

DIN EN ISO 21654

ICS 75.160.10

Ersatz für
DIN EN 15400:2011-05**Feste Sekundärbrennstoffe –
Bestimmung des Brennwertes (ISO 21654:2021);
Deutsche Fassung EN ISO 21654:2021**

Solid recovered fuels –
Determination of calorific value (ISO 21654:2021);
German version EN ISO 21654:2021

Combustibles solides de récupération –
Détermination du pouvoir calorifique (ISO 21654:2021);
Version allemande EN ISO 21654:2021

Gesamtumfang 76 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 21654:2021) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid recovered materials, including solid recovered fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS (Finnland) gehalten wird.

Für die deutsche Mitarbeit ist der Arbeitsausschuss NA 062-05-83 AA „Sekundärbrennstoffe“ im DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP) verantwortlich.

Für die in diesem Dokument zitierten Dokumente wird im Folgenden auf die entsprechenden deutschen Dokumente hingewiesen:

ISO 5725-5	siehe	DIN ISO 5725-5
ISO 10304-1	siehe	DIN EN ISO 10304-1
ISO 16993	siehe	DIN EN ISO 16993
ISO 21637	siehe	DIN EN ISO 21637
ISO 21644	siehe	DIN EN ISO 21644
ISO 21646*	siehe	E DIN EN ISO 21646
ISO 21660-3	siehe	DIN EN ISO 21660-3

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

Änderungen

Gegenüber DIN EN 15400:2011-05 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Verweisungen wurden aktualisiert;
- b) Begriff 3.7 „entfernte, zur Asche beitragende Bestandteile“ wurde hinzugefügt;
- c) in Abschnitt 4 „Kurzbeschreibung“ wurde eine zusätzliche Erlaubnis – verbunden mit Anforderungen – zum Einsatz von „automatischen Geräten“ hinzugefügt;
- d) in 7.1.6 „Temperaturmessgerät“ wurde eine Information hinzugefügt, Quecksilberthermometer aus Umweltgründen als „letzte Option“ zu verwenden;
- e) in 13.2 „Berechnungen“ und in Abschnitt 14 „Prüfbericht“ wurde eine Anforderung bezüglich der „entfernten, zur Asche beitragenden Bestandteile“ hinzugefügt;
- f) Anhang D (normativ) „Entfernte, zur Asche beitragende Bestandteile“ wurde hinzugefügt;
- g) in Anhang I, Tabelle I.1 „Präzisionsdaten“, wurde die Anzahl der Laboratorien korrigiert;
- h) Anhang J (informativ) „Zusätzliche Terme als Grundlage für die Angabe von Ergebnissen“ wurde hinzugefügt;

* Zur Zeit Entwurf.

- i) Anhang K (informativ) „Umweltaspekte“ wurde hinzugefügt;
- j) redaktionelle Überarbeitung der Norm.

Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 15400: 2007-01
DIN EN 15400: 2011-05

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

DIN EN ISO 16993, *Biogene Festbrennstoffe — Umwandlung von Analysenergebnissen einer Bezugsbasis in Ergebnisse mit anderer Bezugsbasis*

DIN EN ISO 21637, *Feste Sekundärbrennstoffe — Begriffe*

DIN EN ISO 21644, *Feste Sekundärbrennstoffe — Verfahren zur Bestimmung des Gehalts an Biomasse*

DIN EN ISO 21660-3, *Feste Sekundärbrennstoffe — Bestimmung des Wassergehaltes unter Verwendung des Verfahrens der Ofentrocknung — Teil 3: Wassergehalt in gewöhnlichen Analysenproben*

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

E DIN EN ISO 21646, *Feste Sekundärbrennstoffe — Probenvorbereitung*

Deutsche Fassung

**Feste Sekundärbrennstoffe —
Bestimmung des Brennwertes
(ISO 21654:2021)**

Solid recovered fuels —
Determination of calorific value
(ISO 21654:2021)

Combustibles solides de récupération —
Détermination du pouvoir calorifique
(ISO 21654:2021)

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 19. März 2021 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 CEN-CENELEC-Management-Zentrum 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, der Republik Nordmazedonien, Rumänien, Schweden, der Schweiz, Serbien, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, der Türkei, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



