

DIN EN 15400

ICS 75.160.10

Ersatz für
DIN CEN/TS 15400:2007-01**Feste Sekundärbrennstoffe –
Bestimmung des Brennwertes;
Deutsche Fassung EN 15400:2011**

Solid recovered fuels –
Determination of calorific value;
German version EN 15400:2011

Combustibles solides de récupération –
Détermination du pouvoir calorifique;
Version allemande EN 15400:2011

Gesamtumfang 64 Seiten

Normenausschuss Materialprüfung (NMP) im DIN

Nationales Vorwort

Das Dokument EN 15400:2011 wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SFS (Finnland) gehalten wird.

Das zuständige deutsche Gremium ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-83 AA „Sekundärbrennstoffe“ im Normenausschuss Materialprüfung (NMP).

Für die in diesem Dokument zitierten Internationalen Normen wird im Folgenden auf die entsprechenden Deutschen Normen hingewiesen:

ISO 1770 siehe DIN 12778

ISO 1928 siehe DIN 51900-1

ISO 5725-5 siehe DIN ISO 5725-5

Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 15400:2007-01 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Vornormcharakter aufgehoben;
- b) Festlegung bzw. Empfehlung zur Wiederhol- bzw. Vergleichgrenze gestrichen;
- c) Ergebnisse von Ringversuchen informativ als Anhang I ergänzt;
- d) Inhalt redaktionell überarbeitet.

Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 15400: 2007-01

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

DIN 12778, *Laborgeräte aus Glas — Laborthermometer, Skalenwerte 1 °C und 2 °C*

DIN 51900-1, *Prüfung fester und flüssiger Brennstoffe — Bestimmung des Brennwertes mit dem Bomben-Kalorimeter und Berechnung des Heizwertes — Teil 1: Allgemeine Angaben, Grundgeräte, Grundverfahren*

DIN ISO 5725-5, *Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision) von Messverfahren und Messergebnissen — Teil 5: Alternative Methoden für die Ermittlung der Präzision eines vereinheitlichten Messverfahrens*

— Leerseite —

Deutsche Fassung

Feste Sekundärbrennstoffe — Bestimmung des Brennwertes

Solid recovered fuels —
Determination of calorific value

Combustibles solides de récupération —
Détermination du pouvoir calorifique

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 22. Januar 2011 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-CENELEC 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 Management-Zentrum 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, Kroatien, 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	3
Einleitung.....	4
1 Anwendungsbereich	5
2 Normative Verweisungen	5
3 Begriffe	5
4 Kurzbeschreibung	6
5 Reagenzien	7
6 Geräte.....	8
7 Probenvorbereitung.....	11
8 Kalorimetrisches Verfahren	12
9 Kalibrierung.....	18
10 Brennwert	24
11 Präzision	28
12 Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck	29
13 Prüfbericht.....	30
Anhang A (normativ) Adiabatische Bombenkalorimeter	31
Anhang B (normativ) Isoperibol arbeitende Bombenkalorimeter und Bombenkalorimeter mit statischem Mantel.....	35
Anhang C (normativ) Automatische Bombenkalorimeter.....	40
Anhang D (informativ) Checklisten für Projektierung und Verfahrensabläufe von Verbrennungsversuchen	43
Anhang E (informativ) Beispiele zur Veranschaulichung der in dieser Europäischen Norm verwendeten wichtigsten Berechnungen bei Anwendung eines automatischen (adiabatischen) Bombenkalorimeters für die Bestimmungen	48
Anhang F (informativ) Liste der in dieser Europäischen Norm verwendeten Formelzeichen	52
Anhang G (informativ) Stichwortverzeichnis	54
Anhang H (informativ) Flussbild für eine Routine-Brenn-/Heizwertbestimmung	57
Anhang I (informativ) Ergebnisse des Ringversuches	58
Literaturhinweise	60

Vorwort

Dieses Dokument (EN 15400:2011) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundär-brennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SFS gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis September 2011, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis September 2011 zurückgezogen werden.

Dieses Dokument ersetzt CEN/TS 15400:2006.

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

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Gegenüber CEN/TS 15400:2006 wurden im Wesentlichen folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Festlegung bzw. Empfehlung zur Wiederhol- bzw. Vergleichgrenze gestrichen;
- b) Ergebnisse von Ringversuchen informativ als Anhang I ergänzt;
- c) gesamtes Dokument redaktionell überarbeitet.

