

DIN EN ISO 21654

ICS 75.160.10

Entwurf

Einsprüche bis 2020-02-13
Vorgesehen als Ersatz für
DIN EN 15400:2011-05

**Feste Sekundärbrennstoffe –
Bestimmung des Brennwertes (ISO/DIS 21654:2019);
Deutsche und Englische Fassung prEN ISO 21654:2019**

Solid recovered fuels –
Determination of calorific value (ISO/DIS 21654:2019);
German and English version prEN ISO 21654:2019

Combustibles solides de récupération –
Détermination du pouvoir calorifique (ISO/DIS 21654:2019);
Version allemande et anglaise prEN ISO 21654:2019

Anwendungswarnvermerk

Dieser Norm-Entwurf mit Erscheinungsdatum 2019-12-13 wird der Öffentlichkeit zur Prüfung und Stellungnahme vorgelegt.

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

Stellungnahmen werden erbeten

- vorzugsweise online im Norm-Entwurfs-Portal von DIN unter www.din.de/go/entwuerfe 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/go/stellungnahmen-norm-entwuerfe 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, Saatwinkler Damm 42/43, 13627 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 139 Seiten

DIN-Normenausschuss Materialprüfung (NMP)

Nationales Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21654:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid Recovered Fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS (Finnland) gehalten wird.

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

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

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

ISO/DIS 21637	siehe	E DIN EN ISO 21637
ISO/DIS 21660-3	siehe	E DIN EN ISO 21660-3
ISO 5725-5	siehe	DIN ISO 5725-5

Änderungen

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

- a) in Abschnitt 2 und im gesamten Dokument wurden die Verweisungen auf die verfügbaren (veröffentlichten) ISO-Normen aktualisiert;
- b) in 3.7 wurde ein neuer Begriff für „aussortierte Materialien, die zum Aschegehalt beitragen“ hinzugefügt;
- c) in Abschnitt 4 „Kurzbeschreibung“ wurde eine zusätzliche Erlaubnis - verbunden mit Anforderungen - an den Einsatz von „automatischen Geräten“ hinzugefügt;
- d) in 6.2.5.5 „Temperaturmessgerät“ wurde eine Information hinzugefügt, Quecksilberthermometer aus Umweltgründen „als letzte Möglichkeit“ zu verwenden;
- e) in 12.2 „Berechnungen“ und in Abschnitt 13 „Prüfbericht“ wurde eine Anforderung bezüglich der „aussortierten Materialien, die zum Aschegehalt beitragen“ hinzugefügt;
- f) Anhang D (normativ) „Entfernte Aschebeitragende“ wurde hinzugefügt;
- g) in Anhang I, Tabelle I.1 „Präzisionsdaten“ wurde die Anzahl der Laboratorien korrigiert;
- h) Anhang J (informativ) „Umweltaspekte“ wurde hinzugefügt;
- i) redaktionelle Überarbeitung der Norm.

Nationaler Anhang NA (informativ)

Literaturhinweise

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

E DIN EN ISO 21637, *Feste Sekundärbrennstoffe — Terminologie, Definitionen und Beschreibungen*

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

— Leerseite —

Feste Sekundärbrennstoffe — Bestimmung des Brennwertes (ISO/DIS 21654:2019)

Combustibles solides de récupération — Détermination du pouvoir calorifique (ISO/DIS 21654:2019)

Solid recovered fuels — Determination of calorific value (ISO/DIS 21654:2019)

ICS:

Deskriptoren:

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

STD Version 2.9p

Inhalt

	Seite
Europäisches Vorwort	5
Vorwort	6
Einleitung	7
1 Anwendungsbereich	8
2 Normative Verweisungen	8
3 Begriffe	8
4 Kurzbeschreibung	10
4.1 Brennwert	10
4.2 Heizwert	10
5 Reagenzien	11
6 Prüfeinrichtung	12
6.1 Allgemeines	12
6.2 Kalorimeter mit Thermostat	13
7 Vorbereitung der Versuchssprobe	15
8 Kalorimetrisches Verfahren	16
8.1 Allgemeines	16
8.2 Vorbereitung der Bombe zur Messung	17
8.2.1 Allgemeines Verfahren	17
8.2.2 Anwendung von Verbrennungshilfen	18
8.3 Zusammenbau des Kalorimeters	19
8.4 Verbrennungsreaktion und Temperaturmessungen	19
8.5 Analyse der Verbrennungsprodukte	20
8.6 Berichtigter Temperaturanstieg θ	21
8.6.1 Beobachteter Temperaturanstieg	21
8.6.2 Isoperibol arbeitende Kalorimeter und Kalorimeter mit statischem Mantel	21
8.6.3 Adiabatische Kalorimeter	22
8.6.4 Thermometerberichtigungen	22
8.7 Referenztemperatur	22
9 Kalibrierung	23
9.1 Kurzbeschreibung	23
9.2 Kalibriersubstanz	23
9.2.1 Zertifizierungsbedingungen	23
9.2.2 Kalibrierbedingungen	23
9.3 Gültiger Arbeitsbereich für die effektive Wärmekapazität ε	24
9.4 Einfluss von Hilfsgrößen	25
9.5 Kalibrierverfahren	25
9.6 Berechnung der effektiven Wärmekapazität für eine einzelne Prüfung	25
9.6.1 Berechnung auf Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers	25
9.6.2 Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters	26
9.7 Präzision des Mittelwertes der effektiven Wärmekapazität ε	27
9.7.1 Konstanter Wert für ε	27
9.7.2 ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs	28
9.8 Nachbestimmung der effektiven Wärmekapazität	28

10	Brennwert.....	28
10.1	Allgemeines	28
10.2	Verbrennung	29
10.3	Berechnung des Brennwertes.....	29
10.3.1	Allgemeines	29
10.3.2	Berechnung auf Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers	30
10.3.3	Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters	32
10.3.4	ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs.....	32
10.4	Angabe der Ergebnisse	33
10.5	Berechnungen auf einer anderen Bezugsbasis	33
11	Präzision.....	33
11.1	Wiederholgrenze	33
11.2	Vergleichgrenze	34
12	Berechnung des Heizwertes bei konstantem Druck	34
12.1	Allgemeines	34
12.2	Berechnungen.....	34
13	Prüfbericht.....	36
Anhang A (normativ) Adiabatische Bombenkalorimeter.....		37
A.1	Kurzbeschreibung.....	37
A.2	Quellen von Abweichungen für das reale Kalorimeter	37
A.3	Adiabatische Bedingungen	38
A.3.1	Thermostat	38
A.3.2	Einstellung adiabatischer Bedingungen	38
A.4	Stabiler Anfangszustand und Dauer der Hauptperiode.....	38
A.5	Berichtigung für die Drift bei der Endtemperatur	39
A.6	Strategie zur Überprüfung auf systematische Abweichungen.....	40
Anhang B (normativ) Isoperibol arbeitende Bombenkalorimeter und Bombenkalorimeter mit statischem Mantel		41
B.1	Kurzbeschreibung.....	41
B.2	Quellen von Abweichungen für das reale Kalorimeter	42
B.3	Wahl der Manteltemperatur	43
B.4	Bewertungsperioden	43
B.4.1	Stabiler Anfangszustand und Vorperiode	43
B.4.2	Nachperiode und Dauer der Hauptperiode	43
B.5	Berechnung des berichtigten Temperaturanstiegs θ	44
B.5.1	Allgemeines	44
B.5.2	Verfahren nach Regnault-Pfaundler	45
B.5.3	Extrapolationsverfahren nach Dickinson	45
Anhang C (normativ) Automatische Bombenkalorimeter		47
C.1	Die Verbrennungsapparatur	47
C.2	Kalibrierung.....	47
C.3	Präzisionsanforderungen an die Kalibrierungen.....	48
C.4	Vergleichbarkeit von Kalibrierungen und Brennstoffprüfungen	49
C.5	Dokumentation und Ausdrücke.....	49
C.6	Präzisionsanforderungen an Brennstoffprüfungen.....	49
Anhang D (normativ) Entfernte, zur Asche beitragende Bestandteile		50
D.1	Berechnungen: Energiegehalt I nach Entfernung zur Asche beitragender Bestandteile.....	50
D.2	Berechnungen: Energiegehalt II ohne entfernte, zur Asche beitragende Bestandteile	51
Anhang E (informativ) Checklisten für Projektierung und Verfahrensabläufe von Verbrennungsversuchen		52
E.1	Einleitung	52
E.2	Auswahl der allgemeinen Parameter.....	52