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

CEN-CENELEC Management-Zentrum: Rue de la Science 23, B-1040 Brüssel

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	4
Vorwort	5
Einleitung	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	7
4 Kurzbeschreibung	9
4.1 Brennwert	9
4.2 Heizwert	10
5 Reagenzien	10
6 Laborbedingungen	11
7 Prüfeinrichtung	11
7.1 Allgemeines	11
7.2 Zusatzgeräte	14
7.3 Waagen	15
8 Vorbereitung der Versuchsprobe	15
9 Kalorimetrisches Verfahren	15
9.1 Allgemeines	15
9.2 Vorbereitung des Verbrennungsgefäßes zur Messung	17
9.2.1 Allgemeines Verfahren	17
9.2.2 Anwendung von Verbrennungshilfen	18
9.3 Zusammenbau des Kalorimeters	19
9.4 Verbrennungsreaktion und Temperaturmessungen	19
9.5 Analyse der Verbrennungsprodukte	20
9.6 Korrigierter Temperaturanstieg θ	21
9.6.1 Beobachteter Temperaturanstieg	21
9.6.2 Isoperibol arbeitende Kalorimeter und Kalorimeter mit statischem Mantel	21
9.6.3 Adiabatische Kalorimeter	22
9.6.4 Thermometerkorrekturen	22
9.7 Referenztemperatur	22
10 Kalibrierung	23
10.1 Kurzbeschreibung	23
10.2 Kalibriersubstanz	23
10.2.1 Zertifizierungsbedingungen	23
10.2.2 Kalibrierbedingungen	23
10.3 Gültiger Arbeitsbereich für die effektive Wärmekapazität ε	24
10.4 Einfluss von Hilfsgrößen	25
10.5 Kalibrierverfahren	25
10.6 Berechnung der effektiven Wärmekapazität für eine einzelne Prüfung	25
10.6.1 Berechnung auf Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers	25
10.6.2 Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters	26
10.7 Präzision des Mittelwertes der effektiven Wärmekapazität ε	27

10.7.1	Konstanter Wert von ε	27
10.7.2	ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs.....	28
10.8	Nachbestimmung der effektiven Wärmekapazität.....	28
11	Brennwert.....	28
11.1	Allgemeines.....	28
11.2	Verbrennung.....	29
11.3	Berechnung des Brennwertes.....	29
11.3.1	Allgemeines.....	29
11.3.2	Berechnung auf Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers.....	30
11.3.3	Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters.....	32
11.3.4	ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs.....	32
11.4	Angabe der Ergebnisse.....	33
11.5	Berechnungen auf einer anderen Bezugsbasis.....	33
12	Präzision.....	33
12.1	Wiederholgrenze.....	33
12.2	Vergleichsgrenze.....	34
13	Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck.....	34
13.1	Allgemeines.....	34
13.2	Berechnungen.....	34
14	Prüfbericht.....	36
Anhang A (normativ)	Adiabatische Verbrennungsgefäß-Kalorimeter.....	37
Anhang B (normativ)	Isoperibol arbeitende Verbrennungsgefäß-Kalorimeter und Verbrennungsgefäß-Kalorimeter mit statischem Mantel.....	41
Anhang C (normativ)	Automatischer Verbrennungsgefäß-Kalorimeter.....	47
Anhang D (normativ)	Entfernte, zur Asche beitragende Bestandteile.....	50
Anhang E (informativ)	Checklisten für Projektierung und Verfahrensabläufe von Verbrennungsversuchen.....	53
Anhang F (informativ)	Beispiele zur Veranschaulichung der in diesem Dokument verwendeten wichtigsten Berechnungen bei Anwendung eines automatischen (adiabatischen) Verbrennungsgefäß-Kalorimeters für die Bestimmungen.....	59
Anhang G (informativ)	Liste der in diesem Dokument verwendeten Symbole.....	63
Anhang H (informativ)	Flussbild für eine routinemäßige Bestimmung des Energiegehalts.....	65
Anhang I (informativ)	Ergebnisse des Ringversuches.....	66
Anhang J (informativ)	Zusätzliche Terme als Grundlage für die Angabe von Ergebnissen.....	68
Anhang K (informativ)	Umweltaspekte.....	69
Literaturhinweise.....		72

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (EN ISO 21654:2021) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid recovered materials, including solid recovered fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Januar 2022, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Januar 2022 zurückgezogen werden.

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

Dieses Dokument ersetzt EN 15400:2011.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Liste dieser Institute ist auf den Internetseiten von CEN abrufbar.

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

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO 21654:2021 wurde von CEN als EN ISO 21654:2021 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung nationaler Normungsinstitute (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird üblicherweise von Technischen Komitees von ISO durchgeführt. Jede Mitgliedsorganisation, die Interesse an einem Thema hat, für welches ein Technisches Komitee gegründet wurde, hat das Recht, in diesem Komitee vertreten zu sein. Internationale staatliche und nichtstaatliche Organisationen, die in engem Kontakt mit ISO stehen, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet bei allen elektrotechnischen Normungsthemen eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) zusammen.

Die Verfahren, die bei der Entwicklung dieses Dokuments angewendet wurden und die für die weitere Pflege vorgesehen sind, werden in den ISO/IEC-Direktiven, Teil 1 beschrieben. Es sollten insbesondere die unterschiedlichen Annahmekriterien für die verschiedenen ISO Dokumentenarten beachtet werden. Dieses Dokument wurde in Übereinstimmung mit den Gestaltungsregeln der ISO/IEC-Direktiven, Teil 2 erarbeitet (siehe www.iso.org/directives).