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, Kroatien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

Einleitung

WARNUNG — Durch die exakte Einhaltung aller Festlegungen in diesem Dokument 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.

Diese Europäische Norm beruht auf ISO 1928 und EN 14918 und wurde in Bezug auf feste Sekundärbrennstoffe in Form einiger Ergänzungen und Änderungen angepasst, die spezifisch für die Eigenschaften von festen Sekundärbrennstoffen sind.

Bei der Verbrennung der zu untersuchenden Probe wird als Prüfergebnis der Brennwert bei konstantem Volumen ermittelt, der dadurch gekennzeichnet ist, dass das gesamte Wasser in den Verbrennungsprodukten in flüssigem Zustand vorliegt. In der Praxis werden feste Sekundärbrennstoffe 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 wird aus der wirksamen Verbrennungswärme der Heizwert des Brennstoffes bei konstantem Druck berechnet. Der Heizwert bei konstantem Volumen kann ebenfalls angewendet werden; es werden Gleichungen zur Berechnung beider Werte angegeben.

Die zur Kalibrierung und zur Verbrennung von festen Sekundärbrennstoffen allgemein anzuwendenden Prinzipien und Verfahren sind im normativen Text dargelegt, während Prinzipien und Verfahren im Zusammenhang mit der Anwendung spezieller Kalorimeter-Typen in den Anhängen A bis C festgelegt sind. Anhang D enthält eine Checkliste zur Durchführung der Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen unter Anwendung bestimmter Kalorimeter-Typen. Im Anhang E werden Berechnungsbeispiele angegeben.

1 Anwendungsbereich

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

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 15296, *Feste Biobrennstoffe — Umwandlung von Analysenergebnissen einer Bezugsbasis in Ergebnisse mit anderer Bezugsbasis*

EN 15357:2011, *Feste Sekundärbrennstoffe — Terminologie, Definitionen und Beschreibungen*

EN 15358, *Feste Sekundärbrennstoffe — Qualitätsmanagementsysteme — Besondere Anforderungen für die Anwendung bei der Herstellung von festen Sekundärbrennstoffen*

EN 15414-3, *Feste Sekundärbrennstoffe — Bestimmung des Wassergehaltes unter Verwendung des Verfahrens der Ofentrocknung — Teil 3: Wassergehalt in gewöhnlichen Analysenproben*

EN 15440, *Feste Sekundärbrennstoffe — Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse*

EN 15443, *Feste Sekundärbrennstoffe — Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben*

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)*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 15357:2011 und die folgenden Begriffe.

3.1

Brennwert bei konstantem Volumen

absoluter Wert für die in Joule angegebene spezifische Verbrennungswärme, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit eines festen Sekundärbrennstoffes 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 und mit Kohlenstoffdioxid gesättigt (im Gleichgewicht mit Wasserdampf) 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 Verbrennungswärme, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit des festen Sekundärbrennstoffes 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 die übrigen 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 festen Sekundärbrennstoffes 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 die übrigen Verbrennungsprodukte analog zur Brennwertbestimmung gebildet werden, die alle bei Referenztemperatur vorliegen

3.4

Referenztemperatur

in der Thermochemie international festgelegte Referenztemperatur von 25 °C als Referenztemperatur für die Bestimmung des Brenn- und Heizwertes eingeführt (siehe 8.7)

ANMERKUNG Der Brenn- bzw. Heizwert für feste Sekundärbrennstoffe zeigt eine nur geringe Temperaturabhängigkeit (kleiner 1 J/(g · K)).

3.5

effektive Wärmekapazität des Kalorimeters

Wärmemenge, 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 Eine Berichtigung des insgesamt beobachteten Temperaturanstiegs wird durchgeführt, um Wärmeaustausch, Rührleistung usw. zu berücksichtigen (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 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 (Wärme), bezogen auf eine dieser beliebig ausgewählten alternativen Einheiten, angegeben werden. Kriterien für die geforderte Linearität und Übereinstimmung der Bedingungen bei Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen werden in 9.3 angegeben.

