Centre d'expertise
en analyse environnementale
du Québec

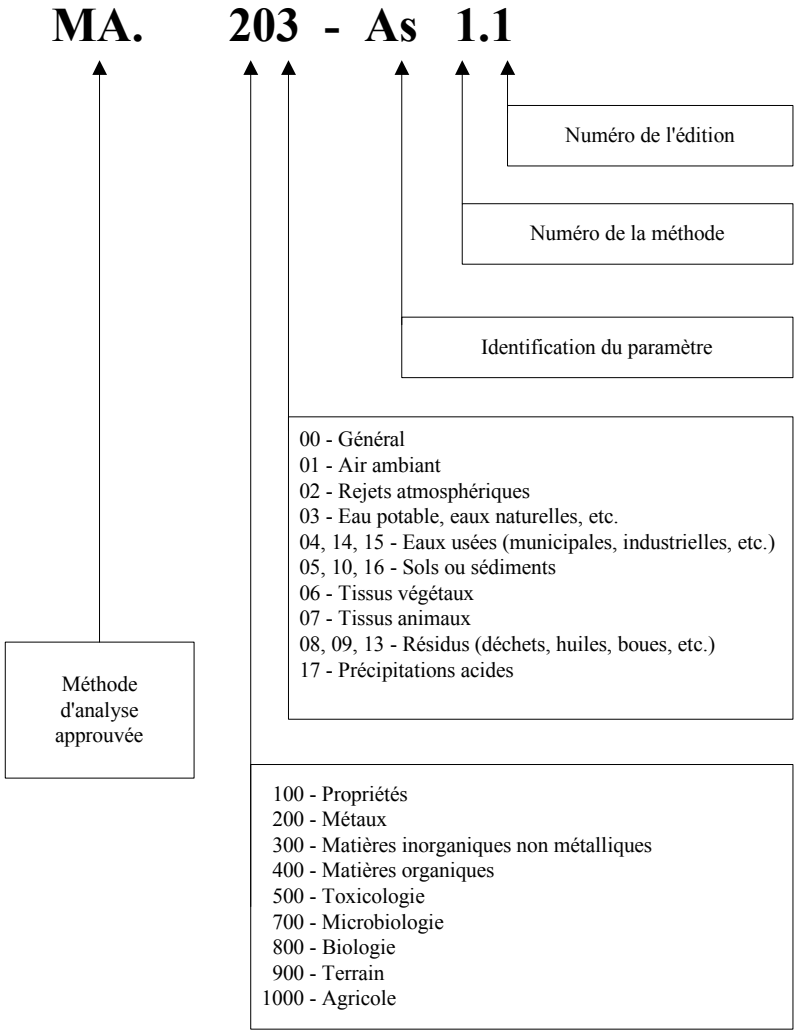
MA. 108 – P.Cal. 1.0
Édition : 1997-11-21
Révision : 2004-12-21 (4)

Méthode d'analyse

Détermination du pouvoir calorifique : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique

Québec

Exemple de numérotation :



Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Détermination du pouvoir calorifique : méthode de combustion avec une bombe calorimétrique. MA. 108 – P.Cal. 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2005, 10 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION 5

1. DOMAINE D'APPLICATION 5

2. PRINCIPE ET THÉORIE 5

3. FIABILITÉ 5

3.1. Interférence 5
3.2. Limite de détection 5
3.3. Limite de quantification 5
3.4. Sensibilité 6
3.5. Fidélité 6
3.6. Justesse 6
3.7. Pourcentage de récupération 6

4. CONSERVATION 6

5. APPAREILLAGE 6

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS 7

7. PROTOCOLE D'ANALYSE 7

7.1. Détermination de la capacité calorifique du calorimètre 7
7.2. Détermination de la capacité calorifique de l'huile minérale 8
7.3. Détermination de la capacité calorifique de l'échantillon 8
7.4. Préparation spéciale de la verrerie 9

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS 9

8.1. Calcul de la capacité calorifique du calorimètre (constante de l'appareil) 9
8.2. Pouvoir calorifique de l'huile de paraffine 9
8.3. Pouvoir calorifique de l'échantillon 9

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ 10

10. BIBLIOGRAPHIE 10

INTRODUCTION

Le pouvoir calorifique est une mesure de la quantité d'énergie dégagée par la combustion d'un échantillon solide ou liquide. Cette valeur est essentielle lorsque l'efficacité thermique d'un échantillon est prise en considération. Selon le Règlement sur les matières dangereuses, une huile usée ou une matière dangereuse résiduelle autre que les huiles usées peuvent être utilisées à des fins énergétiques si son pouvoir calorifique est au moins 18 500 kJ/kg.