E.3	Adiabatische Kalorimeter	53
E.3.1	Bestimmung des berichtigten Temperaturanstiegs θ	53
E.3.2	Bewertung der effektiven Wärmekapazität ε	54
E.3.3	Brennwert bei konstantem Volumen $q_{V,gr}$	54
E.4	Isoperibol arbeitende Kalorimeter	55
E.4.1	Bestimmung des berichtigten Temperaturanstiegs θ	55
E.4.2	Bewertung der effektiven Wärmekapazität ε	56
E.4.3	Brennwert bei konstantem Volumen $q_{V,gr}$	56
E.5	Automatische Bombenkalorimeter	56
Anhang F (informativ) Beispiele zur Veranschaulichung der in diesem Dokument verwendeten wichtigsten Berechnungen bei Anwendung eines automatischen (adiabatischen) Bombenkalorimeters für die Bestimmungen		
		57
F.1	Brennwert bei konstantem Volumen	57
F.2	Brennwert bei konstantem Druck	59
F.3	Heizwert	59
F.3.1	Heizwert bei konstantem Volumen	59
F.3.2	Heizwert bei konstantem Druck	60
F.4	Berechnung der Energiegehalte unter Anwendung von typischen oder Standardwerten	60
Anhang G (informativ) Liste der in diesem Dokument verwendeten Symbole		
		61
Anhang H (informativ) Flussbild für eine routinemäßige Bestimmung des Energiegehalts		
		64
Anhang I (informativ) Ergebnisse des Ringversuches		
		65
Anhang J (informativ) Umweltaspekte		
		67
Literaturhinweise		
		70

Europäisches Vorwort

Dieses Dokument (prEN ISO 21654:2019) wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300 „Solid Recovered Fuels“ in Zusammenarbeit mit dem Technischen Komitee CEN/TC 343 „Feste Sekundärbrennstoffe“ erarbeitet, dessen Sekretariat von SFS gehalten wird.

Dieses Dokument ist derzeit zur parallelen Umfrage vorgelegt.

Dieses Dokument wird EN 15400:2011 ersetzen.

Anerkennungsnotiz

Der Text von ISO/DIS 21654:2019 wurde von CEN als prEN ISO 21654:2019 ohne irgendeine Abänderung genehmigt.

Vorwort

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

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

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

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

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

Dieses Dokument wurde vom Technischen Komitee ISO/TC 300, *Solid recovered fuels*, erarbeitet.

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

Einleitung

Dieses Dokument beruht auf EN 15400.

Das erhaltene Ergebnis ist der Brennwert der analysierten Probe bei konstantem Volumen, wobei das gesamte Wasser der Verbrennungsprodukte in flüssigem Zustand vorliegt. In der Praxis werden feste Sekundärbrennstoffe bei konstantem (atmosphärischem) Druck verbrannt, wobei eine Kondensation des Wassers entweder stattfindet oder nicht stattfindet (d. h. Wasser wird als Wasserdampf zusammen mit den Abgasen abgeführt). In beiden Fällen ist die zu verwendende wirksame Verbrennungswärme der Heizwert des Brennstoffes bei konstantem Druck. Der Heizwert bei konstantem Volumen kann ebenfalls angewendet werden; es werden Gleichungen zur Berechnung beider Werte angegeben.

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

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

1 Anwendungsbereich

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

2 Normative Verweisungen

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

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

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

EN 15440, *Feste Sekundärbrennstoffe — Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Biomasse*¹

EN 15443, *Feste Sekundärbrennstoffe — Verfahren zur Herstellung von Laboratoriumsproben*²

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)*

ISO/DIS 21637, *Solid recovered fuels — Terminology, definitions and descriptions*

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

3 Begriffe

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

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

— ISO Online Browsing Platform: verfügbar unter <http://www.iso.org/obp>

— IEC Electropedia: verfügbar unter <http://www.electropedia.org/>

1 ISO/CD 21644:2019 „Solid recovered fuels — Method for the determination of biomass content“ befindet sich derzeit in Vorbereitung für die Erstellung der Entwurfsfassung „ISO/DIS“.

2 ISO/CD 21646:2019 „Solid recovered fuels — Sample preparation“ befindet sich derzeit in Vorbereitung für die Erstellung der Entwurfsfassung „ISO/DIS“.

3.1

Brennwert bei konstantem Volumen

absoluter Wert für die in Joule angegebene spezifische Verbrennungswärme, die freigesetzt wird, wenn eine Masseneinheit eines festen Sekundärbrennstoffes in einem Bombenkalorimeter unter festgelegten Bedingungen in Sauerstoff verbrannt wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Es wird davon ausgegangen, dass die unter den Reaktionsbedingungen im Bombenkalorimeter gebildeten Verbrennungsprodukte aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid in gasförmigem Zustand, aus Wasser in flüssigem Zustand und mit Kohlenstoffdioxid gesättigt (im Gleichgewicht mit Wasserdampf) sowie aus fester Asche bestehen und dass alle Verbrennungsprodukte bei Referenztemperatur vorliegen.

3.2

Heizwert bei konstantem Volumen

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

3.3

Heizwert bei konstantem Druck

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

3.4

Referenztemperatur

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

Anmerkung 1 zum Begriff: Der Energiegehalt für feste Sekundärbrennstoffe 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 im Bombenkalorimeter stattfindenden Prozesse hervorgerufen wird

Anmerkung 1 zum Begriff: Eine Berichtigung des insgesamt beobachteten Temperaturanstiegs wird durchgeführt, um Wärmeaustausch, Rührleistung usw. zu berücksichtigen (siehe 8.6).

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

Anmerkung 3 zum Begriff: Eine Auflistung der verwendeten Symbole und ihrer Definitionen ist im Anhang G angegeben.

3.7

entfernte, zur Asche beitragende Bestandteile

rac

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

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

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

4 Kurzbeschreibung

4.1 Brennwert

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

Der Brennwert wird aus dem berichtigten Temperaturanstieg und der effektiven Wärmekapazität des Kalorimeters unter Berücksichtigung der Beiträge, die durch die Zündenergie, die Verbrennung des Zünders (der Zünder) geleistet werden, und der Wärmewirkungen aus Nebenreaktionen, z. B. der Bildung von Salpetersäure, bestimmt. Außerdem erfolgt eine Berichtigung zur Berücksichtigung der Energiedifferenz zwischen der bei der Reaktion im Bombenkalorimeter gebildeten wässrigen Schwefelsäure und dem gasförmigen Schwefeldioxid, d. h. eine Berichtigung für das geforderte Reaktionsprodukt des Schwefels in den festen Sekundärbrennstoffen. Der entsprechende Einfluss der Energiedifferenz zwischen wässriger Salzsäure und Chlorwasserstoffgas kann bei festen Sekundärbrennstoffen, die hauptsächlich auf Biomasse basieren, vernachlässigt werden.

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

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

4.2 Heizwert

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

5 Reagenzien

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

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

5.2 Zündeinrichtung

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

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

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

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

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

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

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

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

5.4.5 Methylorange-Mischindikatorlösung, 1-g/l-Lösung: 0,25 g Methylorange und 0,15 g Xylencyanol FF sind in 50 ml Ethanol mit einem Volumenanteil von 95 % zu lösen und mit Wasser auf 250 ml zu verdünnen.

5.4.6 Phenolphthalein, 10-g/l-Lösung: 2,5 g Phenolphthalein sind in 250 ml Ethanol mit einem Volumenanteil von 95 % zu lösen.