ANMERKUNG 3 Eine Auflistung der verwendeten Formelzeichen und ihrer Definitionen ist im Anhang F angegeben.

4 Kurzbeschreibung

4.1 Brennwert

Eine eingewogene Menge der Analysenprobe eines festen Sekundärbrennstoffes 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 in den festen Sekundärbrennstoffen. Der entsprechende Einfluss der Energiedifferenz zwischen wässriger Salzsäure und Chlorwasserstoffgas wird bei festen Sekundärbrennstoffen vernachlässigt.

ANMERKUNG Der entsprechende Einfluss der Energiedifferenz zwischen wässriger Salzsäure und Chlorwasserstoffgas hängt von den Kenngrößen der Probe ab: z. B. dem Gehalt an anorganisch und organisch gebundenem Chlor, der Mineralstoffzusammensetzung und dem tatsächlichen pH-Wert in der Bombenflüssigkeit. Derzeit stehen keine Werte für die Berichtigung hinsichtlich Chlor zur Verfügung. Es sollte beachtet werden, dass ein extrem hoher Chlorgehalt in der Versuchsprobe, z. B. aufgrund von PVC-Anteilen, den Heizwert wesentlich beeinflussen kann.

4.2 Heizwert

Die Heizwerte für feste Sekundärbrennstoffe 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 einen Volumenanteil bis zu 4 % Wasserstoff enthalten.

5.2 Zündeinrichtung

5.2.1 Zünddraht, 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 festgelegt ist.

5.2.2 Zünder, aus weißem Baumwollzellstoff oder, falls gefordert, aus einem gleichwertigen Material (siehe Anmerkung 1 in 8.2.1).

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

5.4 Maßlösungen 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-Mischindikatorlösung, 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 Benzoesäure, in kalorimetrischer Standardqualität, zertifiziert durch eine anerkannte Zertifizierungsstelle (oder mit einer eindeutig auf eine anerkannte Zertifizierungsstelle rückführbaren Zertifizierung).

ANMERKUNG 1 Benzoesäure ist die einzige Substanz, die zur Kalibrierung eines Sauerstoff-Bombenkalorimeters empfohlen wird. Zur Überprüfung der Gesamtzuverlässigkeit der kalorimetrischen Messungen werden bestimmte Prüfschubstanzen, z. B. *n*-Dodecan, verwendet. Diese Prüfschubstanzen dienen in erster Linie dem Nachweis, dass durch bestimmte Eigenschaften einer Probe, z. B. durch ihre Verbrennungsrate oder ihre chemische Zusammensetzung, keine systematische Abweichung in die Ergebnisse eingebracht wird.

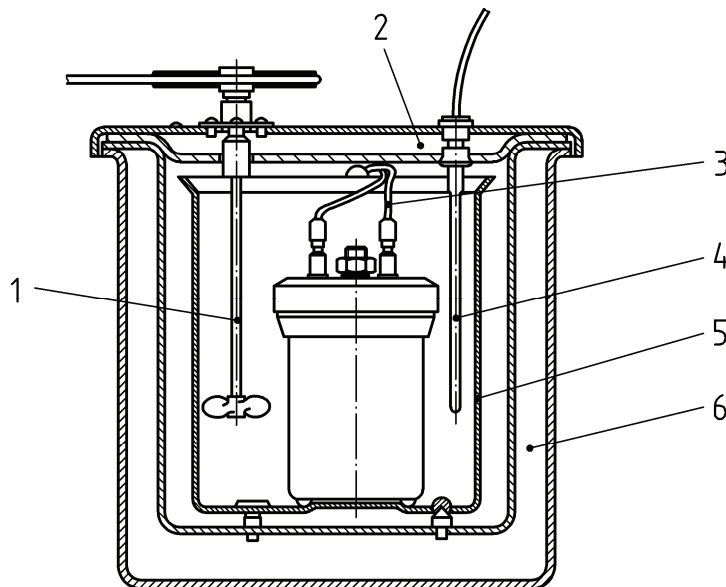
ANMERKUNG 2 Die Benzoesäure wird in Form von Pastillen verbrannt. Üblicherweise wird die Benzoesäure weder getrocknet noch auf andere Weise behandelt, sondern nur in Pastillenform gepresst; Angaben sind im Prüfzertifikat enthalten. Bei einer relativen Feuchte kleiner 90 % absorbiert die Benzoesäure keine 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 ist, 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 (6.2.1), dem Kalorimetergefäß (6.2.2) (mit oder ohne Deckel), einem Rührer (6.2.3) 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 (6.2.4). Die Art und Weise der Temperaturregelung im Thermostaten legt das Arbeitsprinzip der Apparatur und damit die Strategie zur Bewertung des berichtigten Temperaturanstiegs fest.



