

DIN EN ISO 18125



ICS 75.160.10

Entwurf

Einsprüche bis 2016-01-20
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 14918:2014-08

**Biogene Festbrennstoffe –
Bestimmung des Heizwertes (ISO/DIS 18125:2015);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 18125:2015**

Solid biofuels –
Determination of calorific value (ISO/DIS 18125:2015);
German and English version prEN ISO 18125:2015

Biocombustibles solides –
Détermination du pouvoir calorifique (ISO/DIS 18125:2015);
Version allemande et anglaise prEN ISO 18125:2015

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2015-11-20 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

Weil die beabsichtigte Norm von der vorliegenden Fassung abweichen kann, ist die Anwendung dieses Entwurfes besonders zu vereinbaren.

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal des DIN unter www.entwuerfe.din.de bzw. für Norm-Entwürfe der DKE auch im Norm-Entwurfs-Portal der DKE unter www.entwuerfe.normenbibliothek.de, sofern dort wiedergegeben;
- oder als Datei per E-Mail an nmp@din.de möglichst in Form einer Tabelle. Die Vorlage dieser Tabelle kann im Internet unter www.din.de/stellungnahme oder für Stellungnahmen zu Norm-Entwürfen der DKE unter www.dke.de/stellungnahme abgerufen werden;
- oder in Papierform an den DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP), 10772 Berlin (Hausanschrift: Burggrafenstr. 6, 10787 Berlin).

Die Empfänger dieses Norm-Entwurfs werden gebeten, mit ihren Kommentaren jegliche relevanten Patentrechte, die sie kennen, mitzuteilen und unterstützende Dokumentationen zur Verfügung zu stellen.

Gesamtumfang 126 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 18125:2015) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 238 „Solid biofuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 335 „Feste Biobrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SIS (Schweden) gehalten wird.

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

Um Zweifelsfälle in der Übersetzung auszuschließen, ist die englische Originalfassung der prEN ISO 18125 beigelegt. Die Nutzungsbedingungen für den deutschen Text des Norm-Entwurfes gelten gleichermaßen auch für den englischen Text.

Änderungen

Gegenüber DIN EN 14918:2014-08 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) Übersetzung von „solid biofuels“ von „Feste Biobrennstoffe“ in „Biogene Festbrennstoffe“ sowohl im Titel als auch im Text geändert;
- b) Inhalt von ISO 18125 (die auf EN 14918 basiert) komplett übernommen;
- c) Verweisungen auf EN-Normen durch Verweisungen auf die entsprechenden ISO-Normen ersetzt und aktualisiert;
- d) Inhalt redaktionell überarbeitet.

Biogene Festbrennstoffe — Bestimmung des Heizwertes (ISO/DIS 18125:2015)

Biocombustibles solides — Détermination du pouvoir calorifique (ISO/DIS 18125:2015)

Solid biofuels — Determination of calorific value (ISO/DIS 18125:2015)

ICS:

Deskriptoren:

Dokument-Typ: Europäische Norm
Dokument-Untertyp:
Dokumentstufe: parallele Umfrage
Dokumentsprache: D

STD Version 2.7g

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Vorwort	6
1 Anwendungsbereich	7
2 Normative Verweisungen	7
3 Begriffe	8
4 Kurzbeschreibung	9
4.1 Brennwert	9
4.2 Heizwert	9
5 Reagenzien	9
6 Geräte	11
7 Vorbereitung der Prüfung	14
8 Kalorimetrisches Verfahren	15
8.1 Allgemeines	15
8.2 Vorbereitung der Bombe zur Messung	17
8.2.1 Allgemeines Verfahren	17
8.2.2 Verwendung von Verbrennungshilfen	18
8.3 Zusammenbau des Kalorimeters	18
8.4 Verbrennungsreaktion und Temperaturmessungen	19
8.5 Analyse der Verbrennungsprodukte	19
8.6 Berichtigter Temperaturanstieg θ	20
8.6.1 Beobachteter Temperaturanstieg	20
8.6.2 Isoperibol arbeitende Kalorimeter und Kalorimeter mit „statischem“ Mantel	20
8.6.3 Adiabatische Kalorimeter	21
8.6.4 Thermometerkorrekturen	21
8.7 Referenztemperatur	21
9 Kalibrierung	22
9.1 Grundlagen	22
9.2 Kalibriersubstanz	22
9.2.1 Zertifizierungsbedingungen	22
9.2.2 Kalibrierbedingungen	22
9.3 Gültiger Arbeitsbereich für die effektive Wärmekapazität ε	23
9.4 Zusätzliche Beiträge	23
9.5 Kalibrierverfahren	24
9.6 Berechnung der effektiven Wärmekapazität für eine einzelne Prüfung	24
9.6.1 Berechnung auf Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers	24
9.6.2 Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters	25
9.7 Präzision des Mittelwertes für die effektive Wärmekapazität ε	26
9.7.1 Konstanter Wert für ε	26
9.7.2 ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs	26
9.8 Neubestimmung der effektiven Wärmekapazität	27
10 Brennwert	27
10.1 Allgemeines	27
10.2 Verbrennung	27

10.3	Berechnung des Brennwertes.....	28
10.3.1	Allgemeines	28
10.3.2	Berechnung auf der Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers	28
10.3.3	Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters	30
10.3.4	ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs.....	30
10.4	Angabe der Ergebnisse	30
10.5	Berechnungen auf anderen Bezugsbasen	31
11	Leistungskenngrößen.....	31
11.1	Wiederholgrenze	31
11.2	Vergleichgrenze	31
12	Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck	31
12.1	Allgemeines	31
12.2	Berechnungen.....	32
13	Prüfbericht.....	33
Anhang A (normativ)	Adiabatische Bombenkalorimeter.....	34
A.1	Kurzbeschreibung.....	34
A.2	Quellen von Abweichungen beim realen Kalorimeter	34
A.3	Adiabatische Bedingungen	35
A.3.1	Thermostat	35
A.3.2	Regelung adiabatischer Bedingungen	35
A.4	Stabiler Anfangszustand und Dauer der Hauptperiode.....	35
A.5	Berichtigung für die Drift bei der Endtemperatur	36
A.6	Strategie zur Überprüfung systematischer Abweichungen.....	37
Anhang B (normativ)	Isoperibol arbeitende Bombenkalorimeter und Bombenkalorimeter mit statischem Mantel	38
B.1	Kurzbeschreibung.....	38
B.2	Quellen von Abweichungen für das reale Kalorimeter	39
B.3	Wahl der Manteltemperatur	40
B.4	Bewertungsperioden	40
B.4.1	Stabiler Anfangszustand und Vorperiode	40
B.4.2	Nachperiode und Dauer der Hauptperiode	40
B.5	Berechnung des berichtigten Temperaturanstiegs θ.....	41
B.5.1	Allgemeines	41
B.5.2	Verfahren nach Regnault-Pfaundler	42
B.5.3	Extrapolationsverfahren nach Dickinson	42
Anhang C (normativ)	Automatische Bombenkalorimeter	44
C.1	Die Verbrennungsapparatur.....	44
C.2	Kalibrierung.....	44
C.3	Präzisionsanforderungen an die Kalibrierungen.....	45
C.4	Vergleichbarkeit von Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen	46
C.5	Dokumentation und Ausdrücke.....	46
C.6	Präzisionsanforderungen an Brennstoffprüfungen	46
Anhang D (informativ)	Checklisten für die Vorbereitung und Durchführung von Verbrennungsprüfungen.....	47
D.1	Einleitung	47
D.2	Auswahl der allgemeinen Parameter	47
D.3	Adiabatische Kalorimeter	48
D.3.1	Bestimmung des berichtigten Temperaturanstiegs θ	48
D.3.2	Bewertung der effektiven Wärmekapazität ε.....	49
D.3.3	Brennwert bei konstantem Volumen $q_{V,gr}$	49
D.4	Isoperibol arbeitende Kalorimeter	50
D.4.1	Bestimmung des berichtigten Temperaturanstiegs θ	50

D.4.2	Bewertung der effektiven Wärmekapazität ε	51
D.4.3	Brennwert bei konstantem Volumen $q_{V,gr}$	51
D.5	Automatische Bombenkalorimeter	51
Anhang E (informativ) Beispiele zur Veranschaulichung der in diesem Dokument verwendeten wichtigsten Berechnungen bei Anwendung eines automatischen Bombenkalorimeters für die Bestimmungen		52
E.1	Brennwert bei konstantem Volumen.....	52
E.2	Brennwert bei konstantem Druck.....	53
E.3	Heizwert.....	54
E.3.1	Heizwert bei konstantem Volumen	54
E.3.2	Heizwert bei konstantem Druck.....	54
E.4	Berechnung von Energiegehalten unter Anwendung typischer oder vorgegebener Werte.....	55
Anhang F (informativ) Liste der in diesem Dokument verwendeten Symbole		56
Anhang G (informativ) Stichwortverzeichnis		59
Anhang H (informativ) Zur Berechnung von Energiegehalten für die am häufigsten verwendeten biogenen Festbrennstoffe vorgegebene Werte.....		62
Anhang I (informativ) Flussbild für eine Routinebestimmung des Energiegehaltes		63
Literaturhinweise.....		64

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 18125:2015) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 238 „Solid biofuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 335 „Biogene Festbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom SIS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 14918:2009 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 18125:2015 wurde vom CEN als prEN ISO 18125:2015 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

ISO (die Internationale Organisation für Normung) ist eine weltweite Vereinigung von Nationalen Normungsorganisationen (ISO-Mitgliedsorganisationen). Die Erstellung von Internationalen Normen wird normalerweise von ISO Technischen Komitees 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 Organisationen, staatlich und nicht-staatlich, in Liaison mit ISO, nehmen ebenfalls an der Arbeit teil. ISO arbeitet eng mit der Internationalen Elektrotechnischen Kommission (IEC) bei allen elektrotechnischen Themen 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. Im Besonderen sollten die für die verschiedenen ISO-Dokumentenarten notwendigen Annahmekriterien 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 empfangenen Patenterklärungen (siehe www.iso.org/patents).

Jeder in diesem Dokument verwendete Handelsname wird als Information zum Nutzen der Anwender angegeben und stellt keine Anerkennung dar.

Eine Erläuterung der Bedeutung ISO-spezifischer Benennungen und Ausdrücke, die sich auf Konformitätsbewertung beziehen, sowie Informationen über die Beachtung der WTO-Grundsätze zu technischen Handelshemmnissen (TBT, en: Technical Barriers to Trade) durch ISO enthält der folgende Link: Foreword - Supplementary information.

Das für dieses Dokument verantwortliche Komitee ist ISO/TC 238, *Solid Biofuels*.

1 Anwendungsbereich

Diese Internationale Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung des Brennwertes eines biogenen Festbrennstoffes bei konstantem Volumen und bei einer Referenztemperatur von 25 °C in einem Bombenkalorimeter fest, das durch die Verbrennung zertifizierter Benzoesäure kalibriert wurde.

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

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

2 Normative Verweisungen

Die folgenden Dokumente, die in diesem Dokument teilweise oder als Ganzes zitiert werden, 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 14778, *Feste Biobrennstoffe — Probenahme*

EN 14780, *Feste Biobrennstoffe — Probenherstellung*

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

ISO 651, *Solid-stem calorimeter thermometers*

ISO 652, *Enclosed-scale calorimeter thermometers*

ISO 1770, *Solid-stem general purpose thermometers*

ISO 1771, *Enclosed-scale general purpose thermometers*

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

ISO 18134-1, *Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method — Part 1: Total moisture — Reference method*

ISO 18134-2, *Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method — Part 2: Total moisture — Simplified method*

ISO 18134-3, *Solid biofuels — Determination of moisture content — Oven dry method — Part 3: Moisture in general analysis sample*

3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach ISO 16559.