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Elemente dieses Dokuments Patentrechte berühren können. ISO ist nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren. Details zu allen während der Entwicklung des Dokuments identifizierten Patentrechten finden sich in der Einleitung und/oder in der ISO-Liste der erhaltenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname dient nur zur Unterrichtung der Anwender und bedeutet keine Anerkennung.

Für eine Erläuterung des freiwilligen Charakters von Normen, der Bedeutung ISO-spezifischer Begriffe und Ausdrücke in Bezug auf Konformitätsbewertungen sowie Informationen darüber, wie ISO die Grundsätze der Welthandelsorganisation (WTO, en: World Trade Organization) hinsichtlich technischer Handelshemmnisse (TBT, en: Technical Barriers to Trade) berücksichtigt, siehe www.iso.org/iso/foreword.html.

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300, *Solid recovered fuels*, in Zusammenarbeit mit dem Europäischen Komitee für Normung (CEN), Technisches Komitee CEN/TC 343, *Feste Sekundärbrennstoffe*, in Übereinstimmung mit der Vereinbarung zur technischen Zusammenarbeit zwischen ISO und CEN (Wiener Vereinbarung) erarbeitet.

Rückmeldungen oder Fragen zu diesem Dokument sollten an das jeweilige nationale Normungsinstitut des Anwenders gerichtet werden. Eine vollständige Auflistung dieser Institute ist unter www.iso.org/members.html zu finden.

Einleitung

Dieses Dokument beruht auf EN 15400 [1].

Das erhaltene Ergebnis ist der Brennwert der analysierten Probe bei konstantem Volumen, wobei das gesamte Wasser der Verbrennungsprodukte 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. als Wasserdampf zusammen mit den Abgasen abgeführt wird). In beiden Fällen ist die zu verwendende wirksame Verbrennungswärme der Heizwert des Brennstoffes bei konstantem Druck. Der Heizwert bei konstantem Volumen kann ebenfalls angewendet werden; es werden Gleichungen zur Berechnung beider Werte angegeben.

Die bei Kalibrierungen und bei Prüfungen von festen Sekundärbrennstoffen allgemein anzuwendenden Prinzipien und Verfahren sind im Hauptteil dieses Dokuments dargelegt, während Prinzipien und Verfahren im Zusammenhang mit der Anwendung spezieller Kalorimeter-Typen in Anhang A bis Anhang C festgelegt sind. Anhang D enthält die Gleichungen zur Berechnung der entfernten, zur Asche beitragenden Bestandteile. Anhang E enthält Checklisten zur Durchführung der Kalibrierung und Brennstoffprüfungen unter Anwendung bestimmter Kalorimeter-Typen. In Anhang F werden einige Berechnungsbeispiele angegeben.

WARNUNG — Durch die exakte Einhaltung aller Festlegungen in diesem Dokument sollte eine Explosion des Verbrennungsgefäßes oder ein Ausblasen ihres Inhalts verhindert werden, sofern das Gefäß normgerecht ausgelegt und gebaut sowie in einem guten mechanischen Zustand ist.

1 Anwendungsbereich

Dieses Dokument legt für feste Sekundärbrennstoffe ein Verfahren zur Bestimmung des Brennwertes bei konstantem Volumen und einer Referenztemperatur von 25 °C fest, wozu ein Verbrennungsgefäß-Kalorimeter verwendet wird, das durch die Verbrennung zertifizierter Benzoesäure kalibriert ist.

2 Normative Verweisungen

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

ISO 10304-1, *Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate*

ISO 16993, *Solid biofuels — Conversion of analytical results from one basis to another*

ISO 21637, *Solid recovered fuels — Vocabulary*

ISO 21644, *Solid recovered fuels — Methods for the determination of biomass content*

ISO 21646¹, *Solid recovered fuels — Sample preparation*

ISO 21660-3, *Solid recovered fuels — Determination of moisture content using the oven dry method — Part 3: Moisture in general analysis sample*

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

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 21637 und die folgenden Begriffe.

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

- ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

1 In Vorbereitung. Stufe zum Zeitpunkt der Veröffentlichung: ISO/DIS 21646:2020.

3.1

Brennwert bei konstantem Volumen

absoluter Wert der in Joule angegebenen spezifischen Verbrennungswärme, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit eines festen Sekundärbrennstoffes in einem Verbrennungsgefäß-Kalorimeter unter festgelegten Bedingungen in Sauerstoff verbrannt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Es wird davon ausgegangen, dass die unter den Reaktionsbedingungen im Verbrennungsgefäß 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* (3.4) vorliegen.