Legende

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1 Rührer (6.2.3) | 4 Thermometer |
| 2 Deckel für den Thermostaten | 5 Kalorimetergefäß (6.2.2) |
| 3 Zündkabel | 6 Thermostat (6.2.4) |

Bild 1 — Bombenkalorimeter mit einem Thermostaten in klassischer Ausführung

In aneroiden (ohne Fluid arbeitenden) Systemen sind 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 dieser Europäischen Norm 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. 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 dieser Europäischen Norm geeignet sind, werden in 6.2 bis 6.8 beschrieben.

6.2 Kalorimeter mit Thermostat

6.2.1 Verbrennungsbombe, in der Lage, 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 festen Sekundärbrennstoffe 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 Abrieb und Verschleiß überprüft 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.

6.2.2 Kalorimetergefäß, aus Metall, mit hochglänzender Außenfläche und zur Aufnahme von so viel Wasser geeignet, dass die 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, mit konstanter Geschwindigkeit arbeitend. Unterhalb der Abdeckung des umgebenden Thermostats (6.2.4) 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 (6.2.2) 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 zufrieden stellendes Verhalten für Wassermäntel dieser Art werden im Anhang B angegeben.

ANMERKUNG 1 Für den aus Metall bestehenden Isoliermantel eines statischen Thermostats sind zufrieden stellende 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 anstelle eines temperaturgeregelten Wassermantels werden als Kalorimeter mit „statischem“ Mantel bezeichnet.

Wenn gefordert wird, dass sich die Temperatur des Thermostats (des Wassermantels) gut an die Kalorimeter-temperatur 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, in der Lage, 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-Glas thermometer 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 Wiederholgenauigkeit 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. Bei (Temperatur-)Messfühlern mit linearer Ansprechempfindlichkeit werden durch diese Drift weniger leicht systematische Fehler bei den kalorimetrischen Messungen verursacht als bei Messfühlern mit nicht linearer Ansprechempfindlichkeit.

Quecksilber-Glas thermometer nach ISO 651, ISO 652, ISO 1770 oder ISO 1771 erfüllen diese Anforderungen. Um die Temperatur mit der geforderten Auflösung abzulesen, wird ein Betrachtungsgerät mit etwa 5-facher 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 Schalter mit einer Feder verwendet und so angeordnet werden, dass der Bediener keinen unzulässigen Risiken ausgesetzt wird (siehe Warnhinweis 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 der Betriebsanleitung für die Apparatur verwendet werden). Das Druckmessgerät darf nicht mit flüssigen/gasförmigen Kohlenwasserstoffen geprüft oder kalibriert werden.

6.5 Zeitmessgerät, Minuten und Sekunden anzeigend.

6.6 Waagen

6.6.1 Waage zum Wägen der Probe, des Zünders, mit einer Auflösung von mindestens 0,1 mg; eine Auflösung von 0,01 mg ist zu bevorzugen und wird empfohlen, wenn Probenmassen in der Größenordnung von 0,5 g oder weniger verwendet werden (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 anzuwenden), um vor jeder Prüfung mit Abweichungen von etwa $\pm 0,3$ K ein Gleichgewicht der Temperatur des Kalorimeterwassers mit einer zuvor festgelegten Anfangstemperatur zu erreichen.

6.8 Pelletpresse, die entweder hydraulisch oder mechanisch einen Druck aufbringen kann, der sich aus einer Masse von etwa 10^3 kg ergibt, und eine zum Pressen von Pellets mit einem Durchmesser von etwa 13 mm und einer Masse von $(1 \pm 0,1)$ g geeignete Pressform hat.