3.1

Brennwert bei konstantem Volumen

absoluter Wert der spezifischen Verbrennungsenergie, in Joule, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit eines biogenen Festbrennstoffes in einem Bombenkalorimeter unter festgelegten Bedingungen in Sauerstoff verbrannt wird. Es wird davon ausgegangen, dass die unter den Reaktionsbedingungen im Bombenkalorimeter gebildeten Verbrennungsprodukte aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid in gasförmigem Zustand, aus Wasser in flüssigem Zustand (im Gleichgewicht mit Wasserdampf) und mit Kohlenstoffdioxid gesättigt sowie aus fester Asche bestehen und dass alle Verbrennungsprodukte bei Referenztemperatur vorliegen

3.2

Heizwert bei konstantem Volumen

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

3.3

Heizwert bei konstantem Druck

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

3.4

Referenztemperatur

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

ANMERKUNG 1 Siehe 8.7.

ANMERKUNG 2 Der Energiegehalt von biogenen Brennstoffen zeigt eine nur geringe Temperaturabhängigkeit (kleiner 1 J/(g · K)).

3.5

effektive Wärmekapazität des Kalorimeters

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

3.6

berichtigter Temperaturanstieg

Änderung der Kalorimetertemperatur, die lediglich durch die in der Verbrennungsbombe stattfindenden Prozesse hervorgerufen wird. Der berichtigte Temperaturanstieg ist der insgesamt beobachtete Temperaturanstieg, der zur Berücksichtigung des Wärmeaustausches, der Rührleistung usw. berichtigt wurde (8.6)

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

3.7

allgemeine Analysenprobe

Teilprobe einer Laboratoriumsprobe mit einer nominellen Siebgröße von 1 mm oder weniger, die für eine Anzahl chemischer und physikalischer Analysen verwendet wird

3.8

Prüfmenge

Teilprobe entweder einer Laboratoriumsprobe oder einer Versuchsprobe

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

4 Kurzbeschreibung

4.1 Brennwert

Eine eingewogene Menge der Analysenprobe des biogenen Festbrennstoffes 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 Korrektur zur Berücksichtigung der Energiedifferenz zwischen der bei der Reaktion im Bombenkalorimeter gebildeten wässrigen Schwefelsäure und dem gasförmigen Schwefeldioxid, d. h. eine Korrektur für das geforderte Reaktionsprodukt des Schwefels im biogenen Brennstoff. Der entsprechende Einfluss der Energiedifferenz zwischen wässriger Salzsäure und Chlorwasserstoffgas kann aufgrund des üblicherweise geringen Korrekturwertes in Bezug auf biogene Festbrennstoffe vernachlässigt werden.

4.2 Heizwert

Die Heizwerte für biogenen Brennstoff 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 Analysenprobe erforderlich.

5 Reagenzien

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

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

5.2 Zündeinrichtung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.4.6 Phenolphthalein, 10 g/l-Lösung.

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

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

ANMERKUNG Benzoessäure ist die einzige Substanz, die zur Kalibrierung eines Sauerstoff-Bombenkalorimeters empfohlen wird. Zur Überprüfung der Gesamtzuverlässigkeit der kalorimetrischen Messungen werden bestimmte Prüfsubstanzen, z. B. *n*-Dodecan, verwendet. Diese Prüfsubstanzen dienen in erster Linie dem Nachweis, dass durch bestimmte Eigenschaften einer Probe, z. B. durch ihre Verbrennungsgeschwindigkeit oder ihre chemische Zusammensetzung, keine systematische Abweichung in die Ergebnisse eingebracht wird. Eine Prüfsubstanz muss eine zertifizierte Reinheit und eine exakt bestimmte Verbrennungswärme haben.

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

Die Benzoessäure muss in möglichst exakter Übereinstimmung mit den Zertifizierungsbedingungen verwendet werden; größere Abweichungen von diesen Bedingungen müssen entsprechend den Anweisungen im Zertifikat berücksichtigt werden. Die Verbrennungswärme der Benzoessäure, die im Zertifikat für die verwendeten Bedingungen festgelegt wird, muss bei Berechnung der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters berücksichtigt werden (siehe 9.2).

6 Geräte

6.1 Allgemeines

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

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

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

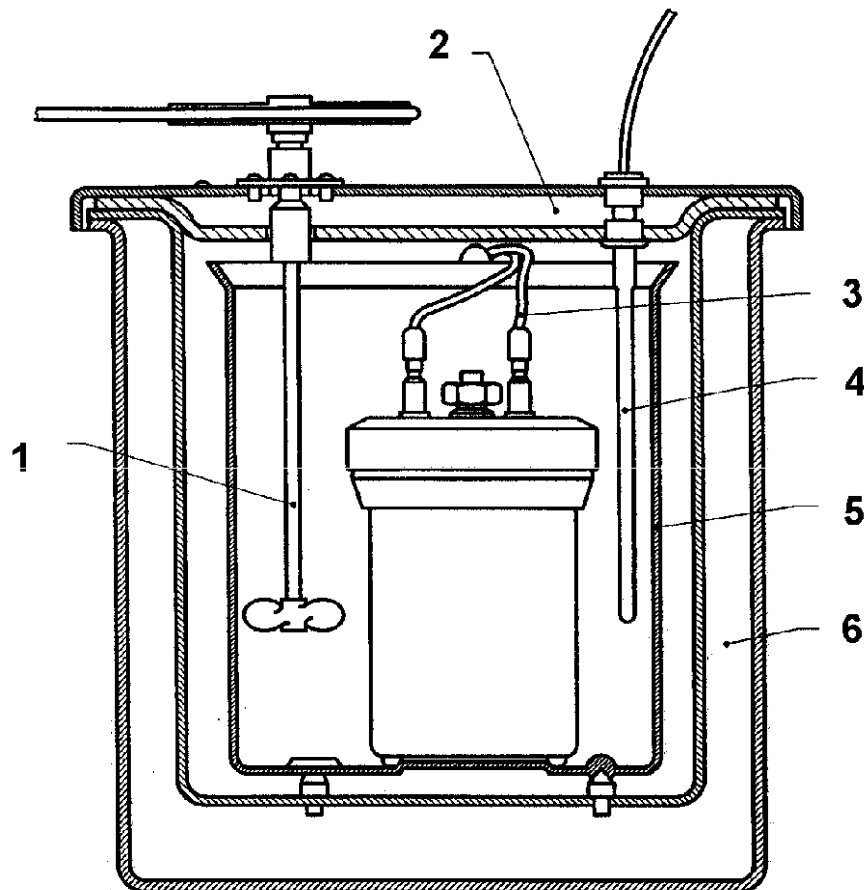
Da die Prüfraumbedingungen (Temperaturschwankung, Belüftung usw.) einen Einfluss auf die Präzision der Bestimmung haben können, müssen bei Aufstellung der Apparatur immer die Anweisungen der Hersteller befolgt werden.

Apparaturen, die zur Bestimmung des Energiegehaltes nach diesem Dokument geeignet sind, sind in 6.2 bis 6.8 festgelegt.

6.2 Kalorimeter mit Thermostat

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

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



Legende

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

Bild 1 — Bombenkalorimeter mit einem Thermostaten in klassischer Ausführung

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Quecksilber-Glasthermometer müssen ISO 651, ISO 652, ISO 1770 oder ISO 1771 entsprechen. Um die Temperatur mit der geforderten Auflösung abzulesen, wird ein Betrachtungsgerät mit etwa 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 Kontrolllampe in den Kreis einzubeziehen, um anzuzeigen, wenn Strom fließt.

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

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

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

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

6.4 Zusatzgeräte zur Druckbeaufschlagung

6.4.1 Druckregler zur Regelung des Befüllens der Bombe mit Sauerstoff.

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

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

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

6.5 Zeitmessgerät, das Minuten und Sekunden anzeigt.

6.6 Waagen

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

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

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

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

7 Vorbereitung der Prüfung

Proben für die Bestimmung des Energiegehalts müssen nach EN 14778 entnommen und vom Laboratorium in dichten, luftabschlossenen Behältern oder Verpackungen erhalten werden. Die zur Bestimmung des Energiegehalts verwendete Probe des biogenen Brennstoffes muss die allgemeine Analysenprobe (zerkleinert, dass sie durch ein Prüfsieb mit einer Öffnungsweite von 1,0 mm hindurchpasst) sein, die nach dem in ISO 14780 angegebenen Verfahren hergestellt ist. Für einige biogene Festbrennstoffe wird möglicherweise ein Sieb mit einer Öffnungsweite kleiner 1,0 mm (0,5 mm oder 0,25 mm) benötigt, um die erforderliche Wiederholpräzision und eine vollständige Verbrennung sicherzustellen.

Weil biogene Festbrennstoffe eine geringe Dichte haben, müssen sie in Pelletform geprüft werden. Als eine Prüfmenge wird ein Pellet mit einer Masse von $(1,0 \pm 0,2)$ g mit einer geeigneten Kraft so gepresst, dass ein kompakter, unzerbrechlicher Probekörper hergestellt wird. Die Prüfung darf aber auch an Pulver durchgeführt werden, wobei die Prüfmenge in einen Verbrennungsbehälter oder eine -kapsel eingebracht wird.

Die allgemeine Analysenprobe muss gut gemischt werden und einen Wassergehalt aufweisen, der sich ausreichend an die Laboratmosphäre 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 bestimmt wird, um entsprechende Berichtigungen hinsichtlich des Wassergehalts in der Analysenprobe zu ermöglichen.

Der Wassergehalt der allgemeinen Analysenprobe (M_{ad}) muss nach dem Verfahren durchgeführt werden, das in ISO 18134-3 festgelegt ist.