3.2

Heizwert bei konstantem Volumen

absoluter Wert der in Joule angegebenen spezifischen 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, alle bei *Referenztemperatur* (3.4) vorliegen

3.3

Heizwert bei konstantem Druck

absoluter Wert der in Joule angegebenen spezifischen 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, alle bei *Referenztemperatur* (3.4) vorliegen

3.4

Referenztemperatur

in der Thermochemie international festgelegte Referenztemperatur von 25 °C, als Referenztemperatur für die Bestimmung des Energiegehaltes eingeführt (siehe 9.7)

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Energiegehalt von festen Sekundärbrennstoffen zeigt eine nur geringe Temperaturabhängigkeit [kleiner 1 J/(g · K)].

3.5

effektive Wärmekapazität des Kalorimeters

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

3.6

korrigierter Temperaturanstieg

Änderung der Kalorimetertemperatur, die lediglich durch die im Verbrennungsgefäß-Kalorimeter stattfindenden Prozesse hervorgerufen wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Eine Korrektur des insgesamt beobachteten Temperaturanstiegs wird durchgeführt, um Wärmeaustausch, Rührleistung usw. zu berücksichtigen (siehe 9.6).

Anmerkung 2 zum Begriff: Die Änderung der Temperatur kann 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* (3.5) kann 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 zum Begriff: Eine Auflistung der verwendeten Symbole und ihrer Definitionen ist in Anhang G angegeben.

Anmerkung 4 zum Begriff: In Anhang J werden zusätzliche relevante Terme erläutert, die insbesondere im Zusammenhang mit Anhang D von Interesse sein könnten. Die Terme können in bestimmten Fällen zur Klärung beitragen.

3.7

entfernte, zur Asche beitragende Bestandteile

rac, en: removed ash contributors

grobes inertes Material (d. h. Metalle, Glas, Steine, Fliesen usw.), das vor der Aufbereitung aus der Probe entfernt wurde, um eine Beschädigung der Geräte zur Aufbereitung zu vermeiden

Anmerkung 1 zum Begriff: Die entfernten, zur Asche beitragenden Bestandteile (rac) werden nach dem Vortrocknen der Probe bei der Berechnung des Asche-, Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalts in der analysierten Probe berücksichtigt.

Anmerkung 2 zum Begriff: Hinsichtlich weiterführender Informationen siehe Anhang D.

4 Kurzbeschreibung

4.1 Brennwert

Eine eingewogene Menge der Analysenprobe eines festen Sekundärbrennstoffes wird in Sauerstoff unter hohem Druck in einem Verbrennungsgefäß-Kalorimeter 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 korrigierte 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 das Gefäß eingefüllt, um vor der Verbrennung eine gesättigte Dampfphase zu erhalten (siehe 9.2.1 und 10.2.2), 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 korrigierten Temperaturanstieg und der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters unter Berücksichtigung der Beiträge, die durch die Zündenergie und die Verbrennung des Zünders /der Zünder geleistet werden und der Wärmewirkungen aus Nebenreaktionen, z. B. der Bildung von Salpetersäure, bestimmt. Außerdem erfolgt eine Korrektur zur Berücksichtigung der Energiedifferenz zwischen der bei der Reaktion im Verbrennungsgefäß gebildeten wässrigen Schwefelsäure und dem gasförmigen Schwefeldioxid, d. h. eine Korrektur für das geforderte Reaktionsprodukt des Schwefels in den festen Sekundärbrennstoffen. Der entsprechende Einfluss der Energiedifferenz zwischen wässriger Salzsäure und Chlorwasserstoffgas kann bei festen Sekundärbrennstoffen, die hauptsächlich auf Biomasse basieren, vernachlässigt werden.

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 Verbrennungsgefäßflüssigkeit. Derzeit stehen keine Werte für die Korrektur hinsichtlich Chlor zur Verfügung. Es sollte beachtet werden, dass ein extrem hoher Chlorgehalt in der Versuchsprobe, z. B. aufgrund von PVC-Anteilen, den Energiegehalt wesentlich beeinflussen kann.

Automatische Geräte dürfen angewendet werden, wenn das Verfahren durch parallele Messungen validiert wird. Diese automatischen Geräte müssen alle Anforderungen hinsichtlich Probenumfang, Heizvorgang, Temperatur, Atmosphäre und Wägegenauigkeit erfüllen. Abweichungen von den Festlegungen dieses Absatzes müssen im Prüfbericht angegeben und begründet werden.

ANMERKUNG Anhang H stellt ein Flussbild für eine Routinebestimmung des Energiegehalts dar.

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.

ANMERKUNG Anhang H stellt ein Flussbild für eine Routinebestimmung des Energiegehalts dar.

