeter und dem Thermostaten etwa 10 mm groß ist.

Bei Thermostaten, die für isothermen Betrieb vorgesehen sind, muss eine ausreichend große Wassermenge verwendet werden, um thermische Störeinflüsse von außen auszugleichen. Die Temperatur sollte während der Prüfung so geregelt werden, dass die Abweichungen höchstens $\pm 0,1$ K betragen. Ein Thermostat mit passiv konstanter Temperatur („statischer Thermostat“) muss eine ausreichende Wärmekapazität haben, um die Temperaturänderung des Thermostatwassers zu begrenzen. Kriterien für ein zufriedenstellendes Verhalten für Wassermäntel dieser Art sind im Anhang B angegeben.

ANMERKUNG 1 Für den aus Metall bestehenden Isoliermantel eines statischen Thermostats sind zufriedenstellende Eigenschaften im Allgemeinen dann sichergestellt, wenn als Mantel ein breiter Ring mit einer Wasseraufnahmefähigkeit von mindestens 12,5 l verwendet wird.

ANMERKUNG 2 Kalorimeter mit einer als Wärmesperre wirkenden Dämmung werden als Kalorimeter mit „statischem“ Mantel bezeichnet.

Wenn gefordert wird, dass sich die Temperatur des Thermostats (des Wassermantels) gut an die Kalorimetertemperatur angleicht, sollte der Thermostat eine geringe Masse haben und vorzugsweise durch Tauchsieder erhitzt werden. Die Heizenergie muss so zugeführt werden, dass die Temperatur des Thermostatwassers mit Abweichungen von 0,1 K der Kalorimetertemperatur entspricht, nachdem der eingebrachte Brennstoff verbrannt wurde. Wenn bei 25 °C ein stabiler Zustand erreicht ist, darf die errechnete mittlere Drift der Temperatur des Kalorimeters 0,000 5 K/min nicht überschreiten (siehe A.3.2).

6.2.5 Temperaturmessgerät, das in der Lage ist, die Temperatur auf mindestens 0,001 K so anzuzeigen, dass Temperaturintervalle von 2 K bis 3 K auf 0,002 K oder besser bestimmt werden können. Bei der Referenztemperatur für die kalorimetrischen Messungen muss die absolute Temperatur auf 0,1 K bekannt sein. Das Temperaturmessgerät sollte im verwendeten Intervall eine lineare oder linearisierte Ansprechempfindlichkeit gegenüber Temperaturänderungen haben.

Als Alternativen zum üblichen Quecksilber-Glasthermometer sind Platinwiderstandsthermometer, Thermistoren, Quarzschwinger usw. als Temperaturmessfühler geeignet, die zusammen mit einer geeigneten Widerstandsmessbrücke, einem Nullanzeiger, einem Frequenzzähler oder anderen elektronischen Geräten die geforderte Auflösung bieten. Die kurzzeitige Wiederholpräzision für diese Art von Temperaturmessgeräten muss mindestens 0,001 K betragen. Eine langzeitige Abweichung (Drift) darf über eine Dauer von sechs Monaten einen 0,05 K entsprechenden Wert nicht überschreiten. Für Temperaturmessfühler mit linearer Ansprechempfindlichkeit (hinsichtlich der Temperatur) werden durch diese Drift weniger leicht systematische Fehler bei den kalorimetrischen Messungen verursacht als bei Messfühlern mit nicht linearer Ansprechempfindlichkeit.

Quecksilber-Glasthermometer müssen ISO 651, ISO 652, ISO 1770 oder ISO 1771 entsprechen. Um die Temperatur mit der geforderten Auflösung abzulesen, wird ein Betrachtungsgerät mit etwa 5facher Vergrößerung benötigt.

Um zu verhindern, dass die Quecksilbersäule hängen bleibt, ist ein mechanischer Schwinger geeignet, der leicht gegen das Thermometer schlägt (siehe 8.4). Falls kein Schwinger verfügbar ist, muss von Hand an das Thermometer geklopft werden, bevor die Temperatur abgelesen wird.