8 Kalorimetrisches Verfahren

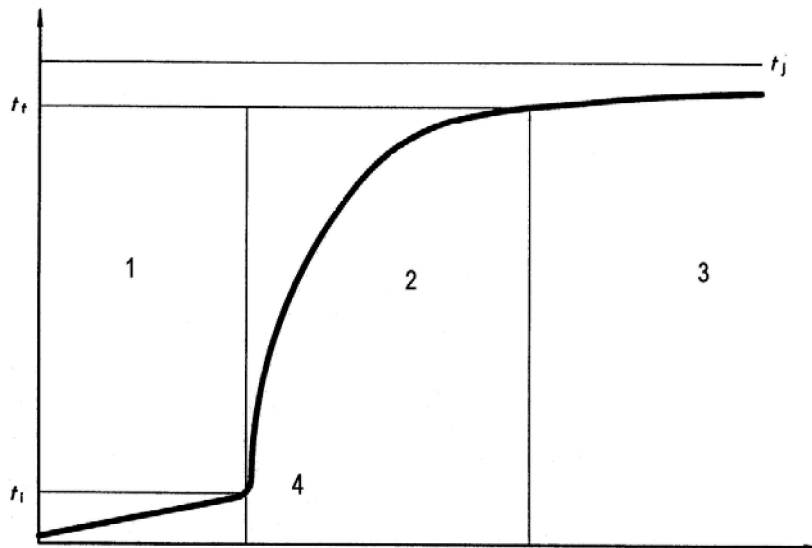
8.1 Allgemeines

Die kalorimetrische Bestimmung besteht aus zwei getrennten Prüfungen: Verbrennung der Kalibriersubstanz (Benzoesäure) und Verbrennung des biogenen Brennstoffes, wobei für beide Verbrennungen gleiche Bedingungen festgelegt sind. Für beide Prüfungen wird im Wesentlichen das gleiche kalorimetrische Verfahren verwendet. Die Übereinstimmung der Verfahren muss unbedingt gefordert werden, um systematische Abweichungen berichtigen zu können, die z. B. durch 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, wie im Bild 2 dargestellt, während einer Vorperiode, einer Hauptperiode (Reaktionsperiode) und einer Nachperiode vorgenommen. Bei Verwendung eines adiabatischen Kalorimeters brauchen Vor- und Nachperiode im Prinzip nur so lange zu dauern, bis die Anfangs- (Zünd-) bzw. die Endtemperatur ermittelt ist (siehe Anhang A). Bei isoperibol arbeitenden Kalorimeter-Typen (mit isothermem Mantel) und bei Kalorimeter-Typen mit „statischem“ Mantel dienen Vor- und Nachperiode dazu, die Wärmeaustausch-Eigenschaften für das Kalorimeter zu ermitteln, die benötigt werden, um während der Hauptperiode, wenn die Verbrennung stattfindet, eine exakte Berichtigung für den Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und dem Thermostaten zu ermöglichen. Vor- und Nachperiode müssen in diesen Fällen eine längere Dauer haben; siehe Anhang B.

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



Legende

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

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

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

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

8.2 Vorbereitung der Bombe zur Messung

8.2.1 Allgemeines Verfahren

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

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

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

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

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

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

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

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

8.2.2 Verwendung von Verbrennungshilfen

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

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

Verbrennungsbehälter oder -kapseln: Verbrennungskapseln oder -behälter oder Verbrennungstiegel mit exakt bekanntem Energiegehalt (aus Gelatine, Acetobutyrat oder Polyethylen) können nach den Anweisungen der Hersteller als Verbrennungshilfsmittel verwendet werden (allein oder zusammen mit z. B. Benzoesäure). Sie müssen vor dem Einfüllen der Probe (siehe auch 8.1) exakt gewogen werden. Bevor die Prüfung durchgeführt wird, müssen Probenmaterial 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 die ausgewählte Anfangstemperatur $\pm 0,3$ K zu erwärmen, dann ist die erforderliche Wassermenge in das Kalorimetergefäß einzufüllen. Bei allen Prüfungen muss im Kalorimetergefäß die gleiche Menge Wasser mit Grenzabweichungen von höchstens 0,5 g verwendet werden (siehe 9.6.1). Es ist sicherzustellen, dass die Außenfläche des Kalorimetergefäßes trocken und sauber ist, bevor es in den Thermostaten eingebracht wird. Die Bombe ist in das Kalorimetergefäß einzusetzen, nachdem das Kalorimetergefäß (mit der richtigen Menge Wasser) in den Thermostaten eingebracht wurde.

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

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

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

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

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

Kühlwasser, Temperaturregler, Rührer usw. werden eingeschaltet und entsprechend den Angaben im jeweiligen Gerätehandbuch eingestellt. Es ist sicherzustellen, dass der Kalorimeterrührer ordnungsgemäß arbeitet. Üblicherweise ist eine Dauer von etwa 5 min erforderlich, damit das zusammengebaute und in den 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 stabile Bedingungen erreicht hat, ist mit den Temperaturablesungen auf mindestens 0,001 K zu beginnen. Im Allgemeinen sind Ablesungen in Abständen von 1 min ausreichend, um die Driftrate der Vorperiode festzustellen oder die ordnungsgemäße Funktionsweise eines adiabatischen Systems zu überprüfen. Wenn für die Temperaturmessungen ein Quecksilber-Glasthermometer verwendet wird, ist über eine Zeit von etwa 10 s vor jeder Ablesung leicht gegen das Thermometer zu klopfen; es ist darauf zu achten, dass bei der Temperaturablesung Parallaxenfehler vermieden werden.

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

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

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

8.5 Analyse der Verbrennungsprodukte

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

ANMERKUNG Ein weiteres Anzeichen für eine unvollständige Verbrennung ist das Vorhandensein von Kohlenstoffmonooxid im Bombengas. Bei einer langsamen Freisetzung des Gases wird mit Hilfe eines geeigneten Nachweisgerätes das Vorhandensein von Kohlenstoffmonooxid nachgewiesen und seine 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 quantitativ 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 Bomben-Waschwasser entweder durch Ionenchromatographie (als Nitrat) nach EN ISO 10304-1 zu bestimmen, oder das vereinigte Washwasser ist auf etwa 50 ml zu verdünnen und auf Salpetersäure zu untersuchen, z.B. durch Titration mit Natriumhydroxidlösung (5.4.3) bis zu einem pH-Wert von etwa 5,5 oder unter Verwendung von Methylorange-Mischindikatorlösung (5.4.5).

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

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

8.6 Berichtigter Temperaturanstieg θ

8.6.1 Beobachteter Temperaturanstieg

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

8.6.2 Isoperibol arbeitende Kalorimeter und Kalorimeter mit „statischem“ Mantel

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

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

und folglich

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

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

ANMERKUNG 1 Bei dem Verfahren nach Regnault-Pfaundler werden automatisch Veränderungen der Beziehung zwischen Zeit und Temperatur für unterschiedliche Probenarten berücksichtigt, sodass es das zuverlässigere der beiden Verfahren darstellt.

Im Anhang B sind ausführliche Anleitungen zur zahlenmäßigen Bestimmung für Δt_{ex} und für den berichtigten Temperaturanstieg θ für isoperibol arbeitende Kalorimeter und für Kalorimeter mit statischem Mantel angegeben. Die daraus abgeleiteten Gleichungen für Δt_{ex} werden folgendermaßen zusammengefasst:

Verfahren nach Regnault-Pfaundler (siehe B.5.2)

$$\Delta t_{\text{ex}} = (\tau_f - \tau_i) \times g_f + \frac{g_i - g_f}{t_{\text{mf}} - t_{\text{mi}}} \times \left[n \times t_{\text{mf}} - \frac{(t_i + t_f)}{2} - \sum_{k=1}^{k=n-1} t_k \right] \quad (3)$$

Dabei ist

- g_i die Driftrate in der Vorperiode (Anfangsbewertung), in K/min;
- g_f die Driftrate in der Nachperiode (Endbewertung), in K/min;

- t_{mi} die mittlere Temperatur in der Vorperiode, in °C;
 t_{mf} die mittlere Temperatur in der Nachperiode, in °C;
 t_i ($= t_0$) die Temperatur zu Beginn der Hauptperiode (zur Zündzeit), in °C;
 t_f ($= t_n$) die Temperatur am Ende der Hauptperiode, in °C;
 t_k die in Abständen von 1 min während der Hauptperiode fortlaufend abgelesenen Temperaturen, in °C (wobei t_1 die Temperatur eine Minute nach Beginn der Hauptperiode und $t_n = t_f$ ist);
 τ_i die Zeit zu Beginn der Hauptperiode (Zündzeit), in min;
 τ_f die Zeit am Ende der Hauptperiode, in min;
 n die Anzahl der 1-min-Abstände in der Hauptperiode.

Extrapolationsverfahren nach Dickinson (siehe B.5.3)

$$\Delta t_{ex} = g_i(\tau_x - \tau_i) + g_f(\tau_f - \tau_x) \quad (4)$$

Dabei ist

- τ_x die Zeit, zu der die Temperaturänderung $(t_x - t_i)$ das 0,6-Fache des beobachteten Temperaturanstiegs $(t_f - t_i)$ beträgt, in min;
 g_i und g_f im Prinzip die Driftraten bei τ_i bzw. bei τ_f in K/min. Sie werden wie bei dem Verfahren nach Regnault-Pfaundler errechnet.

ANMERKUNG 2 Alternativ darf die Temperatur durchgängig in einer willkürlichen Einheit angegeben werden (siehe 9.6.1).

8.6.3 Adiabatische Kalorimeter

In adiabatischen Systemen ist der Wärmeaustausch definitionsgemäß vernachlässigbar. Es ist jedoch üblich, die Rührleistung durch eine Temperaturkompensierung im adiabatischen Regelsystem zu erfassen (siehe Anhang A). Der berichtigte Temperaturanstieg θ ist dann:

$$\theta = t_f - t_i \quad (5)$$

Anderenfalls bewirkt die Rührleistung während der Prüfung eine konstante, leicht zu berichtigende Temperaturdrift, kann jedoch die Gesamtdauer der Temperaturbeobachtung verlängern.

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

8.6.4 Thermometerkorrekturen

Beim Gebrauch eines Quecksilber-Glasthermometers müssen die Korrekturen, die in dem Zertifikat festgelegt sind, das zusammen mit dem Thermometer ausgeliefert wird, auf die für die Anfangstemperatur t_i und für die Endtemperatur t_f beobachteten Werte angewendet werden.

8.7 Referenztemperatur

Für jede Einzelprüfung gilt die Temperatur am Ende der Hauptperiode, die Endtemperatur t_f , als Referenztemperatur.

9 Kalibrierung

9.1 Grundlagen

Die unter festgelegten Bedingungen ablaufende Verbrennung zertifizierter Benzoesäure zu gasförmigem Kohlenstoffdioxid und Wasser in flüssigem Zustand dient dazu, aus einer Temperaturänderung des Kalorimeters um eine Einheit die definierten Wärmeeinheiten zu bestimmen. Ein Verbrennungskalorimeter in klassischer Ausführung kann über eine längere Dauer hinsichtlich Masse (Wärmekapazität), Geometrie und Wärmeaustauschflächen unverändert gelassen werden. Dadurch kann eine Kalibrierung der Apparatur als eine separate Reihe von Messungen durchgeführt werden, bei denen die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters ε bestimmt wird.

Diese Kalibrierkonstante s sollte sich in Abhängigkeit von der Zeit nicht merklich ändern, sofern kleinere Reparaturen oder sonstige Veränderungen im System vorschriftsmäßig berücksichtigt werden. Einige der vollautomatisierten kalorimetrischen Apparaturen sind jedoch physikalisch weniger gut definiert und erfordern daher häufigere, bei einigen Systemen sogar tägliche Kalibrierungen.

Es können systematische Abweichungen auftreten, z. B. durch Verdampfung des Kalorimeterwassers, durch unkontrollierten Wärmeaustausch über verschiedene Wege und/oder durch Störungen und Verzögerungen in einem adiabatischen Temperaturregelsystem während der Reaktionsdauer. Die Aufhebung dieser Abweichungsarten hängt weitgehend von der Übereinstimmung zwischen Kalibrierungen und Verbrennung der Prüfmengen hinsichtlich des Zeit-Temperatur-Profiles und der gesamten Temperaturänderung des Kalorimeters ab. Systematische Veränderungen der Masse der bei den Kalibrierungen eingesetzten Benzoesäure stellen für ein bestimmtes kalorimetrisches System eine zweckmäßige Art dar, die Anforderungen an diese „Übereinstimmung“ festzulegen (siehe 9.3).

