

D-II-1v1- DÉTERMINATION DU POUVOIR CALORIFIQUE SUPÉRIEUR PAR LA MÉTHODE DE LA BOMBE CALORIMÉTRIQUE ET CALCUL DU POUVOIR CALORIFIQUE INFÉRIEUR

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure de détermination du pouvoir calorifique supérieur par la méthode de la bombe calorimétrique ainsi que le calcul du pouvoir calorifique inférieur.

2. Domaine d'application

La présente méthode de référence est applicable aux combustibles solides. C'est une méthode de détermination du pouvoir calorifique supérieur à volume constant à la température de référence de 25°C dans une bombe calorimétrique étalonnée par la combustion d'acide benzoïque certifié.

En pratique, l'échantillon est brûlé à pression (atmosphérique) constante et l'eau n'est pas condensée mais éliminé sous forme de vapeur avec les gaz de combustion

Sous ces conditions, la chaleur de combustion qui apparaît est le pouvoir calorifique inférieur à pression constante du combustible. Le pouvoir calorifique inférieur de l'échantillon à volume constant est aussi utilisée (cf. équations pour le calcul de ces 2 valeurs).

3. Définitions

Pouvoir calorifique supérieur à volume constant : quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'unité de masse de combustible en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique sous certaines conditions spécifiques.

Remarque :

Les produits de la combustion sont présumés être de l'oxygène, de l'azote, du dioxyde de carbone, du dioxyde de soufre, de l'eau liquide en équilibre avec sa vapeur et saturée en CO₂ et des cendres, tous à une température de 25 °C.

Le pouvoir calorifique supérieur est exprimé dans le cas présent en joules/g

Pouvoir calorifique supérieur à pression constante : quantité de chaleur dégagée par la combustion de l'unité de masse de combustible en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique à pression constante.

Pouvoir calorifique inférieur à volume constant : quantité de chaleur qui se dégagerait par la combustion de l'unité de masse de combustible en présence d'oxygène à volume constant de telle sorte que toute l'eau des produits de réaction se retrouve sous forme de vapeur d'eau (état hypothétique à 0.1 MPa), les autres produits étant les mêmes que pour le PCS, tous à la température de référence de 25 °C.



Pouvoir calorifique inférieur à pression constante : quantité de chaleur qui se dégagerait par la combustion de l'unité de masse de combustible en présence d'oxygène à pression constante de telle sorte que toute l'eau des produits de réaction se retrouve sous forme de vapeur d'eau (état hypothétique à 0.1 MPa), les autres produits étant les mêmes que pour le PCS, tous à la température de référence de 25 °C.

Calorimètre adiabatique : dans ce système, la température de l'eau de l'enceinte calorimétrique est constamment ajustée de manière à toujours maintenir égale à la température de l'eau contenue dans le vase calorimétrique

NB : la chambre interne du calorimètre et son enveloppe n'échange pas d'énergie car la température dans les 2 est la même pendant le test. L'eau de l'enveloppe externe est chauffée ou refroidie en fonction de la variation de la température dans le calorimètre.

Calorimètre isopéribole : calorimètre « type isotherme » dont l'enceinte garde une température uniforme et constante, tandis que la température de l'eau contenue dans le vase calorimétrique augmente.

Calorimètre automatique : calorimètre sans fluide, où le vase calorimétrique, l'agitateur et de l'eau sont remplacés par un bloc métallique et la bombe de combustion elle-même constitue le calorimètre.

4. Principe

Pouvoir calorifique supérieur

Une masse connue de l'échantillon est brûlée en présence d'oxygène dans une bombe calorimétrique dans des conditions normalisées. La chaleur issue de la combustion de l'échantillon est comparée à la chaleur dégagée lors de la combustion d'une quantité similaire d'une substance étalon (l'acide benzoïque). Le pouvoir calorifique supérieur à volume constant est calculé d'après l'élévation de température de l'eau dans le vase calorimétrique et la capacité calorifique effective moyenne de l'appareillage. On tiendra compte dans le calcul de l'énergie d'allumage, des corrections de thermochimie et des différents échanges de chaleur.