6.2.6 Zündkreis

Als Energiequelle muss Wechselstrom mit 6 V bis 12 V aus einem Abwärtstransformator oder Gleichstrom aus Batterien verwendet werden. Es wird empfohlen, eine Meldelampe in den Kreis einzubeziehen, um anzuzeigen, wenn Strom fließt.

Wenn die Zündung manuell ausgelöst wird, muss ein üblicherweise offener Zündschalter mit einer Feder verwendet und so angeordnet werden, dass der Bediener keinen unzulässigen Risiken ausgesetzt wird (siehe Warnung in 8.4).

6.3 Verbrennungstiegel aus Quarz, Nickel-Chrom, Platin oder einem ähnlich reaktionsträgen Werkstoff.

Der Verbrennungstiegel sollte einen Durchmesser von 15 mm bis 25 mm, einen ebenen Boden und eine Tiefe von etwa 20 mm haben. Quarztiegel sollten eine Dicke von etwa 1,5 mm haben, Metalltiegel sollten etwa 0,5 mm dick sein.

Falls verschmierte Reste von nicht verbranntem Kohlenstoff auftreten, darf ein kleiner Verbrennungstiegel mit geringer Masse aus Platin oder einer Nickel-Chrom-Legierung, beispielsweise mit einer Dicke von 0,25 mm, einem Durchmesser von 15 mm und einer Tiefe von 7 mm, verwendet werden.

6.4 Zusatzgeräte zur Druckbeaufschlagung

6.4.1 Druckregler zur Regelung des Befüllens der Bombe mit Sauerstoff.

6.4.2 Druckmessgerät (z. B. für einen Bereich von 0 MPa bis 5 MPa), um den Druck in der Bombe auf 0,05 MPa anzuzeigen.

6.4.3 Sicherheitsventil oder Berstscheibe, für einen Druck von 3,5 MPa geeignet und in die Befüllungsleitung eingebaut, um ein Überfüllen der Bombe zu verhindern.

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

6.5 Zeitmessgerät, der Minuten und Sekunden anzeigt.

6.6 Waagen

6.6.1 Waage zum Wägen der Probe, des Zünders usw. mit einer Auflösung von mindestens 0,1 mg; eine Auflösung von 0,01 mg ist zu bevorzugen und wird empfohlen, wenn die Probenmasse der Größenordnung von 0,5 g oder kleiner ist (siehe 8.2.1).

6.6.2 Waage zum Wägen des Kalorimeterwassers mit einer Auflösung von 0,5 g (sofern das exakte Wasservolumen nicht auf andere Weise in das Kalorimeter eingebracht werden kann, siehe 8.3).

6.7 Thermostat (wahlweise), um vor jeder Prüfung die Temperatur des Kalorimeterwassers auf etwa $\pm 0,3$ K auf eine zuvor festgelegte Anfangstemperatur einzustellen.

6.8 Pelletpresse, in der Lage, entweder hydraulisch oder mechanisch eine Kraft von etwa 10 t aufzubringen und geeignet zum Pressen eines Pellets mit einem Durchmesser von etwa 13 mm und einer Masse von $(1,0 \pm 0,1)$ g.

7 Probenvorbereitung

Proben für die Bestimmung des Energieinhalts müssen nach prEN 14778-1 entnommen und vom Laboratorium in dichten, luftverschlossenen Behältern oder Verpackungen erhalten werden. Die zur Bestimmung des Energieinhalts verwendete Biobrennstoff-Probe muss die allgemeine Analysenprobe (zerkleinert, dass sie durch ein Prüfsieb mit einer Öffnungsweite von 1,0 mm hindurchpasst) sein, die nach dem in prEN 14780, *Feste Biobrennstoffe — Verfahren zur Probenherstellung*, angegebenen Verfahren hergestellt ist. Für viele Biobrennstoffe wird möglicherweise ein Sieb mit einer Öffnungsweite kleiner 1,0 mm (0,5 mm oder 0,25 mm) benötigt, um die erforderliche Wiederholpräzision und eine vollständige Verbrennung sicherzustellen.

Weil feste Biobrennstoffe eine geringe Dichte haben, müssen sie in Pelletform geprüft werden. Ein Pellet mit einer Masse von $(1,0 \pm 0,1)$ g wird mit einer geeigneten Kraft so gepresst, dass eine kompakte, unzerbrechliche Probe hergestellt wird. Die Prüfung darf aber auch an Pulver durchgeführt werden, das in einen Verbrennungsbehälter oder eine -kapsel eingebracht wird.