5 Reagenzien

5.1 Sauerstoff, mit einem Druck, der ausreicht, das Verbrennungsgefäß 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 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 9.2.1, ANMERKUNG 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 Verbrennungsgefäß 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 Benzoessäure, in kalorimetrischer Standardqualität, zertifiziert durch eine anerkannte Zertifizierungsstelle (oder mit einer eindeutig auf eine anerkannte Zertifizierungsstelle rückführbaren Zertifizierung).

ANMERKUNG 1 Benzoessäure ist die einzige Substanz, die zur Kalibrierung eines Sauerstoff-Verbrennungsgefäß-Kalorimeters 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 Verbrennungsrate oder ihre chemische Zusammensetzung, keine systematische Abweichung in die Ergebnisse eingebracht wird.

ANMERKUNG 2 Anhang K zeigt eine Umwelt-Checkliste (siehe Tabelle K.1), in der mögliche Umweltaspekte entsprechend der Analyse der zu berücksichtigenden festen Sekundärbrennstoffe aufgeführt sind.

ANMERKUNG 3 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 als 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 10.2).

6 Laborbedingungen

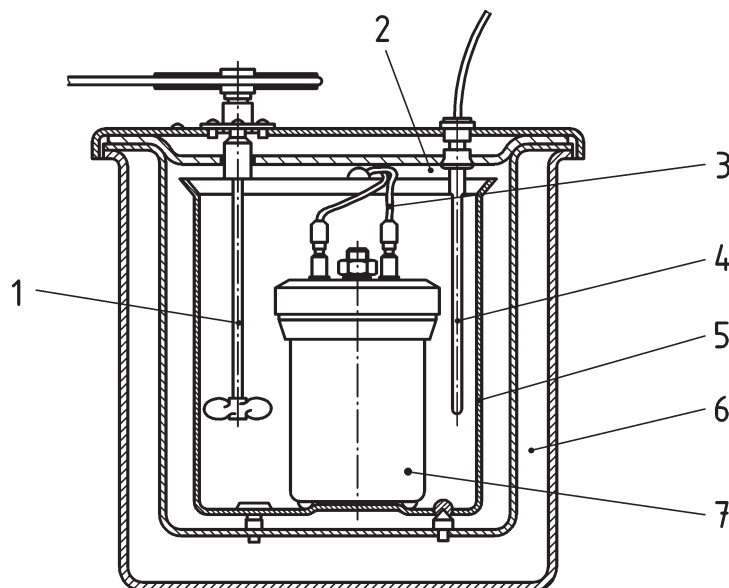
Das Labor für die Bestimmung des Energiegehalts muss die folgenden Bedingungen erfüllen.

- a) Ein Labor für die Bestimmung des Energiegehalts sollte nicht gleichzeitig andere Prüfungen im gleichen Raum durchführen.
- b) Die Raumtemperatur sollte relativ stabil bleiben, die Änderung der Raumtemperatur sollte 1 °C je Messung nicht überschreiten, und die Raumtemperatur sollte im Bereich von 15 °C bis 30 °C liegen.
- c) Es sollte keine starke Luftkonvektion im Raum vorliegen, d. h. es sollte keine starke Wärmequelle, Kältequelle und Ventilator usw. vorhanden sein.
- d) Die Prüfung sollte ohne Sonnenlicht durchgeführt werden, andernfalls sollte das Kalorimeter an einem Ort aufgestellt werden, der frei von direkter Sonneneinstrahlung ist.

7 Prüfeinrichtung

7.1 Allgemeines

7.1.1 Kalorimeter (siehe Bild 1), bestehend aus dem zusammengebauten Verbrennungsgefäß (7.1.2), dem Kalorimetergefäß (7.1.3) (mit oder ohne Deckel), einem Rührer (7.1.4) 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 (7.1.5). Die Art und Weise der Temperaturregelung im Thermostaten legt das Arbeitsprinzip der Apparatur und damit die Strategie zur Bewertung des korrigierten Temperaturanstiegs fest.



Legende

- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1 Rührer (7.1.4) | 5 Kalorimetergefäß (7.1.3) |
| 2 Deckel für den Thermostaten | 6 Thermostat (7.1.5) |
| 3 Zündkabel | 7 Verbrennungsgefäß |
| 4 Thermometer | |

Bild 1 — Verbrennungsgefäß-Kalorimeter 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 dem Verbrennungsgefäß.

In hoch automatisierten Geräten mit Verbrennungsgefäß-Kalorimetern 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/Verbrennungsgefäßvolumen, Sauerstoffdruck, Gefäßflüssigkeit, Referenztemperatur für die Messungen und Wiederholpräzision der Ergebnisse gestellt werden. Es ist wichtig, einige bei den einzelnen Messungen festgelegte Parameter zu dokumentieren. 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 des Herstellers befolgt werden.

Apparaturen, die zur Bestimmung des Energiegehalts nach diesem Dokument geeignet sind, werden in 7.2 bis 7.4 beschrieben.