Pouvoir calorifique inférieur

Le pouvoir calorifique inférieur à volume constant et le pouvoir calorifique inférieur à pression constante sont obtenus par calcul à partir du pouvoir calorifique supérieur à volume constant.

Le calcul du pouvoir calorifique inférieur à volume constant exige la connaissance de l'humidité et de la teneur en hydrogène de l'échantillon. En principe, le calcul du pouvoir calorifique inférieur à pression constante exige en plus de connaître la teneur en oxygène et en azote de l'échantillon.

5. Préparation de l'échantillon

Utiliser la fraction représentative des échantillons préparés selon la méthode S-I-1 relative au prétraitement des échantillons pour analyse physico-chimiques.

On se référera également à la méthode S-I-3 relative à la détermination de la teneur pondérale en matière sèche et en eau.

6. Appareillages et matériels utilisés

Les différents constituants du calorimètre sont :

La bombe : dans laquelle l'échantillon brûle, elle doit résister aux pressions apparaissant pendant la combustion. Sa construction doit permettre la récupération totale de tous les produits liquides. Les matériaux de construction de la bombe doivent résister aux vapeurs acides qui se forment lors de la combustion des échantillons contenant du soufre ou de l'azote.

Le vase calorimétrique : dans lequel la bombe calorimétrique est maintenue dans une quantité d'eau déterminée, auquel s'ajoute un détecteur thermique ainsi qu'un agitateur à vitesse constante il est en métal poli, pouvant contenir suffisamment d'eau pour recouvrir complètement la surface supérieure de la bombe lorsque l'eau est agitée

L'enceinte ou chemise d'eau protégeant le vase de toute transition thermique ayant lieu pendant la combustion, entourant complètement le calorimètre, avec un espace d'air de 10 mm environ entre le vase et l'enceinte. La quantité d'eau de l'enceinte en conditions isothermes (isopériboles) doit être suffisamment grande pour limiter les variations thermiques de l'eau qu'elle contient.

Le thermomètre, capable d'indiquer la température avec une résolution d'au moins 0.001 K et permettant de déterminer des intervalles de température de 2 à 3K avec une précision d'au moins 0.002 K.

Le creuset en silice, nickel-chrome, platine ou autre matériau similaire. Pour les charbons, le creuset doit être à fond plat, de profondeur inférieure à 20 mm et de diamètre 25 mm environ.

7. Réactifs utilisés

- **Oxygène** à une pression suffisamment élevée pour remplir la bombe à 3 MPa, pur (99.5 %) et exempt de matières combustibles.
- **Fil d'allumage** et additifs facilitant la combustion
- **Acide benzoïque**, de qualité calorimétrique, certifié

8. Mode opératoire

La détermination calorimétrique se base sur 2 tests séparés : combustion de l'étalon (acide benzoïque) et combustion de l'échantillon, dans les mêmes conditions spécifiques. Il est nécessaire que la procédure pour les 2 types de test soit similaire dans le but d'annuler les erreurs systématiques.

Certains échantillons moins réactifs laissent une quantité importante de résidus imbrûlés. En mélangeant ces échantillons avec une quantité connue de produit auxiliaire (l'acide benzoïque), une combustion complète peut être obtenue. La quantité d'acide benzoïque sera limitée au minimum requis pour permettre une combustion complète de l'échantillon.

Etalonnage de l'appareil

La combustion de l'acide benzoïque en dioxyde de carbone et en eau sous certaines conditions provoque un changement dans la température du calorimètre d'une unité interprétable en unité définie d'énergie.

Si le système analytique est évalué pour la première fois, il faut définir une fonction d'étalonnage à l'aide de l'acide benzoïque pour les mesures conformément aux instructions du fabricant.

Les performances de l'instrument sont vérifiées à chaque série analytique en réalisant les analyses en double et en analysant l'acide benzoïque comme échantillon inconnu à intervalle régulier.