Die Probe muss gut gemischt werden und einen Wassergehalt aufweisen, der sich ausreichend an die Laboratmosphäre angeglichen hat. Der Wassergehalt der zur Bestimmung des Energieinhalts vorgesehenen Probe muss entweder zeitgleich mit der Wägung ermittelt werden, oder die Probe muss in einem kleinen, gut verschlossenen Behälter aufbewahrt werden, bis der Wassergehalt bestimmt wird, um entsprechende Berichtigungen hinsichtlich des Wassergehalts in der Analysenprobe zu ermöglichen.

Der Wassergehalt der Analysenprobe muss nach dem Verfahren durchgeführt werden, das in EN 14774-3, *Feste Biobrennstoffe — Bestimmung des Wassergehaltes — Ofentrocknung — Teil 3: Wassergehalt in allgemeinen Analysenproben*, festgelegt ist.

8 Kalorimetrisches Verfahren

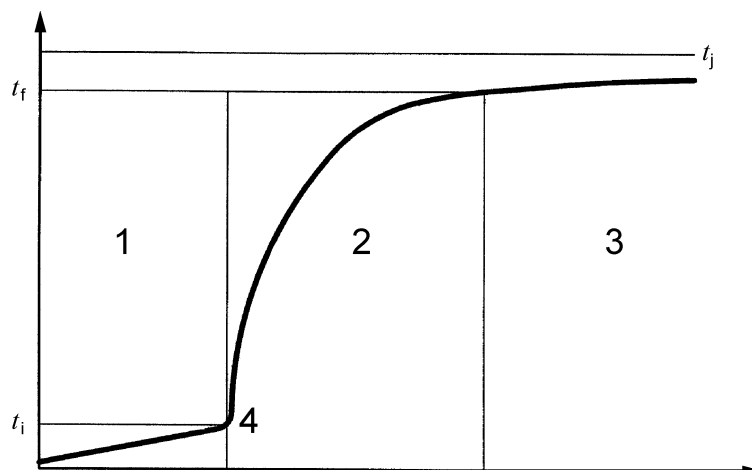
8.1 Allgemeines

Die kalorimetrische Bestimmung besteht aus zwei getrennten Prüfungen: Verbrennung der Kalibriersubstanz (Benzoessäure) und Verbrennung des Biobrennstoffes, wobei für beide Verbrennungen gleiche Bedingungen festgelegt sind. Für beide Prüfungen wird im Wesentlichen das gleiche kalorimetrische Verfahren verwendet. Die Übereinstimmung der Verfahren muss unbedingt gefordert werden, um systematische Abweichungen berichtigen zu können, die z. B. durch unbeaufsichtigte und bei Auswertung des berichtigten Temperaturanstiegs θ nicht berücksichtigte Wärmelecks verursacht werden.

Die Prüfung besteht in der quantitativen Durchführung einer Verbrennungsreaktion (in Sauerstoff unter hohem Druck in der Bombe), bei der definierte Verbrennungsprodukte entstehen, und in der Messung der Temperaturänderung, die durch den gesamten in der Bombe ablaufenden Prozess verursacht wird.

Die zur Bewertung des berichtigten Temperaturanstiegs θ erforderlichen Temperaturmessungen werden, wie im Bild 2 dargestellt, während einer Vorperiode, einer Hauptperiode (Reaktionsperiode) und einer Nachperiode vorgenommen. Bei Verwendung eines adiabatischen Kalorimeters brauchen Vor- und Nachperiode im Prinzip nur so lange zu dauern, bis die Anfangs- (Zünd-) bzw. die Endtemperatur ermittelt ist (siehe Anhang A). Bei isoperibol arbeitenden Kalorimeter-Typen (mit isothermem Mantel) und bei Kalorimeter-Typen mit „statischem“ Mantel dienen Vor- und Nachperiode dazu, die Wärmeaustausch-Eigenschaften für das Kalorimeter zu ermitteln, die benötigt werden, um während der Hauptperiode, wenn die Verbrennung stattfindet, eine exakte Berichtigung für den Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und dem Thermostaten zu ermöglichen. Vor- und Nachperiode müssen in diesen Fällen eine längere Dauer haben; siehe Anhang B.