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

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

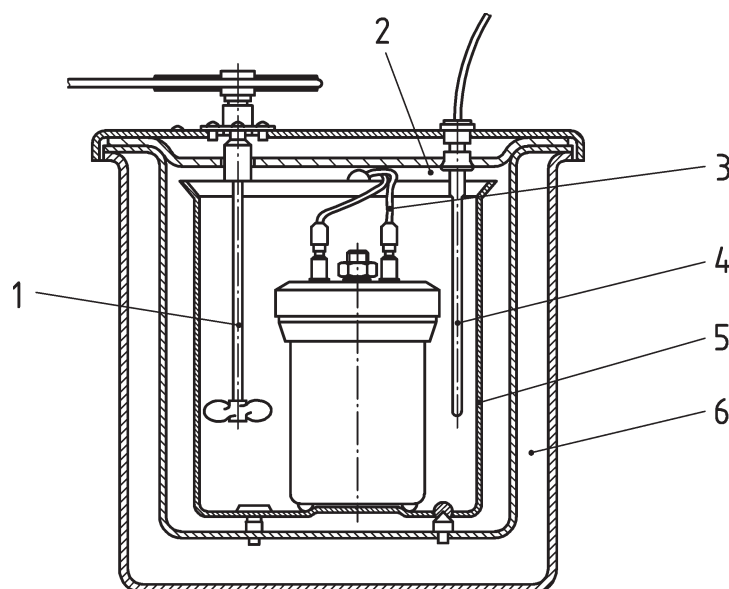
ANMERKUNG 2 Die Benzoesäure wird in Form von Pastillen verbrannt. Üblicherweise wird die Benzoesäure weder getrocknet noch auf andere Weise behandelt, sondern nur in Pastillenform gepresst; Angaben sind im Prüfzertifikat enthalten. Bei einer relativen Feuchte kleiner 90 % absorbiert die Benzoesäure keine Feuchte aus der Atmosphäre.

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

6 Prüfeinrichtung

6.1 Allgemeines

Das Kalorimeter (siehe Bild 1) besteht aus der zusammengebauten Verbrennungsbombe (6.2.1), dem Kalorimetergefäß (6.2.2) (mit oder ohne Deckel), einem Rührer (6.2.3) für das Kalorimeter, Wasser, einem Temperaturmessfühler und elektrischen Leitungen mit den entsprechenden Anschlüssen im Kalorimetergefäß, die zum Zünden der Probe oder für die Temperaturmess- oder Regelkreise benötigt werden. Während der Messungen steht das Kalorimeter in einem Thermostaten (6.2.4). Die Art und Weise der Temperaturregelung im Thermostaten legt das Arbeitsprinzip der Apparatur und damit die Strategie zur Bewertung des berichtigten Temperaturanstiegs fest.



Legende

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

Bild 1 — Bombenkalorimeter mit einem Thermostaten in klassischer Ausführung

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

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

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

Apparaturen, die zur Bestimmung des Energiegehalts nach diesem Dokument geeignet sind, werden in 6.2 bis 6.8 beschrieben.

6.2 Kalorimeter mit Thermostat

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

WARNUNG — Alle Teile der Bombe, und besonders der Zustand der Gewinde am Hauptverschluss, müssen regelmäßig auf Verschleiß und Korrosion überprüft werden. Alle Anweisungen des Herstellers 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 schwer wiegenden Unfällen führen.

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

6.2.3 Rührer, mit konstanter Geschwindigkeit arbeitend. Unterhalb der Abdeckung des umgebenden Thermostats (6.2.4) sollte der Rührerschaft eine geringe Wärmeleitfähigkeit und/oder einen Abschnitt mit geringer Masse haben, um die Wärmeübertragung zum oder vom System zu minimieren; das ist besonders wichtig, wenn der Schaft eine direkte Verbindung zum Rührermotor hat. Wenn ein Kalorimetergefäß (6.2.2) mit Abdeckung benutzt wird, sollte sich dieser Schaftabschnitt oberhalb der Abdeckung befinden.

ANMERKUNG Für einen Kalorimeter-Typ mit Wasser und Rührwerk wird die Rührgeschwindigkeit so festgelegt, dass sie ausreicht, 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 Anhang A und Anhang B).

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

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

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

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

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

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

Als Alternativen zum üblichen Quecksilber-Glasthermometer sind Platinwiderstandsthermometer, Thermistoren, Quarzschwinger usw. als Temperaturmessfühler geeignet, die zusammen mit einer geeigneten Widerstandsmessbrücke, einem Nullanzeiger, einem Frequenzzähler oder anderen elektronischen Geräten die geforderte Auflösung bieten. Aufgrund von Umweltaspekten sollte Quecksilber (Thermometer) die letzte Option sein, da die Entsorgung nach dem Minamata-Übereinkommen problematisch ist. Die kurzzeitige Wiederholgrenze für diese Art von Temperaturmessgeräten muss mindestens 0,001 K betragen. Eine langzeitige Abweichung (Drift) darf über eine Dauer von sechs Monaten einen 0,05 K entsprechenden Wert nicht überschreiten. Bei (Temperatur-)Messfühlern mit linearer Ansprechempfindlichkeit werden durch diese Drift weniger leicht systematische Fehler bei den kalorimetrischen Messungen verursacht als bei Messfühlern mit nicht linearer Ansprechempfindlichkeit.

Quecksilber-Glasthermometer nach ISO 651, ISO 652, ISO 1770 oder ISO 1771 erfüllen diese Anforderungen, sind jedoch nur einzusetzen, wenn keine anderen Auswahlmöglichkeiten verfügbar sind. Um die Temperatur mit der geforderten Auflösung abzulesen, wird ein Betrachtungsgerät mit etwa 5-facher Vergrößerung benötigt.

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

6.2.6 Zündkreis

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

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

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

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

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

6.4 Zusatzgeräte zur Druckbeaufschlagung

6.4.1 Druckregler, zur Regelung des Befüllens der Bombe mit Sauerstoff.

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

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

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

6.5 Zeitmessgerät, Minuten und Sekunden anzeigend.

6.6 Waagen

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

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

6.7 Thermostat (wahlweise anzuwenden), um vor jeder Prüfung mit Abweichungen von etwa $\pm 0,3$ K ein Gleichgewicht der Temperatur des Kalorimeterwassers mit einer zuvor festgelegten Anfangstemperatur zu erreichen.

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

7 Vorbereitung der Versuchsprobe

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

Die Vorbereitung der Versuchsprobe zur Bestimmung des Energiegehalts des Biomasse-/Nicht-Biomasseanteiles des SRF ist nach EN 15440 vorzunehmen.

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

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

ANMERKUNG 2 Bei Probenmaterialien mit einem Massenanteil an Asche ≥ 30 % auf wasserfreier Bezugsbasis wird eine Verbrennungshilfe (siehe 8.2.2) verwendet.

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

Der Wassergehalt der Analysenprobe ist nach ISO/DIS 21660-3 zu bestimmen.

8 Kalorimetrisches Verfahren

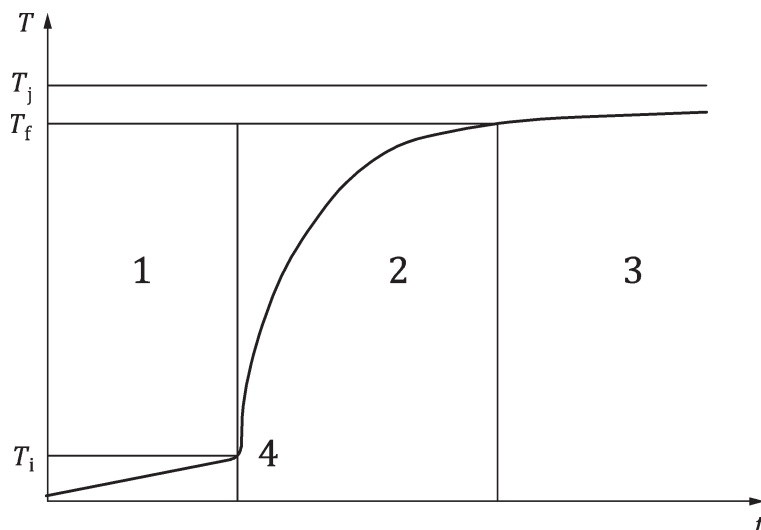
8.1 Allgemeines

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

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

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

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



Legende

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

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

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

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

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

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

8.2 Vorbereitung der Bombe zur Messung

8.2.1 Allgemeines Verfahren

Die in Pelletform vorliegende Probe bzw. der/die mit der pulverförmigen Probe befüllte Verbrennungsbehälter/-kapsel ist im Verbrennungstiegel (6.3) auf 0,01 % oder besser zu wägen. Bei Proben mit einer Masse von 1 g (siehe 9.2 und 10.2) ist folglich die Wägung auf 0,1 mg durchzuführen. Der Brennzünder und/oder der Zünddraht sind/ist entweder mit einer dem Wägen der Probe vergleichbaren Präzision zu wägen, oder ihre Masse ist für alle Prüfungen innerhalb der festgelegten Grenzen konstant zu halten (siehe 9.4 und 9.6.1).

