

Steigende Energiepreise und die Suche nach alternativen Energiequellen erfordern schnelle und zuverlässige Analysemethoden für die kalorische Beurteilung von Brennstoffen. Neue Technologien für ein „altes“ Messverfahren ermöglichen es, den Probenumsatz in der Kalorimetrie zu steigern – und das bei höchster Präzision.

MICHAEL JAKOB*



Die petrochemische Industrie gehört zu den typischen Anwendern der kalorimetrischen Brennwert-Bestimmung.

Bild: Bornemann Pumps

Neue Technologien in der Kalorimetrie

Brennwertmessungen gehören zu den ältesten exakt-quantitativen Messverfahren in der analytischen Chemie. Schon 1892 wurde das erste Patent auf ein Kalorimeter erteilt (Hugo Junkers, Erfinder und Flugzeugkonstrukteur). Die Messung des Brennwertes mit Hilfe eines Kalorimeters stellt eine wichtige Methode zur kalorischen Beurteilung und zur finanziellen Abrechnung von Brennstoffen dar. Bedingt durch die steigenden Energiepreise und die Suche nach alternativen Energiequellen, z.B. nachwachsenden Rohstoffen, nimmt die Bedeutung von zuverlässigen

und schnellen Brennwertbestimmungen immer weiter zu. Dabei gehört die Kalorimetrie zu den exaktesten wissenschaftlichen Messverfahren überhaupt. Eine Standardabweichung von unter 0,1 Prozent RSD ist dabei – ausreichende Probenhomogenität vorausgesetzt – durchaus nichts Ungewöhnliches.

Da sich die finanzielle Abrechnung bei Brennstoffen häufig auf den kalorimetrischen Brennwert bezieht, wird die Bedeutung dieser Messmethode deutlich. Typische Anwender sind daher Kraftwerke, die Petrochemie, der Bereich Biobrennstoffe sowie Verbraucher großer Energiemengen wie Zement- und Stahlwerke.

Klassische, kalorimetrische Methoden

Es gibt derzeit zwei, seit langem übliche Methoden zur Ermittlung des Brennwertes durch Kalorimetrie. Beiden Methoden gemeinsam ist die Verbrennung einer vorher in einen Tiegel eingewogenen Probe unter ca. 30 bar Sauerstoffdruck in einem robusten Edelstahlgefäß („Bombe“). Die Zündung erfolgt dabei elektrisch, entweder direkt über einen die Probe berührenden Nickeldraht oder durch die elektrische Ent-

zündung eines Baumwollfadens, der dann wiederum die Probe zündet. Die Bombe befindet sich dabei in einem inneren mit Wasser gefüllten Gefäß, welches von einem äußeren Wassermantel isoliert wird. Es gibt auch einige Spezialformen, die ohne Wasser arbeiten, sich in der Praxis aber nur bedingt durchgesetzt haben.

Beide Verfahren unterscheiden sich in folgenden Punkten:

■ **Isoperibol-Systeme:** Dabei wird die Temperaturdifferenz zwischen dem äußeren, temperaturkonstanten Wassermantel und dem inneren Wassergefäß (in dem sich das eigentliche Druckgefäß, also die Bombe befindet) gemessen und aus dieser Temperaturerhöhung der Brennwert in J/g berechnet.

■ **Adiabatische Systeme:** Hierbei wird die durch die Verbrennungswärme entstehende Temperaturdifferenz zwischen dem inneren Wassergefäß mit der Bombe und dem Gefäßmantel ständig durch Erwärmen des Mantels ausgeglichen. Diese muss in Echtzeit mit der entsprechenden Geschwindigkeit



Bild: Leco

Das halbautomatische Kalorimeter AC 600

*M. Jakob, LECO Instrumente GmbH, 41199 Mönchengladbach, Tel. +49 (0) 21 66 / 687-300

keit ablaufen. Unter anderem sind dadurch relativ lange Analysenzeiten im Bereich von 20 bis 30 Minuten üblich und notwendig.

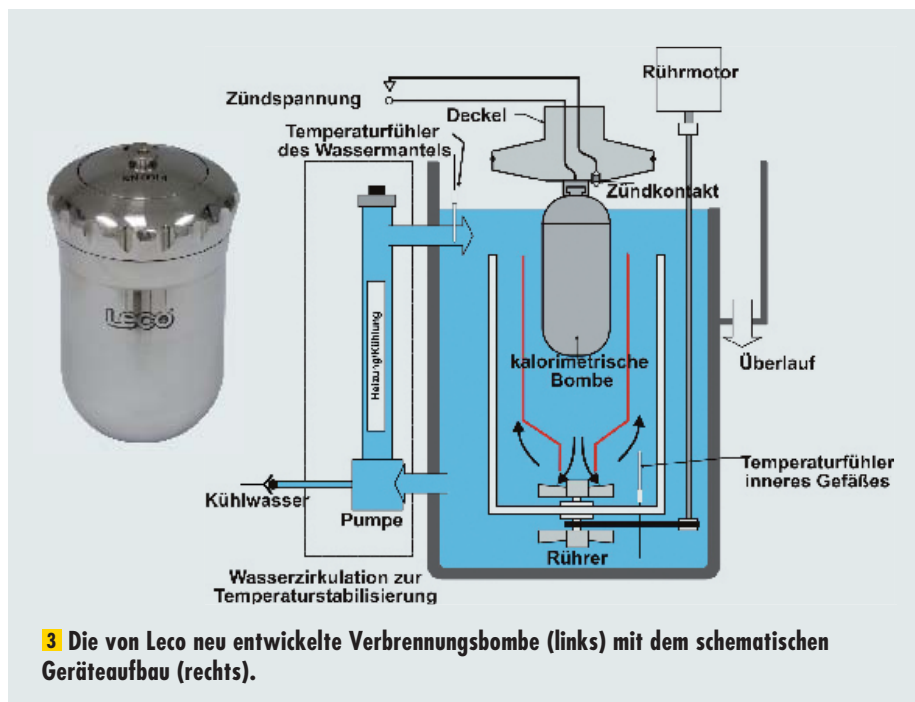
Seit Anfang des Jahres 2009 existiert mit dem Leco-AC-600-Kalorimeter ein neues, weitgehend automatisiertes System, mit dem ein neuer Ansatz bezüglich Probandurchsatz und Hochpräzision durchgeführt wird.