Während einer Prüfung muss die Rührleistung konstant gehalten werden, woraus die Forderung nach einer konstanten Rührgeschwindigkeit resultiert. Eine zu hohe Rührgeschwindigkeit führt zu einer unerwünscht hohen Rührleistung, die schwierig konstant zu halten ist. Ein unruhig laufender Rührer verursacht häufig kurzzeitige, aber signifikante Schwankungen der Rührleistung.



Legende

t_t	Temperatur	1	Vorperiode
t_i	Zeit	2	Hauptperiode
t_j	Manteltemperatur	3	Nachperiode
		4	Zündtemperatur

Bild 2 — Zeit-Temperatur-Kurve (isoperibol arbeitendes Kalorimeter)

Während der Verbrennung werden Oberteil und Abdeckung merklich heißer als andere Teile der Bombe, und es ist wichtig, dass das über der Abdeckung befindliche Wasser gut durchgerührt wird, um im Kalorimeterwasser während des raschen Anstiegs der Temperatur die Temperaturgradienten verhältnismäßig klein zu halten. In aneroiden Systemen wird durch die jeweilige Gestaltung bestimmt, in welchem Umfang sich heiße Stellen entwickeln können (siehe Anhang C).

Es kann sein, dass bestimmte Biobrennstoffe stets unvollständig verbrennen, „explodieren“ und/oder Rückstände erzeugen, die signifikante Mengen der unverbrannten Probe oder Ruß enthalten. In den meisten Fällen kann eine saubere Verbrennung erreicht werden, indem eine bekannte Menge eines Verbrennungshilfsmittels (z. B. Benzoesäure, *n*-Dodecan oder Paraffinöl) zugegeben wird, durch Verwendung von Verbrennungsbehältern oder -kapseln oder von Baumwollzündern oder indem kein destilliertes Wasser in die Bombe eingefüllt oder beim Einleiten des Sauerstoffs in die Bombe ein geringerer Druck verwendet wird.

Das Verbrennungshilfsmittel muss chemisch stabil sein, eine bekannte Zusammensetzung und Reinheit aufweisen, einen geringen Dampfdruck und eine exakt bestimmte Verbrennungswärme haben; die Verbrennungswärme sollte für das jeweils verwendete Material mit Abweichungen von 0,10 % bekannt sein. Die verwendete Menge sollte auf die Mindestmenge begrenzt werden, die erforderlich ist, um eine vollständige Verbrennung der Probe zu erreichen. Die Menge der eingesetzten Verbrennungshilfe sollte nicht diejenige Menge überschreiten, durch deren Verbrennung die Hälfte der gesamten Verbrennungswärme in einer Prüfung erzeugt wird. Das optimale Verhältnis Probe/Verbrennungshilfsmittel hängt von den Eigenschaften des Brennstoffes ab und muss experimentell bestimmt werden.

Die Masse des Verbrennungshilfsmittels muss so exakt wie möglich bestimmt werden, damit ihr Betrag richtig berücksichtigt werden kann; dies ist besonders dann wichtig, wenn Kohlenwasserstoff verwendet wird, da seine spezifische Verbrennungswärme beträchtlich höher als die des Biobrennstoffes ist.

8.2 Vorbereitung der Bombe zur Messung

8.2.1 Allgemeines Verfahren

Die in Pelletform vorliegende Probe bzw. der/die mit der pulverförmigen Probe befüllte Verbrennungsbehälter/-kapsel ist im Verbrennungstiegel auf 0,01 % oder besser zu wägen. Bei Proben mit einer Masse von 1 g (siehe 9.2 und 10.2) ist folglich die Wägung auf 0,1 mg durchzuführen. Der Brennzünder und/oder das Zündkabel sind/ist entweder mit einer dem Wägen der Probe vergleichbaren Präzision zu wägen, oder ihre Masse ist für alle Prüfungen innerhalb der festgelegten Grenzen konstant zu halten (siehe 9.4 und 9.6.1).