7 Probenvorbereitung

Zur Brenn- und Heizwertbestimmung von festen Sekundärbrennstoffen muss die übliche Analysenprobe verwendet werden, die nach dem in EN 15443 angegebenen Verfahren vorbereitet wird (die Analysenprobe ist so zu zerkleinern, dass sie durch ein Prüfsieb mit einer Maschenweite von 1,0 mm hindurchpasst).

Die Vorbereitung der Versuchsprobe zur Bestimmung des Biomasseanteiles des SRF ist nach EN 15440 vorzunehmen.

Weil feste Sekundärbrennstoffe eine geringe Dichte haben, müssen sie in Pelletform geprüft werden. Ein Pellet mit einer Masse von $(1 \pm 0,1)$ g ist mit einer geeigneten Kraft so zu pressen, dass ein kompaktes Probenstück erzeugt wird. Die Prüfung darf aber auch an Pulver durchgeführt werden, das in einen Verbrennungsbehälter oder eine -kapsel eingebracht wird.

ANMERKUNG 1 Bei Probenmaterialien mit einem hohen Gehalt an Kunststoff oder Gummi sollte die Masse der Probe auf eine Masse im Bereich von 0,4 g bis 0,8 g verringert werden.

ANMERKUNG 2 Bei Probenmaterialien mit einem Massenanteil an Asche ≥ 30 % auf wasserfreier Bezugsbasis, z. B. Klärschlamm, wird die Verwendung einer Verbrennungshilfe (siehe 8.2.2) empfohlen.

Die Probe muss gut gemischt werden und einen Wassergehalt aufweisen, der sich ausreichend an die Laboratoriumsatmosphäre angeglichen hat. Der Wassergehalt der zur Brenn- und Heizwertbestimmung 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 analysiert und erforderlichenfalls auf geeignete Weise berichtigt wird.

Der Wassergehalt der Analysenprobe ist nach EN 15414-3 zu bestimmen.

8 Kalorimetrisches Verfahren

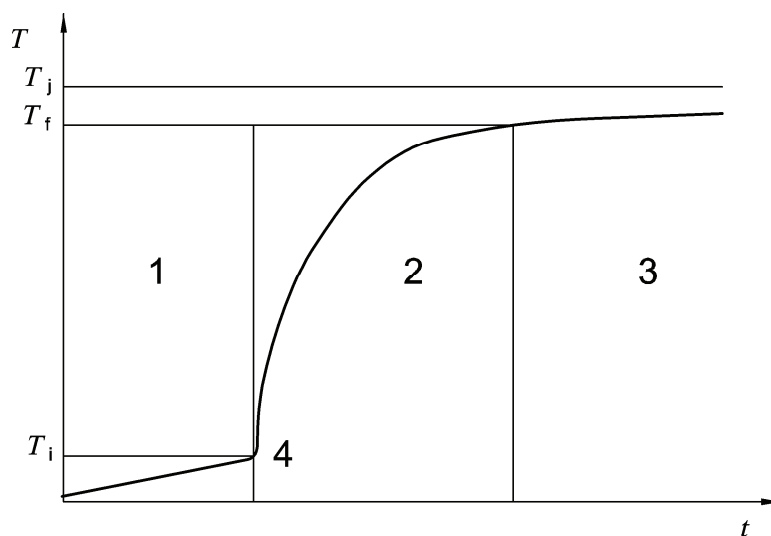
8.1 Allgemeines

Die kalorimetrische Bestimmung besteht aus zwei getrennten Prüfungen, der Verbrennung der Kalibrier-substanz (Benzoesäure) und der Verbrennung des festen Sekundärbrennstoffes, wobei für beide Verbrennungen gleiche Bedingungen festgelegt sind. Bei beiden Prüfungen wird im Wesentlichen das gleiche kalorimetrische Verfahren angewendet. Die Übereinstimmung der Verfahren muss unbedingt gefordert werden, um systematische Abweichungen auszuschalten, die beispielsweise durch unkontrollierte 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 entsprechend der Darstellung im Bild 2 während einer Vorperiode, einer Hauptperiode (= Reaktionsperiode) und einer Nachperiode vorgenommen. Bei Anwendung eines adiabatischen Kalorimeters brauchen Vor- und Nachperiode im Prinzip nur so lang 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 führt häufig zu kurzzeitigen, aber signifikanten Schwankungen der Rührleistung.