7.1.2 Verbrennungsgefäß, in der Lage, den während der Verbrennung auftretenden Drücken zuverlässig standzuhalten. Die Auslegung muss eine vollständige Rückgewinnung aller flüssigen Produkte ermöglichen. Der Werkstoff muss beständig gegenüber einem Korrosionsangriff durch die Säuren sein, die bei der Verbrennung der festen Sekundärbrennstoffe entstehen. Ein für das Verbrennungsgefäß geeignetes Innenvolumen beträgt 250 ml bis 350 ml.

WARNUNG — Alle Teile des Verbrennungsgefäßes, und besonders der Zustand der Gewinde am Hauptverschluss, müssen regelmäßig auf Verschleiß und Korrosion überprüft werden. Alle Anweisungen des Herstellers für eine sichere Handhabung und Anwendung des Gefäßes müssen befolgt werden. Es müssen örtliche Vorschriften für eine sichere Handhabung und Anwendung des Gefäßes berücksichtigt werden. Wenn mehr als ein Verbrennungsgefäß derselben Ausführung verwendet wird, muss unbedingt jedes Gefäß als eine komplette Einheit verwendet werden. Ein Austausch von Teilen kann zu schwerwiegenden Unfällen führen.

7.1.3 Kalorimetergefäß, aus Metall, mit hochglänzender Außenfläche und zur Aufnahme von so viel Wasser geeignet, dass die Oberseite des Verbrennungsgefäßes 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.

7.1.4 Rührer, mit konstanter Geschwindigkeit arbeitend. Unterhalb der Abdeckung des umgebenden Thermostats (7.1.5) 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 Rührerschaft eine direkte Verbindung zum Rührermotor hat. Wenn ein Kalorimetergefäß (7.1.3) mit Abdeckung benutzt wird, sollte sich dieser Schaftabschnitt oberhalb der Abdeckung befinden.

ANMERKUNG Für einen Kalorimeter-Typ mit Wasser und Rührwerk wird die Rührgeschwindigkeit so festgelegt, dass sie ausreicht, um sicherzustellen, dass sich auch während der raschen Änderung der Kalorimetertemperatur keine heißen Stellen bilden. Im Allgemeinen ist die Rührgeschwindigkeit dann geeignet, wenn die Hauptperiode höchstens 10 min dauert (siehe Anhang A und Anhang B).

7.1.5 Thermostat (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 werden 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 betrachtet.

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).

7.1.6 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-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. Aufgrund von Umweltaspekten sollte Quecksilber (Thermometer) die letzte Option sein, da die Entsorgung nach dem Minamata-Übereinkommen problematisch ist. Die kurzzeitige Wiederholgrenze 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 Drift weniger leicht systematische Fehler bei den kalorimetrischen Messungen verursacht als bei Messfühlern mit nicht linearer Ansprechempfindlichkeit.

Quecksilber-Glasthermometer nach ISO 651 [2], ISO 652 [3], ISO 1770 [4] oder ISO 1771 [5] erfüllen diese Anforderungen, sind jedoch nur einzusetzen, wenn keine anderen Auswahlmöglichkeiten verfügbar sind. 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 9.4). Falls dieser nicht verfügbar ist, muss von Hand an das Thermometer geklopft werden, bevor die Temperatur abgelesen wird.

7.2 Zusatzgeräte

7.2.1 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.

7.2.2 Zusatzgeräte zur Druckbeaufschlagung

7.2.2.1 Druckregler, zur Regelung des Befüllens des Verbrennungsgefäßes mit Sauerstoff.

7.2.2.2 Druckmessgerät, (z. B. für einen Bereich von 0 MPa bis 5 MPa), um den Druck im Verbrennungsgefäß auf 0,05 MPa anzuzeigen.

7.2.2.3 Sicherheitsventil oder Berstscheibe, für einen Druck von 3,5 MPa geeignet und in die Befüllungsleitung eingebaut, um ein Überfüllen des Verbrennungsgefäßes zu verhindern.

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

7.2.3 Zündkreis

Als Energiequelle muss Wechselstrom mit 6 V bis 12 V aus einem Abwärtstransformator oder Gleichstrom aus Batterien verwendet werden. Es wird empfohlen, eine Kontrollleuchte in den Stromkreis einzubauen, um anzuzeigen, ob 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 Warnhinweis in 9.4).

7.3 Waagen

7.3.1 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 9.2.1).

7.3.2 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 9.3).

7.4 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.

8 Vorbereitung der Versuchsprobe

Zur Bestimmung des Energiegehalts von festen Sekundärbrennstoffen muss die allgemeine Analysenprobe verwendet werden, die nach dem in ISO 21646 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 Energiegehalts des Biomasse-/Nicht-Biomasseanteiles des SRF (Sekundärbrennstoff, en: solid recovered fuel) muss nach ISO 21644 vorgenommen werden.