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

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

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

Es sollte darauf geachtet werden, dass kein Kontakt zwischen Zünddraht und Verbrennungstiegel entsteht, besonders dann, wenn ein Metalltiegel verwendet wird, weil dadurch ein Kurzschluss im Zündkreis entstünde.

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

In das Bombenkalorimeter (6.2.1) ist eine bestimmte Menge destillierten Wassers zu füllen. Für die Kalibrierung und für die Bestimmungen muss stets exakt dieselbe Wassermenge verwendet werden (siehe 9.2.1 und 9.2.2).

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

Nachdem das Bombenkalorimeter (6.2.1) zusammengebaut ist, ist sie entweder ohne Verdrängung der ursprünglich vorhandenen Luft allmählich mit Sauerstoff bis zu einem Druck von $(3,0 \pm 0,2)$ MPa zu beaufschlagen oder (bei geöffnetem Auslassventil, siehe Anweisungen des Herstellers) etwa 30 s mit Sauerstoff durchzuspülen, das Ventil ist langsam zu schließen, und die Bombe ist dann mit Sauerstoff bis zu einem Druck von $(3,0 \pm 0,2)$ MPa zu beaufschlagen. Sowohl für die Kalibrierung als auch für die verschiedenen Bestimmungen muss dasselbe Verfahren angewendet werden. Falls in der Bombe versehentlich ein Sauerstoffdruck von mehr als 3,3 MPa erzeugt wurde, ist diese Prüfung ungültig, und es muss eine neue Prüfung begonnen werden.

WARNUNG — Während der Druckbeaufschlagung darf nicht über das Bombenkalorimeter hinübergelangt werden.

Die Vorbereitung des Bombenkalorimeters (6.2.1) zum Einbau in das Kalorimetergefäß (6.2.2) ist nun abgeschlossen.

8.2.2 Anwendung von Verbrennungshilfen

Die folgenden Verbrennungshilfen dürfen angewendet werden:

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

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

- c) Verbrennungsbehälter oder -kapseln: Verbrennungskapseln oder -behälter oder brennbare Verbrennungstiegel mit exakt bekanntem Energiegehalt (aus Gelatine, Acetobutytrat, Polyethylen oder einem dünnen und homogenen Papier, wie z. B. Reispapier, Dünndruckpapier oder Gampi-Papier) dürfen nach den Anweisungen des Herstellers als Verbrennungshilfsmittel verwendet werden (allein oder zusammen mit z. B. Benzoesäure). Sie müssen vor dem Einfüllen der Probe (siehe auch 8.1) exakt gewogen werden. Bevor die Prüfung durchgeführt wird, müssen Probe und Verbrennungshilfe, z. B. Benzoesäure, im Verbrennungsbehälter bzw. in der Verbrennungskapsel vorsichtig vermischt werden.

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

8.3 Zusammenbau des Kalorimeters

Das zum Einfüllen in das Kalorimeter vorgesehene Wasser ist auf $\pm 0,3$ K auf die ausgewählte Anfangstemperatur zu erwärmen, dann ist die erforderliche Wassermenge in das Kalorimetergefäß (6.2.2) einzufüllen. Bei allen Prüfungen muss im Kalorimetergefäß die gleiche Menge Wasser mit Grenzwertabweichungen von höchstens 0,5 g verwendet werden (siehe 9.6.1). Es ist sicherzustellen, dass die Außenfläche des Kalorimetergefäßes trocken und sauber ist, bevor es in den Thermostaten (6.2.4) eingebracht wird. Die Verbrennungsbombe (6.2.1) ist in das Kalorimetergefäß einzusetzen, nachdem das Kalorimetergefäß mit der richtigen Menge Wasser in den Thermostaten eingebracht wurde.

Alternativ darf das System auf der Grundlage einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters (siehe 9.6.2) arbeiten. In diesem Fall wird die Verbrennungsbombe (6.2.1) in das Kalorimetergefäß (6.2.2) eingebracht, bevor Gefäß und Wasser gewogen werden. Die Gesamtmasse des Kalorimetergefäßes mit der zusammengebauten Bombe und dem Kalorimeterwasser muss bei allen Prüfungen mit Grenzwertabweichungen von höchstens 0,5 g konstant bleiben.

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

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

Das Bombenkalorimeter (6.2.1) ist auf Gasleckstellen zu überprüfen, sobald ihre Oberseite mit Wasser bedeckt ist. Falls die Gasventile nicht vollständig untergetaucht sind, ist zur Lecksuche ein Tropfen Wasser auf die nicht eingetauchte Öffnung zu bringen. Die Leitungen für den Zündkreis (6.2.6) sowie das Thermometer sind anzuschließen.

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

Kühlwasser, Temperaturregler, Rührer usw. werden eingeschaltet und entsprechend den Angaben im jeweiligen Gerätehandbuch eingestellt. Es ist sicherzustellen, dass der Kalorimeterrührer (6.2.3) vorschriftsmäßig arbeitet. Üblicherweise ist eine Dauer von etwa 5 min erforderlich, damit das zusammengebaute und in den Thermostaten oder in den Mantel eingebrachte Kalorimeter unabhängig von der Art des verwendeten Kalorimeters einen stabilen Zustand erreicht. Die Kriterien dafür, wann der stabile Zustand erreicht wurde, hängen vom Arbeitsprinzip des Kalorimeters ab (siehe Anhang A und Anhang B).

8.4 Verbrennungsreaktion und Temperaturmessungen

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

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

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

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

8.5 Analyse der Verbrennungsprodukte

Am Ende der Nachperiode, nachdem alle erforderlichen Temperaturablesungen vorgenommen wurden, ist die Verbrennungsbombe (6.2.1) aus dem Kalorimeter zu entnehmen, der Druck allmählich (nach den Anweisungen im Herstellerhandbuch) zu verringern und die Bombe zu demontieren. Das Innere der Bombe, der Verbrennungstiegel (6.3) und alle festen Rückstände sind sorgfältig auf Anzeichen einer unvollständigen Verbrennung zu untersuchen. Die Prüfung ist ungültig, wenn Teile der Probe nicht verbrannt oder Rußablagerungen sichtbar sind. Alle in die Verbrennungsreaktion nicht einbezogenen Teile des Brennzünders sind zu entnehmen und auszumessen.

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

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

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

Wenn den Berichtigungen für „Schwefel“ und/oder Salpetersäure die im Bombenprozess tatsächlich gebildeten Mengen zugrunde liegen, muss das nach den Verbrennungen von Brennstoff anfallende Bombenwaschwasser nach dem Ablauf analysiert werden, der in diesem Abschnitt in a) bis c) festgelegt ist, oder nach einem äquivalenten Verfahren. Falls der Schwefelgehalt der festen Sekundärbrennstoffe und die Berichtigung für Salpetersäure bekannt sind, darf die Analyse der endgültigen Bombenflüssigkeit entfallen (siehe 10.1).