Legende

- 1 Vorperiode
- 2 Hauptperiode
- 3 Nachperiode
- 4 Zündtemperatur T_i

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 feste Sekundärbrennstoffe 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 Anwendung von Verbrennungsbehältern oder -kapseln oder von Baumwollzündern oder indem kein destilliertes Wasser in die Bombe eingefüllt wird oder beim Einleiten des Sauerstoffs in die Bombe ein geringerer Druck verwendet wird.

Das Verbrennungshilfsmaterial 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 auf 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/Verbrennungshilfsmaterial hängt von den Eigenschaften des Brennstoffes ab und muss experimentell bestimmt werden.

Die Masse des Verbrennungshilfsmaterials muss so präzise wie möglich bestimmt werden, damit deren Betrag exakt berücksichtigt werden kann; dies ist besonders dann wichtig, wenn ein Kohlenwasserstofföl verwendet wird, da dessen spezifische Verbrennungswärme beträchtlich höher als die der festen Sekundärbrennstoffe 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 (6.3) 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 der Zünddraht 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).

Der Zünddraht ist straff an den Elektroden in der Verbrennungsbombe (6.2.1) anzubringen (siehe auch Anmerkung 1). Der Widerstand des Zündkreises der Bombe ist zu überprüfen; bei den meisten Bomben darf der Widerstand bei einer Messung zwischen den Anschlussklemmen außen am Bombenoberteil oder zwischen der Anschlussklemme für die isolierte Elektrode und dem Bombenoberteil 10 Ω nicht überschreiten.

Zünder und Zünddraht sind fest miteinander zu verbinden (siehe auch Anmerkung 1), der Verbrennungstiegel ist in seine Halterung einzusetzen, und zwischen dem Zünder und dem Probenpellet oder der Kapsel ist ein Kontakt herzustellen. Es ist sicherzustellen, dass der Verbrennungstiegel in der fertig zusammengebauten Bombe symmetrisch zur Wand der Bombe angeordnet ist.

Wenn der Zünddraht sowohl brennbar als auch elektrisch leitend ist, darf ein alternatives Verfahren angewendet werden. Ein längeres Stück Draht, aus dem eine offene Schlaufe gebildet werden kann, darf mit den Elektroden verbunden werden. Nach Einbringung des Verbrennungstiegels ist die Schlaufe mit dem Probenpellet oder der Kapsel in Kontakt zu bringen. In einigen Fällen ist der Zündprozess besser zu überprüfen, wenn der Draht in einem kleinen Abstand über dem Probenpellet angeordnet wird.

ANMERKUNG 1 Es sollte darauf geachtet werden, dass kein Kontakt zwischen Zünddraht und Verbrennungstiegel entsteht, besonders dann, wenn ein Metalltiegel verwendet wird, weil dadurch ein Kurzschluss im Zündkreis entstünde. 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 Verbrennungsbombe (6.2.1) ist eine bestimmte Menge destillierten Wassers zu füllen. Für die Kalibrierung und für die Bestimmungen muss stets exakt dieselbe Wassermenge verwendet werden (siehe 9.2.1 und 9.2.2).

ANMERKUNG 2 Für die Verbrennung von festen Sekundärbrennstoffen gilt grundsätzlich, dass $(1,0 \pm 0,1)$ ml destilliertes Wasser in die Bombe eingefüllt wird. Bei einigen festen Sekundärbrennstoffen (und einigen Kalorimetern) kann eine vollständige Verbrennung auch ohne destilliertes Wasser in der Bombe oder durch Anwendung von Verbrennungshilfen erreicht werden. In einigen Fällen kann, wenn alle gasförmigen Verbrennungsprodukte absorbiert werden, eine größere Menge von destilliertem Wasser (z. B. 5 ml) verwendet werden.

Nachdem die Verbrennungsbombe (6.2.1) 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 des Herstellers) 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 verschiedenen Bestimmungen muss dasselbe 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 Verbrennungsbombe hinübergelangen werden.

Die Vorbereitung der Verbrennungsbombe (6.2.1) zum Einbau in das Kalorimetergefäß (6.2.2) ist nun abgeschlossen.