9.2 Kalibriersubstanz

9.2.1 Zertifizierungsbedingungen

Der zertifizierte Wert für die Verbrennungswärme der Benzoesäure ist auf einen Prozess bezogen, bei dem die Probenmasse bzw. die Anfangs-Wassermasse 3 g/l des freien Bombenvolumens, der Anfangsdruck des Sauerstoffs 3,0 MPa und die Referenztemperatur 25 °C betragen. Als Verbrennungsprodukte fallen gasförmiges Kohlenstoffdioxid, Wasser im flüssigen Zustand und eine in der wässrigen Phase gelöste Gleichgewichtsmenge Kohlenstoffdioxid an. Die gebildete Salpetersäure wird durch die Energie für den Prozess berichtet, bei dem die Säure zu Wasser im flüssigen Zustand und zu gasförmigem Stickstoff und Sauerstoff abgebaut wird. Wenn Kalibrierungen unter anderen Bedingungen durchgeführt werden, muss der zertifizierte Wert entsprechend angepasst werden. Ein Zahlenwert zur Berichtigung dieser Abweichungen ist im Zertifikat angegeben.

9.2.2 Kalibrierbedingungen

Die Kalibrierbedingungen bestimmen alle kalorimetrischen Bedingungen für die nachfolgenden Bestimmungen am jeweils zu untersuchenden Brennstoff. Für Bomben mit einem Innenvolumen von etwa 300 ml werden üblicherweise 1 g der Kalibriersubstanz und zunächst 1 ml Wasser in der Bombe verwendet (siehe 8.2.1). Für Bomben mit einem näher an 200 ml liegenden Volumen werden 0,6 g Benzoesäure bevorzugt; die Wassermenge sollte entsprechend verringert werden (sowohl für die Kalibrierung als auch für die Bestimmungen).

ANMERKUNG 1 Die Korrektionsterme (je Gramm Benzoesäure) für Abweichungen von den Zertifizierungsbedingungen, die in einem herkömmlichen Benzoesäurezertifikat angegeben werden, betragen bei der Prüfung für den Anfangsdruck, die Masse der Prüfmenge, die Wassermasse und die Referenztemperatur jeweils 5 J/MPa, 1,1 J/g · l⁻¹; 0,8 J/g · l⁻¹ und -1,2 J/K.

ANMERKUNG 2 Solange der Anfangsdruck des Sauerstoffs und die Referenztemperatur bei (3,0 ± 0,3) MPa bzw. bei (25 ± 2) °C gehalten werden, liegt die Abweichung gegenüber den durch Druck- und/oder Temperaturschwankungen verursachten Zertifizierungsbedingungen innerhalb von ± 3 J/g und braucht nicht berücksichtigt zu werden.

ANMERKUNG 3 Die signifikanteste Abweichung von den Zertifizierungsbedingungen wird üblicherweise hervorgerufen, wenn größere Wassermengen verwendet werden, z. B. 5 ml/g Kalibriersubstanz. Bei einer 300-ml-Bombe führt das zu einer Erhöhung des zertifizierten Werts von 11 J/g. Falls 1,0 g Benzoesäure und 5,0 ml Wasser in einer 200-ml-Bombe verwendet werden, wird der zertifizierte Wert um 20 J/g erhöht. Die Änderung wird in der Regel durch eine Erhöhung des Anteils des in der Bombenflüssigkeit gelösten Kohlenstoffdioxids bewirkt. Falls kein Wasser verwendet wird, fällt der zertifizierte Wert um 2 J/g.

ANMERKUNG 4 Wenn die Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters gering ist, z. B. in aneroiden Systemen, darf die Probenmasse verringert werden, um die gesamte Änderung der Temperatur zu begrenzen (siehe Anhang C).

9.3 Gültiger Arbeitsbereich für die effektive Wärmekapazität ε

Es sollte möglich sein, die Menge der Kalibriersubstanz um mindestens $\pm 25\%$ zu verändern, ohne dass eine signifikante Tendenz der für die effektive Wärmekapazität ermittelten Werte entsteht. Ist das nicht der Fall, müssen die Grenzen für den Bereich, in dem ein konstanter Wert für ε erreichbar ist, für den gemessenen Gesamtanstieg der Temperatur festgelegt werden. Bei allen nachfolgenden Messungen des Energiegehalts müssen diese Grenzen für den Temperaturanstieg eingehalten werden, indem die Probenmasse des zu untersuchenden biogenen Brennstoffes angepasst wird.

Eine Kurve, in der die ε -Werte als eine Funktion der Masse der verwendeten Kalibriersubstanz aufgetragen werden, zeigt an, ob es eine signifikante Tendenz der effektiven Wärmekapazität für ein bestimmtes Kalorimeter gibt. Bei dieser Prüfung sollte die Masse der Kalibriersubstanz von 0,7 g bis zu 1,3 g oder bis zu einer äquivalenten relativen Menge variiert werden, und es sollten mindestens 8 Bestimmungen durchgeführt werden. Es besteht keine Notwendigkeit, die Anfangsmenge des Wassers in der Bombe zu variieren.

Ein System, das bereits durch die Verbrennung von z. B. Proben von 1,0 g kalibriert ist, kann auf einfache Weise dadurch überprüft werden, dass die Benzoesäure als unbekannte Größe verwendet wird. Die mittleren Werte aus Dreifachprüfreihe an Proben mit einer Masse von 0,7 g bzw. 1,3 g werden mit den zertifizierten Werten verglichen. Dieses Vorgehen genügt im Allgemeinen, um zu ermitteln, ob die effektive Wärmekapazität über den Bereich der erzeugten Wärme konstant ist. Im Allgemeinen ist damit zu rechnen, dass bei größeren Probenmassen Abweichungen in Richtung zu „niedriger“ Energiegehalte auftreten, äquivalent zur Ermittlung von hohen Werten für ε bei großen Proben. Die Verwendung von Benzoesäure als Prüfschubstanz ist besonders vorteilhaft bei der Überprüfung des Leistungsverhaltens von hochautomatisierten Systemen.

Der für einen verifizierten (validierten) Wert für ε geforderte Bereich hängt von der Gesamtänderung des Energiegehalts der üblicherweise untersuchten Brennstoffe ab. Einer leichten Schwankungstendenz für ε , z. B. $\pm 0,3\%$ bei einer Änderung des beobachteten Temperaturanstiegs von $\pm 30\%$, darf dadurch entgegengewirkt werden, dass die effektive Wärmekapazität ε als Funktion von $(t_f - t_i)$ über einen festgelegten Bereich angegeben wird. Auf ähnliche Weise darf ε bei Anwendung eines nicht linearisierten Temperaturregelsystems als eine (lineare) Funktion von $(t_f - t_i)$ angegeben werden, sofern strenge Schwankungskriterien für t_f oder t_i festgelegt sind.

Die hier diskutierte Abweichung für ε von einem konstanten Wert geht auf die physikalische Kalorimeterausführung und/oder Mängel bei der Temperaturregelung der Apparatur zurück. Für eine bestimmte Einstellung sollte eine Untersuchung des für ε anwendbaren Bereiches aus einer vorgegebenen Serie von Kalibrierbedingungen immer dann durchgeführt werden, wenn das Gerät neu ist oder einer größeren Reparatur unterworfen oder zu einem anderen Standort bewegt wurde und wenn Änderungen des Temperaturregelsystems durchgeführt worden sind. Einige adiabatische Systeme müssen häufiger überprüft werden (siehe Anhang A). Einige automatische Kalorimeter erfordern eine Kalibrierung unter Verwendung von Proben, deren Massenänderung vorgegeben ist (siehe Anhang C).

9.4 Zusätzliche Beiträge

Außer der Wärme aus der Verbrennung der Benzoesäure gibt es weitere Beiträge zur freigesetzten Energie, die aus der Verbrennung der/des Zünder(s) und aus der Bildung von Salpetersäure (aus „Luft“-Stickstoff in der gasförmigen Phase) resultieren. Der durch einen Zünder hervorgerufene Beitrag besteht aus der eingebrachten Menge und der entsprechenden Verbrennungswärme. Ein nicht in die Reaktion einbezogenes Zündkabel muss berücksichtigt, d. h. von der Anfangsmenge subtrahiert werden.

Die Menge der gebildeten Salpetersäure wird aus der endgültigen Bombenlösung bestimmt, z. B. durch Säure-Base-Titration (siehe 8.5).

In den meisten Systemen kann der durch den/die Zünder eingebrachte Beitrag für alle Prüfungen (Brennstoffprüfungen und Kalibrierungen) nahezu gleich groß gehalten und folglich als konstanter Wert zugeordnet werden. Für eine bestimmte Bombenkonfiguration ist die Menge der bei Kalibrierungen gebildeten Salpetersäure etwa proportional zur Menge der verbrannten Benzoesäure.

9.5 Kalibrierverfahren

Bei herkömmlichen Kalibrierreihen müssen fünf gültige Benzoesäure-Verbrennungen durchgeführt werden. Die Probe muss in Form von Pellets verbrannt werden (siehe 5.5). Das in 8 beschriebene kalorimetrische Verfahren muss eingehalten werden. Empfehlungen zur Probenmasse und zur Anfangsmenge des Bombenwassers sind in 9.2.2 angegeben. Für die Benzoesäure-Verbrennungen ist es ratsam, einen Verbrennungstiegel mit geringer Masse zu verwenden. Die Anfangstemperatur muss so ausgewählt werden, dass die Referenztemperatur für die Prüfung (als t_f definiert, siehe 8.7) innerhalb des für die Referenztemperatur ausgewählten Bereichs liegt.

Die Ausführung der Kalibrierung hinsichtlich Sauerstoffdruck, Menge des in die Bombe einzufüllenden Wassers, Referenztemperatur, Dauer von Vor-, Haupt- und Nachperiode usw. legt die detaillierte Durchführung der nachfolgenden Brennstoff-Verbrennungen fest.

Wenn die effektive Wärmekapazität ε eines Kalorimeters über den geforderten Arbeitsbereich nicht als konstant angesehen werden kann, aber als Funktion von $(t_f - t_i)$ anzugeben ist (siehe 9.3), muss die Anzahl der durchzuführenden Kalibrierungen auf mindestens acht erhöht werden. Für die einzelnen Prüfungen wird die Probenmasse so ausgewählt, dass Werte für die Temperaturänderung über den gesamten vorgesehenen Arbeitsbereich erhalten werden, wobei im Bereich um die Endpunkte einige Mehrfachmessungen durchzuführen sind, um die Steigung der Kurve ε gegen $(t_f - t_i)$ festzulegen.

9.6 Berechnung der effektiven Wärmekapazität für eine einzelne Prüfung

9.6.1 Berechnung auf Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers

Bei Systemen, bei denen die Menge des Wassers im Kalorimetergefäß bei allen Prüfungen gleichbleibt, wird ε nach folgender Gleichung berechnet:

$$\varepsilon = \frac{m_{ba} \times q_{V,ba} + Q_{Zünder} + Q_{Zündkabel} + Q_N}{\theta} \quad (6)$$

Dabei ist

m_{ba}	die Masse der Benzoesäure (5.5), in g;
$q_{V,ba}$	der zertifizierte Brennwert für Benzoesäure (siehe 9.2.1) bei konstantem Volumen, in J/g;
$Q_{Zünder}$	der Beitrag aus der Verbrennung des Zünders, in J;
$Q_{Zündkabel}$	der Beitrag aus der Oxidation des Zündkabels, in J;
Q_N	der Beitrag aus der Bildung von Salpetersäure (aus Wasser in flüssigem Zustand und aus Stickstoff und Sauerstoff in gasförmigem Zustand, siehe 8.5 und 9.2.1), in J;
θ	der berichtigte Temperaturanstieg, in K oder einer willkürlichen Einheit (siehe 3.6 und 8.6).