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

8.6 Berichtiger 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 im Bombenkalorimeter 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 Wärmeleckberichtigung ΔT_{ex} , die auch den durch die Rührleistung beigesteuerten Beitrag einschließt, d. h.

$$T_f - T_i = \theta + \Delta T_{\text{ex}} \quad (1)$$

und folglich ist

$$\theta = (T_f - T_i) - \Delta T_{\text{ex}} \quad (2)$$

Der Term ΔT_{ex} kann auf verschiedene Weise bewertet werden. Die am häufigsten angewendeten Verfahren sind die Extrapolationsverfahren nach Regnault-Pfaundler und nach Dickinson.

ANMERKUNG Beim Regnault-Pfaundler-Verfahren werden automatisch Veränderungen der Beziehung zwischen Zeit und Temperatur für unterschiedliche Probenarten berücksichtigt, so dass es das zuverlässigere der beiden Verfahren darstellt.

Im Anhang B werden 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 und müssen entsprechend ausgeführt werden. Die daraus abgeleiteten Gleichungen für ΔT_{ex} werden folgendermaßen zusammengefasst:

a) Verfahren nach Regnault-Pfaundler (siehe B.5.2)

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

Dabei ist

g_i die Driftrate in der Vorperiode (Anfangsbewertungsperiode), in Kelvin je Minute;

g_f die Driftrate in der Nachperiode (Endbewertungsperiode), in Kelvin je Minute;

T_{mi} die mittlere Temperatur in der Vorperiode, in Grad Celsius;

T_{mf} die mittlere Temperatur in der Nachperiode, in Grad Celsius;

T_i ($= T_0$) die Temperatur zu Beginn der Hauptperiode (zur Zündzeit), in Grad Celsius;

T_f ($= T_n$) die Temperatur am Ende der Hauptperiode, in Grad Celsius;

T_k die in Abständen von 1 min während der Hauptperiode fortlaufend abgelesenen Temperaturen (wobei T_1 die Temperatur eine Minute nach Beginn der Hauptperiode und $T_n = T_f$ ist), in Grad Celsius;

t_i die Zeit zu Beginn der Hauptperiode (Zündzeit), in Minuten;

t_f die Zeit am Ende der Hauptperiode, in Minuten;

n die Anzahl der 1-min-Abstände in der Hauptperiode;

$k \quad k = 1, \dots, n - 1.$

b) Extrapolationsverfahren nach Dickinson (siehe B.5.3)

$$\Delta T_{\text{ex}} = g_i(t_x - t_i) + g_f(t_f - t_x) \quad (4)$$

Dabei ist

t_x der Zeitpunkt, an dem die Temperaturänderung ($T_x - T_i$) das 0,6-Fache des beobachteten Temperaturanstiegs ($T_f - T_i$) beträgt, in Minuten;

g_i, g_f im Prinzip die Driftraten bei t_i bzw. bei t_f berechnet nach dem Regnault-Pfaundler-Verfahren, in Kelvin je Minute.

Alternativ darf die Temperatur durchgängig in einer anderen ausgewählten 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 Erfassung des berichtigten Temperaturanstiegs θ für adiabatische Kalorimeter sind im Anhang A angegeben und müssen entsprechend ausgeführt werden.

8.6.4 Thermometerberichtigungen

Für ein Quecksilber-Glasthermometer müssen die Berichtigungen, 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 Kurzbeschreibung

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 Bombenkalorimeter in klassischer Ausführung kann über eine längere Dauer hinsichtlich Masse (Wärmekapazität), Geometrie und Wärmeaustauschflächen unverändert gelassen werden. Dadurch ist eine Kalibrierung der Apparatur als eine separate Reihe von Messungen durchzuführen, bei denen die effektive Wärmekapazität ε des Kalorimeters 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 Reaktionsperiode. Die Ausschaltung dieser Abweichungsarten hängt weitgehend von der Übereinstimmung zwischen Kalibrierungen und Verbrennung der Brennstoffproben 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 bezieht sich auf einen Prozess, bei dem die Probenmasse bzw. die Anfangswassermasse 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 in flüssigem Zustand und eine in der wässrigen Phase gelöste Gleichgewichtsmenge Kohlenstoffdioxid an. Die gebildete Salpetersäure wird durch die Energie für den Prozess berichtigt, bei dem die Säure zu Wasser in flüssigem 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). Bei Bomben mit einem näher an 200 ml liegenden Volumen wird eine Benzoesäuremasse von 0,6 g bevorzugt; die Wassermenge sollte entsprechend verringert werden (sowohl für die Kalibrierung als auch für die Bestimmungen).

ANMERKUNG 1 Die zur Berichtigung (je Gramm Benzoesäure) für Abweichungen von den Zertifizierungsbedingungen verwendeten Terme, die in einem herkömmlichen Benzoesäurezertifikat angegeben werden, betragen bei der Prüfung für den Anfangsdruck, die Probenmasse, 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 Wenn der Anfangsdruck des Sauerstoffs und die Referenztemperatur bei $(3,0 \pm 0,3)$ 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 deshalb nicht berücksichtigt zu werden.

ANMERKUNG 3 Falls eine größere Wassermenge verwendet wird, z. B. 5 ml/g Kalibriersubstanz, ist das im Allgemeinen die signifikanteste Abweichung von den Zertifizierungsbedingungen. Für eine 300-ml-Bombe wird dadurch eine Erhöhung des zertifizierten Werts von 11 J/g veranlasst. 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 in dem in der Bombenflüssigkeit gelösten Kohlenstoffdioxid bewirkt. Falls kein Wasser verwendet wird, wird der zertifizierte Wert um 2 J/g verringert.

ANMERKUNG 4 Wenn die Gesamtwärmekapazität des Kalorimeters gering ist, z. B. in aneroiden Systemen, kann 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 ± 25 % zu verändern, ohne dass sich eine signifikante Tendenz der für die effektive Wärmekapazität ermittelten Werte ergibt. 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 Masse der zu untersuchenden Probe des festen Sekundärbrennstoffes 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 Masse variiert werden, und es sollten mindestens acht Bestimmungen durchgeführt werden. Es besteht keine Notwendigkeit, die Anfangsmenge des Wassers im Bombenkalorimeter (6.2.1) 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 bestätigen, 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 von zu „niedrigen“ Energiegehalten auftreten, äquivalent zur Ermittlung von hohen ε -Werten für große Proben. Die Anwendung von Benzoesäure als Prüfsubstanz 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 für die üblicherweise untersuchten Brennstoffe ab. Einer leichten Schwankungstendenz für ε , z. B. $\pm 0,3$ % bei einer Änderung des beobachteten Temperaturanstiegs von ± 30 %, kann 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 für einen nicht linearisierten Temperaturmessfühler 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 Grundreparatur 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 Anwendung von Proben, deren Massenänderung vorgegeben ist, die nach Anhang C durchgeführt werden muss.

9.4 Einfluss von Hilfsgrößen

Außer der Wärme aus der Verbrennung der Benzoesäure (5.5) gibt es weitere Beiträge zur freigesetzten Energie, die aus der Verbrennung des/der Zünder(s) und aus der Bildung von Salpetersäure (aus „Luft“-Stickstoff in der gasförmigen Phase) resultieren. Der durch einen Zünder geleistete Beitrag besteht aus der eingebrachten Menge und der entsprechenden Verbrennungswärme. Ein nicht in die Reaktion einbezogener Zünddraht 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 geleistete Beitrag für alle Prüfungen (Brennstoffprüfungen und Kalibrierungen) nahezu gleich groß gehalten und folglich als konstanter Wert angesehen werden. Bei einer bestimmten Bombenkonfiguration ist die Menge der bei Kalibrierungen gebildeten Salpetersäure annähernd proportional zur Menge der verbrannten Benzoesäure (5.5).