8.2.2 Anwendung von Verbrennungshilfen

Die folgenden Verbrennungshilfen dürfen angewendet werden:

- a) flüssige Verbrennungshilfen: Nachdem die Masse des Probenpellets bestimmt wurde, muss das flüssige Verbrennungshilfsmittel tropfenweise auf den im Verbrennungstiegel angeordneten Probenpellet gegeben werden, wobei genügend Zeit zu lassen ist, um die Flüssigkeit zu absorbieren, und durch Wägen exakt bestimmt werden;
- b) feste Verbrennungshilfen: Feste Verbrennungshilfen (empfohlen wird Benzoesäure) sollten nicht ohne Verbrennungsbehälter oder -kapseln verwendet werden.

ANMERKUNG Es kann schwierig sein, vor dem Pressen der Probenpellets eine homogene Mischung von Probe und Verbrennungshilfe zu erreichen.

- c) Verbrennungsbehälter oder -kapseln: Verbrennungskapseln oder -behälter (aus Gelatine, Acetobutyrat oder Polyethylen) oder Verbrennungstiegel mit exakt bekanntem Brenn- bzw. Heizwert dürfen nach den Anweisungen des Herstellers 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 (6.2.2) einzufüllen. Bei allen Prüfungen muss im Kalorimetergefäß die gleiche Menge Wasser mit Grenzwertabweichungen 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 (6.2.4) eingebracht wird. Die Verbrennungsbombe (6.2.1) 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) arbeiten. In diesem Fall wird die Verbrennungsbombe (6.2.1) in das Kalorimetergefäß (6.2.2) eingebracht, bevor Gefäß und Wasser gewogen werden. Die Gesamtmasse des Kalorimetergefäßes mit der zusammengebauten Bombe und dem Kalorimeterwasser muss bei allen Prüfungen mit Grenzwertabweichungen 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 vollständig von Wasser bedeckt sind.

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

Die Verbrennungsbombe (6.2.1) 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 (6.2.6) sowie das Thermometer sind anzuschließen.

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 (6.2.3) vorschriftsmäßig arbeitet. Üblicherweise ist eine Dauer von etwa 5 min erforderlich, damit das zusammengebaute und in den Thermostaten 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 vorschriftsmäßige Funktionsweise eines adiabatischen Systems zu überprüfen. Wenn für die Temperaturmessungen ein Quecksilber-Glasthermometer verwendet wird, ist über eine Dauer 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 der Zünddraht 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 gemessen oder gesondert 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. Nachdem die Probe entzündet wurde, sind während der ersten Minuten, in denen die Temperatur rasch ansteigt, Ablesungen auf 0,02 K vorzunehmen. 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 Verbrennungsbombe (6.2.1) 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 (6.3) 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 Kohlenstoffmonooxid im Bombengas. Bei einer langsamen Freisetzung des Gases wird mit Hilfe eines geeigneten Nachweisgerätes das Vorhandensein von Kohlenstoffmonooxid nachgewiesen und dessen Konzentration angezeigt. Eine Menge von 0,1 ml/l Kohlenstoffmonooxid im Verbrennungsgas einer 300-ml-Bombe entspricht einer Abweichung von etwa 10 J.

Der Inhalt der Bombe ist mit destilliertem Wasser in einen Becher 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 Bombenwaschwasser 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 Anwendung von Methylorange-Mischindikatorlösung (5.4.5).

Wenn den Berichtigungen für „Schwefel“ und/oder Salpetersäure die im Bombenprozess tatsächlich gebildeten Mengen zugrunde liegen, muss das nach den Verbrennungen von Brennstoff anfallende Bombenwaschwasser nach dem Ablauf analysiert werden, der in diesem Abschnitt in a) bis c) festgelegt ist, oder nach einem äquivalenten Verfahren. Falls der Schwefelgehalt der festen Sekundärbrennstoffe und die Berichtigung 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 Bombenwaschwasser 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 Anwendung 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 Anwendung von Methylorange-Mischindikatorlösung (5.4.5) und unter Vernachlässigung des durch Phenolphthalein hervorgerufenen Farbwechsels zu titrieren;
- c) falls der Schwefelgehalt der festen Sekundärbrennstoffe bekannt ist, darf das zum Sieden gebrachte Bombenwaschwasser noch heiß nach einem vereinfachten Verfahren mit Natriumhydroxidlösung (5.4.3) unter Anwendung 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 .