ANMERKUNG ε wird im Allgemeinen in J/K angegeben. Wenn θ in einer willkürlichen Einheit angegeben ist, wird ε in Joule, aber bezogen auf diese willkürliche Einheit angegeben, z. B. in J/Ω.

Der Beitrag aus der Verbrennung eines Baumwollzünders beträgt 17 500 J/g und aus der eines Zündkabels aus einer Nickel-Chrom-Legierung 6 000 J/g. Platindraht schmilzt und verfestigt sich dann wieder, sodass kein Nettobeitrag entsteht.

Wenn die Summe aus $Q_{\text{Zünder}} + Q_{\text{Zündkabel}}$ mit Abweichungen von wenigen Joule in allen Prüfungen etwa gleich ist, kann ihr ein konstanter Wert zugeordnet werden. Im Allgemeinen wird nicht empfohlen, $Q_{\text{Zünder}} + Q_{\text{Zündkabel}}$ in den Wert für ε einzubeziehen, sofern er nicht klein und die Änderung von θ kleiner als $\pm 20\%$ ist.

Für die Bildung von Salpetersäure aus Wasser in flüssigem Zustand und Stickstoff und Sauerstoff in gasförmigem Zustand beträgt 60 J/mmol.

Q_N , in J, wird aus dem durch Ionenchromatographie ermittelten Nitratgehalt $w(\text{NO}_3)$, in mg, nach folgender Gleichung berechnet:

$$Q_N = 0,97 \times w(\text{NO}_3) \quad (7)$$

oder

aus dem Ergebnis der Titration für $[c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/l}]$, in ml, nach folgender Gleichung bestimmt:

$$Q_N = 6,0 \times \text{ml (siehe 8.5)}.$$

9.6.2 Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters

Wenn das System so betrieben wird, dass das Kalorimetergefäß mit der eingebauten Bombe und dem eingefüllten Wasser stets die gleiche Gesamtmasse hat, schwankt die Menge des Wassers im Gefäß leicht in Abhängigkeit hauptsächlich von der Masse des eingesetzten Verbrennungstiegels. Es ist vorteilhaft, ε_0 als die effektive Wärmekapazität für das hypothetische Kalorimeter ohne Verbrennungstiegel in der Bombe nach folgender Gleichung zu bestimmen:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\bullet} + m_{\text{Tiegel}} \times c_{p,\text{aq}} \quad (8)$$

Dabei ist

$\varepsilon_{\bullet}$ gleich ε nach Definition in 9.6.1;

m_{Tiegel} die Masse des bei der Kalibrierung verwendeten Verbrennungstiegels, in Gramm (siehe ANMERKUNG in diesem Abschnitt);

$c_{p,\text{aq}}$ die spezifische Wärmekapazität des Wassers, in J/(g · K), wenn die ε -Werte in J/K angegeben werden. Bei 25 °C beträgt sie 4,18 J/(g · K).

Bei Anwendung willkürlicher „Einheiten für die Temperatur“ muss der Wert für $c_{p,\text{aq}}$ entsprechend angepasst werden. Die Beziehung zwischen Kelvin und der verwendeten Einheit braucht zu diesem Zweck nur auf $\pm 10\%$ bekannt zu sein.

ANMERKUNG In der Gleichung für ε_0 wird der zweite Term abgeleitet aus:

$$m_{\text{Tiegel}} \times (c_{p,\text{aq}} - c_{p,\text{Tiegel}}) + m_{\text{Probe}} \times (c_{p,\text{aq}} - c_{p,\text{Probe}})$$

Der zweite Teil dieses Ausdrucks darf in ε_0 einbezogen werden, ohne dass ein Verlust an Genauigkeit entsteht, da sich sein Wert bei der Durchführung von Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen nicht wesentlich ändert. Der Ausdruck lautet folglich nur noch:

$$m_{\text{Tiegel}} \times (c_{p,\text{aq}} - c_{p,\text{Tiegel}}) \quad (9)$$

und darf in den meisten Fällen, wie in der Gleichung für ε_0 angegeben, zu dem Produkt $m_{\text{Tiegel}} \times c_{p,\text{aq}}$ vereinfacht werden. Wenn jedoch sehr unterschiedliche Verbrennungstiegel verwendet werden, kann es sein, dass die Wärmekapazität des Verbrennungstiegels berücksichtigt werden muss. Wenn z. B. ein Platintiegel mit einer Masse von 10 g für die Kalibrierungen und ein Quarztiegel mit einer Masse von 10 g für die Brennstoff-Verbrennungen verwendet wird, entsteht eine Abweichung von 6 J/K, sofern $c_{p,\text{Tiegel}}$ nicht berücksichtigt wird, und das entspricht bei einem Temperaturanstieg von 3 K einem Wert von 18 J. Die korrekte Gleichung lautet dann:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon + m_{\text{Tiegel}} \times (c_{p,\text{aq}} - c_{p,\text{Tiegel}}) \quad (10)$$

Die spezifischen Wärmekapazitäten für Platin, Quarz und Stahl betragen 0,133 J/(g · K), 0,74 J/(g · K) bzw. 0,45 J/(g · K).

9.7 Präzision des Mittelwertes für die effektive Wärmekapazität ε

9.7.1 Konstanter Wert für ε

Aus den Ergebnissen der einzelnen Kalibrierungen sind für die effektive Wärmekapazität ε (siehe 9.6.1) bzw. ε_0 (siehe 9.6.2) der arithmetische Mittelwert $\varepsilon_{(n)}$ und die Standardabweichung zu berechnen. Die Standardabweichung darf 0,20 % nicht überschreiten. Alle Ergebnisse aus den laufenden Kalibrierreihen müssen in die Berechnungen einbezogen werden; es dürfen und müssen nur die Prüfungen mit offensichtlich unvollständiger Verbrennung verworfen werden.

Unter der Voraussetzung, dass die Anforderung an die Präzision erfüllt ist, wird der arithmetische Mittelwert $\varepsilon_{(n)}$ bzw. $\varepsilon_{0(n)}$ als der Wert für die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters angesehen.

Falls die Anforderung an die Präzision nicht erfüllt wird, muss die Ursache für die ungültigen Ergebnisse festgestellt und beseitigt und eine neue Reihe von Kalibrierungen durchgeführt werden.

9.7.2 ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs

Wenn ε nicht als konstant angesehen werden kann, sind die Einzelwerte für ε (siehe 9.6.1) bzw. für ε_0 (siehe 9.6.2) zusammen mit den entsprechenden Werten für den beobachteten Temperaturanstieg ($t_f - t_i$) anzugeben, der zur Vereinfachung mit Δt bezeichnet wird. Durch lineare Regression mit Δt als der unabhängigen Variablen sind die Ergebnisse als Gerade darzustellen. Außer einer Berechnung der Koeffizienten

a und b für

$$\hat{\varepsilon} = a + b \times \Delta t \quad (11)$$

muss ein Schätzwert der Varianz s^2 entlang der Geraden berechnet werden. Zur Vereinfachung darf θ anstelle von Δt verwendet werden.

Die Standardabweichung s darf 0,20 % nicht überschreiten. Für die Berechnungen dürfen und müssen nur Ergebnisse aus Prüfungen mit offensichtlich unvollständiger Verbrennung unberücksichtigt bleiben.

Unter der Voraussetzung, dass die Anforderung an die Präzision erfüllt ist, wird $\hat{\varepsilon}$ nach der oben angegebenen Definition als der Wert für die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters angesehen, der für die Berechnungen der Energiegehalte der Brennstoffe verwendet werden muss. Der gültige Arbeitsbereich muss hinsichtlich des beobachteten Temperaturanstiegs eindeutig festgelegt werden.

Falls die Anforderung an die Präzision nicht erfüllt wird, muss die Ursache für die ungültigen Ergebnisse festgestellt und beseitigt und eine neue Reihe von Kalibrierungen durchgeführt werden.

9.8 Neubestimmung der effektiven Wärmekapazität

Wenn ein wichtiger Bestandteil des Systems verändert wird, muss die mittlere effektive Wärmekapazität erneut bestimmt werden (siehe 9.3). Eine Neubestimmung muss auch spätestens alle 6 Monate durchgeführt werden.

ANMERKUNG Besonders für ein neues System wird empfohlen, die Kalibrierung regelmäßig zu überprüfen, indem einige monatliche Prüfungen mit Benzoesäure als Prüfsubstanz durchgeführt werden (siehe 9.3).

Wenn eine Systemveränderung nicht einbezogen ist, muss der neue Mittelwert für ε innerhalb von 0,25 % dem vorherigen Wert entsprechen. Falls die Differenz 0,25 % überschreitet, müssen die Prüfabläufe überprüft und die Ursache für das Problem festgestellt und beseitigt werden.

10 Brennwert

10.1 Allgemeines

Die kalorimetrischen Bedingungen für Verbrennungen von biogenen Brennstoffen müssen mit den Bedingungen für die Kalibrierungen (siehe 8.2.1, 9.2.2 und 9.5) übereinstimmen. Für eine zufriedenstellende Überprüfung des kalorimetrischen Verfahrens ist der wichtigste Gesichtspunkt die vollständige Verbrennung des jeweiligen biogenen Brennstoffes.

Bei einigen biogenen Brennstoffen kann es schwierig sein, in der Bombe eine vollständige Verbrennung zu erreichen; sie müssen möglicherweise unter Verwendung einer Verbrennungshilfe oder eines Verbrennungsbehälters oder einer Verbrennungskapsel mit exakt bekannter Verbrennungswärme oder ohne destilliertes Wasser in der Bombe (siehe 7 und 8.2) oder unter einem geringeren Sauerstoffdruck verbrannt werden.

Das Bomben-Waschwasser muss nach den in 8.5 beschriebenen Verfahren auf Schwefel- und Salpetersäure untersucht werden, oder alternativ muss für die Korrekturen ein konstanter Wert zur Berücksichtigung der Salpetersäure (siehe nachstehend) zusammen mit einem bestimmten, typischen oder einem vorgegebenen Wert zur Berücksichtigung des Schwefels verwendet werden (siehe 10.3.2 und E.4).

Die Bildung von Salpetersäure ist weitgehend von der Verbrennungstemperatur abhängig und wird durch einen hohen Stickstoffgehalt der Probe gefördert. Üblicherweise ist für eine Brennstoff-Verbrennung eine andere Korrektur für Salpetersäure anzuwenden als für eine Benzoesäure-Verbrennung; auch für unterschiedliche Arten von biogenen Brennstoffen kann sie merklich schwanken.

Bei biogenen Brennstoffen mit niedrigem Stickstoffgehalt könnte die Schwankung der Korrektur für Salpetersäure auf der Signifikanzgrenze liegen. Wenn der Schwefelgehalt der Probe gesondert bestimmt wird, darf der Korrektur zur Berücksichtigung der gebildeten Salpetersäure ein konstanter Wert je Gramm der Probe zugeordnet werden. Eine entsprechende Vorgehensweise muss dann bei den Kalibrierungen angewendet werden.