Das Zündkabel ist straff zwischen den Elektroden in der Bombe anzubringen (siehe auch Anmerkung in diesem Abschnitt). Der Widerstand des Zündkreises der Bombe ist zu überprüfen; bei den meisten Bomben sollte der Widerstand bei einer Messung zwischen den Anschlussklemmen außen am oberen Ende der Bombe oder zwischen der Anschlussklemme für die isolierte Elektrode und dem oberen Ende der Bombe 5 Ω bis 10 Ω nicht überschreiten.

Zünder und Zündkabel sind fest miteinander zu verbinden (falls notwendig, siehe Anmerkung in diesem Abschnitt), der Verbrennungstiegel ist in seine Halterung einzusetzen, und zwischen dem Zünder und der Pelletprobe oder der Kapsel ist ein Kontakt herzustellen. Es ist sicherzustellen, dass der Verbrennungstiegel in der fertig zusammengebauten Bombe symmetrisch zur umgebenden Wand der Bombe angeordnet ist.

ANMERKUNG Wenn das Zündkabel sowohl brennbar als auch elektrisch leitend ist, darf ein alternatives Verfahren verwendet werden. Ein längeres Stück Kabel, aus dem eine offene Schlaufe gebildet werden kann, wird mit den Elektroden verbunden. Nach Einsetzen des Verbrennungstiegels wird die Schlaufe mit der Pelletprobe oder der Kapsel in Kontakt gebracht. (In einigen Fällen ist der Zündprozess besser zu überprüfen, wenn das Kabel in einem kleinen Abstand über der Pelletprobe angeordnet wird.) Es sollte darauf geachtet werden, dass kein Kontakt zwischen Zündkabel und Verbrennungstiegel entsteht, besonders dann, wenn ein Metalltiegel verwendet wird, weil dadurch ein Kurzschluss im Zündkreis entstehen würde. Bei diesem Verfahren ist ein separater Zünder überflüssig. Der Widerstand des Zündkreises der Bombe wird nur geringfügig erhöht. Eine ausführlichere Beschreibung der Bombenvorbereitung ist den Herstelleranweisungen zu entnehmen.

In die Bombe ist eine bestimmte Menge destillierten Wassers einzufüllen. Für die Kalibrierung und für die Bestimmungen muss stets die exakt gleiche Wassermenge verwendet werden (siehe 9.2.1 und 9.2.2). Für die Verbrennung von Biobrennstoffen gilt grundsätzlich, dass $(1,0 \pm 0,1)$ ml destilliertes Wasser in die Bombe eingefüllt wird. Bei einigen Biobrennstoffen (und einigen Kalorimetern) kann eine vollständige Verbrennung auch ohne destilliertes Wasser in der Bombe oder durch Verwendung von Verbrennungshilfen erreicht werden. In einigen Fällen könnte die vollständige Absorption der gasförmigen Verbrennungsprodukte eine größere Menge von destilliertem Wasser (z. B. 5 ml) erfordern.

Nachdem die Bombe zusammengebaut ist, ist sie entweder ohne Verdrängung der ursprünglich vorhandenen Luft allmählich mit Sauerstoff bis zu einem Druck von $(3,0 \pm 0,2)$ MPa zu beaufschlagen oder (bei geöffnetem Auslassventil, siehe Anweisungen der Hersteller) etwa 30 s mit Sauerstoff durchzuspülen, das Ventil ist langsam zu schließen, und die Bombe ist dann mit Sauerstoff bis zu einem Druck von $(3,0 \pm 0,2)$ MPa zu beaufschlagen. Sowohl für die Kalibrierung als auch für die Bestimmungen muss das gleiche Verfahren angewendet werden. Falls in der Bombe versehentlich ein Sauerstoffdruck von mehr als 3,3 MPa erzeugt wurde, ist diese Prüfung ungültig, und es muss eine neue Prüfung begonnen werden.

WARNUNG — Während der Druckbeaufschlagung darf nicht über die Bombe hinübergereicht werden.

Die Bombe ist nun einsatzbereit und kann in das Kalorimetergefäß eingesetzt werden.