Cette méthode est basée sur la méthode D 240 « Heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter » de l'American Society for Testing and Materials.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du pouvoir calorifique dans les huiles ou les matières dangereuses résiduelles.

Le domaine d'application se situe entre 1 000 kJ/kg et 1 000 000 kJ/kg.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le pouvoir calorifique est déterminé en brûlant une quantité d'échantillon connu dans une bombe calorimétrique contenant un excès d'oxygène sous pression.

Le pouvoir calorifique est calculé à partir de la variation de température observée durant la combustion de l'échantillon.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

Aucune interférence connue.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection est de 640 kJ/kg.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 2 100 kJ/kg.

3.4. SENSIBILITÉ

L'élévation de température mesurée en brûlant 1 g d'acide benzoïque est d'environ 2,8 °C.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1 Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures a été de ± 500 kJ/kg à une valeur de 40 800 kJ/kg.

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures est de ± 1 200 kJ/kg à une valeur de 22 200 kJ/kg.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais, l'erreur relative a été de 0,3 % à une concentration de 22 200 kJ/kg.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d 'essais, le pourcentage de récupération a été de 98,5 %.

4. CONSERVATION

Pour l'application du Règlement sur les matières dangereuses, les renseignements sur les modes de prélèvement et de conservation des échantillons sont présentés dans le document DR-09-01 intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

5. APPAREILLAGE

5.1. Système de combustion incluant :

- bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml;
- manomètre et détendeur avec un adaptateur pour la bombe;
- support pour la bombe;
- boîte de mise à feu;
- bain d'eau;
- gaz : oxygène;
- réservoir ovale d'une capacité de 2 litres;
- thermocouple ou thermomètre pouvant lire des variations de températures de 0,02 °C;
- pince adaptée pour tenir la bombe.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons doit être distillée ou déminéralisée.

6.1. Acide benzoïque, C_6H_5COOH

6.2. Huile minérale (huile de paraffine)

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE DU CALORIMÈTRE

La capacité calorifique de la bombe et du réservoir est calculée à partir d'un test fait avec de l'acide benzoïque.

- Installer la tête de la bombe sur son support et placer un fil d'allumage d'environ 10 cm entre les deux électrodes de la bombe.
- Verser 40 ml d'eau pour capter les vapeurs dans la base de la bombe.
- Dans la capsule de la bombe, peser précisément une pastille d'acide benzoïque (environ 1 g).
- Déposer la capsule sur l'électrode à anneau et placer le fil d'allumage de façon à ce qu'une longueur d'au moins 2 mm trempe dans l'échantillon. Le fil d'allumage ne doit pas toucher à la capsule. Insérer immédiatement la tête de la bombe sur la base et fermer à l'aide de l'anneau en vissant à la main fermement mais sans forcer. Manipuler la bombe avec soin pour éviter que l'échantillon ne s'échappe de la capsule.
- Installer la bombe dans son étau et admettre 30 atm d'oxygène.
- Verser 1,8 l d'eau dans le réservoir du calorimètre en utilisant un cylindre gradué.
- À l'aide des pinces, introduire la bombe dans le réservoir du calorimètre. L'eau doit couvrir le dessus de la bombe en excès d'au moins 1 cm.
- Fixer les fils de la boîte de mise à feu sur la tête de la bombe. Après 30 secondes, vérifier l'étanchéité de la bombe en s'assurant qu'aucune bulle d'air ne s'échappe de la bombe.

- Installer le couvercle du calorimètre, le thermocouple et la courroie d'entraînement de l'agitateur.

- Attendre que la température de l'eau soit stable.

- Noter la température initiale ($T°_i$) à ± 0,02 °C.

- Appuyer sur le bouton de mise à feu. Ne pas placer sa tête ou ses bras au-dessus de la bombe; c'est le moment où une bombe affaiblie pourrait céder.