10.2 Verbrennung

Die Verbrennungen müssen als Doppelbestimmungen durchgeführt werden. Der Analysenprobe muss eine repräsentative Probe entnommen werden (siehe 7), aus der ein Pellet gepresst werden muss, oder es muss eine Kapsel verwendet werden. Die Masse der verbrannten Probe (oder die Masse von Probe und Verbrennungshilfe oder Kapsel) muss so festgelegt werden, dass der beobachtete Temperaturanstieg innerhalb des Bereichs liegt, der bei den Kalibrierungen festgelegt wurde. Das in 8.2.1 bis 8.6 beschriebene kalorimetrische Verfahren muss eingehalten werden, und es müssen die gleichen kalorimetrischen Bedingungen wie bei den Kalibrierungen angewendet werden (siehe 9.2.2).

Im Allgemeinen ist eine Masse der Probe des biogenen Brennstoffes von etwa 1 g ausreichend. Falls der beobachtete Temperaturanstieg außerhalb des für ε gültigen Bereichs liegt, muss der Umfang der Probe des biogenen Brennstoffes so angepasst werden, dass der gültige Temperaturanstiegsbereich erreicht wird, oder die Kalibrierung muss so erweitert werden, dass für ε auch dieser Bereich erfasst wird (siehe 9.3).

10.3 Berechnung des Brennwertes

10.3.1 Allgemeines

Die Energieänderung für den gesamten Bombenprozess ergibt sich durch Multiplikation der effektiven Wärmekapazität ε mit dem berichtigten Temperaturanstieg θ . Um die Verbrennungswärme für die Probe des biogenen Brennstoffes zu bestimmen, müssen alle die Energiebeiträge, die sich aus zusätzlichen Nebenreaktionen ergeben, vom Produkt $\varepsilon \times \theta$ subtrahiert werden (siehe 9.4). Die Verwendung einer Verbrennungshilfe liefert im Allgemeinen den größten zusätzlichen Beitrag, der exakt berücksichtigt werden muss.

Außerdem läuft bei schwefelhaltigen Proben in der Bombe eine quantitative Umsetzung zu Schwefelsäure ab, während bei der Bestimmung des Energiegehalts von Brennstoffen für Schwefel gefordert wird, dass er in gasförmigem Zustand als Schwefeldioxid vorliegt (siehe 4.1). Dies wird durch einen Term berücksichtigt, der den Abbau der wässrigen Schwefelsäure bei konstantem Volumen zu gasförmigem Schwefeldioxid und Sauerstoff und zu Wasser in flüssigem Zustand repräsentiert.

Dieser für den biogenen Brennstoff abgeleitete Energiegehalt ist der Brennwert bei konstantem Volumen.

10.3.2 Berechnung auf der Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers

Der Brennwert bei konstantem Volumen ist aus der Einzelbestimmung durch Einsetzen in folgende Gleichung zu berechnen:

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon_{(n)} \times \theta - Q_{Zünder} - Q_{Zündkabel} - Q_N - m_2 \times q_{V,2}}{m_1} - \frac{Q_S}{m_1} \quad (12)$$

Dabei ist

- $q_{V,gr}$ der Brennwert des untersuchten Brennstoffes bei konstantem Volumen, in J/g;
- $\varepsilon_{(n)}$ der bei den Kalibrierungen bestimmte Mittelwert für die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters (siehe 9.6.1), in Joule je Kelvin, oder alternativ in J je einer willkürlichen Einheit (siehe ANMERKUNG in 9.6.1);
- Q_S die Korrektur für die Überführung des Schwefels aus der wässrigen Schwefelsäure in gasförmiges Schwefeldioxid, in J;
- m_1 die Masse der Brennstoffprobe, in g;
- m_2 die Masse der Verbrennungshilfe (falls verwendet), in g;
- $q_{V,2}$ der Brennwert der Verbrennungshilfe (falls verwendet) bei konstantem Volumen, in J/g;
- $\theta, Q_{Zünder}, Q_{Zündkabel}$ und Q_N sind in 9.6.1 festgelegt.

ANMERKUNG Wenn auf m_2 keine Auftriebsberichtigung verwendet wird, sollte sichergestellt werden, dass $q_{V,2}$ für „je Gramm, gewogen in Luft“ gilt.

Die Wärmemengen, die erforderlich sind, um die Beiträge für Zünder, Zündkabel und die Bildung von Salpetersäure zu berechnen, werden in 9.6.1 angegeben. Die spezifischen Wärmekapazitäten für Wasser und einige übliche Tiegelwerkstoffe werden in 9.6.2 angegeben.

Zur Berücksichtigung der Umsetzungsreaktion von Schwefelsäure zu Wasser in flüssigem Zustand und zu Schwefeldioxid und Sauerstoff in gasförmigem Zustand ist eine Korrektur von 302 J/mmol anzuwenden, die einem Wert von 9,41 J/mg Schwefel äquivalent ist und einem (Q_S/m_1) -Wert von 94,1 J/g der Probe für 1 % Schwefel in der Analysenprobe entspricht.

$$Q_S = 94,1 \times w(S) \times m_1 \quad (13)$$

Dabei ist

$w(S)$ der Schwefelgehalt der Probe (analysefeucht), in Prozent.

Der Schwefelgehalt der Probe muss entweder bestimmt oder alternativ darf ein typischer oder vorgegebener Wert verwendet werden (siehe E.4 und Anhang H). Wenn der Schwefelgehalt nicht bestimmt wird, muss der verwendete Wert im Prüfbericht angegeben werden.

Werden die in 8.5 beschriebenen Analysenverfahren angewendet, sind die durch Schwefel- und Salpetersäure eingebrachten Beiträge angegeben durch:

a) Bestimmung durch Ionenchromatographie

$$Q_S = 3,14 \times w(\text{SO}_4) \quad (14)$$

$$Q_N = 0,97 \times w(\text{NO}_3) \quad (15)$$

Dabei ist

$w(\text{SO}_4)$ der ermittelte Sulfatgehalt bzw. $w(\text{NO}_3)$ der ermittelte Nitratgehalt, in Milligramm (mg).

b) Titration mit Bariumhydroxid und Salzsäure

$$Q_S = 15,1(V_1 + V_2 - 20,0) \text{ bzw.} \quad (16)$$

$$Q_N = 6,0(20,0 - V_2) \quad (17)$$

Dabei ist

V_1 das verbrauchte Volumen an Bariumhydroxidlösung (5.4.1), in ml;

V_2 das verbrauchte Volumen an Salzsäurelösung (5.4.4), in ml.

c) Titration mit Natriumhydroxid

Die Korrekturen für Salpetersäure und Schwefelsäure werden unter Anwendung einer gemeinsamen Korrektur $Q_{N,S}$ berechnet, die anstelle der Korrektur Q_N in Verbindung mit einer weiteren Korrektur für Schwefel ($Q_{S,add}$) in der Gleichung für $q_{V,gr}$ verwendet wird (ein Teil von Q_S , und zwar 2×60 J/mmol, ist in $Q_{N,S}$ enthalten; die außerdem notwendige Korrektur beträgt $302 - 2 \times 60 = 182$ J/mmol und entspricht 5,7 J/mg Schwefel in der Probe).

$$Q_{N,S} = 6,0 \times V \quad (18)$$

$$Q_{S,add} = 57 \times w(S) \times m_1 \quad (19)$$

Dabei ist

V das verbrauchte Volumen an Natriumhydroxidlösung (5.4.3), in ml;

$w(S)$ der Schwefelgehalt der Probe (analysefeucht), in Prozent.

Der unter Zertifizierungsbedingungen ermittelte Wert darf für Benzoessäure verwendet werden, die als Verbrennungshilfe dient, sofern zu Prüfbeginn 1 ml Wasser in der Bombe vorhanden ist. Für größere Wassermengen wird empfohlen, den auf Gramm bezogenen Wert entsprechend der im Zertifikat für die Wassermengen festgelegten Angabe anzupassen.

Der aus den Doppelbestimmungen berechnete Mittelwert ist der Brennwert für die allgemeine Analysenprobe des biogenen Brennstoffes.

10.3.3 Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters

In diesem Fall wird der Mittelwert für die effektive Wärmekapazität $\varepsilon_{0(n)}$ aus den Einzelergebnissen für ε_0 berechnet (siehe 9.6.2), d. h., er ist für ein Kalorimeter ohne Verbrennungstiegel repräsentativ. Der Wert für ε , der für die jeweils durchzuführende Brennstoffprüfung gilt, ist nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$\varepsilon = \varepsilon_{0(n)} - m_{\text{Tiegel}} \times c_{p,\text{aq}} \quad (20)$$

Dabei ist

m_{Tiegel} die Masse des bei der Brennstoff-Verbrennung verwendeten Tiegels, in g;

die übrigen Symbole sind in 9.6.2 festgelegt.

ANMERKUNG Falls die Wärmekapazität des Verbrennungstiegels bei Berechnung der Werte für ε_0 berücksichtigt worden ist (siehe ANMERKUNG in 9.6.2), sollte bei den Berechnungen für ε , der Ausdruck $c_{p,\text{aq}}$ ersetzt werden durch $(c_{p,\text{aq}} - c_{p,\text{Tiegel}})$.

Wenn für die Prüfmenge des biogenen Brennstoffes in einer gesonderten Prüfung der Brennwert bei konstantem Volumen zu errechnen ist, wird in der Gleichung in 10.4.2 $\varepsilon_{(n)}$ durch ε ersetzt. Der aus den Doppelbestimmungen berechnete Mittelwert ist der Brennwert für die allgemeine Analysenprobe des biogenen Brennstoffes.

10.3.4 ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs

Wenn gefordert wird, dass die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs (siehe 9.3 und 9.7.2) angegeben wird, müssen $\varepsilon_{(n)}$ in der Gleichung in 10.4.2 bzw. $\varepsilon_{0(n)}$ in der Gleichung in 10.4.3 ersetzt werden durch

$$\hat{\varepsilon} = a + b \times \Delta t \quad (21)$$

wobei die Koeffizienten a und b bei den Kalibrierungen (siehe 9.7.2) bestimmt werden.

Δt bezeichnet den beobachteten Temperaturanstieg ($t_f - t_i$), der in K oder in der für die aktuelle Brennstoffprüfung verwendeten willkürlichen Einheit angegeben wird. Zur Vereinfachung darf θ anstelle von Δt verwendet werden (siehe 9.7.2).

Der aus den Doppelbestimmungen berechnete Mittelwert ist der Brennwert für die allgemeine Analysenprobe des biogenen Brennstoffes.

10.4 Angabe der Ergebnisse

Da der Wassergehalt der vorliegenden Analysenprobe lediglich in Verbindung mit der Berechnung auf anderen Bezugsbasen von Interesse ist, wird empfohlen, den Brennwert bei konstantem Volumen für trockenen Brennstoff (auf wasserfreier Bezugsbasis, für die Trockenmasse) nach folgender Gleichung zu berechnen:

$$q_{V,\text{gr,d}} = q_{V,\text{gr}} \times \frac{100}{100 - M_{\text{ad}}} \quad (22)$$

Dabei ist

$q_{V,\text{gr,d}}$ der Brennwert bei konstantem Volumen für den trockenen (wasserfreien) Brennstoff, in J/g;

M_{ad} der Wassergehalt in der Analysenprobe, als Massenanteil in %;

$q_{V,\text{gr}}$ ist in 10.3.2 festgelegt.