8.2.2 Verwendung von Verbrennungshilfen

Flüssige Verbrennungshilfen: Nachdem die Masse der Pelletprobe bestimmt wurde, muss das flüssige Verbrennungshilfsmittel tropfenweise auf die im Verbrennungstiegel angeordnete Pelletprobe gegeben werden (wobei genügend Zeit zu lassen ist, damit die Flüssigkeit absorbiert wird); die zugefügte Menge muss durch Wägen exakt bestimmt werden.

Feste Verbrennungshilfen: Die Verwendung fester Verbrennungshilfen (empfohlen wird Benzoesäure) ist nur dann ratsam, wenn Verbrennungsbehälter oder -kapseln benutzt werden (es könnte schwierig sein, vor dem Pressen der Pelletprobe eine homogene Mischung von Probe und Verbrennungshilfe zu erreichen).

Verbrennungsbehälter oder -kapseln: Verbrennungskapseln oder -behälter (aus Gelatine, Acetobutyrat oder Polyethylen) oder Verbrennungstiegel mit exakt bekanntem Energieinhalt können nach den Anweisungen der Hersteller als Verbrennungshilfsmittel verwendet werden (allein oder zusammen mit z. B. Benzoesäure). Sie müssen vor dem Einfüllen der Probe (siehe auch 8.1) exakt gewogen werden. Bevor die Prüfung durchgeführt wird, müssen Probe und Verbrennungshilfe, z. B. Benzoesäure, im Verbrennungsbehälter bzw. in der Verbrennungskapsel vorsichtig vermischt werden.

8.3 Zusammenbau des Kalorimeters

Das zum Einfüllen in das Kalorimeter vorgesehene Wasser ist auf $\pm 0,3$ K auf die ausgewählte Anfangstemperatur zu erwärmen, dann ist die erforderliche Wassermenge in das Kalorimetergefäß einzufüllen. Bei allen Prüfungen muss im Kalorimetergefäß die gleiche Menge Wasser mit Grenزابweichungen von höchstens 0,5 g verwendet werden (siehe 9.6.1). Es ist sicherzustellen, dass die Außenfläche des Kalorimetergefäßes trocken und sauber ist, bevor es in den Thermostaten eingebracht wird. Die Bombe ist in das Kalorimetergefäß einzusetzen, nachdem das Kalorimetergefäß (mit der richtigen Menge Wasser) in den Thermostaten eingebracht wurde.

Alternativ darf das System auf der Grundlage einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters (siehe 9.6.2) betrieben werden. In diesem Fall wird die Bombe in das Kalorimetergefäß eingesetzt, bevor Gefäß und Wasser gewogen werden. Die Gesamtmasse des Kalorimetergefäßes mit der zusammengebauten Bombe und dem Kalorimeterwasser muss dann bei allen Prüfungen mit Grenزابweichungen von höchstens 0,5 g konstant bleiben.

Das fertig zusammengebaute Kalorimeter muss so viel Wasser enthalten, dass die ebene Oberfläche der Oberseite und die Abdeckung der Bombe ausreichend von Wasser bedeckt sind.

ANMERKUNG Wenn die effektive Wärmekapazität in der Größenordnung von 10 kJ/K liegt, ist es angebracht, das Wasser auf 0,5 g zu wägen.

Die Bombe ist auf Gasleckstellen zu überprüfen, sobald ihre Oberseite mit Wasser bedeckt ist. Falls die Gasventile nicht vollständig untergetaucht sind, ist zur Lecksuche ein Tropfen Wasser auf die nicht eingetauchte Öffnung zu bringen. Die Leitungen für den Zündkreis sind anzuschließen, und das Thermometer ist einzusetzen.

WARNUNG — Falls Gas aus der Bombe entweicht, ist die Prüfung abubrechen, die Leckursache zu beseitigen und von vorn zu beginnen. Das ist erforderlich, weil Leckstellen eine Gefährdung darstellen und außerdem unvermeidlich zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

Kühlwasser, Temperaturregler, Rührer usw. werden eingeschaltet und entsprechend den Angaben im jeweiligen Gerätehandbuch eingestellt. Es ist sicherzustellen, dass der Kalorimeterrührer ordnungsgemäß arbeitet. Üblicherweise ist eine Dauer von etwa 5 min erforderlich, damit das zusammengebaute und in den Thermosaten oder in den Mantel eingebrachte Kalorimeter unabhängig von der Art des verwendeten Kalorimeters einen stabilen Zustand erreicht. Die Kriterien dafür, wann der stabile Zustand erreicht wurde, hängen vom Arbeitsprinzip des Kalorimeters ab (siehe Anhänge A und B).

