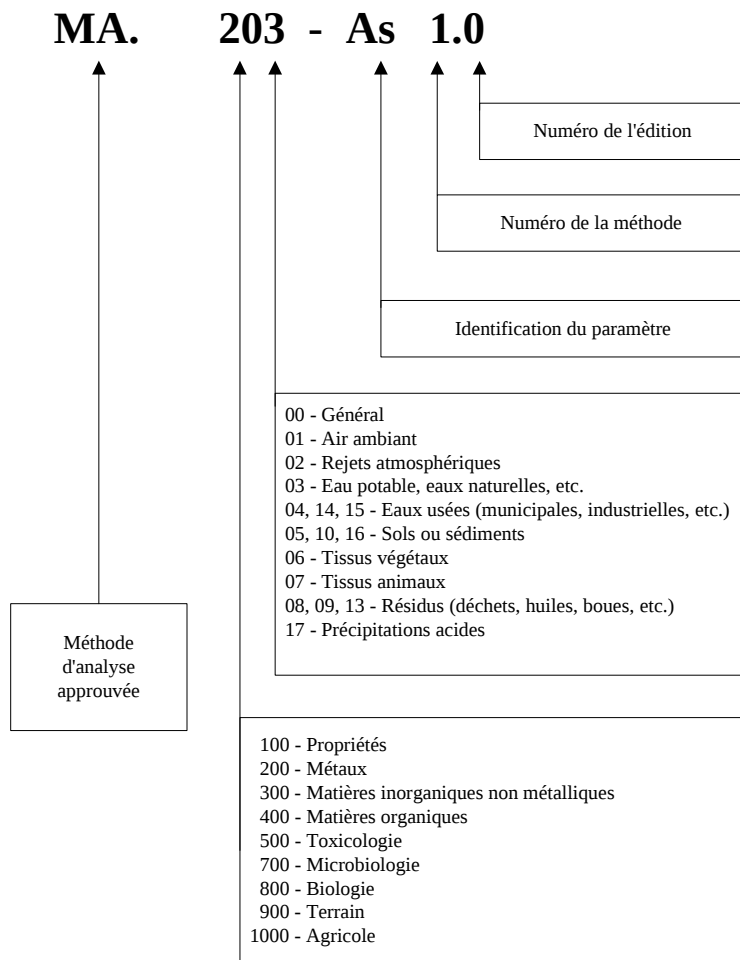


MA. 108 – P.Cal. 1.1
Édition : 2006-09-11

Méthode d'analyse
Détermination du pouvoir calorifique :
méthode de combustion avec une bombe
calorimétrique

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est identifiée par l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. L'indice peut également être augmenté si une révision entraîne des modifications en profondeur. La date de révision d'une méthode est suivie d'un chiffre indiquant la révision en cours.

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. 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 11 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	5
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	9
7.3. Détermination de la capacité calorifique de l'échantillon	9
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 minérale	10
8.3. Pouvoir calorifique de l'échantillon	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	11

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, les huiles usées ou les matières dangereuses résiduelles autres que les huiles usées peuvent être utilisées à des fins énergétiques si leur pouvoir calorifique est d'au moins 18 500 kJ/kg.

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

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer le pouvoir calorifique des huiles ou des matières dangereuses résiduelles.

Le domaine d'application se situe entre 640 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 et est calculé à partir de la variation de la 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. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures ($n = 10$) 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 ($n = 10$) est de $\pm 1\,200$ kJ/kg à une valeur de 21 800 kJ/kg.

3.6. JUSTESSE

Lors d'essais ($n = 10$), l'erreur relative a été de 1,7 % à une concentration de 22 200 kJ/kg.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Lors d'essais, le taux de récupération a été de 101 %.

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.

5.2. Balance analytique avec une sensibilité de 0,1 mg.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons doit être distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

6.1. Acide benzoïque, C_6H_5COOH (CAS n° 65-85-0)

6.2. Huile minérale (CAS n° 8042-47-5)

6.3. Hydroxyde de sodium, $NaOH$ (CAS n° 1310-73-2)

6.4. Solution d'hydroxyde de sodium 10 N

Dans une fiole jaugée de 1 000 ml, dissoudre 400 g de $NaOH$ (cf. 6.3) dans environ 600 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois à la température ambiante.

6.5. Solution d'hydroxyde de sodium 0,075 N

Diluer 7,5 ml de la solution de $NaOH$ 10 N (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois à la température ambiante.

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 comprenant l'électrode à anneau sur son support et placer un fil d'allumage d'environ 10 cm entre les deux électrodes de la bombe.
- Verser 40 ml de la solution de $NaOH$ 0,075 N (cf. 6.5) pour capter les vapeurs dans la base de la bombe.

Note : La solution de NaOH est utilisée uniquement pour capter les halogènes s'ils doivent être mesurés. Si aucune autre analyse que la valeur calorifique est demandée, 40 ml d'eau peut être utilisé.

- Dans une capsule, 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 l'étau et admettre 30 atm d'oxygène.
- Verser 1,8 litre 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 10 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 $\pm 0,02$ °C.
- Appuyer sur le bouton de mise à feu. **Ne pas placer la tête ou les 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 $\pm 0,02$ °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 si d'autres analyses sont requises.
- 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. Si une pièce est usée, elle doit être remplacée avant de réutiliser la bombe.

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 minérale (cf. 6.2) pour déterminer le pouvoir calorifique de l'huile minérale.
- Procéder comme à la section 7.1 pour la combustion en omettant l'ajout de 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'ajout de 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 l'équation suivante :

$$W = \frac{H_B \times g}{(T^{\circ}_f - T^{\circ}_i) \times 1000}$$

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 MINÉRALE

Le pouvoir calorifique de l'huile minérale est mesuré par l'équation suivante :

$$H_H = \frac{(T^{\circ}_f - T^{\circ}_i) \times W \times 1000}{g}$$

où

- H_H : pouvoir calorifique de l'huile minérale (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

$$P.C. = \frac{[1000 \times (T^{\circ}_f - T^{\circ}_i) \times W] - [H_H \times a]}{b}$$

Le pouvoir calorifique de l'échantillon est mesuré par l'équation 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 minérale (kJ/kg);
- b : poids de l'échantillon (g);
- a : poids de l'huile (g).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les résultats obtenus pour l'analyse du duplicata ou du réplikat ne doivent pas différer de plus de 25 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins 10 fois la limite de détection.
- 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 Fuels 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.