Der Energiegehalt bei konstantem Volumen, $q_{V,gr,m}$, der auf der Basis eines bestimmten Wassergehalts gefordert wird, ist nach der folgenden Gleichung zu berechnen:

$$q_{V,gr,m} = q_{V,gr,d} \times (1 - 0,01 M) \quad (23)$$

wobei M der Wassergehalt als Massenanteil in Prozent ist, für den der Energiegehalt zu bestimmen ist, wobei sich der Brennstoff üblicherweise in dem Zustand befindet, in dem er von der Probenahme kommt oder in dem er verbrannt wird (Gesamtgehalt an Wasser im Anlieferungszustand, M_{ar}) und

$$(1 - 0,01 M_{ar}) = \frac{100 - M_{ar}}{100} \quad (24)$$

Das Ergebnis muss auf das nächste Vielfache von 10 J/g angegeben werden unter eindeutigen Hinweisen auf die vorliegenden Zustände: konstantes Volumen, Brennwert (Wasser in flüssigem Zustand vorhanden) und Bezugsbasis hinsichtlich des Wassergehalts (wasserfrei sowie auch „im Probenahmezustand“, falls das zutrifft).

Die Bestimmung des Wassergehaltes (M oder M_{ar}) muss nach dem in ISO 18134-1 oder ISO 18134-2 festgelegten Verfahren durchgeführt werden.

10.5 Berechnungen auf anderen Bezugsbasen

Für die Berechnung der Ergebnisse auf anderen Bezugsbasen ist auf ISO 16993 zu verweisen.

11 Leistungskenngrößen

11.1 Wiederholgrenze

Die Ergebnisse aus Doppelbestimmungen, die in demselben Laboratorium von demselben Bearbeiter mit derselben Geräteausrüstung in kurzen Zeitabständen an derselben Analysenprobe durchgeführt wurden, darf bei Holzpellets und Sägespänen nicht um mehr als 120 J/g voneinander abweichen. Für alle anderen biogenen Festbrennstoffe beträgt die Wiederholgrenze 140 J/g.

11.2 Vergleichgrenze

Die Mittelwerte für die Ergebnisse aus Doppelbestimmungen, die in zwei verschiedenen Laboratorien an repräsentativen Prüfmengen durchgeführt wurden, die derselben Probe in der letzten Stufe der Probenvorbereitung entnommen werden, sollten bei Holzpellets und Sägespänen höchstens um 300 J/g voneinander abweichen. Für alle anderen biogenen Festbrennstoffe beträgt die Vergleichgrenze 400 J/g.

12 Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck

12.1 Allgemeines

Der wesentliche Unterschied zwischen Brenn- und Heizwert besteht im physikalischen Zustand, in dem das Wasser in den Reaktionsprodukten vorliegt (vergleiche Definitionen in 3.1 bis 3.3). Der in der Praxis für Brennstoffe am häufigsten verwendete Wert für den Energiegehalt ist der Heizwert bei konstantem Druck für Brennstoffe mit festgelegtem Wassergehalt. Dieser Wert darf aus dem Brennwert bei konstantem Volumen für die wasserfreie Probe unter der Voraussetzung berechnet werden, dass der Gesamtgehalt an Wasserstoff der wasserfreien Probe experimentell bestimmt oder für einen bestimmten biogenen Brennstoff zuverlässig geschätzt werden kann. Außerdem sind die Sauerstoff- und Stickstoffgehalte der wasserfreien Probe zur gasförmigen Phase des Produktsystems zu „addieren“; sie sollten prinzipiell berücksichtigt werden. Zu diesem Zweck darf der Stickstoff in den Term für Sauerstoff einbezogen werden.

ANMERKUNG Der Heizwert bei konstantem Volumen (siehe 3.2) für einen biogenen Brennstoff mit festgelegtem Wassergehalt ist einfach zu berechnen, sofern ein Maß für den Wasserstoffgehalt verfügbar ist. In diesem Fall spielen der Sauerstoff- und der Stickstoffgehalt keine Rolle.

12.2 Berechnungen

Der Heizwert bei konstantem Druck darf für die geforderten Wassergehalte nach den folgenden Gleichungen berechnet werden. Für Berechnungen auf anderen Bezugsbasen siehe ISO 16993.

Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck für eine wasserfreie Probe (auf wasserfreier Basis, für die Trockenmasse):

$$\begin{aligned} q_{p,\text{net,d}} &= q_{V,\text{gr,d}} + 6,15 \times w(\text{H})_{\text{d}} - 0,8 \times [w(\text{O})_{\text{d}} + w(\text{N})_{\text{d}}] - 218,3 \times w(\text{H})_{\text{d}} \\ &= q_{V,\text{gr,d}} - 212,2 \times w(\text{H})_{\text{d}} - 0,8 \times [w(\text{O})_{\text{d}} + w(\text{N})_{\text{d}}] \end{aligned} \quad (25)$$

Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck für einen geforderten Wassergehalt M (z. B. im Anlieferungszustand, M_{ar} , für den das Symbol für den Energiegehalt $q_{p,\text{net,ar}}$ lautet):

$$\begin{aligned} q_{p,\text{net,m}} &= \{q_{V,\text{gr,d}} - 212,2 \times w(\text{H})_{\text{d}} - 0,8 \times [w(\text{O})_{\text{d}} + w(\text{N})_{\text{d}}]\} \times (1 - 0,01M) - 24,43M \\ &= q_{p,\text{net,d}} \times (1 - 0,01M) - 24,43 \times M \end{aligned} \quad (26)$$

Dabei ist

- $q_{p,\text{net,m}}$ der Heizwert bei konstantem Druck für einen biogenen Brennstoff mit einem Wassergehalt M (im Allgemeinen im Anlieferungszustand M_{ar}), in J/g;
- $q_{V,\text{gr,d}}$ der Brennwert bei konstantem Volumen für einen wasserfreien Brennstoff (siehe 10.4), in J/g;
- $w(\text{H})_{\text{d}}$ der Wasserstoffgehalt des wasserfreien (trockenen) biogenen Brennstoffes (einschließlich des Wasserstoffs aus dem Hydratationswasser der mineralischen Substanz sowie des in der Substanz des biogenen Brennstoffes enthaltenen Wasserstoffs), Massenanteil in %;
- $w(\text{O})_{\text{d}}$ der Sauerstoffgehalt des wasserfreien biogenen Brennstoffes, Massenanteil in %;
- $w(\text{N})_{\text{d}}$ der Stickstoffgehalt des wasserfreien biogenen Brennstoffes, Massenanteil in %;
- M der Wassergehalt, für den die Berechnung durchzuführen ist, Massenanteil in %. Dabei gilt $M = 0$ bei wasserfreier Bezugsbasis, $M = M_{\text{ad}}$ im lufttrockenen Zustand (siehe 10.4) und $M = M_{\text{ar}}$ (Gesamtgehalt an Wasser im Anlieferungszustand) für den Massenanteil an Wasser auf der Bezugsbasis des Zustandes bei der Probenahme oder bei der Verbrennung (im Anlieferungszustand, ar).

Die Enthalpie für die Verdampfung von Wasser (unter konstantem Druck) bei 25 °C beträgt 44,01 kJ/mol. Das entspricht 218,3 J/g für einen Massenanteil an Wasserstoff von 1 % in der Probe des biogenen Brennstoffes bzw. 24,43 J/g für einen Massenanteil an Wasser von 1 %.

ANMERKUNG 1 Der Term $[w(\text{O})_{\text{d}} + w(\text{N})_{\text{d}}]$ darf berechnet werden, indem die Prozentanteile für Asche, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel von 100 subtrahiert werden.

ANMERKUNG 2 Der Heizwert bei konstantem Volumen darf nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$q_{V,\text{net,m}} = [q_{V,\text{gr,d}} - 206 \times w(\text{H})_{\text{d}}] \times (1 - 0,01M) - 23,0M$$

Dabei ist $q_{V,\text{net,m}}$ der Heizwert bei konstantem Volumen, in J/g, für Brennstoff mit einem Wassergehalt M . Die übrigen Symbole sind vorstehend festgelegt.

13 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss mindestens die folgenden Angaben enthalten:

- a) Bezeichnung des Laboratoriums, das die Prüfung durchführt, und das Prüfdatum;
- b) Kennzeichnung des geprüften biogenen Brennstoffes und der geprüften Probe;
- c) Verweisung auf dieses Dokument (ISO 18125);
- d) Ergebnisse mit Bezug auf den (die) für Energiegehalt (Energiegehalte) zutreffenden (Zustand) (Zustände), d. h. mit relevanten Symbolen:
 - 1) Brennwert (bei konstantem Volumen) für trockenen biogenen Brennstoff (auf wasserfreier Bezugsbasis, für die Trockenmasse), $(q_{V,gr,d})$;
 - 2) Heizwert (bei konstantem Druck) für trockenen biogenen Brennstoff (auf wasserfreier Bezugsbasis, für die Trockenmasse), $(q_{p,net,d})$;
 - 3) Heizwert für feuchten biogenen Brennstoff (im Probenahmezustand oder im Anlieferungszustand, $_{ar}$), $(q_{p,net,ar})$;
- e) Werte für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, die zur Berechnung des Brennwertes und des Heizwertes verwendet wurden;
- f) wenn in den Berechnungen typische oder vorgegebene Werte für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel verwendet werden, muss das eindeutig angegeben werden;
- g) alle bei der Bestimmung beobachteten ungewöhnlichen Erscheinungen.

Anhang A (normativ)

Adiabatische Bombenkalorimeter

A.1 Kurzbeschreibung

In einem ideal adiabatischen Kalorimeter gibt es keinen Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und dem das Kalorimeter umgebenden Thermostaten (Wassermantel). Der durch eine Netto-Temperaturdifferenz initiierte Wärmeaustausch findet an den gemeinsamen Grenzen statt. Im Idealfall sollte daher die gesamte Außenseite des Kalorimetergefäßes einschließlich der Kalorimeterabdeckung eine einheitliche Temperatur haben, die während einer Prüfung zu allen Zeiten an die ebenfalls einheitliche Temperatur der dem Kalorimeter zugewandten Arbeitsflächen von Innenwand und Deckel des Thermostats anzugleichen ist. Ohne Temperaturdifferenz, d. h., wenn das Wärmegefälle null beträgt, gibt es keinen Netto-Wärmefluss zwischen dem Kalorimeter und dem Thermostaten. Es tritt jedoch noch ein leichter Anstieg der Kalorimetertemperatur auf, der hauptsächlich durch die Rührleistung verursacht wird, und es gibt weitere positive oder negative Beiträge, die durch die Eigenerwärmung des Thermometermessfühlers und durch die Wärmeleitung an Rührerschaft, Zündkabeln, Thermometern usw. entstehen. Einfachheitshalber werden „adiabatische“ Kalorimeter häufig mit einem kleinen negativen Wärmegefälle betrieben, um diese Aufwärtsdrift der Temperatur auszugleichen bzw. ihr entgegenzuwirken.

A.2 Quellen von Abweichungen beim realen Kalorimeter

In der Praxis sind ideal adiabatische Bedingungen schwierig zu erreichen, besonders im Bereich des schnellen Anstiegs der Kalorimetertemperatur nach Zünden der Probe. Die Gestaltung des Thermostats und seine Betriebsweise bestimmen, wie effektiv er auf die Änderung der Kalorimetertemperatur reagiert und damit auch über den Umfang eines unkontrollierten Wärmeaustausches.