9.5 Kalibrierverfahren

Bei herkömmlichen Kalibrierreihen müssen fünf gültige Benzoesäure-Verbrennungen durchgeführt werden. Die Probe muss in Form eines Pellets verbrannt werden (siehe 5.5). Das im Abschnitt 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 (6.3) mit geringer Masse anzuwenden. 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 muss die Probenmasse so ausgewählt werden, dass Werte für die Temperaturänderung über den gesamten vorgesehenen Arbeitsbereich erhalten werden, wobei im Bereich um die Endpunkte einige Mehrfachmessungen durchzuführen sind, um den Anstieg 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 gleich bleibt, wird ε nach folgender Gleichung errechnet:

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

Dabei ist

- m_{ba} die Masse der Benzoesäure (5.5), in Gramm;
- $q_{V,ba}$ der zertifizierte Brennwert für Benzoesäure (5.5) (siehe 9.2.1) bei konstantem Volumen, in Joule je Gramm;
- Q_{fuse} der Beitrag aus der Verbrennung des Zünders, in Joule;

- Q_{ign} der Beitrag aus der Oxidation des Zünddrahtes (5.2.1), in Joule;
- 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 Joule;
- θ der berichtigte Temperaturanstieg, in Kelvin oder einer ausgewählten Einheit (siehe 3.6 und 8.6).

ANMERKUNG ε wird im Allgemeinen in Joule je Kelvin angegeben. Wenn θ in einer anderen ausgewählten Einheit angegeben wird, wird ε in Joule, aber bezogen auf diese ausgewählte Einheit angegeben, z. B. in Joule je Ohm.

Der Beitrag, der sich aus der Verbrennung eines Baumwollzünders (5.2.2) ergibt, beträgt 17 500 J/g; wenn der Zünddraht aus einer Nickel-Chrom-Legierung besteht, ist ein Beitrag von 6 000 J/g zu berücksichtigen. Ein Platindraht schmilzt und verfestigt sich dann wieder, so dass kein Nettobeitrag geleistet wird.

Wenn die Summe aus $Q_{\text{fuse}} + Q_{\text{ign}}$ mit Abweichungen von wenigen Joule in allen Prüfungen etwa gleich ist, darf ihr ein konstanter Wert zugeordnet werden. Im Allgemeinen wird nicht empfohlen, $Q_{\text{fuse}} + Q_{\text{ign}}$ 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 ist ein Beitrag von 60 J/mmol zu berücksichtigen.

Q_{N} , in Joule, wird aus dem durch Ionenchromatographie ermittelten Nitrat-Massenanteil $w(\text{NO}_3)$, angegeben in Milligramm, nach folgender Gleichung berechnet:

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

oder

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

$$Q_{\text{N}} = 6,0 \times \text{ml (siehe 8.5)} \quad (8)$$

9.6.2 Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters

Wenn das System so betrieben wird, dass das Kalorimetergefäß (6.2.2) mit der eingebauten Verbrennungsbombe (6.2.1) und dem eingefüllten Wasser stets die gleiche Gesamtmasse hat, kann die Menge des Wassers im Gefäß leicht schwanken, hauptsächlich in Abhängigkeit von der Masse des eingesetzten Verbrennungstiegels (6.3). Es ist vorteilhaft, ε_0 als die effektive Wärmekapazität für das hypothetische Kalorimeter ohne Verbrennungstiegel in der Bombe nach folgender Gleichung zu bestimmen:

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{\bullet} + m_{\text{cr}} \times c_{\text{p, aq}} \quad (9)$$

Dabei ist

- $\varepsilon_{\bullet}$ gleich ε nach Definition in 9.6.1;
- m_{cr} die Masse des bei der Kalibrierung verwendeten Verbrennungstiegels, in Gramm (siehe Anmerkung in diesem Unterabschnitt);
- $c_{\text{p, aq}}$ die spezifische Wärmekapazität des Wassers, in Joule je Gramm Kelvin (wenn die ε -Werte in Joule je Kelvin angegeben werden; sie beträgt bei 25 °C 4,18 J/(g · K)).

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

ANMERKUNG In Gleichung (9) wird der zweite Term abgeleitet aus:

$$m_{cr} \times (c_{p,aq} - c_{p,cr}) + m_{sample} \times (c_{p,aq} - c_{p,sample})$$

Dabei ist

$c_{p,cr}$ die spezifische Wärmekapazität des Tiegels, in Joule je Gramm und Kelvin;

$c_{p,sample}$ die spezifische Wärmekapazität der Probe, in Joule je Gramm und Kelvin;

m_{sample} die Masse der Probe, in Gramm.

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

$$m_{cr} \times (c_{p,aq} - c_{p,cr})$$

und darf in den meisten Fällen, wie in Gleichung (9) angegeben, zu dem Produkt $m_{cr} \times c_{p,aq}$ 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 Brennstoffverbrennungen verwendet wird, entsteht ein Fehler von 6 J/K, sofern $c_{p,cr}$ nicht berücksichtigt wird, und das entspricht für einen Temperaturanstieg von 3 K einem Wert von 18 J. Die korrekte Gleichung lautet dann:

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

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 der effektiven 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 errechnen. Die Standardabweichung darf 0,20 % nicht überschreiten. Alle Ergebnisse aus den laufenden Kalibrierreihen müssen in die Berechnungen einbezogen werden; es dürfen 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 vereinfacht 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:

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

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 vorstehend 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 Nachbestimmung der effektiven Wärmekapazität

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

Besonders für ein neues System wird empfohlen, die Kalibrierung regelmäßig zu überprüfen, indem in Abständen von einigen Monaten Prüfungen mit Benzoesäure als Prüfsubstanz durchgeführt werden (siehe 9.3).

Wenn eine Systemveränderung nicht erfasst wird, muss der neue Mittelwert für s dem vorherigen Wert mit Abweichungen von 0,15 % entsprechen. Falls die Differenz 0,15 % 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 festen Sekundärbrennstoffen 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 festen Sekundärbrennstoffes.

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

Das Bombenwaschwasser muss nach den in 8.5 beschriebenen Verfahren auf Schwefel- und Salpetersäure untersucht werden, oder für die Berichtigungen muss ein konstanter Wert zur Berücksichtigung der Salpetersäure (siehe nachstehend) zusammen mit einem typischen oder Standardwert zur Berücksichtigung des Schwefels verwendet werden (10.3.2, 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 Berichtigung für Salpetersäure anzuwenden als für eine Benzoessäure-Verbrennung; auch für unterschiedliche Arten von festen Sekundärbrennstoffen kann sie merklich schwanken.

Bei festen Sekundärbrennstoffen mit niedrigem Stickstoffgehalt könnte die Schwankung der Berichtigung für Salpetersäure auf der Signifikanzgrenze liegen. Wenn der Schwefelgehalt der Probe gesondert bestimmt wird, darf der Berichtigung 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 Abschnitt 7), aus der ein Pellet gepresst werden muss, oder es muss eine Kapsel verwendet werden. Die Masse der verbrannten Probe (oder 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 festgelegte 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 des festen Sekundärbrennstoffes von etwa 1 g ausreichend. Falls der beobachtete Temperaturanstieg außerhalb des für ε gültigen Bereichs liegt, muss der Umfang der Probe des festen Sekundärbrennstoff so verändert 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 von festem Sekundärbrennstoff zu bestimmen, müssen alle die Energiebeiträge, die sich aus Nebenreaktionen ergeben, vom Produkt $\varepsilon \times \theta$ subtrahiert werden (siehe 9.4). Die Anwendung einer Verbrennungshilfe liefert im Allgemeinen den größten Beitrag, der exakt berücksichtigt werden muss.

Außerdem läuft bei schwefelhaltigen Proben im Bombenkalorimeter (6.2.1) 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 die Umsetzung der wässrigen Schwefelsäure bei konstantem Volumen zu gasförmigem Schwefeldioxid und Sauerstoff und zu Wasser in flüssigem Zustand repräsentiert.

Dieser für den festen Sekundärbrennstoff ermittelte Energiegehalt ist der Brennwert bei konstantem Volumen.