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 kompakter Probekörper erzeugt wird. Die Prüfung darf wahlweise stattdessen 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 wird die Masse der Probe auf eine Masse im Bereich von 0,4 g bis 0,8 g verringert.

ANMERKUNG 2 Bei Probenmaterialien mit einem Massenanteil an Asche ≥ 30 % auf wasserfreier Bezugsbasis wird eine Verbrennungshilfe (siehe 9.2.2) verwendet.

Bei Probenmaterialien darf die Masse der Probe je nach Kalorimeterspezifikation reduziert werden.

Die Probe muss gut gemischt werden und einen Wassergehalt aufweisen, der sich ausreichend an die Laboratoriumsatmosphäre angeglichen hat. Der Wassergehalt der zur Bestimmung des Energiegehalts 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 wird, um entsprechende Korrekturen hinsichtlich des Wassergehalts in der Analysenprobe zu ermöglichen.

Der Wassergehalt der Analysenprobe muss nach ISO 21660-3 bestimmt werden.

9 Kalorimetrisches Verfahren

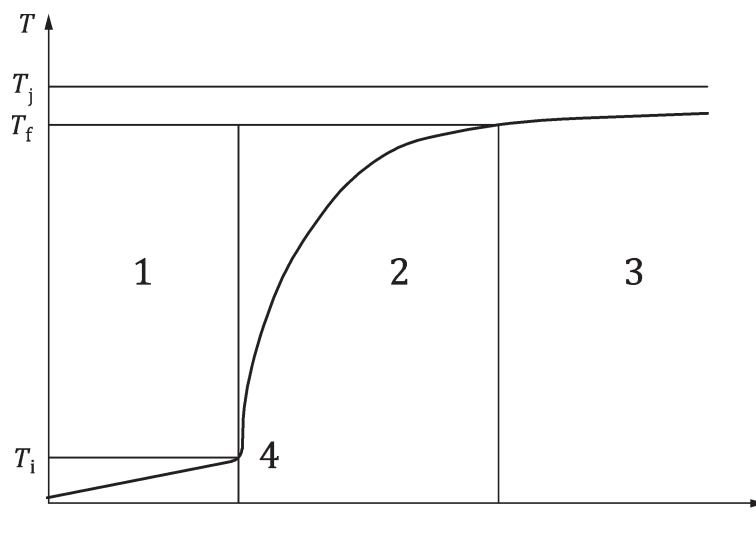
9.1 Allgemeines

Die kalorimetrische Bestimmung besteht aus zwei getrennten Prüfungen, der Verbrennung der Kalibriersubstanz (Benzoessäure) und der Verbrennung der festen Sekundärbrennstoffe, wobei für beide Verbrennungen gleiche Bedingungen festgelegt sind. Bei beiden Prüfungen wird im Wesentlichen das gleiche kalorimetrische Verfahren angewendet. Die Übereinstimmung der Verfahren ist unbedingt erforderlich, um systematische Abweichungen auszuschalten, die beispielsweise durch unkontrollierte und bei Auswertung des korrigierten Temperaturanstiegs θ nicht berücksichtigte Wärmelecks verursacht werden.

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

Die zur Bewertung des korrigierten Temperaturanstiegs θ erforderlichen Temperaturmessungen werden entsprechend der Darstellung in 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 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 Verbrennung stattfindet, eine exakte Korrektur 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 wird das Verbrennungsgefäßoberteil wesentlich heißer als andere Teile des Gefäßes, und es ist wichtig, dass das darüber 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 das Verbrennungsgefäß eingefüllt wird oder beim Einleiten des Sauerstoffs in das Verbrennungsgefäß 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 ihr 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.

9.2 Vorbereitung des Verbrennungsgefäßes zur Messung

9.2.1 Allgemeines Verfahren

Die in Pelletform vorliegende Probe bzw. der/die mit der pulverförmigen Probe befüllte Verbrennungsbehälter/-kapsel ist im Verbrennungstiegel (7.2.1) auf 0,01 % oder besser zu wägen. Bei Proben mit einer Masse von 1 g (siehe 10.2 und 11.2) 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 10.4 und 10.6.1).

Der Zünddraht ist sicher zwischen den Elektroden im Verbrennungsgefäß-Kalorimeter (7.1.2) zu befestigen (siehe auch ANMERKUNG 1 in diesem Unterabschnitt). Der Widerstand des Zündkreises des Verbrennungsgefäßes ist zu überprüfen; bei den meisten Gefäßen darf der Widerstand bei einer Messung zwischen den Anschlussklemmen außen am Gefäßoberteil oder zwischen der Anschlussklemme für die isolierte Elektrode und dem Gefäßoberteil 10 Ω nicht überschreiten.