Wenn das Kalorimeter keine Abdeckung hat, werden seine Wärmeaustauscheigenschaften an der Oberseite weitgehend durch die Oberfläche des Kalorimeterwassers und die Oberfläche, z. B. der Teile der Bombe bestimmt, die über die Wasseroberfläche hinausragen. Bei diesem „offenen“ Kalorimeter gibt es während der Hauptperiode stets eine unkontrollierte Verdampfung des Kalorimeterwassers, verbunden mit einem entsprechenden „Wärmeverlust“. Die Größe dieser Abweichung ist in erster Linie davon abhängig, wie schnell der Thermostatdeckel die Temperatur annimmt, die während der Hauptperiode wirksam ist.

Sofern bei Konstruktion und Einbau der Kalorimeterabdeckung keine Sondermaßnahmen ergriffen wurden, hat die Abdeckung im Allgemeinen einen unzureichenden thermischen Kontakt zum Kalorimeter. Dadurch entsteht eine Verzögerung der Temperaturanpassung, die z. B. für unkontrollierte Wärmelecks des Thermostats verantwortlich sein kann. Es kann sich auch die Zeit verlängern, die zum Erreichen eines thermischen Gleichgewichts oder eines stabilen Zustands erforderlich ist. Andererseits verhindert eine Abdeckung einen Netto-Wärmeverlust durch Verdampfung des Kalorimeterwassers, weil dieses Wasser an der Innenseite der Abdeckung kondensiert, wodurch die Verdampfungswärme des Kalorimeters unverändert bleibt. Tatsächlich unterstützt das kondensierende Wasser das thermische Gleichgewicht zwischen der Abdeckung und dem restlichen Kalorimeter.

Zur Verringerung des durch zeitweilige Temperaturdifferenzen, die nicht vollständig verhindert werden können, verursachten Wärmeaustausches auf ein Mindestmaß muss unbedingt darauf geachtet werden, dass die Außenfläche des Kalorimeters und die „Innenseite“ des Thermostats sauber (poliert) und trocken sind. Treten bei den Kalibrierungen andere oder großemäßig schwankende Abweichungen und Unzulänglichkeiten als bei den Brennstoffprüfungen auf, wird im Allgemeinen dadurch ein Einfluss auf die Genauigkeit der Endergebnisse ausgeübt.

A.3 Adiabatische Bedingungen

A.3.1 Thermostat

Wenn der Thermostat aufgeheizt wird, indem ein elektrischer Strom direkt durch das Wasser des Thermostats angelegt wird, muss die festgelegte Salzkonzentration (üblicherweise Na_2CO_3) eingehalten werden, um eine für alle Prüfungen etwa gleiche Heizleistung aufrechtzuerhalten. Eine Verringerung der Salzkonzentration kann die Heizrate signifikant verringern und schließlich zu Schwierigkeiten beim Erreichen adiabatischer Bedingungen während der Verbrennung der Probe führen.

Während der ersten Hälfte der Hauptperiode bleibt eine unzureichende Regelung der adiabatischen Bedingungen leicht unerkannt. Unabhängig von der Art der Thermostatheizung sollte durch regelmäßige (wöchentliche) Überprüfungen z. B. nachgewiesen werden, dass sich die Zeit nicht allmählich verlängert, die der Thermostat zur Anpassung an die während der Verbrennung rasch ansteigende Kalorimetertemperatur benötigt.

A.3.2 Regelung adiabatischer Bedingungen

Die Regelgeräte, mit denen adiabatische Bedingungen zu erreichen sind, müssen entsprechend den Vorschriften im Gerätehandbuch eingestellt werden. Besonders die Einstellung der Brückenschaltung ist so auszuwählen, dass bei der Endtemperatur der Prüfungen entweder eine nur geringe oder keine Drift der Kalorimetertemperatur auftritt (siehe A.5).

ANMERKUNG In Temperaturregelkreisen werden häufig nichtlineare Messfühler verwendet. Sofern die beiden Messfühler nicht völlig übereinstimmen, ist es nicht möglich, über den gesamten ausgewählten Arbeitsbereich eine Temperaturdrift von null zu erreichen. Dann ist auch mit einer einzigen Einstellung der Brückenschaltung über den gesamten Bereich kein Wärmegefälle von null zu erreichen. Unvollständig übereinstimmende Messfühler führen außerdem zu Einschränkungen bei der zulässigen Änderung der Endtemperatur der Prüfungen.

In einem gut funktionierenden Kalorimeter müssen die Einstellungen der adiabatischen Regelgeräte im Allgemeinen kaum oder nicht kurzfristig verändert werden. Sie müssen jedoch durch die regelmäßige Überprüfung der Driftrate bei der Endtemperatur verifiziert werden, indem z. B. die Temperatur über eine Zeit von 5 min bis 10 min über die übliche Prüfzeit hinaus beobachtet wird. Eine Driftrate von 0,001 K/min oder mehr bei der Endtemperatur muss durch eine Anpassung der Regeleinstellungen eliminiert oder berichtigt werden (siehe 6.2.4 und A.5).

A.4 Stabiler Anfangszustand und Dauer der Hauptperiode

Die Gleichgewichtsperiode dient dazu, dass die verschiedenen Teile des zusammengebauten Kalorimeters eine einheitliche Temperatur erreichen. Gleichzeitig arbeiten die adiabatischen Regelgeräte, um die Arbeitstemperatur des Thermostats zu erreichen, die möglichst exakt der Kalorimetertemperatur entspricht. Nachdem die Regelgeräte angezeigt haben, dass die Temperaturen von Thermostat und Kalorimeter etwa übereinstimmen, ist einige Minuten zu warten, bevor die Kalorimetertemperatur in Abständen von 1 min abgelesen wird.

Wenn bei drei aufeinanderfolgenden Ablesungen derselbe Wert mit Abweichungen von höchstens 0,001 K erreicht wird, oder besser, wenn sich alle um denselben (begrenzten) Betrag (eine konstante Driftrate) ändern, darf die eingesetzte Probe verbrannt werden.

ANMERKUNG Die erwartete Dauer der kombinierten Gleichgewichts- und Vorperiode liegt für die meisten adiabatischen Systeme in der Größenordnung von 8 min bis 10 min. Ein Aussetzen der einzelnen Teile des Kalorimeters zwischen den Prüfungen sehr unterschiedlichen Temperaturen kann jedoch die Zeit, nach der das Kalorimeter ein thermisches Gleichgewicht erreicht, beträchtlich verlängern.

In Abhängigkeit von der Art der Probe werden für die Verbrennung in der Bombe etwa 10 s bis 25 s benötigt. Die Zeit, die erforderlich ist, damit sich die gesamte freigesetzte Wärmemenge gleichmäßig verteilt, d. h. bis alle Teile des Kalorimeters eine einheitliche Temperatur erreicht haben, ist in erster Linie eine Funktion des Rührablaufs und der Effizienz des Rührers. Die zum Temperatenausgleich benötigte Zeit muss in die Hauptperiode einbezogen werden, wobei die Hauptperiode jedoch nicht länger als notwendig auszudehnen ist.

Die Dauer der Hauptperiode wird durch eine Reihe von Kalibrierungen bestimmt; bei jeder dieser Kalibrierungen wird die Temperatur in Abständen von 1 min ab der Zeit des Zündens der Probe abgelesen. Aus diesen Ableseprotokollen ist die Zeit in Minuten zu ermitteln, die von der Zündzeit bis zu der Zeit benötigt wird, an dem die zweite der drei aufeinanderfolgenden und nicht mehr als 0,001 K voneinander abweichenden Ablesungen erreicht ist. Die für fünf Kalibrierungen protokollierte längste Zeit definiert die Dauer der Hauptperiode. Sie darf 10 min nicht überschreiten, und die Zeiten aus den einzelnen Kalibrierungen, die um mehr als 2 min voneinander abweichen, dürfen nicht ausgewertet werden.

Wenn beim üblichen Betrieb eine leichte Drift der Endtemperatur auftritt, ändert sich die Anforderung an die „konstante Temperatur“ dahingehend, dass für drei in Abständen von 1 min nacheinander abgelesene Temperaturen eine konstante Driftrate mit Abweichungen innerhalb von 0,001 K/min gefordert wird.

A.5 Berichtigung für die Drift bei der Endtemperatur

Wenn die adiabatischen Regelgeräte so eingestellt sind, dass sich eine Drift von null bei der Endtemperatur ergibt, beträgt der berichtigte Temperaturanstieg $\theta = t_f - t_i$ (siehe 8.6.3), wobei t_i die Kalorimetertemperatur zur Zeit des Zündens der eingebrachten Probe und t_f die Temperatur am Ende der Hauptperiode sind.

Eine begrenzte Temperaturdrift vor dem Zünden der Probe braucht für die Berechnungen nicht berücksichtigt zu werden. Eine merkliche Drift am Ende und über das Ende der Hauptperiode hinaus muss jedoch berücksichtigt werden. Sie darf über den größten Teil der Hauptperiode als konstanter Beitrag angesehen werden. Es ist angebracht, eine Berichtigung durchzuführen, mit der 1 min nach dem Zünden der Probe begonnen wird. Die Driftrate sollte grundsätzlich für jede einzelne Prüfung bestimmt werden. Wenn sich die endgültige Driftrate jedoch über längere Dauer für einen definierten Bereich der Endtemperatur als konstant erwiesen hat, darf die Berichtigung auf dieser konstanten Rate beruhen.

ANMERKUNG 1 Eine unberücksichtigte Driftrate von 0,001 K/min würde bei einer Hauptperiode von etwa 10 min zu einer Abweichung in 6 von etwa 0,01 K führen. Für ε -Werte von etwa 10 kJ/K würde sich eine Abweichung für den Energiegehalt des Brennstoffes in der Größenordnung von 100 J/g ergeben. Falls sich sowohl bei den Kalibrierungen als auch bei allen Brennstoffprüfungen exakt die gleiche Abweichung von derselben Quelle ergibt, hat das keine Konsequenz für das Endergebnis, zumindest so lange, wie die Änderung von θ kleiner ± 30 % beträgt.

Die in Kelvin je Minute (K/min) angegebene endgültige Driftrate g_f muss über eine Dauer bestimmt werden, die mindestens halb so lang ist wie die vermutlich durch die Berichtigung erfasste Zeit. Für eine 9minütige Hauptperiode ergibt sich folglich eine Bewertungszeit von 4 min.

ANMERKUNG 2 Wenn die gesamte Änderung der Kalorimetertemperatur in anderen als in Temperatureinheiten angegeben wird (siehe 9.6.1), ist g_f der auf die Minute bezogene Wert der jeweils ausgewählten Einheit.

Der berichtigte Temperaturanstieg θ , der für die Drift bei der Endtemperatur berichtigt ist, wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$\theta = t_f - t_i - g_f \times (\Delta\tau - 1) \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist

$\Delta\tau$ die Dauer der Hauptperiode, in min;

g_f der nach folgender Gleichung berechnete Wert für die endgültige Driftrate:

$$g_f = \frac{t_{f+a} - t_f}{a} \quad (\text{A.2})$$

wobei t_{f+a} die Temperatur a min nach dem Ende der Hauptperiode ist.

Alternativ kann g_f als Steigung einer linearen Regressionsgeraden bestimmt werden, die zur Anpassung der Zeit-Temperatur-Ablesungen in Abständen von 1 min am Ende der Hauptperiode in fortschreitender Richtung ermittelt wird.