10.3.2 Berechnung auf Basis einer konstanten Masse des Kalorimeterwassers

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

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

Dabei ist

- $q_{V,gr}$ der Brennwert des untersuchten Brennstoffes bei konstantem Volumen, in Joule je Gramm;
- $\varepsilon_{(n)}$ der bei den Kalibrierungen bestimmte Mittelwert für die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters (siehe 9.6.1), in Joule je Kelvin, oder alternativ in Joule je einer ausgewählten Einheit (siehe Anmerkung in 9.6.1);
- Q_S die Berichtigung für die Überführung des Schwefels aus der wässrigen Schwefelsäure in gasförmiges Schwefeldioxid, in Joule;
- m_1 die Masse der Brennstoffprobe, in Gramm;
- m_2 die Masse der Verbrennungshilfe (falls verwendet), in Gramm;
- $q_{V,2}$ der Brennwert der Verbrennungshilfe (falls verwendet) bei konstantem Volumen, in Joule je Gramm;
- $\theta, Q_{fuse}, Q_{ign}$ und Q_N siehe 9.6.1.

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

Die Wärmemengen, die erforderlich sind, um die Beiträge für Baumwollzünder (5.2.2), Zünddraht (5.2.1) und die Bildung von Salpetersäure zu errechnen, sind in 9.6.1 angegeben. Die spezifischen Wärmekapazitäten für Wasser und einige übliche Tiegelwerkstoffe sind 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 Berichtigung von 302 J/mmol anzuwenden, die einem Wert von 9,41 J/mg Schwefel äquivalent ist, was wiederum 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 Massenanteil an Schwefel in der Probe (im analysierten Zustand), in Prozent.

Werden die in 8.5 festgelegten Analysenverfahren angewendet, sind die durch Schwefel- und Salpetersäure geleisteten Beiträge angegeben durch

- a) Bestimmung durch Ionenchromatographie:

$$Q_S = 3,14 \times w(SO_4) \quad (14)$$

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

Dabei ist

$w(\text{SO}_4)$ der ermittelte Massenanteil an Sulfat bzw. $w(\text{NO}_3)$ der ermittelte Massenanteil an Nitrat, in Milligramm.

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 der verbrauchte Volumenanteil an Bariumhydroxidlösung (5.4.1), in Milliliter;

V_2 der verbrauchte Volumenanteil an Salzsäurelösung (5.4.4), in Milliliter.

c) Titration mit Natriumhydroxid:

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

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

$$Q_S = 57 \times w(S) \times m_1 \quad (19)$$

Dabei ist

V der verbrauchte Volumenanteil an Natriumhydroxidlösung (5.4.3), in Milliliter;

$w(S)$ der Massenanteil an Schwefel der Probe im analysierten Zustand, in Prozent.

Der unter Zertifizierungsbedingungen ermittelte Wert darf für Benzoesäure 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 errechnete Mittelwert ist der Brennwert für die Analysenprobe des festen Sekundärbrennstoffes.

10.3.3 Berechnung auf der Basis einer konstanten Gesamtmasse des Kalorimeters

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

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon_{\bullet} \times \theta - Q_{\text{fuse}} - Q_{\text{ign}} - Q_N - m_2 \times q_{V,2} - \frac{Q_S}{m_1}}{m_1} \quad (20)$$

Dabei ist

$\varepsilon_{\bullet}$ abgeleitet aus $\varepsilon_{\bullet} = \varepsilon_{0(n)} - m_{cr} \times c_{p,aq}$;

m_{cr} die Masse des Verbrennungstiegels bei jeder Einzelbestimmung, in Gramm.

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

$$\varepsilon_{\bullet} = \varepsilon_{0(n)} - m_{cr} \times c_{p,aq} \quad (21)$$

Dabei ist

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

$\varepsilon_{0(n)}, c_{p,aq}$ siehe 9.6.2.

Falls die Wärmekapazität des Verbrennungstiegels bei Berechnung der Werte für ε_0 berücksichtigt worden ist (siehe Anmerkung in 9.6.2), muss bei den Berechnungen für $\varepsilon_{\bullet}$ der Ausdruck $c_{p,aq}$ ersetzt werden durch $(c_{p,aq} - c_{p,cr})$.

Wenn für die Probe des festen Sekundärbrennstoffes in einer gesonderten Prüfung der Brennwert bei konstantem Volumen zu errechnen ist, wird in Gleichung (12) in 10.3.2 $\varepsilon_{\bullet(n)}$ durch $\varepsilon_{\bullet}$ ersetzt. Der aus den Doppelbestimmungen errechnete Mittelwert ist das Ergebnis für die Analysenprobe des festen Sekundärbrennstoffes.

10.3.4 ε als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs

Wenn gefordert ist, dass die effektive Wärmekapazität des Kalorimeters als Funktion des beobachteten Temperaturanstiegs (siehe 9.3 und 9.7.2) anzugeben ist, müssen $\varepsilon_{(n)}$ in der Gleichung (12) bzw. $\varepsilon_{0(n)}$ in der Gleichung (21) ersetzt werden durch

$$\hat{\varepsilon} = a + b \times \Delta T \quad (22)$$

wobei die Koeffizienten a und b aus den Kalibrierungen (siehe 9.7.2) abgeleitet werden. ΔT bezeichnet den beobachteten Temperaturanstieg ($T_f - T_i$), der in Kelvin oder in der für die aktuelle Brennstoffprüfung ausgewählten Einheit angegeben wird. Zur Vereinfachung darf θ anstelle von ΔT verwendet werden (siehe 9.7.2).

Der aus den Doppelbestimmungen errechnete Mittelwert ist das Ergebnis für die Analysenprobe des festen Sekundärbrennstoffes.

10.4 Angabe der Ergebnisse

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

$$q_{V,gr,d} = q_{V,gr,d} \times \left(\frac{100}{100 - M_{ad}} \right) \quad (23)$$

Dabei ist

$q_{V,gr,d}$ der Brennwert bei konstantem Volumen für den trockenen (wasserfreien) Brennstoff, in Joule je Gramm;

M_{ad} der Massenanteil an Wasser der Analysenprobe, in Prozent;

$q_{V,gr}$ siehe 10.3.2.

Der Energiegehalt bei konstantem Volumen, der auf der Basis eines beliebigen Wassergehaltes $q_{V,gr,m}$ gefordert wird, ist nach folgender Gleichung zu errechnen:

$$q_{V,gr,m} = q_{V,gr,d} \times (1 - 0,01M) \quad (24)$$

wobei M der Massenanteil an Wasser, angegeben 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 entzündet wird (Gesamtwassergehalt im Anlieferungszustand, M_{ar}) und

$$(1 - 0,01M_{ar}) = \frac{100 - M_{ar}}{100} \quad (25)$$

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

10.5 Berechnungen auf einer anderen Bezugsbasis

Zur Berechnung der Ergebnisse auf einer anderen Bezugsbasis ist nach EN 15358 und EN 15296 zu verfahren. Die Berechnung von entfernten, zur Asche beitragenden Bestandteilen muss nach Anhang D durchgeführt werden.

11 Präzision

11.1 Wiederholgrenze

Die erwartete Höchstdifferenz zwischen zwei voneinander unabhängigen einzelnen Prüfergebnissen eines Laboratoriums wird bei einem Vertrauensniveau von 95 % die Wiederholgrenze in nicht mehr als 5 % der Fälle überschreiten, wenn dieselbe Messgröße in demselben Medium bei Verwendung derselben Prüfeinrichtungen gemessen wird und alle Anforderungen des Prüfverfahrens (Prüfung innerhalb eines Laboratoriums) eingehalten werden.

Die beim Ringversuch ermittelten Präzisionsdaten sind im Anhang I angegeben.

11.2 Vergleichsgrenze

Die erwartete Höchstdifferenz zwischen zwei voneinander unabhängigen einzelnen Prüfergebnissen von verschiedenen Laboratorien wird bei einem Vertrauensniveau von 95 % die Vergleichsgrenze in nicht mehr als 5 % der Fälle überschreiten, wenn dieselbe Messgröße in dem gleichen Medium gemessen wird und jedes Laboratorium unter Verwendung der eigenen Prüfeinrichtungen alle Anforderungen des Prüfverfahrens (Ringversuches) einhält.