Neues halbautomatisches Kalorimeter

Beim halbautomatischen Kalorimeter AC 600 wurden verschiedene Ansätze aufgenommen um sowohl Schnelligkeit, Benutzerfreundlichkeit, als auch insbesondere die Präzision zu verbessern. Das System übernimmt dabei komplett das Handling des Wasserkreislaufes. Durch eine neu entwickelte, druckluftunterstützte Dichtung des Ladekopfes werden der innere und äußere Wassermantel erst unmittelbar vor der Analyse voneinander getrennt. Eine sonst nötige Ausgleichszeit zur Temperaturstabilisierung entfällt damit völlig.

Die Verbrennungsbomben wurden ebenfalls optimiert und von der üblichen Zylinderform – einer Kugelform – dem physikalischen Optimum angenähert. Die Kontaktfläche zwischen Bombe und Deckel wurde minimiert. Neben einem optimierten Wärmefluss konnte dadurch auch das Gewicht der Bombe auf 1,4 kg reduziert werden. Der Verschluss lässt sich in nur 1,5 Umdrehungen öffnen. Eine Reinigung ist so schnell und ergonomisch möglich. Durch eine entsprechende thermodynamische Optimierung des Kalorimeters können im so genannten Truspeed-Modus komplette Analysen innerhalb von fünf Minuten durchgeführt werden. Damit können elf bis zwölf Analysen pro Stunde abgearbeitet werden.

Der wichtigste Punkt ist selbstverständlich die hohe Präzision des Systems. Bei vielen Automatisierungsansätzen im Bereich der Kalorimetrie ist genau das ein kritischer Punkt. Automatisierung sollte



3 Die von Leco neu entwickelte Verbrennungsbombe (links) mit dem schematischen Geräteaufbau (rechts).

Bilder: Leco

nicht gleich Präzisionsverlust bedeuten. Im Truspeed-Modus werden thermodynamische Korrekturfunktionen eingesetzt, die in Zusammenarbeit mit dem Bombendesign, dem Wasserhandling und der hohen Temperaturauflösung von 0,0001 K eine garantierte Standardabweichung von 0,1 Prozent RSD ermöglichen. In der Regel liegt die tatsächlich erzielbare RSD (Probenhomogenität vorausgesetzt) eher bei 0,05 Prozent RSD.

Die Software bietet weiterhin eine Möglichkeit, die Analysen auch im traditionellen Modus mit Vorperiode, Hauptperiode und Nachperiode durchzuführen. Mit Hilfe eines Barcodelesers kann die Bombe automatisch erkannt werden und auf diese Weise können sowohl die Wartungsintervalle überprüft, als auch die entsprechende Kalibration ausgewählt werden. Weiterhin steht für die Kalorimeterbomben

eine Füll-/Präparationsstation zur Verfügung, mit deren Hilfe die Bomben automatisch bis zum Betriebsdruck mit Sauerstoff gefüllt, die Tiegel mit der Probe bestückt und die Bomben leicht gereinigt werden können.

Die Software ist CFR-21-Part-11-kompatibel und die üblichen Korrekturparameter (Stickstoff, Schwefel, Wasserstoff, Spiking, etc.) können eingegeben werden. Selbstverständlich lassen sich auch weitere Korrekturparameter (je nach „Normungslage“) selbst einfügen.

In Tabelle 1 sind einige Messwerte dargestellt, wie sie im Langzeittest unter Routinebedingungen erzielt worden sind. Es handelt sich dabei hauptsächlich um reelle Proben, nicht um hochreine Kontrollstandards. Die Analysenzeiten betragen dabei jeweils ca. fünf Minuten. Wie man sieht, liegt die RSD bei homogenen Proben fast immer unter 0,1 Prozent RSD, bei inhomogenen Proben logischerweise höher.

Zusammenfassung

Mit dem Leco AC 600 steht ein System zur Verfügung, welches sowohl schnelle als auch hochpräzise kalorimetrische Messungen im Routinebetrieb ermöglicht. Ein geringer Wartungsaufwand und ergonomisches Design sorgen für Benutzerfreundlichkeit und Sicherheit der Messwerte. **LP**

Tabelle 1: Reproduzierbarkeitstests

Probenbezeichnung	Anzahl der Messungen	QVAD [J/g]	SD in [J/g]	RSD [%]
Braunkohle 1	10	21374	8	0,04
Braunkohle 2	10	21255	24	0,11
Braunkohle 3	10	21442	18	0,08
Steinkohle	10	27533	15	0,05
Benzoesäure	30	26466	14	0,06
Papierschlamm1	5	7633	14	0,18
Papierschlamm2	5	5804	15	0,26
Biomasse1	5	17466	53	0,30
Biomasse2	5	17224	94	0,54

laborpraxis.de
 Zusätzliche Informationen unter www.laborpraxis.de
InfoClick
 322249