Zünder (falls benötigt, siehe ANMERKUNG 1 in diesem Unterabschnitt) und Zünddraht sind fest miteinander zu verbinden, 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 dem fertig zusammengebauten Verbrennungsgefäß symmetrisch zur umgebenden Wand des Gefäßes 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. Bei einigen Kalorimeter-Typen ist der Zündprozess besser zu überprüfen, wenn der Draht in einem kleinen Abstand über dem Probenpellet angeordnet wird.

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.

ANMERKUNG 1 Bei diesem Verfahren ist ein separater Zünder überflüssig. Der Widerstand des Zündkreises des Verbrennungsgefäßes wird nur geringfügig erhöht. Eine ausführlichere Beschreibung der Vorbereitung des Verbrennungsgefäßes ist den Herstelleranweisungen zu entnehmen.

In das Verbrennungsgefäß-Kalorimeter (7.1.2) ist eine bestimmte Menge destillierten Wassers zu füllen. Für die Kalibrierung und für die Bestimmungen muss stets exakt dieselbe Wassermenge verwendet werden (siehe 10.2.1 und 10.2.2).

ANMERKUNG 2 Für die Verbrennung von festen Sekundärbrennstoffen gilt grundsätzlich, dass $(1,0 \pm 0,1)$ ml destilliertes Wasser in das Verbrennungsgefäß eingefüllt wird. Bei einigen festen Sekundärbrennstoffen (und einigen Kalorimetern) kann eine vollständige Verbrennung auch ohne destilliertes Wasser im Gefäß 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 das Verbrennungsgefäß-Kalorimeter (7.1.2) zusammengebaut ist, ist es 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 das Gefäß 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 im Verbrennungsgefäß 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 das Verbrennungsgefäß-Kalorimeter gegriffen werden.

Die Vorbereitung des Verbrennungsgefäßes (7.1.2) zum Einbau in das Kalorimetergefäß (7.1.3) ist nun abgeschlossen.

9.2.2 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 das 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 1 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 oder brennbare Verbrennungstiegel mit exakt bekanntem Energiegehalt (aus Gelatine, Acetobutytrat, Polyethylen oder einem dünnen und homogenen Papier, wie z. B. Reispapier, Dünndruckpapier oder Gampi-Papier) 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 9.1) exakt gewogen werden. Bevor die Prüfung durchgeführt wird, müssen Probe und Verbrennungshilfe, z. B. Benzoesäure, im Verbrennungsbehälter bzw. in der Verbrennungskapsel vorsichtig vermischt werden.

ANMERKUNG 2 Gampi-Papier ist ein Papier, das aus den Fasern der Gampi-Pflanze (*Diplomorpha sikokiana* honda oder *Wikstroemia sikokiana*) hergestellt wird.

9.3 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 (7.1.3) einzufüllen. Bei allen Prüfungen muss im Kalorimetergefäß die gleiche Menge Wasser mit Grenzwertabweichungen von höchstens 0,5 g verwendet werden (siehe 10.6.1). Es ist sicherzustellen, dass die Außenfläche des Kalorimetergefäßes trocken und sauber ist, bevor es in den Thermostaten (7.1.5) eingebracht wird. Das Verbrennungsgefäß (7.1.2) 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 10.6.2) arbeiten. In diesem Fall wird das Verbrennungsgefäß (7.1.2) in das Kalorimetergefäß (7.1.3) eingebracht, bevor Gefäß und Wasser gewogen werden. Die Gesamtmasse des Kalorimetergefäßes mit dem zusammengebauten Verbrennungsgefäß 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 des Verbrennungsgefäßes 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 wiegen.

Das Verbrennungsgefäß-Kalorimeter (7.1.2) 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 (7.2.3) sowie das Thermometer sind anzuschließen.

WARNUNG — Falls Gas aus dem Verbrennungsgefäß entweicht, ist die Prüfung abubrechen, die Leckursache zu beseitigen und die Prüfung von vorn zu beginnen. Abgesehen davon, dass Leckstellen eine Gefährdung darstellen, führen diese unvermeidlich zu fehlerhaften Ergebnissen.

Kühlwasser, Temperaturregler, Rührer usw. werden eingeschaltet und entsprechend den Angaben im jeweiligen Gerätehandbuch eingestellt. Es ist sicherzustellen, dass der Kalorimeterrührer (7.1.4) vorschriftsmäßig arbeitet. Üblicherweise wird eine Dauer von etwa 5 min benötigt, 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 Anhang A und Anhang B).

9.4 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 benötigt wird. Üblicherweise wird der Strom automatisch unterbrochen, wenn der Zünddraht zu brennen beginnt oder teilweise schmilzt. Solange der Widerstand des Zündkreises des Verbrennungsgefäß-Kalorimeters 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.