Die beim Ringversuch ermittelten Präzisionsdaten sind im Anhang I angegeben.

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 3.1 bis 3.3). Der in der Praxis für Brennstoffe am häufigsten verwendete Energiegehalt ist der Heizwert bei konstantem Druck für Brennstoffe mit festgelegtem Wassergehalt. Dieser Wert kann aus dem Brennwert bei konstantem Volumen für die wasserfreie Probe unter der Voraussetzung errechnet werden, dass der Gesamt-Wasserstoffgehalt der wasserfreien Probe experimentell bestimmt oder für einen bestimmten festen Sekundärbrennstoff 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 mit einbezogen werden.

ANMERKUNG Der Heizwert bei konstantem Volumen (3.2) für einen festen Sekundärbrennstoff mit festgelegtem Wassergehalt ist einfach zu errechnen, 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 (3.3) wird für die geforderten Wassergehalte nach den folgenden Gleichungen berechnet. Für Berechnungen auf einer anderen Bezugsbasis ist nach EN 15296 zu verfahren.

Der Heizwert bei konstantem Druck für eine wasserfreie Probe (wasserfreie Bezugsbasis, für die Trockenmasse) ist wie folgt zu berechnen:

$$q_{p,net,d} = q_{V,gr,d} + 6,15 \times w(H)_d - 0,8 \times [w(O)_d + w(N)_d] - 218,3 \times w(H)_d \quad (26)$$

$$= q_{V,gr,d} - 212,2 \times w(H)_d - 0,8 \times [w(O)_d + w(N)_d] \quad (27)$$

Der Ausdruck $0,8 \times [w(O)_d + w(N)_d]$ in Gleichung (27) darf durch Nullsetzen vernachlässigt werden, wenn die Summe der Massenanteile von Sauerstoff und Stickstoff im betreffenden festen Sekundärbrennstoff kleiner 10 % ist.

Der Heizwert bei konstantem Druck für einen geforderten Wassergehalt M (z. B. im Anlieferungszustand, M_{ar} , für den das Symbol für den Energiegehalt $q_{p,net,ar}$ lautet) ist wie folgt zu berechnen:

$$q_{p,net,m} = \{q_{V,gr,d} - 212,2w(H)_d - 0,8[w(O)_d + w(N)_d]\} \times (1 - 0,01M) - 24,43M \quad (28)$$

$$= q_{p,net,d} \times (1 - 0,01M) - 24,43 \times M \quad (29)$$

Dabei ist

- $q_{p,net,m}$ der Heizwert bei konstantem Druck für einen festen Sekundärbrennstoff mit einem Wassergehalt M (im Allgemeinen im Anlieferungszustand M_{ar}), in Joule je Gramm;
- $q_{V,gr,d}$ der Brennwert bei konstantem Volumen für einen wasserfreien Brennstoff (siehe 10.4), in Joule je Gramm;
- $w(H)_d$ der Massenanteil an Wasserstoff des wasserfreien (trockenen) festen Sekundärbrennstoffes (einschließlich des Wasserstoffs aus dem Hydratationswasser der mineralischen Substanz sowie des in der Masse des festen Sekundärbrennstoffes enthaltenen Wasserstoffs), in Prozent;
- $w(O)_d$ der Massenanteil an Sauerstoff des wasserfreien festen Sekundärbrennstoffes, in Prozent;
- $w(N)_d$ der Massenanteil an Stickstoff des wasserfreien festen Sekundärbrennstoffes, in Prozent;
- M der Massenanteil an Wasser, in Prozent, für den die Berechnung durchzuführen ist (dabei gilt $M = 0$ bei wasserfreier Bezugsbasis, $M = M_{ad}$ bei luftgetrockneter Bezugsbasis (siehe 10.4); und $M = M_{ar}$ (Gesamtgehalt an Wasser im Anlieferungszustand) für den Massenanteil an Wasser auf der Basis des Zustandes bei der Probenahme oder bei der Zündung (im Anlieferungszustand, ar).

Die Verdampfungsenthalpie (konstanter Druck) für Wasser 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 festen Sekundärbrennstoffes bzw. 24,43 J/g für einen Massenanteil an Wasser von 1 %.

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

ANMERKUNG 1 Der Term $[w(O)_d + w(N)_d]$ kann errechnet werden, indem die Prozentanteile für Asche, Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel von 100 subtrahiert werden.

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

$$q_{V,net,m} = [q_{V,gr,d} - 206w(H)_d] \times (1 - 0,01M) - 23,5M \quad (30)$$

Dabei ist

- $q_{V,net,m}$ der Heizwert bei konstantem Volumen für Brennstoff mit einem Wassergehalt M , in Joule je Gramm;

weitere Symbole siehe vorstehend.

13 Prüfbericht

Der Prüfbericht muss die folgenden Angaben enthalten:

- a) Bezeichnung des Prüflaboratoriums und Prüfdatum;
- b) Kennzeichnung der geprüften festen Sekundärbrennstoffe und geprüften Proben;
- c) eine Verweisung auf dieses Dokument, d. h. ISO 21654;
- d) Prüfergebnisse mit Bezug auf den/die für Energiegehalt/Energiegehalte zutreffenden Zustand/Zustände:
 - Brennwert (bei konstantem Volumen) für wasserfreie feste Sekundärbrennstoffe (wasserfreie Bezugsbasis, in der Trockenmasse), $(q_{V,gr,d})$;
 - Heizwert (bei konstantem Druck) von wasserfreien festen Sekundärbrennstoffen (wasserfreie Bezugsbasis, in der Trockenmasse), $(q_{p,net,d})$;
 - Heizwert von feuchten festen Sekundärbrennstoffen (im Probenahmezustand oder im Anlieferungszustand, $_{ar}$), $(q_{p,net,ar})$;
- e) Werte für Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor, die zur Berechnung des Brennwertes und des Heizwertes verwendet werden (die Verweisung muss angegeben werden);
- f) Gehalt an entfernten, zur Asche beitragenden Bestandteilen, als Massenanteil in Prozent;
- g) bei der Bestimmung beobachtete ungewöhnliche Ereignisse.

Anhang A (normativ)

Adiabatische Bombenkalorimeter

A.1 Kurzbeschreibung

In einem wirklich adiabatischen Kalorimeter gibt es keinen Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und dem das Kalorimeter umgebenden Thermostaten (Wassermantel) (6.2.4). Der durch eine Netto-Temperaturdifferenz initiierte Wärmeaustausch findet an den gemeinsamen Grenzen statt. Im Idealfall sollte daher die gesamte Außenseite des Kalorimetergefäßes einschließlich des Deckels 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-Wärmestrom 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 für das reale Kalorimeter

In der Praxis sind wirklich adiabatische Bedingungen schwierig zu erreichen, besonders im Bereich des schnellen Anstiegs der Kalorimetertemperatur nach Zünden der Probe. Die Gestaltung des Thermostats (6.2.4) 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 Größenordnung 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 besonderen Vorkehrungen getroffen 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 regeneriert wird. Tatsächlich unterstützt das kondensierende Wasser das thermische Gleichgewicht zwischen der Abdeckung und dem Kalorimetergefäß.

Zur Minimierung des durch zeitweilige Temperaturdifferenzen verursachten Wärmeaustausches, der nicht vollständig verhindert werden kann, 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 schrittweise verlängert, die der Thermostat zur Anpassung an die während der Verbrennung rasch ansteigende Kalorimetertemperatur benötigt.

A.3.2 Einstellung 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 nicht-lineare 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 Dauer von 5 min bis 10 min über die übliche Prüfdauer hinaus beibehalten wird. Eine Driftrate von 0,001 K/min oder mehr bei der Endtemperatur muss durch eine Veränderung 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 wenn sich alle um denselben (begrenzten) Betrag (eine konstante Driftrate) ändern, darf die eingesetzte Probe entzündet 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. Da die einzelnen Teile des Kalorimeters zwischen den Prüfungen jedoch sehr unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt sind, kann sich die Dauer, nach der das Kalorimeter ein thermisches Gleichgewicht erreicht, beträchtlich verlängern.