8.4 Verbrennungsreaktion und Temperaturmessungen

Sobald das Kalorimeter unter stabilen Bedingungen arbeitet, ist mit den Temperaturablesungen auf mindestens 0,001 K zu beginnen. Im Allgemeinen sind Ablesungen in Abständen von 1 min ausreichend, um die Driftrate der Vorperiode festzustellen oder die ordnungsgemäße Funktionsweise eines adiabatischen Systems zu überprüfen. Wenn für die Temperaturmessungen ein Quecksilber-Glasthermometer verwendet wird, ist über eine Zeit von etwa 10 s vor jeder Ablesung leicht gegen das Thermometer zu klopfen; es ist darauf zu achten, dass bei der Temperaturablesung Parallaxenfehler vermieden werden.

Am Ende der Vorperiode, wenn die Anfangstemperatur t_i erreicht wurde, wird die Verbrennung durch Zünden des Zünders gestartet. Der Schalter ist nur für die Dauer zu betätigen, die zum Zünden des Zünders erforderlich ist. Üblicherweise wird der Strom automatisch unterbrochen, wenn das Zündkabel zu brennen beginnt oder teilweise schmilzt. Solange der Widerstand des Zündkreises der Verbrennungsbombe den üblichen niedrigen Wert nicht überschreitet, ist die zum Auslösen der Reaktion erforderliche elektrische Energie so gering, dass sie nicht gesondert gemessen und berücksichtigt werden muss.

WARNUNG — Während des Zündens und 20 s nach dem Zünden darf sich kein Körperteil über dem Kalorimeter befinden.

Die Temperatur ist weiterhin in Abständen von 1 min abzulesen. Die Zeit, die t_i entspricht, kennzeichnet den Beginn der Hauptperiode. Während der ersten Minuten der Verbrennung der eingebrachten Probe, in denen die Temperatur rasch ansteigt, sind Ablesungen auf 0,02 K angemessen. Im weiteren Prüfverlauf ist, sobald durchführbar, jedoch spätestens 5 min nach Beginn der Hauptperiode, mit der Ablesung der Temperaturen auf mindestens 0,001 K fortzufahren. Kriterien für die Dauer von Vor-, Haupt- und Nachperiode und damit für die Gesamtanzahl der erforderlichen Temperaturablesungen werden in den Anhängen A und B angegeben.

8.5 Analyse der Verbrennungsprodukte

Am Ende der Nachperiode, nachdem alle erforderlichen Temperaturablesungen vorgenommen wurden, ist die Bombe aus dem Kalorimeter zu entnehmen, der Druck allmählich (nach den Anweisungen im Herstellerhandbuch) zu verringern und die Bombe zu demontieren. Das Innere der Bombe, der Verbrennungstiegel und alle festen Rückstände sind sorgfältig auf Anzeichen einer unvollständigen Verbrennung zu untersuchen. Die Prüfung ist ungültig, wenn Teile der Probe nicht verbrannt oder Rußablagerungen sichtbar sind. Alle in die Verbrennungsreaktion nicht einbezogenen Teile des Brennzünders sind zu entnehmen und auszumessen.

ANMERKUNG Ein weiteres Anzeichen für eine unvollständige Verbrennung ist das Vorhandensein von Kohlenstoffmonoxid im Bombengas. Bei einer langsamen Freisetzung des Gases wird mit Hilfe eines geeigneten Nachweisgerätes das Vorhandensein von Kohlenstoffmonoxid nachgewiesen und seine Konzentration angezeigt. Eine Menge von 0,1 ml/l Kohlenstoffmonoxid im Verbrennungsgas einer 300-ml-Bombe entspricht einer Abweichung von etwa 10 J.

Der Inhalt der Bombe ist quantitativ in einem Becher mit destilliertem Wasser auszuwaschen. Es ist sicherzustellen, dass die Unterseite der Bombenabdeckung, die Elektroden und die Außenseite des Verbrennungstiegels ebenfalls abgewaschen werden.