Préparation de la combustion

Peser l'échantillon dans le creuset avec une précision d'au moins 0.01 % par rapport à la masse de l'échantillon. Déposer le creuset avec l'échantillon sur son support. Tendrer entre les 2 électrodes de la bombe un fragment de fil métallique d'allumage. Attacher éventuellement une masse connue de coton au fil d'allumage et disposer les extrémités du fil de coton de manière à ce qu'elles touchent l'échantillon.

Ajouter la quantité d'eau recommandée dans la bombe, par exemple 1.0 ± 0.1 ml pour 1 g d'échantillon. Assembler la bombe et la charger lentement en oxygène jusqu'à une pression de 3.0 ± 0.2 MPa sans déplacer l'air initial. Si la bombe est chargée avec de l'oxygène à une pression supérieure à 3.3 MPa, l'essai doit être rejeté et il faut recommencer. La bombe est prête pour être placée dans le vase calorimétrique.

Utiliser un creuset de masse faible. Peser le matériel auxiliaire aussi précisément que possible pour que sa contribution puisse être prise en compte correctement. Mélanger les matériaux solides en prenant garde de ne pas en perdre, vérifier par pesée. Compacter le mélange en tapotant le creuset et à l'aide de la tige métallique aplatie.

Amener l'eau du calorimètre à moins de 0.3 K de la température initiale sélectionnée et remplir le vase calorimétrique avec la quantité d'eau nécessaire. La quantité d'eau dans le vase calorimétrique devra être la même à 0.5 g près pour tous les tests. Placer le vase calorimétrique dans l'enceinte, ensuite mettre la bombe sur son support dans le vase calorimétrique.

Placer suffisamment d'eau dans le vase pour recouvrir la surface supérieure plane du couvercle de la bombe. Vérifier que la bombe est bien étanche et si de l'oxygène s'échappe, l'essai doit être abandonné, la cause de la fuite identifiée et on doit recommencer l'essai.

Les systèmes pilotés par logiciel permettent le suivi de la réaction. Les corrections de températures et de réactions auxiliaires se font automatiquement. Se référer au manuel d'utilisation spécifique à l'appareil. Dans le cas d'un système manuel se référer à la norme ISO 1928 : 2009.

9. Pouvoir calorifique supérieur

Calcul du pouvoir calorifique supérieur

Le changement de l'énergie dans la bombe est donné par la capacité calorifique effective, ε , multipliée par l'élévation de température corrigée, θ . Pour déterminer l'énergie de combustion d'un échantillon, les contributions énergétiques de toutes les réactions auxiliaires doivent être soustraites de $\varepsilon \times \theta$. Par exemple, lorsqu'une aide à la combustion a été utilisée, sa contribution devra être prise en compte. Dans les systèmes pilotés par logiciel ces corrections se font automatiquement moyennant une programmation préalable, se référer au manuel d'utilisation de l'appareil. Dans le cas d'un système manuel se référer à la norme ISO 1928 : 2009.

Le pouvoir calorifique supérieur $q_{V,gr}$, exprimé en joules par gramme, à volume constant est calculé comme suit :

$$q_{V,gr} = \frac{\varepsilon_n \times \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \times q_{V,2}}{m_1} - \frac{Q_S}{m_1}$$

où

$q_{V,gr}$ est le pouvoir calorifique supérieur

ε_n est la valeur moyenne de la capacité calorifique effective, exprimée en joules par kelvin du calorimètre comme déterminée par l'étalonnage

Q_S est la correction, exprimée en joules, pour la transformation du soufre de l'acide sulfurique en dioxyde de soufre gazeux.

m_1 est la masse, exprimée en grammes, de l'échantillon

m_2 est la masse, exprimée en grammes, de l'aide à la combustion, si pertinent

$q_{V,2}$ est le pouvoir calorifique, exprimé en joules par gramme, à volume constant de l'aide à la combustion, si pertinent

Q_{fuse} est la contribution, exprimée en joules, de la combustion du fusible

Q_{ign} est la contribution, exprimée en joules, de la combustion du fil d'allumage

Q_N est la contribution, exprimée en joules, suite à la formation d'acide nitrique à partir de l'eau liquide, d'oxygène et d'azote gazeux