- Après la mise à feu, la température augmente et atteint un maximum après environ 10 minutes.

- Noter la température finale ($T°_f$) à ± 0,02 °C.

- Retirer la courroie et le couvercle du calorimètre.

- Détacher les fils de la boîte de mise à feu. Retirer la bombe du réservoir du calorimètre et la porter sous la hotte. Dévisser la valve de sortie d'air de façon que les gaz s'évacuent en plus d'une minute. Refermer la valve de sortie d'air et agiter la bombe pendant environ 30 secondes. Dévisser le couvercle de la bombe et transférer le liquide dans une bouteille de plastique.

- Nettoyer la bombe avec du savon et rincer avec de l'eau entre deux échantillons.

- Changer l'eau du réservoir du calorimètre entre chaque échantillon.

- La bombe doit être inspectée visuellement à chaque utilisation afin de vérifier l'usure des pièces. Une fois par année, elle doit être démontée et les pièces usées remplacées.

7.2. DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE DE L'HUILE MINÉRALE

La chaleur de combustion de l'huile minérale est mesurée afin de déterminer la chaleur de combustion des échantillons.

- Peser précisément environ 0,5 g d'huile de paraffine (*cf.* 6.2) pour déterminer le pouvoir calorifique de l'huile de paraffine.

- Procéder comme à la section 7.1 pour la combustion (en omettant l'acide benzoïque).

7.3. DÉTERMINATION DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE DE L'ÉCHANTILLON

La chaleur de combustion de l'échantillon est mesurée en faisant la combustion de 0,5 g d'échantillon préalablement homogénéisé, mélangé avec 0,5 g d'huile minérale (*cf.* 6.2) et en procédant comme à la section 7.1 (en omettant l'acide benzoïque).

7.4. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour déterminer le pouvoir calorifique.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CALCUL DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE DU CALORIMÈTRE (CONSTANTE DE L'APPAREIL)

La constante de l'appareil est mesurée avec l'acide benzoïque par la relation suivante :

$$W = \frac{H_B \, x \, g}{(T°_f - T°_i) \, x \, 1000}$$

où

- W : constante de l'appareil (kJ/°C);
- H_B : chaleur de combustion de l'acide benzoïque (26 453 kJ/kg);
- g : poids de la pastille d'acide benzoïque (g);
- $T°_f$: température finale maximum de l'eau dans le réservoir après la mise à feu (°C);
- $T°_i$: température initiale de l'eau dans le réservoir avant la mise à feu (°C).

8.2. POUVOIR CALORIFIQUE DE L'HUILE DE PARAFFINE

Le pouvoir calorifique de l'huile de paraffine est mesuré par la relation suivante :

$$H_H = \frac{(T°_f - T°_i) \, x \, W \, x \, 1000}{g}$$

où

- H_H : pouvoir calorifique de l'huile de paraffine (kJ/kg);
- $T°_f$: température finale maximum de l'eau dans le réservoir après la mise à feu (°C);
- $T°_i$: température initiale de l'eau dans le réservoir avant la mise à feu (°C);
- W : capacité calorifique du calorimètre (constante de l'appareil déterminée avec l'acide benzoïque (kJ/°C));
- g : poids de l'huile (g).

8.3. POUVOIR CALORIFIQUE DE L'ÉCHANTILLON

$$P.C. = \frac{[1000 \, x \, (T°_f - T°_i) \, x \, W] - [H_H \, x \, a]}{b}$$

Le pouvoir calorifique de l'échantillon est mesuré par la relation suivante :

où

P.C. : pouvoir calorifique de l'échantillon (kJ/kg);
$T°_f$: température finale maximum de l'eau dans le réservoir après la mise à feu (°C);
$T°_i$: température initiale de l'eau dans le réservoir avant la mise à feu (°C);
W : capacité calorifique du calorimètre (constante de l'appareil déterminée avec l'acide benzoïque (kJ/°C));
H_H : pouvoir calorifique de l'huile de paraffine (kJ/kg);
b : poids de l'échantillon (g);
a : poids de l'huile (g).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et les replica ne doivent pas varier de plus de 25 %.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 50 % et 150 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fules by Bomb Calorimeter, Method D 240-76.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

PARR, Instructions for the Parr 1901 and 1911 Oxygen Bomb Apparatus, Operating instructions, Manual 187M.