Bei Kalibrierungen ist die gebildete Salpetersäure aus dem vereinigten Bomben-Waschwasser entweder durch Ionenchromatographie (als Nitrat) nach EN ISO 10304-1 zu bestimmen, oder das vereinigte Waschwasser ist auf etwa 50 ml zu verdünnen und auf Salpetersäure zu untersuchen, z. B. durch Titration mit Natriumhydroxidlösung (5.4.3) bis zu einem pH-Wert von etwa 5,5 oder unter Verwendung von Methylorange-Mischindikatorlösung (5.4.5).

Wenn den Korrekturen für „Schwefel“ und/oder Salpetersäure die im Bombenprozess tatsächlich gebildeten Mengen zugrunde liegen, wird das nach den Verbrennungen von Brennstoff anfallende Bomben-Waschwasser nach dem Ablauf analysiert, der in den nächsten drei Abschnitten (Verfahren a) bis c)) beschrieben wird, oder nach einem äquivalenten Verfahren. Falls der Schwefelgehalt des Biobrennstoffes und die Korrektur für Salpetersäure bekannt sind, darf die Analyse der endgültigen Bombenflüssigkeit entfallen (siehe 10.1).

- a) Die gebildete Salpeter- und Schwefelsäure sind durch Ionenchromatographie (als Nitrat bzw. Sulfat) nach EN ISO 10304-1 zu bestimmen;
- b) das vereinigte Bomben-Waschwasser ist auf etwa 100 ml zu verdünnen. Das Waschwasser ist zum Sieden zu bringen, um Kohlenstoffdioxid auszutreiben und die noch heiße Lösung mit Bariumhydroxidlösung (5.4.1) unter Verwendung von Phenolphthaleinlösung (5.4.6) als Indikator zu titrieren. Dann sind 20,0 ml Natriumcarbonatlösung (5.4.2) zuzugeben, die warme Lösung ist zu filtrieren und der Niederschlag mit destilliertem Wasser zu waschen. Nach Abkühlung ist das Filtrat mit Salzsäurelösung (5.4.4) unter Verwendung von Methylorange-Mischindikatorlösung (5.4.5) und unter Vernachlässigung des durch Phenolphthalein hervorgerufenen Farbwechsels zu titrieren;
- c) falls der Schwefelgehalt des Biobrennstoffes bekannt ist, kann das zum Sieden gebrachte Bomben-Waschwasser noch heiß nach einem vereinfachten Verfahren mit Natriumhydroxidlösung (5.4.3) unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator (5.4.6) titriert werden.

8.6 Berichtigter Temperaturanstieg θ

8.6.1 Beobachteter Temperaturanstieg

Der **beobachtete Temperaturanstieg** $t_f - t_i$ ist die Differenz aus der Temperatur am Ende der Hauptperiode, t_f , und der Anfangs- oder Zündtemperatur t_i .

8.6.2 Isoperibol arbeitende Kalorimeter und Kalorimeter mit „statischem“ Mantel

Zusätzlich zu dem durch die Prozesse in der Verbrennungsbombe bewirkten Temperaturanstieg enthält der beobachtete Temperaturanstieg Anteile, die sich aus dem Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und dem Thermostaten und aus der Rührleistung ergeben. Eine Berücksichtigung dieses Wärmeaustausches erfolgt durch die so genannte Wärmeleckkorrektur Δt_{ex} , die auch den durch die Rührleistung beigesteuerten Anteil einschließt, d. h.

$$t_f - t_i = \theta + \Delta t_{\text{ex}} \quad (1)$$

und folglich

$$\theta = (t_f - t_i) - \Delta t_{\text{ex}} \quad (2)$$

Der Term Δt_{ex} kann auf verschiedene Weise bewertet werden. Die am häufigsten angewendeten Verfahren gehen auf Regnault-Pfaundler und auf die Extrapolation nach Dickinson zurück.

ANMERKUNG 1 Bei der Regnault-Pfaundler-Methode werden automatisch Veränderungen der Beziehung zwischen Zeit und Temperatur für unterschiedliche Probenarten berücksichtigt, sodass es die zuverlässigere Methode darstellt.