θ est l'augmentation de température corrigée, exprimée en kelvins

Expression des résultats

Lorsque l'humidité de l'échantillon d'analyse est connue, il est recommandé de calculer le pouvoir calorifique supérieur à volume constant pour l'échantillon sec en se référant à l'équation suivante :

$$q_{V,gr,d} = q_{V,gr} \times \frac{100}{100 - M}$$

où

M est l'humidité, exprimée en %, de l'échantillon d'analyse

$q_{V,gr}$ est le pouvoir calorifique supérieur à volume constant

Le pouvoir calorifique supérieur à volume constant, $q_{V,gr,m}$, pour un taux d'humidité particulier est donné par l'équation :

$$q_{V,gr,m} = q_{V,gr,d} \times (1 - 0.01 M_T)$$



M_T est l'humidité totale, exprimée en % de masse

Les résultats seront arrondis à 10J/g en mentionnant sans ambiguïté les conditions de détermination du pouvoir calorifique comme par exemple : volume constant, humidité, ...

Précision

Les résultats des essais réalisés en double ne devront différer de plus de 10%.

10. Calcul du pouvoir calorifique inférieur

La différence principale entre le pouvoir calorifique supérieur et inférieur est liée à l'état physique de l'eau dans les produits de réaction. Le pouvoir calorifique inférieur à pression constante peut être calculé à partir du pouvoir calorifique supérieur à volume constant pour l'échantillon sec à condition que la teneur totale en hydrogène de l'échantillon exempt d'humidité soit déterminée.

Calcul du pouvoir calorifique inférieur à pression constante

La valeur du pouvoir calorifique inférieur à pression constante, reflétant les conditions réelles de combustion, est l'expression privilégiée pour exprimer le pouvoir calorifique inférieur. Le pouvoir calorifique inférieur, $q_{p,net,m}$, exprimé en joules par gramme, à pression constante d'un combustible avec un taux d'humidité m , peut être calculée par l'équation ci-dessous :

$$q_{p,net,m} = \{q_{V,gr,d} - 212 w_{H,d} - 0.8[w_{O,d} + w_{N,d}]\} \times (1 - 0.01 M_T) - 24.43M_T$$

où

$q_{V,gr,d}$ est le pouvoir calorifique supérieur à volume constant, exprimé en joule par gramme, de l'échantillon sec

$w_{H,d}$ est la teneur en hydrogène, exprimée en pourcentage de masse, de l'échantillon sec, comprenant l'hydrogène de l'eau d'hydratation de la matière minérale ainsi que l'hydrogène de l'échantillon.

$w_{O,d}$ est la teneur en oxygène, exprimée en pourcentage de masse, de l'échantillon sec

$w_{N,d}$ est la teneur en azote, exprimée en pourcentage de masse, de l'échantillon sec

M_T est l'humidité totale, exprimée en % de masse

L'hydrogène et l'azote seront déterminés par des méthodes appropriées et l'oxygène n'est pas mesuré directement mais calculé par différence.

Calcul du pouvoir calorifique inférieur à volume constant

La valeur du pouvoir calorifique inférieur, $q_{V,net,m}$, exprimé en joules par gramme, à volume constant d'un combustible avec un taux d'humidité M_T , peut être calculée par l'équation suivante :

$$q_{V,net,m} = [q_{V,gr,d} - 206w_{H,d}] \times (1 - 0.01 M_T) - 23.05M_T$$

Les teneurs en oxygène et azote ne sont pas nécessaires au calcul du pouvoir calorifique inférieur à volume constant.



11. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne ;
- L'identification complète de l'échantillon ;
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis ;
- Les résultats obtenus ;
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12. Référence

ISO 1928 : 2009- Combustibles minéraux solides – Détermination du pouvoir calorifique supérieur par la méthode de la bombe calorimétrique et calcul du pouvoir calorifique inférieur

ISO 1716 : 2010- Essais de réaction au feu de produits– Détermination du pouvoir calorifique supérieur (valeur calorifique)